



**Vol. 25, No 3, 4**  
**Julio - Diciembre 2017**

# CIENTIFICA



**An International Refereed Scientific Journal**  
**of the Facultad Experimental de Ciencias**  
**at the Universidad del Zulia**

Esta publicación científica en  
formato digital es continuidad  
de la revista impresa

Depósito Legal: pp 199302ZU47

ISSN: 1315-2076

Pg.

## BIOLOGÍA/BIOLOGY

Cambios espaciales de la composición florística, atributos estructurales y salinidad en el manglar Caño Morita–Gran Eneal, municipio Guajira, Estado Zulia, Venezuela  
**Spatial Changes in Floristic Composition, Structural Attributes and Salinity in the Caño Morita-Gran Eneal mangrove, Guajira municipality, Zulia State, Venezuela** 94  
Flora Barboza, Yisliu Querales, Mario Nava y Jacinto Sánchez  
Maracaibo (Venezuela)

Rodofíceas macrobénticas de Cabo San Román, estado Falcón, Venezuela  
**Macrobenthic red-algae from Cabo San Román, Falcón state, Venezuela** 105  
Neyla Ortiz y María E. Barroeta  
Maracaibo (Venezuela)

## QUÍMICA/CHEMISTRY

Composición química y actividad antibacteriana preliminar del aceite esencial de las hojas de *Lippia schlimii*  
**Chemical composition and preliminary antibacterial activity of the essential oil of the leaves of *Lippia schlimii*** 113  
Néstor Peña, Dinorah Ávila, José G. Ortega F.  
Maracaibo (Venezuela)

Parámetros tecnológicos novedosos del exudado gomoso de un espécimen venezolano de *Anacardium occidentale*  
**Novel technological parameters for the gum exudate of a venezuelan specimen of *Anacardium occidentale*** 120  
María Leal, Maritza Martínez, Ángel Morillo  
Maracaibo (Venezuela), Quito (Ecuador)

Hidroformilación de 1-hexeno catalizada por sistemas de níquel conteniendo fosfinas como ligandos espectadores  
**Hydroformylation of 1-hexene catalyzed by nickel systems containing phosphines as ancillary ligand** 129  
Merlín Rosales, Darwin Lugo, Ángel González y Pablo Baricelli  
Maracaibo (Venezuela), Valencia (Venezuela).

Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos bimodales Ti-UVM-7 por incorporación directa en el gel de partida  
**Synthesis and Characterization of bimodal mesoporous materials Ti-UVM-7 by direct incorporation into the starting gel** 136  
Roberto Campos, Juan Primera, Pedro Amorós, Lenin Huerta  
Maracaibo (Venezuela), Portoviejo (Ecuador), Valencia (España)



**Vol. 25, No 3, 4**  
**Julio - Diciembre 2017**

# CIENTIFICA



**An International Refereed Scientific Journal**  
**of the Facultad Experimental de Ciencias**  
**at the Universidad del Zulia**

Esta publicación científica en  
formato digital es continuidad  
de la revista impresa

Depósito Legal: pp 199302ZU47

ISSN: 1315-2076

# CIENCIA

## Instrucciones para los Autores

CIENCIA es una revista que incluye artículos realizados en las Áreas de Biología, Física, Matemáticas, Química y Computación. Todos los trabajos son arbitrados confidencialmente. Para la publicación de un trabajo, éste debe ser enviado al Editor(a) Ejecutivo(a). Revista Ciencia. Oficina de Publicaciones. Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo 4003-A, Venezuela. Tele/Fax: 58-261-412.77.19. Correos electrónicos: [revistaciencia@fec.luz.edu.ve](mailto:revistaciencia@fec.luz.edu.ve). Página Web: <http://produccioncientificaluz.org/index.php/ciencia>.

CIENCIA publica artículos originales, comunicaciones preliminares, notas técnicas, comunicaciones cortas y revisiones de investigadores acreditados (por invitación de los Editores) relacionadas con todos los aspectos científicos modernos de las áreas de interés de la revista que representen aportes significativos al conocimiento y que no hayan sido propuestos simultáneamente a otras revistas.

