

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



Aquí encontrará un resumen ampliado de las tesis de licenciatura y maestría presentadas en 2013 por los alumnos de investigación de la sección Química de la PUCP.

ÁREA de QUÍMICA ANALÍTICA y MEDIO AMBIENTE

“Estudio e Implementación de Metodologías para el Análisis de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos en Zonas Remotas Frías de los Andes Peruanos”

ILY MAZA MEJÍA

Tesis de MAESTRÍA
Febrero 2013

Descargar



Los compuestos orgánicos persistentes (COPs) como los pesticidas organoclorados, bifenilos policlorados (PCBs) y los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) son sustancias de características hidrofóbicas, es decir, poco solubles en medios acuosos. Además, presentan gran resistencia química y biológica y, cuando son liberados al medio ambiente, tienden a ingresar a la cadena trófica y, en consecuencia, se magnifican y acumulan en diversos ecosistemas. Los materiales de características lipídicas son fuentes de acumulación de estos compuestos orgánicos. Diversos estudios de estas sustancias en alimentos y seres humanos comprueban su acumulación y muy lenta eliminación. Muchas de estas sustancias demostraron ser carcinógenas y neurotóxicas.

Con la finalidad de demostrar la dinámica de circulación y acumulación de algunos de estos compuestos, como los hidrocarburos policíclicos aromáticos, se realizaron estudios en este trabajo en muestras de aguas y suelos. De acuerdo a las propiedades que presentan estos compuestos, se acumulan en zonas remotas frías, como la Cordillera Central de los Andes Peruanos, por ejemplo en Ticlio. En este lugar se pudo comprobar que la presencia de algunos PAHs en aguas disminuye conforme aumenta el carácter hidrofóbico, y aumenta en suelos, debido a sus características químicas, esto también relacionado con la altitud, comprobando así la teoría del transporte translatitudinal o efecto de condensación fría.

Este trabajo también implementó una metodología para el estudio de los hidrocarburos policíclicos aromáticos en muestras de aguas y suelos, basada en la extracción con sol-



ventes por separación cromatográfica (HPLC con arreglo de diodos), utilizando estándares certificados para la evaluación de algunos parámetros de calidad analítica y la calibración.

*Tesis dirigida por la profesora:
Dra. Nadia Gamboa Fuentes*

Propuesta y validación de un nuevo método para cuantificar bromo

HELLEN HERIBURG GALLEGOS
MORENO

Tesis de LICENCIATURA
Mayo 2013

Descargar



El bromo es un elemento muy reactivo que se encuentra distribuido en la naturaleza principalmente como bromuros, en pequeñas cantidades. El agua de mar es una fuente virtualmente ilimitada de bromo, cuya evaporación da lugar a la formación de salmueras, sustancias complejas y de gran valor económico debido a la gran concentración de sales disueltas.

La determinación de trazas de bromuro, especialmente en muestras de composición y naturaleza compleja como el agua de mar, es un problema difícil de encarar. Los métodos convencionales para la cuantificación de bromuros por gravimetría, yodometría, entre otros, no son confiables debido a la compleja composición del agua de mar cuyos iones provenientes de

las sales disueltas actúan como interferentes.

El método más utilizado hasta hace unos años fue el que corresponde a la Norma ASTM D3869-09: Métodos estándares de ensayo para iones yoduro y bromuro en aguas salobres, agua de mar y salmueras. Sin embargo, desde hace unos años este no es viable debido al uso de tetracloruro de carbono como solvente de extracción al ser un reactivo prohibido debido a su toxicidad y considerado por el Protocolo de Montreal como una de las sustancias que agotan la capa de ozono.

La investigación plantea la optimización y validación de un método cuantitativo para evaluar la concentración de bromuros en el rango de 34 a 200 mg/L, basado en el procedimiento descrito en la Norma ASTM D3869-09. Este nuevo método colorimétrico hace uso de la oxidación de iones bromuro a bromo molecular mediante la reacción de iones bromuro con óxido de cromo (VI) en solución ácida; luego el bromo molecular resultante de la reacción anterior, es extraído con disulfuro de carbono analizando su concentración por espectroscopía ultravioleta-visible a 420 nm.

