

Aquí encontrará el resumen de las tesis de licenciatura y maestría presentadas entre octubre de 2016 y diciembre de 2017 en la sección Química de la PUCP.

CIENCIAS ANALÍTICAS APLICADAS
A PRODUCTOS NATURALES

Metabolismo post-cosecha de maca (*Lepidium meyenii*, wapers) durante su secado tradicional e industrial, con énfasis en la formación de amidas.

Hadzich Girola, Antonella
Tesis de LICENCIATURA

Lepidium meyenii (Walpers), conocida como maca, es una planta perenne de la familia de las Brassicaceae que crece entre los 3800 y 4500 m.s.n.m. en regiones de puna, generalmente en los departamentos de Junín y Pasco (Perú). Se han identificado principios activos de interés y ha sido reconocida por su alto valor nutricional, energizante y afrodisíaco. Por otro lado, se ha evaluado el perfil químico y la composición de maca fresca y la secada de manera tradicional, y se han encontrado diferencias debidas a procesos bioquímicos post-cosecha que resultan en la formación de compuestos bioactivos adicionales (macamidas). En el presente trabajo se estudió la variación del perfil de compuestos de maca durante su proceso de secado tradicional e industrial. Se ha demostrado que el procesamiento tradicional, el cual consiste en exponer en el campo a los hipocotilos a ciclos diarios variables en temperatura y a radiación ultravioleta (UV) intensa, durante ocho a doce semanas, es esencial para la generación de distintos metabolitos bioactivos, en comparación con otros procesos de secado directo, como la liofilización, que no conducen a los mismos resultados. Por tanto, se optimizaron métodos cuantitativos de análisis para los diferentes compuestos existentes de la maca con el fin de reducir tiempos de

análisis y minimizar varianzas. Asimismo, se identificaron algunos compuestos o variables que pueden servir como indicadores de control de calidad para la comercialización y exportación de este producto andino. Finalmente, se evaluó el efecto de procesos post-cosecha de secado tradicional e industrial sobre el perfil y rendimiento de compuestos bioactivos en maca, y se compararon las cinéticas de conversión para analizar la influencia de las variables ambientales sobre la producción de compuestos indicadores de este producto andino.

Tesis dirigida por el Dr. Eric Cosio Caravasi

Análisis metabolómico de extractos de Vanilla sp. (Orchidaceae) mediante resonancia magnética nuclear

Zevallos Ventura, Jorge Álvaro
Tesis de LICENCIATURA

El género *Vanilla* pertenece a la familia Orchidaceae y es la mayor fuente de esencia natural de vainilla. Esta esencia es base en productos de consumo diario como bebidas, comestibles, suplementos y perfumes. Su agradable y refinado aroma se encuentra constituido por más de 200 sustancias químicas; de todas ellas la más importante es la vainillina. Las especies de importancia comercial son tres, *Vanilla planifolia* (Madagascar, México), *Vanilla tahitensis* (Tahiti) y *Vanilla pompona* (Guadalupe y Martinico). En el Perú, si bien se conocen siete especies de *Vanilla* repartidas en los humedales de Madre de Dios, estas carecen de frutos en la naturaleza debido a la ausencia de polinizadores naturales. Estudios anteriores han señalado la presencia de los glucósidos A y B, tanto en los frutos como en las hojas y tallos, y su posible relación con los metabolitos asociados

al particular sabor y aroma de la vainilla. Dado el limitado acceso a los frutos, se han estudiado las hojas de tres de estas especies de *Vanilla* nativas. Este trabajo consiste en el estudio metabolómico, mediante la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), de la *V. pompona*, *V. riberoi* y *V. palmarum* en búsqueda de los mencionados posibles precursores. Se hará uso también de la espectrometría de masas (MS) y análisis multivariable (MVA) como técnicas complementarias. Se identificaron 22 metabolitos, entre primarios y secundarios, mediante RMN, para las tres *Vanilla* sp. estudiadas, en comparación con la literatura. Entre los metabolitos determinados están el glucósido A, el glucósido B y el alcohol 4-hidroxibencílico, como glucósido y aglicona. Se observaron los pesos moleculares de los metabolitos identificados mediante MS. A través del PCA se logró una marcada distinción basada en los perfiles metabolómicos de cada *Vanilla* sp. estudiada. Asimismo, mediante OPLS-DA se identificaron los posibles biomarcadores y su correlación con cada especie de *Vanilla*. III Por lo tanto, los resultados preliminares sugieren que la metodología desarrollada en este trabajo de investigación puede ser implementada para el estudio de productos naturales. Al final de este trabajo se incluyen ciertas recomendaciones para futuras investigaciones.

Tesis dirigida por la Dra. Helena Maruenda
Castillo

Metabolismo de ácidos grasos en maca (*Lepidium meyenii*) durante el secado en horno.

Ríos Zúliga, Alma Zuri
Tesis de MAESTRÍA

El estudio de *Lepidium meyenii* (maca) una planta de uso ancestral

en los andes peruanos, ha revelado moléculas de interés por su actividad biológica y, un importante valor nutricional. Sin embargo desde el descubrimiento del papel del tratamiento de post cosecha de maca en la formación de las macamidas (metabolitos bioactivos), nuevas investigaciones se conducen para desarrollar un procesamiento que produzca un producto más estandarizado. En el estudio se pretende entender el metabolismo de los ácidos grasos asociado al proceso de post cosecha de maca como parte del complejo proceso involucrado en la formación de amidas, en la busca de estrategias para la obtención de un producto (maca seca) con una composición estandarizada. Para lo cual a través de la cuantificación de ácidos grasos, bencilamina y macamidas, se evalúa los efectos de la temperatura de secado sobre el catabolismo de lípidos de reserva, se encuentra que la liberación de ácidos grasos ésta más favorecida por humedad disponible que por la temperatura.