Los artículos originales deben ser el resultado de estudios de campo o de laboratorio que aporten información nueva o el análisis estadístico de una gran colección de resultados de trabajos individuales con el propósito de integrar los hallazgos (Metanálisis). En el área de matemáticas se incluyen análisis o formalismos deductivos que identifiquen características importantes del objeto estudiado y que generen nuevas teorías o algún avance en teorías ya existentes a través del ejercicio filosófico de la ciencia en cuestión. Las Notas Técnicas o Comunicaciones Cortas están reservadas a tópicos de interés tales como observaciones, extensión de datos u otros hallazgos que por si solos no constituyen un estudio comprensivo, éstas tendrán una extensión máxima de 6 páginas.

El envío puede ser realizado vía electrónica a través del correo [autoresciencia@fec.luz.edu.ve](mailto:autoresciencia@fec.luz.edu.ve) o cuatro copias de su manuscrito (tres de las cuales no deben incluir autores, direcciones, ni agradecimientos) así como un CD con una copia electrónica (Word), a la Oficina de Publicaciones de la Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Cuando las evaluaciones de los árbitros estén completas, éstas serán remitidas a los autores para su corrección y serán recibidas en un lapso no mayor a 15 días (para evaluaciones con ligeras modificaciones) o no mayores a un mes (para modificaciones sustanciales). De no recibirse en el lapso establecido, se asumirá el retiro del manuscrito por parte del autor o autores.

Para los artículos originales se recomienda su división en: Resumen, Introducción, Materiales y Métodos, Resultados y Discusión, Conclusiones, Agradecimiento y Referencias Bibliográficas. Las Notas o Comunicaciones Cortas no llevarán estas divisiones. Se insta a los autores a enviar una lista con los nombres de tres especialistas (con sus direcciones, números telefónicos y dirección electrónica) quienes puedan servir como árbitros de sus artículos. Los árbitros seleccionados no serán necesariamente de la lista suministrada por los autores. **Igualmente en el envío del manuscrito debe señalarse el área de pertinencia del mismo o la línea de investigación a la cual pertenece.**

**Normas editoriales.** El texto completo debe hacerse en Word, sobre papel blanco, base 20, tamaño carta. Márgenes de 3,0 cm, a doble espacio, letra arial tamaño 12, escrito por una sola cara. El texto no debe exceder de 20 páginas (incluyendo tablas y figuras, sólo una tabla o figura por página). Numere todas las páginas margen inferior derecho así como también todas las líneas del texto. Los números decimales deben ser separados por comas (,) si el trabajo está en español. Los artículos pueden ser escritos en español o en inglés (en ambos casos el resumen debe estar en ambos idiomas). El trabajo debe incluir lo siguiente:

**1. Título.** Debe ser explicativo y contener la esencia del trabajo, evite el uso de fórmulas o expresiones técnicas muy largas. Debe incluirse además un título corto. En negritas, centrado.

**2. Autores.** Deben indicarse los nombres y apellidos completos, sin colocar títulos profesionales.

**3. Direcciones.** Se debe escribir la dirección completa de la Institución donde se realizó el trabajo y aquellas a las cuales donde pertenecen los autores. Indique con símbolos a que autor corresponde cada dirección. Indique además, el autor de correspondencia y su dirección electrónica mediante un asterisco (\*).

**4. Resumen y Abstract.** No mayor de 200 palabras. Debe presentarse en español y en inglés. Los resúmenes en ambos idiomas deben parecerse lo más posible entre sí. Los autores pueden buscar asistencia con alguna persona que hable el idioma (que el autor no domine) de manera fluida. La traducción mediante el uso de programas de traducción no debe ser utilizada en ningún caso.

**5. Palabras claves.** Incluir un máximo de 5 palabras claves (tanto en el resumen como en el abstract), necesarias para la mejor ubicación en los índices internacionales.

**6. Tablas.** Se presentarán en hojas separadas y deben citarse en el texto. Deben presentarse con líneas en la parte superior e inferior de los encabezados de la misma así como al final de la tabla. No trace líneas verticales. Se identificarán con números arábigos (tabla 1) y llevarán un encabezamiento descriptivo. Las abreviaturas se explicarán al pie de la tabla.