Como resultado de esta investigación, se ha comprobado la validez del método propuesto para evaluar la concentración de bromuro en el rango de 34 a 200 mg/L, se han establecido las condiciones específicas para el tratamiento de las muestras y se ha validado el método siguiendo la guía de IUPAC para validaciones realizadas por un solo laboratorio. Se comprobó que el método es robusto, preciso, veraz y que las concentraciones máximas de sales que pueden estar presentes en la muestra sin interferir en la cuantificación de iones bromuro es de 224 ppm de sulfato de calcio, 292 ppm de cloruro de potasio, 657 ppm de cloruro de sodio, 1527 ppm de sulfato de magnesio y 40 542 ppm de cloruro de magnesio. Además, se obtuvo la incertidumbre expandida del método igual a ± 0.1418 ppm.

*Tesis dirigida por la profesora:
Dra. Nadia Gamboa Fuentes*

Estudio químico de sedimentos de la represa de Gallito Ciego como contribución al estudio de calidad ambiental del reservorio

NATALIA RÍOS PERALES

Tesis de LICENCIATURA
Mayo 2013



La construcción de embalses tiene como principal finalidad el almacenamiento y la regulación de las aguas de un río para poder utilizarlas en riego, generación de energía hidroeléctrica, abastecimiento poblacional o uso industrial. La importancia que tiene el recurso y la garantía de su disponibilidad para futuras generaciones despierta el interés por realizar estudios sobre las condiciones en las que se encuentran estos embalses, la calidad del agua que suministran y el tiempo de vida útil.

El objetivo del presente trabajo es contribuir con la caracterización fisicoquímica de los sedimentos de la represa de Gallito Ciego para la identificación de los impactos más signifi-

cativos. Así mismo, aportar con una base de datos actualizada para el proyecto interdisciplinario Diagnóstico Ambiental de Represas en la Costa Peruana (DGI 70245.0110), cuyo caso de estudio es la mencionada represa, que busca aportar medidas para la mitigación de los impactos encontrados.

En el desarrollo de este trabajo se utilizaron metodologías adecuadas de muestreo y de análisis de laboratorio. Para tal motivo se realizaron tres campañas de trabajo de campo. La primera fue de reconocimiento del área de estudio entre el 1 y 3 de agosto del 2011. La segunda y tercera campañas se llevaron a cabo entre el 27 y 29 de febrero del 2012 y entre el 5 y 7 de agosto del 2012, respectivamente. Para el análisis de laboratorio se realizó una cuidadosa preparación de muestras y las determinaciones se basaron en métodos estandarizados o adaptaciones.

Los análisis revelaron que el pH de los sedimentos era neutro a básico; la conductividad y el contenido de cloruros no poseen gran variabilidad y se encuentran dentro de los rangos esperados. El contenido de carbonatos es mayoritario en la zona de la represa, lo mismo para el contenido de calcio, magnesio, sodio, y metales como hierro, cinc y cobre. Cabe señalar que el contenido de cinc y cadmio superan los estándares de calidad para sedimentos. Con respecto al contenido de nutrientes, los valores de materia orgánica, fósforo y nitrógeno Kjeldahl en los sedimentos son muy bajos, para considerar su posible uso agrícola. Por otro lado, según el análisis granulométrico, la clasificación textural de los sedimentos estudiados es de arena limosa, lo cual es característico de este tipo de sistemas.

*Tesis dirigida por la profesora:
Dra. Nadia Gamboa Fuentes*

Recuperación de cromo (III) de efluentes de curtido para control ambiental y optimización del proceso productivo

ANA CRISTINA REY DE CASTRO ROSAS

Tesis de LICENCIATURA
(septiembre 2013)

El proceso de curtiembre da origen a grandes volúmenes de efluentes con una diversa carga contaminante. El agente curtiente utilizado es el $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, el cual produce altas concentraciones de cromo (III) en los efluentes. Puesto que las pieles sólo logran absorber un 60 – 70% de cromo, el 30% - 40% restante es perdido y, al ser eliminado con los efluentes, da lugar a un grave problema ambiental.

En un intento por contrarrestar dicha contaminación y optimizar el proceso productivo de la empresa Industria Peletera Peruana S.A. se investigó la factibilidad de implementar un proceso de recuperación de cromo mediante su precipitación con NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De esta forma se produjo $\text{Cr}(\text{OH})_3$, el cual fue disuelto con H_2SO_4 para producir nuevos baños de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$,

los cuales ya podrían ser reinsertados al proceso productivo.