Las relaciones molares entre ácidos grasos libres y bencilamina no muestran una relación con la tasa de formación de macamidas. Se evalúa la cinética oxidación de ácidos grasos encontrando que las oxidaciones pueden alcanzar mayor proporción a temperaturas de 25°C y menores tasas de velocidad de secado, los ácidos grasos oxidados generados tienen oxidaciones exclusivamente en el carbono 12. De los parámetros de secado evaluados se concluye que la temperatura y humedad pueden emplearse para controlar las oxidaciones de ácidos grasos, sin embargo la tasa de formación de macamidas muestra ser independiente de las temperaturas y condiciones de secado evaluadas.

Tesis dirigida por el Dr. Eric Cosio Caravasi

Análisis de la fracción apolar del fruto de aguaymanto (*P. peruviana* L.) mediante resonancia magnética nuclear.

Cabrera Allpas, Rodrigo

Tesis de MAESTRÍA

Physalis peruviana Linnaeus es el nombre botánico de un arbusto nativo del Perú. Su fruto, conocido como aguaymanto, ha ganado gran importancia en el mercado internacional por su sabor, color y valor nutricional. Entre los compuestos bioactivos de importancia, resaltan los ácidos grasos poli-insaturados, carotenoides, tocoferoles y fitoesteroles, todos ellos de naturaleza apolar.

En este estudio se plantea implementar metodología basada en la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para abordar la composición lipofílica del aguaymanto, fresco y deshidratado. Este último producto se considera en el estudio, pues el Perú exporta más aguaymanto deshidratado que fresco. Se hace énfasis en la identificación de biomarcadores organolépticos y nutritivos de interés como el β-caroteno y los ácidos grasos presentes en el fruto. Análisis de Componentes Principales (PCA) junto con los datos obtenidos por RMN se emplean para discriminar las muestras entre sí. La Espectrometría de Masas por electroespray (ESI-MS) se emplea para confirmar a los ácidos grasos mayoritarios en el fruto. Como resultado se logra implementar una metodología de extracción, de preparación de muestra y de adquisición de espectro de RMN para la obtención del perfil metabólico del extracto lipofílico y del porcentaje relativo de ácidos grasos del aguaymanto fresco y deshidratado.

El porcentaje relativo de ácidos grasos obtenido mediante RMN en fruto fresco es comparable con el porcentaje reportado en frutos colombianos, mediante GC-FID. No se encuentra diferencias significativas en el contenido de ácidos grasos entre los tres distintos tipos de aguaymanto fresco analizados.

La asignación de las señales en muestras de aguaymanto, asociadas a diversos metabolitos entre ellos:

grupos funcionales de los triglicéridos, β-caroteno, fitoesteroles se realiza a través de los experimentos unidimensionales ¹H y ¹³C, y bidimensionales COSY, TOCSY, J-res, HSQC y HMBC. Se logra implementar metodología multivariable capaz de clasificar y discriminar a las distintas muestras de aguaymanto fresco. La metodología ESI-MS, inyección directa, es útil solamente para corroborar la presencia de los ácidos grasos mayoritarios C16:0 (m/z=255), C18:0 (m/z=283), C18:1 (m/z=281) y C18:2 (m/z=279).

Tesis dirigida por la Dra. Helena Maruenda
Castillo

Optimización de las condiciones de extracción de compuestos fenólicos a partir de cáscara de uva variedad quebranta (Ica, Perú) empleando técnicas convencionales y extracción asistida por ultrasonido.

Dueñas Zurita, Julia Alicia

Tesis de MAESTRÍA

La producción de vino y pisco representa una de las principales actividades agrícolas en todo el mundo, esta producción se acompaña con la generación de grandes cantidades de desechos que son ricos en compuestos bioactivos (especialmente compuestos fenólicos) con capacidad antioxidante. El propósito de este trabajo es seleccionar y optimizar las condiciones de extracción de compuestos fenólicos a partir de cáscara de uva variedad Quebranta provenientes de vinificaciones empleando un método convencional (sólido líquido) y extracción asistida por ultrasonido para su posterior estudio como agente reductor en la síntesis de nanopartículas metálicas.

Para ello se evalúa y selecciona los parámetros de extracción tanto para la extracción convencional (solvente etanol (0 – 80 % v/v), tiempo (5 - 300 minutos) temperatura (30 – 90 °C)) como para la extracción asistida

por ultrasonido (amplitud (20 – 90 %) y tiempo de irradiación (5 – 40 minutos)), en la extracción de compuestos fenólicos totales. Para determinar las condiciones óptimas se usa la metodología de superficie de respuesta con un diseño experimental a través de Box - Behnken, donde se evalúan tres niveles de cada factor: etanol (45 -55 % v/v), tiempo (160 – 200 minutos) y temperatura (75 - 85 °C) para la extracción convencional y, para la extracción asistida por ultrasonido, amplitud (50 – 90 %), ciclo de trabajo (0.2 – 1.0 s) y tiempo (5 – 15 minutos). Para ambos métodos de extracción, el modelo obtenido es un modelo de segundo orden. Los análisis de regresión muestran que más del 91.7 % y 98.7 % de la variación es explicada por los modelos para la extracción convencional y extracción asistida por ultrasonido de dichos compuestos respectivamente.