**7. Figuras y gráficas.** Las figuras se identificarán con números arábigos (figura 1). Evite el uso de fondos coloreados o grises. Utilice diferentes tipos de líneas y símbolos en figuras con múltiples líneas. Las leyendas sobre los ejes X y Y deben ser de tamaño legible. Sólo una tabla o figura por página.

**8. Fotografías.** Fotografías deberán ser reproducciones nítidas en blanco y negro. Su tamaño no excederá el de la hoja impresa. Las fotografías a color serán costeadas por los autores. No deben montarse y en la parte posterior llevarán la numeración, indicando con una flecha la parte superior de la figura. Se indicará la magnificación de las microfotografías.

**9. Referencias bibliográficas.** Estas deben numerarse según aparezcan citadas en el trabajo, deben presentarse referencias actualizadas. Los autores son responsables de la fidelidad de las referencias. La extensión de las referencias no debe ser mayor a 2 páginas. Dependiendo del tipo de fuente se citarán como sigue:

**Revistas periódicas.** Apellidos de todos los autores y sus iniciales (en mayúscula). Revista donde fue publicado (usando abreviaturas reconocidas internacionalmente para las revistas periódicas, en itálicas y negritas, (consulte: [library.caltech.edu/reference/abbreviations](http://library.caltech.edu/reference/abbreviations)) volumen (número): primera página-última página. Año de publicación.

MACKAY M., JACK J., WICKHAM S., TOALSON S., GILBERT J. Arch Hydrobiol 127(3): 257-270.1993.

**Libros.** Apellidos de todos los autores y sus iniciales (en mayúscula). Título (en itálicas y negritas). Editorial., Ciudad (País). Número de páginas consultadas. Año de publicación.

RICKER W.E. Methods for assessment offish production in freshwaters. IBP Handbook No. 3. Blackwell Scientific Publications. London (UX). 1968.

SHEPPARD N., DE LA CRUZ C. Advances in Catalasys (Eds. Eley D.D. Hag W.O., Gates B., Knözinger H.). Academic Press. San Diego (USA). 181-313.1998. Comunicaciones personales. Apellido e inicial del nombre (en mayúscula).

### Comunicación personal

BOTASSO G., RIVERA J., FENSEL E. Comunicación personal.,

**Tesis.** Apellido e inicial del nombre (en mayúscula). Título (Para obtener el título de...). Facultad. Universidad. Ciudad (País). Número total de páginas. Año de la presentación.

OSPINO N. Efecto de la arcilla caolinita sobre el crecimiento bacteriano en presencia de dibenzotiofeno (Para obtener el título de Licenciada en Biología). Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela). 72 pp. 2008.

**Memorias de congresos.** Apellidos de todos los autores y sus iniciales (en mayúscula). Evento en el cual fue presentado (en negritas e itálicas). Primera página-última página. Ciudad (país). Año de publicación.

FRANCESCHINI P., GONZÁLEZ L., MUÑOZ A., SIERRA D., SOLDVIERIT. V Congreso de la Sociedad Venezolana de Física. 328-332. Punto Fijo (Venezuela). 2008.

**Dirección electrónica.** Colocar página Web consultada, con dirección completa y fecha de la consulta

[http://iio.ens.uabc.mx/Curso%20Internet%20Miguel/o20Angel/2\\_Arcillas/ArciUas.htm#Figura%202.3](http://iio.ens.uabc.mx/Curso%20Internet%20Miguel/o20Angel/2_Arcillas/ArciUas.htm#Figura%202.3). Fecha de consulta: 16/09/2008



**Vol. 25, Número Especial 3,4, Julio - Diciembre, 2017**

**ISSN: 1315-2076**

**Depósito legal pp 199302ZU47**

# CIENCIA

An International Refereed Scientific Journal of the Facultad Experimental de Ciencias at the Universidad del Zulia devoted to publish original research in Biology, Chemistry, Computer Sciences, Mathematics and Physics  
Maracaibo, Venezuela