En la presente investigación se variaron diferentes parámetros dentro de la precipitación para determinar cuál sería un mejor agente precipitante y qué condiciones dan un precipitado más fácil de manejar. Asimismo, se realizaron balances de masa para determinar la eficiencia del proceso de recuperación.

Se encontró que puede utilizarse tanto NaOH como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como agentes precipitantes, donde cada uno tiene diferentes ventajas. Las recuperaciones tuvieron porcentajes de recuperación sumamente altos, de 95,6 – 98,8% cuando se utilizaron agentes precipitantes de grado de laboratorio, y de

81,9 – 84,4% con agentes precipitantes de grado industrial. Asimismo, las aguas madres producidas en el proceso (efluentes clarificados) cumplieron con el LMP (Límite Máximo Permissible) de cromo total establecido por el Ministerio de la Producción del Perú.

*Tesis dirigida por la profesora:
Dra. Nadia Gamboa Fuentes*

ÁREA de QUÍMICA INORGÁNICA

Síntesis y caracterización de un novedoso conjugado poliaspartamida-oxovanadio(IV) para un como potencial metalofármaco insulino-mimético

CHRISTIAN JULIO MURGA COTRINA
Tesis de LICENCIATURA
Diciembre 2013

La presente tesis tiene como objetivo central la síntesis y caracterización de un nuevo conjugado polímero-droga como potencial metalofármaco de uso oral en la terapia contra la diabetes *mellitus* tipo 2. En este conjugado se emplea una poliaspartamida derivatizada como vehículo polimérico para el agente activo con propiedades insulino-miméticas oxovanadio (IV).

La síntesis del mencionado conjugado requirió la preparación de un polímero que cumpla con ciertos criterios básicos, como por ejemplo, ser hidrosoluble, biodegradable y no tóxico. Así, se escogió a la poli-(alfa,beta-D,L-[N-(3-di(carboximetil)aminopropil)-aspartamida]-co-[N-(3-(carboximetil)aminopropil))), que, además de poseer las características mencionadas, incluye en su diseño una serie de particularidades, entre las que destacan la presencia de un espaciador y grupos de anclaje bidentados, que lo hacen más efectivo como agente complejante y mejoran su función protectora del centro metálico activo. Esto, unido a un peso molecular apropiado, aumenta el tiempo

de permanencia del agente activo en el organismo y permite la liberación controlada del agente activo oxovanadio (IV). Todas estas características aumentarían dramáticamente su efectividad con respecto a los correspondientes complejos moleculares reportados hasta la fecha y sobre el poliaspartato de vanadilo, conjugado sintetizado en un trabajo de tesis anterior de nuestro grupo de investigación.

La síntesis del conjugado involucró, en su etapa inicial, la policondensación térmica del ácido aspártico a polisuccinimida, la cual fue sometida, en una segunda etapa, a aminólisis. Luego, la poliaspartamida obtenida se derivatizó mediante carboximetilación de sus grupos amino terminales y se consiguió mejorar su caracterización con respecto a lo reportado en la literatura. Finalmente, se logró desarrollar un método de síntesis para este novedoso conjugado, mediante numerosos ensayos en los que se variaron diferentes parámetros que incluyen las concentraciones de los reactivos y las relaciones molares entre las unidades di-carboximetiladas del polímero y el catión oxovanadio (IV). La síntesis optimizada condujo a un rendimiento promedio del 93%, lo cual significó una mejora sustancial con respecto al conjugado poliaspartato de vanadilo antes mencionado, así como un contenido de vanadio de 5,8%, que resulta apropiado para su potencial aplicación como metalofármaco antidiabético.