Los extractos obtenidos bajo las condiciones optimizadas se usan como agentes reductores en la síntesis de nanopartículas de oro y plata. Los extractos obtenidos mediante la extracción asistida por ultrasonido muestran mejores resultados en la síntesis de nanopartículas de plata y de oro.

Tesis dirigida por la Dra. Patricia Morales
Bueno

Método preparativo de ácido ursólico a partir de la planta medicinal flor de arena (*Clinopodium revolutum*)

Ludeña Huamán, Michael Azael

El ácido ursólico es un triterpeno pentacíclico que pertenece al grupo de los terpenoides y debido a sus diversas actividades farmacológicas, relacionadas con sus efectos hepatoprotectores, anti-oxidante, anti-inflamatorio y antitumoral, es objeto de un gran interés científico. Esta investigación tiene como finalidad obtener ácido ursólico de alta pureza de una manera fácil, rápida y económica a partir de la especie

clinopodium revolutum conocida comercialmente como flor de arena.

El proceso comienza con la obtención del extracto de las hojas secas, a partir de ello se aísla ácido ursólico y se usa la técnica de recristalización para la separación y purificación. Finalmente se realiza análisis espectroscópicos de IR y RMN mono y bidimensional para caracterizar la molécula. Mediante la técnica de UPLC se determina el contenido total y el porcentaje de pureza.

Entre los resultados más importantes del estudio se determina que dicha especie es la que presenta mayor cantidad (4,864 %) de ácido ursólico entre las especies de la familia Lamiaceae. Entre las conclusiones se destaca que dicha planta medicinal *Clinopodium revolutum* conocida y comercializada con el nombre de flor de arena o té indio endémica del Perú, cultivada principalmente en las regiones de Huánuco y Cajamarca, resulta ser una importante biofuente de ácido ursólico, no solo por su alto contenido sino también por los métodos fáciles, económicos y reproducibles con los que se logra obtener cristales de ácido ursólico puro mediante la técnica de recristalización.

Tesis dirigida por la Dra. Juana Robles
Caycho

SÍNTESIS QUÍMICA (ORGÁNICA E INORGÁNICA)

Síntesis, caracterización y evaluación de sensores fluorescentes del tipo “turn on”, para su posible uso como biosensores de Zn(II)

Neme Sánchez, Said
Tesis de MAESTRÍA

El interés por desarrollar sensores selectivos para el Zn(II) responde a la necesidad de poder detectar y rastrear este metal a nivel biológico dado el poco conocimiento que se tiene sobre sus mecanismos de acción fisiológicos

y terapéuticos. En este contexto, el desarrollo de sensores fluorescentes, en particular, constituye un campo de investigación muy activo, puesto que la fluorescencia como técnica de señalización aventaja a otras en cuanto a la sensibilidad, selectividad y simplicidad de los análisis. Respecto a las propiedades espectrales deseables del fluorosensor para su aplicación a nivel biológico, estas incluyen: una alta intensidad de la señal fluorescente, longitudes de onda de excitación y emisión dentro del rango visible y una buena diferenciación entre los máximos de excitación y emisión. En este sentido, las cumarinas representan una opción atractiva como componente fluoróforo del sensor, no solo porque reúnen las características requeridas para fungir como tal, sino también porque la accesibilidad y versatilidad de su síntesis permite la introducción de sustituyentes capaces de modular las propiedades fotométricas del fluoróforo. En el presente trabajo se plantea la síntesis y caracterización de tres ligandos cumarínicos que incorporan en su estructura un componente receptor derivado del salicilaldehído, el cual se acopla al fluoróforo cumarínico mediante un enlace C=N dando lugar a un sensor fluorescente del tipo base de Schiff. Asimismo, este diseño presenta el mecanismo de señalización fluorescente **turn on**, el cual se caracteriza por un aumento dramático en la intensidad fluorescente por complejación al metal. Los resultados de las mediciones UV-Vis muestran una complejación efectiva al Zn(II) por parte de las tres bases de Schiff. Por otro lado, las mediciones fluorescentes, en un medio predominantemente acuoso, muestran el esperado efecto **turn on** por complejación al Zn(II) para dos de los tres ligandos sintetizados. Este efecto **turn on** no se observa en presencia de otros cationes metálicos presentes en el organismo. Asimismo, las propiedades fluorescentes de estos sensores, longitudes de excitación en el rango visible, longitudes de emisión cercanas al rojo y un considerable desplazamiento de Stokes

resultan convenientes para una posible aplicación posterior a nivel biológico.

Tesis dirigida por la Dra. Carla Galli Rigo-Righi

Síntesis y caracterización de complejos de Cu(II) con ligandos base de Schiff derivados del 8-formil-7-hidroxycumarina como una alternativa de interés en el desarrollo de agentes antitumorales.