**REGINA VALLEJO, Executive Editor**  
**CARLOS DE LA CRUZ, Honorary Editor**

## **Editorial Board**

Miguel de la Guardia, Universidad de Valencia (España)	Jenny Pantoja, Universidad del Zulia (Venezuela)
Ralp Sturgeon, National Reserch Center (Canadá)	Carlos Durante, Universidad del Zulia (Venezuela)
Eduardo R. Chávez, McGill University (Canadá)	José Fermín, Universidad del Zulia (Venezuela)
Jerome O. Nriagu, The University of Michigan (USA)	Milton Quero, Universidad del Zulia (Venezuela)
Mario Werner, The George Washington University (USA)	Doris Parra, Universidad del Zulia (Venezuela)
Sergio M. Rezende, UFPE (Brasil)	Jeanette Zárraga, Universidad del Zulia (venezuela)
Antonio A. Costa, UFPE (Brasil)	Fredy Ysambertt, Universidad del Zulia (Venezuela)
Jean L. Salager, Universidad de Los Andes (Venezuela)	Merlin Rosales, Universidad del Zulia (Venezuela)
Héctor Severeyn, Universidad del Zulia (Venezuela)	Edixo Rosales, Universidad del Zulia (Venezuela)
Orlando Ferrer, Universidad del Zulia (Venezuela)	

## **This Journal is covered in:**

Analytical Abstracts (RSC), Aquatic Sciences and Fisheries Abstracts (ASFA) Bibliography and index of Geology, Biosis, Chemical Abstracts, Latindex, Physics Abstracts, Revencyt, Zoological Record, Zentralblatt für Mathematik / Mathematics Abstracts

This Journal is supported by Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de la Universidad del Zulia

## **Aim and Scope**

CIENCIA publishes original papers, preliminary Communications, technical notes, and reviews dealing with modern scientific aspects of Biology, Computer Sciences, Mathematics, Physics and Chemistry. Relevant papers in Environmental Chemistry and Food Chemistry are also invited to be submitted. Manuscripts should be addressed to: Dra. Regina Vallejo de Soto (Executive Editor). Editorial Office of CIENCIA, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo 4001-A, Venezuela. Telephone/Fax: +58 261 4127719. Maracaibo, Venezuela. E-mail: [revistaciencia@fec.luz.edu.ve](mailto:revistaciencia@fec.luz.edu.ve). Web Page: <http://produccioncientificaluz.org/index.php/ciencia>.

## **Description**

Manuscripts submission is understood to imply that the article is original and unpublished and is not being considered for publication elsewhere. CIENCIA accepts papers in Spanish and English only. There are no pages charge. Manuscripts should conform in layout and style to the papers published in this issue. See the "Instruction for Authors" that appear in every issue of CIENCIA.

## **Publication**

CIENCIA (ISSN 1315-2076/Legal Deposit pp 199302ZU47) is a publication of the Experimental Faculty of Sciences at the Universidad del Zulia. Vol. 1 (1993) and Vol. 2 (1994) appeared with two issues each year. From Vol. 3 (1995) until Vol. 8 (2000), three issues per year. From Vol. 9 (2001) in ahead, this publication appeared with four issues each year. Vol. 24 appears in 2016. The articles published in this Journal are protected by Copyright.

# CIENCIA

## **Alcance**

CIENCIA publica artículos originales, comunicaciones preliminares, notas técnicas, comunicaciones cortas y revisiones relacionadas con todos los aspectos científicos modernos de la Biología, Ciencias de la Computación, Matemáticas, Física y Química. Artículos significativos en el área de Química Ambiental y Química de los Alimentos también pueden ser publicados en CIENCIA. Los manuscritos deben ser dirigidos a Dra. Regina Vallejo (Editora Ejecutiva). Oficina Editorial de CIENCIA, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo 4001-A, Venezuela. Teléfono/Fax: +58 261 4127719. E-mail: [revistaciencia@fec.luz.edu.ve](mailto:revistaciencia@fec.luz.edu.ve). Página Web: <http://produccioncientificaluz.org/mdex.php/ciencia>.