*Tesis dirigida por la profesora:
Mg. Carla Galli Rigo Righi*

ÁREA de FISICOQUÍMICA y CATÁLISIS

Correlación de la viscosidad con la energía potencial ion-dipolo en soluciones acuosas y acetónicas de hexafluorurofosfato y tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio

CECILIA VANESSA MISPIRETA AMÉSQUITA
Tesis de LICENCIATURA
Abril 2013



Los líquidos iónicos se presentan como una alternativa muy prometedora respecto de los solventes orgánicos comúnmente usados, debido a su bajo punto de ebullición, amplio rango al estado líquido, baja inflamabilidad y su baja volatilidad. Estas propiedades los hacen amigables al medio ambiente y se promocionan mucho en química verde. Por otro lado, se caracterizan por su estabilidad electroquímica y térmica, y sus buenas propiedades de disolución, tanto de especies orgánicas, como de inorgánicas. Existen muchas combinaciones posibles

ET LUX IN TENEBRIS LUET
PUCP
ADEEO
FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA

¡ATRÉVETE A VER MÁS ALLÁ DE LO EVIDENTE!

El sudor es una mezcla de agua y sales que evita el sobrecalentamiento del cuerpo.

Una persona consume alrededor de 550L. de oxígeno al día. Si no fuese por la fotosíntesis, esta demanda de oxígeno no estaría cubierta.

¿Sabías que sólo el 21% del aire consiste en oxígeno, y el resto es principalmente nitrógeno? Si el aire fuera sólo oxígeno, no sería seguro encender un fósforo.

No todas las moléculas son tan pequeñas como el agua. El PVC (policloruro de vinilo) puede llegar a ser hasta 10 mil veces más grande.

El ácido abiético es un aditivo empleado en el concreto para evitar que este se agriete.

En los últimos años se ha incorporado a la carrocería de los automóviles, el aluminio. Este, a diferencia del acero, es capaz de absorber parte de la energía de un choque al deformarse.

¿Sabías que si al PVC se le adiciona un aditivo llamado DEHP, disminuye su rigidez de manera que pueda usarse para la fabricación de zapatos impermeables?

LA QUÍMICA ESTÁ EN...

...TODAS PARTES

Si tienes curiosidad y quieres saber un poco más de estos temas, visítanos en...

de iones y el principal atractivo de estos compuestos es el poder disponer de un medio conductor de cargas a temperatura ambiente.

Entre los aspectos negativos de los líquidos iónicos destaca su alta viscosidad, mayor a la de otros solventes comunes, lo que trae como consecuencia que se reduzca la transferencia de masa y se eleven los costos de bombeo. Además, una gran dificultad para fluir va de la mano con una baja conductividad. Para poder optimizar los aspectos positivos de los líquidos iónicos y minimizar los negativos, es necesario conocer a un nivel microscópico las interacciones en sistemas donde se encuentren puros o en mezclas con otros solventes, así como su respuesta ante perturbaciones como el aumento o la disminución de la temperatura o variaciones en la concentración de un co-solvente.

Por este motivo, en la presente investigación se estudió, experimentalmente, la variación de densidad y viscosidad en soluciones acuosas y acetónicas de los líquidos iónicos hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazolio y tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio, variando la concentración del

líquido iónico y la temperatura de trabajo.

Luego, se calculó el coeficiente de actividad expresado como la proporción entre la viscosidad ideal y real y se correlacionó este valor con la energía potencial de la interacción ion-dipolo para cada uno de los sistemas estudiados, para determinar el predominio de fuerzas atractivas o repulsivas en las mezclas.

La correlación, de tipo exponencial, resultó muy apropiada para las soluciones acetónicas; no obstante, presentó una fuerte desviación en las soluciones acuosas. Esto, para los sistemas estudiados a 25°C.

Los sistemas estudiados a diferentes temperaturas presentaron una buena correlación con la ecuación de Arrhenius sobre la dependencia de la viscosidad con la temperatura. Luego, se obtuvo una correlación entre la fracción molar y la energía de activación de movimiento y, nuevamente, los sistemas acetónicos presentaron una buena correlación, y no así los acuosos.

Tesis dirigida por el profesor:
Dr. Maynard Kong Moreno

Nuclear Magnetic Resonance and High Performance Liquid Chromatography chemical analysis of roasted coffee beans

VANESSA ELSIE LEYVA ZEGARRA
Tesis de MAESTRÍA
Mayo 2013

Coffee is the most widely consumed beverage and the most traded agricultural commodity in the world. Currently, Peru is considered the third principal producer of *C. arabica* in South America, and the fourth worldwide, accounting for 6 % of the global production. However, most of the coffee (~ 99 %) is exported as green beans due in part to the fact that the local quality control of the roasting process is not yet optimal. Hence, it is crucial to develop a more standardized process for the quality control of roasted coffee beans that will allow local Peruvian coffee farmers to introduce to the market a more valuable product.