Sernaque Amaya, Carlos Alberto

Tesis de MAESTRÍA

El interés por desarrollar complejos de Cu(II) y otros metales esenciales como el cinc(II) con fines terapéuticos, se fundamenta en la menor toxicidad de estos metales hacia las células normales, con la consiguiente reducción de los efectos secundarios comunes en las drogas quimioterapéuticas para el tratamiento del cáncer. De esta manera, en el siguiente trabajo se sintetizan y caracterizan dos nuevos complejos de coordinación de cobre(II) con los ligandos tridentados tipo base de Schiff N-(7-hidroxi-8-cumarinilmetil) glicina (LIG-Gly) y N-(7-hidroxi-8-cumarinil-metil)alanina (LIG-Ala) como una alternativa de interés a los del grupo del platino en el desarrollo de agentes antitumorales. Adicionalmente, dadas ciertas limitaciones en la caracterización de los complejos de cobre(II) derivadas del carácter paramagnético de este ion metálico y la posibilidad de que la semejanza en comportamiento químico entre el Cu²⁺ y Zn²⁺ conduzca a que ambos metales formen complejos estructuralmente similares, se sintetizan dos nuevos complejos de cinc(II) de formulación análoga a los de cobre con el fin de facilitar la dilucidación estructural de estos últimos. Sin embargo, el empleo de los ligandos LIG-Gly y LIG-Ala podría dar lugar a la formación de complejos de cobre(II) con distintas geometrías y modos de coordinación; por lo tanto, en el siguiente trabajo se cuestiona qué estructura particular adoptaría el com-

plejo de Cu(II) con los dos ligandos seleccionados. Tomando en cuenta diversas consideraciones teóricas se postula que los complejos de Cu(II) presentan una estructura tetra coordinada con una relación ligando/metal 1:1 y una molécula del solvente H₂O u otro solvente neutro en la cuarta posición de coordinación. Los complejos de cobre(II) y cinc(II) se sintetizan por métodos basados en una aplicación del efecto *template* y son caracterizados por diversas técnicas analíticas y espectroscópicas. Los resultados muestran que los compuestos sintetizados presentan una fórmula general M(LIG)(H₂O) y concuerdan razonablemente con las composiciones Zn(LIG-Gly)(H₂O).0,5H₂O; Cu(LIG-Gly)(H₂O).0,5H₂O; Zn(LIG-Ala)(H₂O).1,5H₂O y Cu(LIG-Ala)(H₂O).0,5H₂O. De esta manera, se concluye que efectivamente los complejos presentan una estructura tetra coordinada con agua de coordinación en la cuarta posición.

Tesis dirigida por la Dra. Carla Galli Rigo-Righi

Diseño, síntesis y caracterización de una poliaspartamida carboxi-hidroxilada como componente polimérico de un conjugado hidrosoluble con el potencial agente antitumoral oxovanadio (IV).

Medroa del Pino, William Andrés

Tesis de MAESTRÍA

El cáncer es una de las principales causas de mortalidad en el mundo. Actualmente, existen diversos tipos de tratamientos contra esta enfermedad, siendo la quimioterapia una de las más resaltantes. En este contexto, los compuestos de vanadio unidos a ligandos moleculares han demostrado ser una interesante opción para tratar diferentes tipos de cáncer que las medicinas convencionales no pueden curar; sin embargo, estos conjugados metálicos presentan complicaciones como una alta insolubilidad y una rápida elimi-

nación del organismo. El uso de la técnica polímero-droga surge como una opción para superar estos impedimentos gracias al alto peso molecular inherente de los ligandos poliméricos que aumenta el tiempo de permanencia de la droga y, si es que el conjugado resulta hidrosoluble, favorece una eficiente biodistribución del mismo en el organismo con la consecuente reducción de la dosis necesaria. La literatura exhibe pocas investigaciones en donde se ha logrado sintetizar conjugados poliméricos de vanadio hidrosolubles; adicionalmente, estos poseen un muy bajo porcentaje del metal (0.18-0.36%) lo que reduce la efectividad de los mismos para ser evaluados como posibles agentes terapéuticos. Esta investigación presenta el diseño y la síntesis de un nuevo complejo de oxovanadio (IV) completamente hidrosoluble, el poli-(α,β-D,L-[N-(3-dicarboximetil)aminopropil]-aspartamida)-co-[N-(3-(carboximetil)-aminopropil)-aspartamida]-co-[(2-hidroxi)etil]-aspartamida]-oxovanadio(IV), usando una copoliaspartamida derivatizada, no reportada previamente en la literatura, con un contenido de vanadio del 3%. La variación en la proporción de las cadenas laterales de los ligandos poliméricos, así como en las condiciones de reacción (porcentaje de vanadio añadido, proporción de cadenas laterales y concentración de sustratos) demuestran ser factores clave en la hidrosolubilidad y el rendimiento del presente conjugado polimérico de vanadio. La caracterización de los polímeros y macro-complejos se realiza mediante las técnicas de RMN, IR y UV-Vis que demuestran una alta pureza y reproducibilidad de los mismos; el porcentaje de vanadio se determina por AAS.

Tesis dirigida por la Dra. Carla Galli Rigo-Righi

Síntesis y caracterización de complejos de cinc (II) con ligandos derivados de la cumarina-3-ácido carboxílico de interés como meta-fármacos alternativos en el trata-

miento del cáncer.