## **Descripción**

El envío de un manuscrito a CIENCIA supone que éste es original y no ha sido publicado ni está siendo considerada su publicación en otra revista. CIENCIA acepta manuscritos en español y en inglés. No hay cobro por página. Los manuscritos deben adaptarse al estilo de los artículos publicados en este número. Los autores deben guiarse por las condiciones expuestas en la sección de "Instrucciones para Autores", que aparecen en cada número de CIENCIA.

## **Publicación**

CIENCIA (ISSN 1315-2076/Depósito legal pp 199302ZU47) es una publicación de la Facultad Experimental de Ciencias de la Universidad del Zulia. El Vol. 1 (1993) y el Vol. 2 (1994) aparecieron con dos números al año. Desde el Vol. 3 (1995) hasta el Vol. 8 (2000) la revista tuvo tres números al año. Desde el Vol. 9 (2001) en adelante, sale con cuatro números al año. El Vol. 25 corresponde al año 2017. Los artículos publicados en esta revista están protegidos por Copyright.

# CIENCIA

Revista Científica de la Facultad Experimental de Ciencias de la Universidad del Zulia  
Vol. 25 Número Especial 3, 4, Julio - Diciembre 2017

Pg.

## BIOLOGÍA/BIOLOGY

Cambios espaciales de la composición florística, atributos estructurales y salinidad en el manglar Caño Morita–Gran Eneal, municipio Guajira, Estado Zulia, Venezuela  
**Spatial Changes in Floristic Composition, Structural Attributes and Salinity in the Caño Morita-Gran Eneal mangrove, Guajira municipality, Zulia State, Venezuela** 94  
Flora Barboza, Yisliu Querales, Mario Nava y Jacinto Sánchez  
Maracaibo (Venezuela)

Rodofíceas macrobénticas de Cabo San Román, estado Falcón, Venezuela  
**Macrobenthic red-algae from Cabo San Román, Falcón state, Venezuela** 105  
Neyla Ortiz y María E. Barroeta  
Maracaibo (Venezuela)

## QUÍMICA/CHEMISTRY

Composición química y actividad antibacteriana preliminar del aceite esencial de las hojas de *Lippia schlimii*  
**Chemical composition and preliminary antibacterial activity of the essential oil of the leaves of *Lippia schlimii*** 113  
Néstor Peña, Dinorah Ávila, José G. Ortega F.  
Maracaibo (Venezuela)

Parámetros tecnológicos novedosos del exudado gomoso de un espécimen venezolano de *Anacardium occidentale*  
**Novel technological parameters for the gum exudate of a venezuelan specimen of *Anacardium occidentale*** 120  
María Leal, Maritza Martínez, Ángel Morillo  
Maracaibo (Venezuela), Quito (Ecuador)

Hidroformilación de 1-hexeno catalizada por sistemas de níquel conteniendo fosfinas como ligandos espectadores  
**Hydroformylation of 1-hexene catalyzed by nickel systems containing phosphines as ancillary ligand** 129  
Merlín Rosales, Darwin Lugo, Ángel González y Pablo Baricelli  
Maracaibo (Venezuela), Valencia (Venezuela).

Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos bimodales Ti-UVM-7 por incorporación directa en el gel de partida  
**Synthesis and Characterization of bimodal mesoporous materials Ti-UVM-7 by direct incorporation into the starting gel** 136  
Roberto Campos, Juan Primera, Pedro Amorós, Lenin Huerta  
Maracaibo (Venezuela), Portoviejo (Ecuador), Valencia (España)

## **Cambios espaciales de la composición florística, atributos estructurales y salinidad en el manglar Caño Morita–Gran Eneal, municipio Guajira, Estado Zulia, Venezuela**

***Flora Barboza \**, *Yisliu Querales*, *Mario Nava* y *Jacinto Sánchez***

Departamento de Biología, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia.  
Maracaibo, Venezuela.