In the thesis here presented, work associated to the project FINCyT-PIPEI-PUCP-CENFROCAFE-2012, the quantification of the main compounds developed during the roasting was embraced using NMR and HPLC-DAD methodologies. The attention was focused on the secondary metabolites that, from a flavor-aroma perspective, are of interest: caffeine, 5-caffeoylquinic acid, trigonelline, 1-methylpyridinium ion and nicotinic acid and 5-hydroxymethylfurfural as a marker of deterioration.

One and two dimensional NMR techniques allowed the simultaneous identification of eleven compounds known to be associated with flavour and aroma of coffee. The NMR quantitation was performed using ERETIC2 and Standard Calibration Curves and the results were validated by a new HPLC methodology, which constitute the only validated methodology currently available for the simultaneous quantification of these compounds. The percentage difference among all methods were within acceptable values (1 – 20%) for most of the compounds. It was demonstrated that these numbers were sample dependent. In addition, PCA analyses of all quantitative data (NMR and HPLC-DAD) allowed the discrimination of coffee samples according to degree of roasting as well as origin (instant coffee, speciality coffee of different regions in Peru).

Hence, these preliminary results indicate that NMR and HPLC can be used as a quality control tool to optimize the roasting conditions of peruvian specialty coffee. Recommendations are included in this work to further improve the error percentage between NMR and HPLC data that in some cases (5-CQA and nicotinic acid) were high.

Tesis dirigida por la profesora:
Dra. Helena Maruenda Castillo

Estudio químico y de actividad antioxidante de la *Bauhinia guianensis* var. *kuntiana* Aubl.

GOLFER MUEDAS TAÍPE
Tesis de MAESTRÍA
Marzo 2013



Los antioxidantes son sustancias de mucho interés, considerados como protectores de los sistemas biológicos contra la oxidación, que ocasionan procesos degenerativos por la presencia de radicales libres. La evaluación de la actividad antioxidante de la especie vegetal se realizó aplicando dos métodos: el método químico, mediante la neutralización del radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidracil (DPPH) y el método electroquímico, empleando la voltametría cíclica. De la separación, guiada por la actividad antioxidante, de la fracción AE de la *Bauhinia guianensis* var. *kuntiana* Aubl., se aisló el compuesto con mayor actividad, la 5,7,3',4'-tetrahidroxiflavanona (eriodictiol) con $p.f. = 216\text{ }^{\circ}\text{C}$, quien ha sido identificado mediante sus espectros IR, UV, EM, RMN ^1H , RMN ^{13}C , ^1H - ^1H COSY y ^1H - ^{13}C HETCOR. El flavonoide eriodictiol aislado presentó la mayor actividad antioxidante, de 90,42 % a la concentración de 10 $\mu\text{g/mL}$ y un potencial de oxidación a ϵ_{pa1} 0,206 V. El valor determinado para su EC50 fue de 1,81 $\mu\text{g/mL}$, lo que indica que a muy baja concentración presenta buena actividad antioxidante y es comparable con los estándares rutina y quercetina.

Se encontró la relación entre estructura – actividad – potencial redox del principio activo responsable de la actividad antioxidante en la especie. El grupo catecol (dos -OH adyacentes) en el compuesto, es el responsable de la mayor actividad antioxidante a un menor potencial de oxidación.

Tesis dirigida por la profesora:
Dra. Juana Robles Caycho

Estudio de liberación de sulfadiazina de plata desde matrices de quitosanos para su uso como apósitos en quemaduras

Tesista: Jessica Vanessa García García
Tesis de LICENCIATURA
Febrero 2013

Las quemaduras en los seres vivos son lesiones a los tejidos orgánicos ocasionados por un agente que produce una variación térmica local. Existen diversos grados de quemaduras dependiendo de la extensión y la profundidad de la lesión. En el caso de las quemaduras de mayor gravedad se realizan trata-

mientos largos y dolorosos que se basan en el reemplazo de la piel dañada por un homoinjerto o heteroinjerto, complementado con el uso de diversos fármacos para evitar el rechazo y las infecciones que puedan producirse por la exposición de los tejidos al ambiente.