Dionicio Díaz, Juan Eduardo

Tesis de MAESTRÍA

En este trabajo se sintetiza y caracteriza cinco nuevos compuestos de coordinación de cinc de fórmula general $Zn(L)_2(H_2O)_2$ con los ligandos 7-hidroxi, 7,8-dihidroxi, 7-metoxi, 6-metoxi y 7-dietilamino-cumarina-3-ácido carboxílico, como un aporte al desarrollo de complejos metálicos alternativos en el tratamiento del cáncer.

El cinc constituye un centro metálico de interés dado su amplio e importante rol biológico en el organismo y su variada acción farmacológica, en la que cabe destacar la recientemente investigada actividad antitumoral. Por otro lado, la complejación a ligandos pertenecientes a una familia de reconocida actividad biológica y farmacológica, que incluye la actividad buscada, podría conducir a un eventual efecto sinérgico. En este contexto, resulta de interés el desarrollo de una serie de complejos de cinc y su completa caracterización con el fin de evaluar más adelante su actividad terapéutica y establecer ciertas relaciones estructura-actividad.

Los complejos de cinc(II) se sintetizan por métodos desarrollados en la presente investigación y basados en una reacción de metátesis entre el cloruro de cinc y el ligando cumarínico correspondiente previamente desprotonado. Esto requiere la síntesis previa de los ligandos, los cuales se sintetizan por una adaptación del método reportado por Lam y colaboradores, basado en una condensación de Knoevenagel entre la 2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona y el salicilaldehído sustituido apropiado. Asimismo, se obtienen las sales de sodio correspondientes.

Los ligandos cumarínicos, sales de sodio y complejos de cinc se caracterizan por técnicas espectroscópicas de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear; además, para los complejos se determina el contenido de cinc por espectroscopía de emisión atómica de

plasma inductivamente acoplado. Con excepción del complejo 7-NEt₂ sustituido, se les realiza un análisis termogravimétrico. Por último, en un trabajo de colaboración, se determina de manera concluyente la estructura molecular del complejo con el ligando 7-hidroxi sustituido mediante la técnica difracción de rayos-X de polvo.

Tesis dirigida por la Dra. Carla Galli Rigo-Righi

Propuesta de síntesis verde para derivado del ácido 3-indolacético de interés farmacológico empleando líquido iónico ácido de Brønsted.

Aliaga Paucar, Christian Melecio

Tesis de MAESTRÍA

Los ácidos 3-indolacéticos constituyen la base estructural para muchos fármacos, entre ellos el más conocido es la indometacina (fármaco antiinflamatorio no esteroideo). Aunque se han reportado alternativas de síntesis verde para indoles 2,3-dialquil sustituidos empleando el líquido iónico bisulfato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIm(HSO₄)]; no ocurre lo mismo para el caso de alternativas de síntesis verde para derivados de ácidos 3-indolacéticos. En el presente trabajo se propone la síntesis del ácido 2-metil-3-indolacético (AMIA) a partir de la reacción de la fenilhidrazina con el ácido levulínico, utilizando al líquido iónico ácido de Brønsted [BMIm(HSO₄)] como catalizador. Los resultados muestran que el líquido iónico [BMIm(HSO₄)] es muy eficiente en la síntesis de indol de Fischer debido a su simplicidad operativa, altos rendimientos, propiedades duales catalizador-disolvente y su capacidad para ser reutilizado. La principal ventaja de este procedimiento es que el producto puede obtenerse en condiciones de alta pureza después del filtrado y lavado con agua, siendo este un aspecto particularmente atractivo pues incrementa el carácter verde de la síntesis y además

sugiere una posibilidad de ser escalado a niveles de producción piloto. El producto se obtiene en forma de microcristales blancos, caracterizados mediante su punto de fusión, espectroscopia FT-IR, RMN ¹H, RMN ¹³C, DEPT y HSQC que concuerda con data reportada. En comparación a la forma tradicional, este nuevo método no solo evidencia un mayor rendimiento y menor tiempo de reacción; sino también, un mayor *green star area index* (GSAI) con lo cual queda demostrado un mayor carácter verde del proceso. Cabe mencionar que la métrica de Estrella Verde (EV) considera los 12 principios de la química verde planteados por Anastas y Warner.

Tesis dirigida por la Dra. Patricia Morales Bueno

QUÍMICA DE MATERIALES

Preparación y caracterización de sensores a base de zeolita-Y con óxido de estaño dopado con Pt y su aplicación como nariz electrónica.

Carcamo Cabrera, Henry Alonso

Tesis de MAESTRÍA

La tesis se centra en realizar una diferenciación entre vinos peruanos tintos semisecos jóvenes con vinos posiblemente adulterados, utilizando para ello una nariz electrónica constituida por un arreglo de 10 sensores a base de óxido de estaño dopados con Pt y recubiertos con zeolita-Y. La caracterización de estos materiales se realiza mediante FRX, DRX, ATR, FTIR, SEM-EDX, TGA-DTGA, adsorción-desorción de N₂ y AA. Se realiza un estudio computacional de la interacción de los centros activos de la zeolita con alcoholes y con algunos componentes volátiles de los vinos, evaluando la energía de adsorción para cada interacción, utilizando el programa Gaussian 09. Se realiza