Recibido: 14-07-2017 Aceptado: 04-09-2017

### **Resumen**

Se determinaron los cambios espaciales de la composición florística, atributos estructurales y salinidad en un manglar localizado entre el Caño Morita y Gran Eneal desde junio 2008 hasta junio 2009. Se seleccionaron tres estaciones (E1, E2 y E3), y en cada una se estableció una parcela de 1600 m<sup>2</sup>. En éstas se identificaron taxonómicamente las especies, se midieron los atributos estructurales (densidad, altura, área basal, y diámetro a la altura del pecho) y la salinidad del agua intersticial. El inventario florístico realizado permitió identificar un total de 18 especies de plantas agrupadas en 17 géneros y 15 familias, indicando una baja diversidad florística y variaciones en la composición asociadas a las condiciones climáticas e hidrológicas en cada sitio. En la estación E1, se encontró el rodal con mayor desarrollo estructural con un área basal de 25,97 m<sup>2</sup>/ha y dominado por *Rhizophora mangle*, seguido del rodal de la E3, con área basal de 17,14 m<sup>2</sup>/ha dominado por *Conocarpus erectus*. El rodal de E2 presentó el menor desarrollo con área basal de 8,99 m<sup>2</sup>/ha, constituido por *R. mangle* y *Laguncularia racemosa*. La salinidad del agua intersticial mostró un incremento importante de la E1 a la E3 durante la época seca.

**Palabras clave:** manglar; florística; estructura ; salinidad.

### **Spatial Changes in Floristic Composition, Structural Attributes and Salinity in the Caño Morita–Gran Eneal mangrove, Guajira municipality, Zulia State, Venezuela**

#### **Abstract**

The space changes of the floristic composition, structural attributes and salinity were determined in a mangrove located between the Caño Morita and Gran Eneal from June 2008 to June 2009. Three stations were selected (E1, E2 and E3), and in each station a 1600 m<sup>2</sup> plot was established. In these plots, taxonomical identification of species, structural attributes (density, height, basal area, and diameter at breast height) and interstitial water salinity measurements were carried out. The floristic inventory allowed to identify a total of 18 species of plants grouped into 17 genera and 15 families were identified, indicating a low floristic diversity and variations in composition associate to the climatic and hydrological conditions at each site. The E1 station had the stand with the larger structural development, with a basal area of 25.97 m<sup>2</sup>/ha and dominated by *Rhizophora mangle*, followed by the stand of E3, with a basal area of 17.14 m<sup>2</sup>/ha dominated by *Conocarpus erectus*. The E2 stand had the smallest structural development with a basal area of 8.99 m<sup>2</sup>/ha, constituted by *R. mangle* and *Laguncularia racemosa*. The salinity of the interstitial water showed a significant increase from E1 to E3 during the dry season.

**Keywords:** mangrove; floristics; structure and salinity.

\* florabarboza@gmail.com



## Introducción

Los bosques de manglar son ambientes complejos y dinámicos, su composición de especies, desarrollo estructural, producción de materia orgánica y ciclaje de nutrientes son regulados por el régimen de mareas, la disponibilidad de agua dulce y sedimentos arrastrados por escorrentía superficial. Estos factores condicionan los niveles de salinidad, hipoxia y disponibilidad de nutrientes (1, 2, 3). Las costas húmedas tropicales, con elevado nivel de precipitación y frecuentemente asociadas con la desembocadura de ríos caudalosos, presentan los bosques de manglar con los mayores valores de área basal, altura y biomasa aérea mientras que la sal, transportada por la marea, es lavada por efecto de las lluvias o la escorrentía superficial.

En costas semi-áridas, donde la evaporación potencial es mayor que la precipitación, se presenta una alta variabilidad de los atributos estructurales y funcionales de la vegetación entre localidades, incluso dentro de éstas, como resultado de los cambios en los gradientes de salinidad intersticial (35 a 90 ‰). Aquí los bosques de manglar generalmente poseen una alta densidad de individuos, pero una menor riqueza de especies, altura del dosel y área basal (4, 5). Asimismo, en estas costas semi-áridas en las que desembocan ríos caudalosos, se presentan situaciones mixtas. En las áreas bajo influencia directa de algún río, los manglares alcanzan un desarrollo estructural similar a los de las costas de clima húmedo, mientras que, en las costas no directamente influenciadas por aguas ribereñas, se encuentran manglares de desarrollo reducido y frecuentemente planicies costeras hipersalinas (6, 7, 8).