Se conoce la biocompatibilidad del quitosano y su uso como matriz de liberación de fármacos, por lo que se estudió su obtención a partir de quitina proveniente de la concha caliza (pluma) del calamar gigante *Dosidicus gigas*. Dado que la sulfadiazina de plata es un fármaco usado exitosamente en el tratamiento de quemaduras, se prepararon películas de quitosano cargadas con este fármaco, comprobándose la viabilidad del uso de este biopolímero para tal fin. Luego se procedió a estudiar la cinética de liberación de la sulfadiazina de plata de películas de quitosanos.

En la presente investigación se estudió la cinética de liberación de sulfadiazina de plata en tres diferentes tipos de quitosanos: uno de uso comercial y dos preparados en nuestros laboratorios. Se determinaron sus características fisicoquímicas como grado de desacetilación y peso molecular, obteniéndose quitosanos de pesos moleculares entre 170 – 490 kDa y grado de desacetilación entre 85 – 90%. Las películas desarrolladas fueron cargadas con dos diferentes concentraciones del fármaco y liberados a un medio buffer fosfato de pH 9 que simula el ambiente de una quemadura. Se determinó que la liberación del fármaco comienza con una etapa de equilibrio con el medio, seguida de una liberación controlada.

Todas las películas mostraron un comportamiento similar; sin embargo, la película preparada con el quitosano de peso molecular de 486,2 kDa y grado de desacetilación de 89,55%

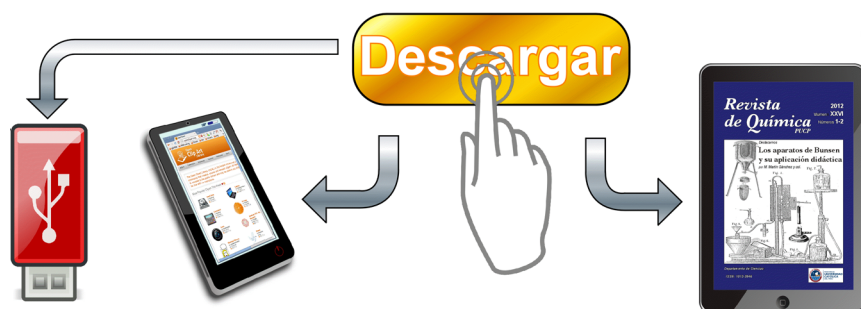
fue la que liberó el fármaco de forma sostenida por tiempo más prolongado y a una mayor concentración en comparación con las otras.

Las películas preparadas con los polielectrolitos quitosano-alginato no fueron homogéneas, observándose que el fármaco no fue cargado de manera efectiva.


Esto se comprueba en el perfil de liberación, siendo este de concentraciones mucho menores que las halladas con películas de quitosano solo y por debajo del rango de calibración. Sin embargo, se obtienen mejores resultados con la película hecha de quitosano Q12 y alginato con una concentración máxima de 0,035 mg/L a la media hora de liberación y reduciendo su liberación hasta 0,00024 mg/L a las 23 horas, mientras que con quitosano Q13 se obtuvo a las 23 horas una liberación fuera del rango. Esta diferencia viene dada por la mayor interacción del quitosano Q12 de menor peso molecular con el alginato, dando una interacción mayor con el fármaco

Además, para poder comparar la efectividad de las películas, se realizó la liberación del fármaco desde una crema comercial de sulfadiazina al 1%. Se observó que, si bien la crema comercial libera el fármaco de forma sostenida, la concentración es mucho mayor, llegando a niveles de 0,089 mg/L a las 23 horas de liberación, mientras que las películas de quitosano pueden liberar 0,031 mg/L en el mismo tiempo. En consecuencia, existe la posibilidad de envenenamiento por grandes concentraciones de iones plata en sangre y tejidos, lo que puede ser evitado con el uso de los apósitos de quitosano.

Tesis dirigida por la profesora:
Mg. Ana Pastor de Abram



¡Aprovecha todas las ventajas de la versión electrónica!

Descárgate los artículos de la revista y podrás disfrutar de las figuras a todo color y acceder a las fuentes originales de los artículos. Recuerda, cada vez que veas el símbolo  tienes un link disponible.