el sensado de los alcoholes, con el software Labview, de los vinos comerciales y vinos posiblemente adulterados utilizando la nariz electrónica, bajo condiciones óptimas de temperatura, tiempo de sensado, concentración de la fase metálica en el dopaje del sensor con y sin recubrimiento de zeolita. Se obtiene las mejores señales de respuesta de los sensores en presencia de etanol al 12 % y metanol al 3 %. La mejor temperatura de sensado es de 260 °C y los mejores sensores son S-0,1 %Pt/SnO₂; S-0,2 %Pt/SnO₂; S-0,1 %Pt/SnO₂/ZY y S-0,2 %Pt/SnO₂/ZY. Los datos obtenidos se procesan mediante Análisis de Componentes Principales (PCA). Este método es un tratamiento estadístico que permite reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos iniciales de manera que la varianza total sea la mayor posible, el análisis de estas nuevas variables sirve para obtener un patrón característico de una muestra determinada que al ser comparado con otras, permita observar variaciones en base a un patrón inicial. Los PCA obtenidos de los datos de las mediciones de los vinos utilizando los mejores sensores, muestran una varianza más alta y una mejor diferenciación de los vinos comerciales de los vinos posiblemente adulterados, a la vez que se logra diferenciar mejor los vinos comerciales por marca y tipo (tinto y rose).

Tesis dirigida por la Dra. María Del Rosario Sun Kou

Evaluación de la capacidad de adsorción de las arcillas organofílicas para la adsorción de nitratos y nitritos en soluciones acuosas.

Adauto Ureta, Anaís Elena
Tesis de MAESTRÍA

La tesis tiene como finalidad el estudio de la adsorción de los aniones nitrato y nitrito en soluciones acuosas empleando arcillas organofílicas como adsorbentes. Las arcillas organofílicas se obtienen mediante la sustitución de

los cationes de cambio presentes en las arcillas precursoras por cationes amonio cuaternario, para ello se emplean dos arcillas precursoras, una arcilla cálcica natural (FS) y la misma arcilla intercambiada con Na⁺ (CP) y dos cationes amonio hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y benciltrietilamonio (BTEA) con cantidades equivalentes a 1.5, 2.5 y 4.0 de capacidad de intercambio catiónico (C.E.C.) de la arcilla precursora. Para determinar las características estructurales, morfológicas y texturales de las arcillas precursoras y organofílicas se emplean técnicas analíticas e instrumentales. Los difractogramas de rayos X (DRX) muestran una variación significativa en el espaciado basal d001 entre las arcillas precursoras y las arcillas organofílicas. Además, la presencia de los grupos -CH₂ y C-N en los espectros FTIR confirman la presencia de los cationes amónicos en las arcillas organofílicas. Este intercambio también se evidencia mediante la titulación Boehm y el análisis del punto de carga cero. Del análisis de sorción de N₂ se observa una reducción del área superficial en las arcillas organofílicas.

Considerando la capacidad de adsorción de las arcillas organofílicas para ambos aniones (nitrato y nitrito) se encuentra el siguiente orden: CP-HDTMA-4.0 > CP-HDTMA-2.5 > FS-HDTMA-4.0 > FS-HDTMA-2.5 > CP-HDTMA-1.5 > > FS-HDTMA-1.5 > CP-BTEA-4.0 > CP-BTEA-2.5 > FS-BTEA-4.0 > FS-BTEA-2.5 > CP-BTEA-1.5 > FS-BTEA-1.5. La adsorción de nitrato y nitrito es rápida en los primeros minutos logrando alcanzar el equilibrio entre los 8 - 15 min. El modelo cinético que presenta un mejor ajuste con los resultados experimentales de la adsorción de ambos aniones es el de

pseudo-segundo orden. Con respecto a las isothermas de adsorción de nitrato se encuentra un mejor ajuste con los modelos de Redlich-Peterson y Langmuir, mientras que para la adsorción de nitrito, las isothermas se correlacionan mejor con el modelo de Langmuir. Al evaluar los factores que influyen en la capacidad de adsorción de nitrato y nitrito se logra alcanzar la máxima adsorción a pH = 4 y con una cantidad de sal amónica equivalente a 4.0 C.E.C de la arcilla precursora, mientras que a pH = 10 y con una cantidad de sal amónica de 1.5 C.E.C se obtiene una mínima adsorción.

Tesis dirigida por la Dra. María Del Rosario Sun Kou

Evaluación de la resistencia a la corrosión en probetas de acero estructural A36 recubiertas de pintura con nanopartículas de óxido de zinc.

Córdova Paz, Carlos Hernán
Tesis de MAESTRÍA

El trabajo de investigación tiene como objetivo de estudio realizar una evaluación de la resistencia a la corrosión mediante el ensayo de niebla salina en acero estructural A36 recubiertas de pintura alquídica incorporando nanopartículas de óxido de zinc.

Se utiliza nano ZnO industriales, las cuales se caracterizan por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía UV-visible, microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX). Se realiza la incorporación de nanopartículas de óxido de zinc en la pintura alquídica en porcentajes en

ENCUENTRA EL TEXTO COMPLETO DE LAS TESIS SUSTENTADAS EN LA SECCIÓN QUÍMICA EN EL REPOSITORIO DIGITAL DE TESIS PUCP. HAZ **CLICK AQUÍ** (📄) O ESCANEA EL CÓDIGO QR.



peso de 0,5; 1,5 y 3,0.