En Venezuela, las investigaciones sobre la composición florística y los atributos estructurales de manglares son relativamente escasas. Existen solamente las mediciones realizadas por más de diez años en los manglares de la Isla de Margarita, Estado Nueva Esparta (9) y las del Parque Nacional Morrocoy en el Estado Falcón (10). También se tiene la composición florística y estructura de algunas áreas de manglares del Estado Zulia tales como: Laguna de las Peonías, Ciénaga de los Olivitos, Sistema Estuarino del río Limón, Punta de Palma, Capitán Chico, Complejo Lagunar del Catatumbo, y Ciénaga La Palmita, entre otros (11–18).

El objetivo de esta investigación es determinar los cambios espaciales de la composición florística, los atributos estructurales y la salinidad intersticial en el manglar Caño Morita–Gran Eneal, Municipio Guajira, Estado Zulia, Venezuela.

## Materiales y métodos

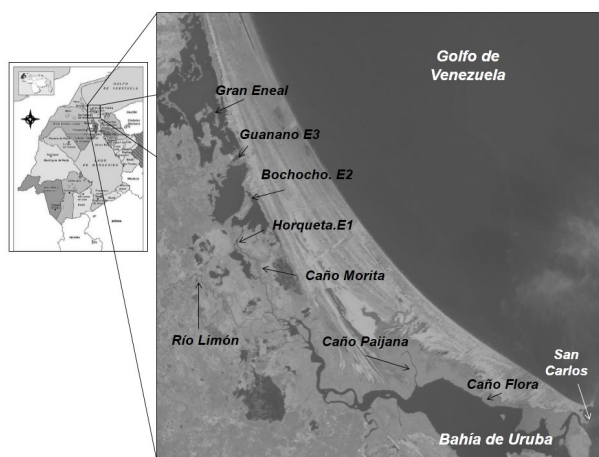
### Área de estudio

El Sistema estuarino del río Limón se encuentra en la región noroccidental del Estado Zulia entre las coordenadas 10° 57' - 11° 12' de latitud norte y 71° 36' - 72° 00' de longitud oeste, quedando incluida de acuerdo con el sistema de clasificación de Holdridge adaptado a Venezuela por Ewel & Madriz (19) en la Zona de Vida Bosque Muy Seco Tropical (Bmst). De acuerdo a Narváez *et al.* (14) este sistema queda dividido en cuatro regiones naturales: Sector I (desembocadura del río Limón), Sector II (Laguna de Sinamaica), Sector III (río Limón) y Sector IV (Gran Eneal).

El área de estudio se encuentra localizada entre el Caño Morita (curso de agua principal que conecta a la Laguna de Sinamaica con el resto del sistema lagunar Gran Eneal) y el Gran Eneal, quedando incluida en las regiones naturales denominadas Sector II (Laguna de Sinamaica) y IV (Gran Eneal) (12). Se tomaron coordenadas geográficas (Datum WGS84) de varias localidades visitadas en campo para ubicarlas en imágenes Landsat del 2008 (Figura 1).

La ribera del Caño Morita, que en esta posición ocupa la porción más estrecha del estuario, se presenta aquí con un relieve plano asociado a una serie de lagunas interconectadas por una red compleja de caños poco profundos y márgenes entallados. Relacionado a esto, en la localidad se reportan inundaciones diarias causadas por los cambios de la marea, las cuales también varían con el cambio de las estaciones y con las crecidas correspondientes del río Limón; de hecho, la zona presenta un régimen de mareas del tipo semidiurno, con un tiempo de cambio de marea cada 6 horas y una altura entre 1,5 m y 0,1 m (6).