La evaluación de la incorporación de estas nanopartículas sobre el sustrato metálico se realiza por FTIR, SEM-EDS y DRX. Finalmente, se realiza el ensayo de corrosión acelerada de niebla salina, con una exposición de solución salina de NaCl al 5.0%w.

Los resultados de la caracterización de las nano ZnO indican que las nanopartículas muestran la estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita, sensibilidad a la luz UV-vis con banda característica en el espectro ultravioleta y, en el caso del FTIR muestra una banda característica en el rango de 400-500cm⁻¹. La incorporación de nano-ZnO de concentración en la pintura alquídica de 0,5% w muestra un mejor aspecto superficial a comparación de las composiciones 1,5 y 3,0 %w, las que tienen un aspecto más rugoso. La mayor resistencia a la corrosión se observa en la concentración de 1.5% w de nano-ZnO en el ensayo de corrosión acelerada de niebla salina.

Tesis dirigida por el Dr. Maynard Kong
Moreno

Modificación de electrodos de fieltro de grafito con nanoaleaciones de Cu y Ag para aplicaciones en procesos electro-Fenton.

Grandez Arias, Fernando

Tesis de MAESTRÍA

En esta tesis de maestría se reporta la preparación, caracterización y evaluación de electrodos de fieltro de grafito modificados con nanoaleaciones de Cu-Ag (NPs Cu-Ag), para su aplicación en procesos electro Fenton. El fieltro de grafito se caracteriza mediante voltametría cíclica (VC), para evaluar su comportamiento electroquímico, encontrándose una mejor eficiencia al ser activado en un rango de voltaje de -2 a 2 V. Los electrodos activados se tratan mediante electro oxidación en presencia de HNO₃ 1 M y luego se caracterizan mediante espectroscopía infrarroja

por transformada de Fourier (FT-IR). Los electrodos tratados son modificados mediante la deposición de NPs Ag, Cu y Cu-Ag, en medio ligeramente ácido, mediante el método de amperometría de pulso diferencial (DPA). La presencia de las NPs se confirma mediante análisis por UV-vis de reflectancia difusa. El análisis estructural y morfológico se lleva a cabo mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). La evaluación de los electrodos en procesos Fenton se lleva a cabo mediante la determinación de la cantidad de H₂O₂ producida luego de 1 h de tratamiento, a valores de pH de 3, 7 y 10 y empleando voltajes de -1, -2 y -3 V. Se encuentra que a voltajes entre -1 y -2 V, los electrodos modificados para la producción de H₂O₂ presentan una eficiencia por debajo de la de los electrodos tratados con HNO₃ y, que a -3 V, la eficiencia de los electrodos activados se multiplica solo por un factor de 1,4 (40 %), mientras que la de los electrodos modificados se multiplica por factores entre 3 – 8,7, dependiendo de la relación Cu:Ag y del pH. Finalmente se determina que es posible modificar el pH al cual se produce la máxima cantidad de H₂O₂, variando la proporción molar Cu:Ag.

Tesis dirigida por el Dr. Maynard Kong
Moreno

Estudio de la adsorción de arsénico presente en soluciones acuosas empleando materiales adsorbentes a base de quitosano modificado.

Meza López, Flor De Liss

Tesis de MAESTRÍA

La presente investigación tiene como objetivo principal el estudio de la adsorción de arsénico empleando materiales adsorbentes a base de quitosano modificado. La importancia de este estudio radica en la creciente preocupación por el impacto ambiental y el efecto negativo a la salud generada por este contaminante debido su alta toxicidad

a bajas concentraciones y a su capacidad de bioacumulación. Los materiales adsorbentes se obtienen a partir del material precursor quitosano (QUI). Con posteriores modificaciones realizadas al precursor, como la incorporación del grupo carboxilo (COOH) formando el carboximetilquitosano (CMQ), la funcionalización con Fe por impregnación mediante el método de oxidación in situ con un post tratamiento tanto para el QUI como para el CMQ, se obtienen como materiales resultantes Fe-QUI y Fe-CMQ. Los materiales adsorbentes son caracterizados mediante diferentes técnicas instrumentales: RMN, FTIR, DRX, SEM, EDX, valoración potenciométrica, titulación Boehm y pHPZC. La estabilidad y el porcentaje de hierro impregnado también son evaluados. Los resultados del estudio de adsorción muestran que los adsorbentes obedecen al siguiente orden: Fe-CMQ > Fe-QUI > QUI >> CMQ, en base a la mayor capacidad de adsorción obtenida tanto para la retención del As (III) y As (V). La evaluación de parámetros de adsorción (pH y masa de adsorbente), demuestra que la adsorción de As (III) se favorece a pH 9 con una masa de 30 mg de adsorbente, en tanto que para el As (V) la adsorción se favorece a pH 4 y con una masa de 20 mg, debido a la especiación que sufren ambos adsorbidos. Todos los resultados cinéticos se correlacionan mejor con el modelo de pseudo segundo orden, evidenciando una interacción adsorbato-adsorbente en base a la disponibilidad de sitios activos (interacción ácido/base y electrostática). Así mismo, las isotermas de adsorción y los resultados en general muestran que la adsorción se produce en centros activos con una superficie heterogénea y con una distribución homogénea de energía.

Tesis dirigida por la Dra. María Del Rosario
Sun Kou

Estudio de la capacidad de adsorción de arcillas organofílicas en la remoción de nitrofenoles y clorofe-

noles.

Pérez Tomas, Liz Verónica

Tesis de MAESTRÍA

El presente trabajo se centra en el estudio de la capacidad de adsorción del fenol, 2-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2-clorofenol y 2,4-diclorofenol utilizando arcillas organofílicas (CP-HDTMA y FS-HDTMA) como adsorbentes. Además, se evalúa el efecto de la naturaleza de la arcilla y el efecto que pueden tener los grupos funcionales (-NO₂ y -Cl) mono- y disustituido en el fenol en la capacidad de adsorción. Las arcillas organofílicas son preparadas por intercambio catiónico a partir de una arcilla natural (FS) y una arcilla homoionizada (CP), utilizando como catión amónico el hexadeciltrimetilamonio (HDTMA). La caracterización fisicoquímica se realiza mediante DRX, SEM-EDX, FTIR, TG, sorción de N₂, acidez y basicidad y punto de carga cero, conociendo así la morfología, la estructura y las propiedades superficiales de los materiales adsorbentes

En base a la capacidad de adsorción se observa el siguiente orden de retención de los adsorbatos: fenol < monosustituidos < disustituidos. La mayor adsorción se obtiene con la CP-HDTMA. Los resultados de las isothermas muestran que la adsorción se lleva a cabo sobre una superficie mixta, donde la energía de adsorción se reduce con el grado de ocupación de los sitios activos. El proceso de adsorción se lleva a cabo por una combinación del mecanismo de partición y de atracción electrostática.

El pH tiene un rol importante en la capacidad de adsorción, ya que influye en la carga superficial del adsorbente. El incremento de la fuerza iónica mejora la capacidad de adsorción, este comportamiento se explica por el efecto de *salting out*. Se evidencia una mayor adsorción de los clorofenoles por ser de carácter más hidrofóbico que los nitrofenoles, en estos últimos la adsorción es proporcional a su polaridad, mientras

que en los clorofenoles la adsorción es proporcional a su constante de partición log Pow.

Tesis dirigida por la Dra. María Del Rosario

Sun Kou

CIENCIAS ANALÍTICAS APLICADAS A MATERIALES

Estudio de la evolución del contenido en cobre de las monedas de "Sol de oro" acuñadas entre 1950 y 1965 en el Perú: redescubriendo crisis económicas.

Sarango Ramírez, Marvin Kevin

Tesis de LICENCIATURA

Las monedas son una parte fundamental de la vida económica de todo país; tienen, generalmente, forma de disco y son fabricadas en aleaciones metálicas. Existen numerosos estudios sobre cambios composicionales de las monedas en periodos de crisis en muchos lugares del mundo, sobre todo en la antigüedad, pero se tiene escasa información en el caso de las monedas peruanas, a pesar de las constantes crisis económicas por las que el Perú ha pasado desde su fundación. El periodo comprendido entre los años 1950 y 1965 se caracterizó por el empleo de diferentes aleaciones de cobre en la acuñación de las monedas en circulación. En el plano económico, se caracterizó por dos crisis que influyeron en el precio del cobre. El objetivo principal de este trabajo fue la identificación y cuantificación (principalmente por medio de técnicas no destructivas) de los elementos que conforman las aleaciones empleadas en diversas monedas de "Sol de oro" acuñadas entre los años 1950 y 1965 y el seguimiento de su evolución temporal durante el periodo indicado para conocer si los eventos económicos del periodo quedaron reflejados en la composición de las mismas. En el presente trabajo, las monedas se lavaron

con agua des-ionizada y jabón neutro en un baño de ultrasonidos y después fueron enjuagadas con etanol. Se optimizaron las condiciones de análisis por fluorescencia de rayos X (XRF) y las monedas se midieron usando una corriente de 1,3 µA, un voltaje de 40 kV y un tiempo de medida de 60s. El número de medidas por cada lado dependió del tipo de aleación. Se identificaron solo dos elementos en los espectros XRF en todas las monedas: cobre y cinc. De las áreas de las señales correspondientes a estos elementos se calculó la relación Cu/Zn para cada moneda. La relación Cu/Zn hallada muestra una tendencia a la reducción del contenido en cobre en las monedas de 1 y 2 centavos, con mínimos en 1954 y 1959. El resto de denominaciones no muestran una tendencia clara en la evolución de la relación Cu/Zn. La cuantificación se realizó por medio de espectroscopia de absorción atómica (AAS) de un número limitado de monedas. La concentración de cobre en peso determinada por AAS para las monedas de 1 y 2 centavos (fabricadas principalmente en cinc) mostró una buena correlación con la tendencia observada en las medidas de XRF. Sin embargo, los estudios de AAS en piezas de latón no se correlacionan con sus relaciones Cu/Zn de XRF. Se obtuvo una mejor correlación después de lijado de un conjunto de piezas de diferente denominación, pero no satisfactorio, por lo que no se calculó la concentración de estos metales en estas monedas. La correlación AAS/XRF observada en las monedas de 1 y 2 centavos ha permitido conocer que la concentración promedio de cobre anual en esas monedas se encuentra por debajo de lo estipulado por ley (5% ± 2) en casi todos los casos, con excepción de 1950, 1951, 1952 y 1955. Asimismo, los mínimos de concentración coinciden, temporalmente, con los dos periodos de crisis económica ocurridos en el Perú durante ese tiempo.

Tesis dirigida por el Dr. Luis Ortega

San Martín