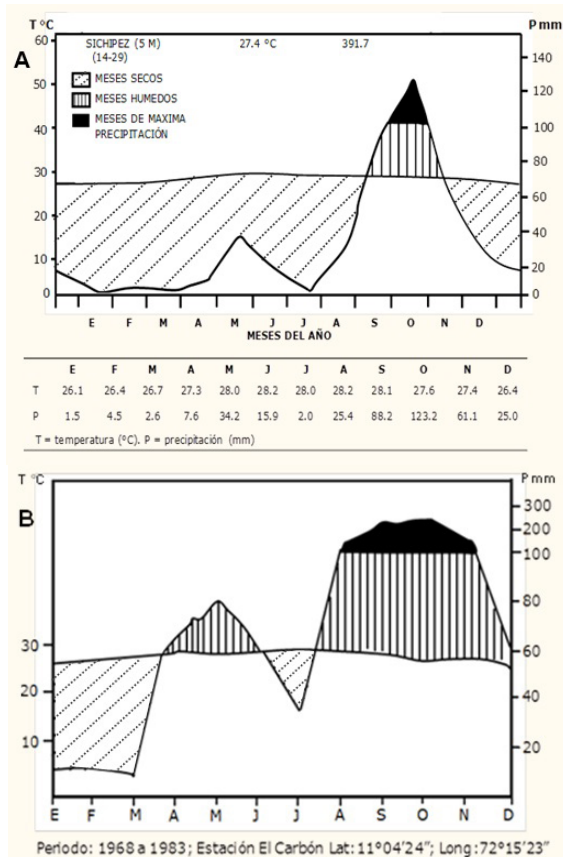
En la zona del Gran Eneal, el espejo de agua es poco profundo sin un ciclo de marea marcado. Las inundaciones estacionales producto de las lluvias y crecidas del río Limón ejercen un efecto importante en la profundidad de la lámina de agua, la cual puede incrementar hasta un metro, sobre el nivel medio, durante el período de lluvias. Hacia la parte norte del Gran Eneal drenan cursos de agua dulce, que no tienen entalle definido, son poco activos y funcionan solo como colectores naturales en época de lluvias; entre los que se puede señalar el caño Majayura que nace en Colombia. También en esta zona se filtra agua de mar a través de la barra arenosa que separa a este ambiente lagunar del Golfo de Venezuela (12, 17, 20).



**Figura 1.** Área de estudio.

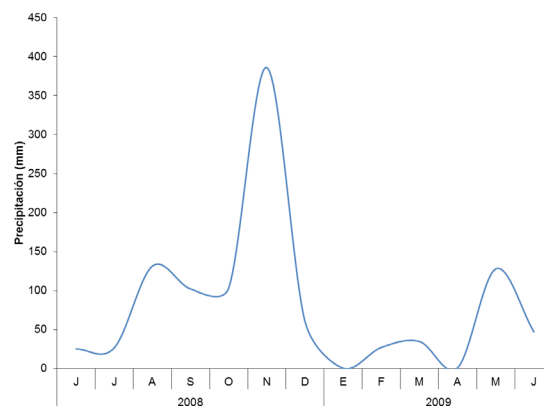
El clima del área es semiárido con precipitaciones anuales cercanas a los 400 mm, según registros de la estación Sichipez (1973 – 1999), ubicada a 49,47 Km del área de estudio (Figura 2A). Debido a la ausencia de datos más recientes de estaciones costeras, se incorporó la información de la estación El Carbón, ubicada en las márgenes del río Guasare, a 50 km tierra adentro de la localidad estudiada y en otra zona de vida, como dato referencial principalmente del patrón de lluvias. Es de mencionar que este río junto al río Socuy forman el río Limón, su confluencia representa el Sistema Hidrográfico Río Guasare-Limón (21-22). Los registros indican que las precipitaciones anuales promedio durante el período 1963 – 1999 en El Carbón, fueron de 1.172 mm (Figura 2B).

Vale destacar que en ambas gráficas se aprecia que las precipitaciones se distribuyen de forma estacional, ocurriendo las máximas en el mes de octubre con valores promedios de 123,6 mm y de 224,2 mm mientras que en enero se registran las mínimas con valores medios de 1,5 mm y 8,2 mm para Sichipez y El Carbón respectivamente.



**Figura 2.** Climadiagrama del área de influencia cercana al manglar Caño Morita-Gran Eneal (A: Sichipez: 1971– 1999 (22)); (B: El Carbón: 1968 – 1983 (23)).

En este sentido, se empleó la data de la estación El Carbón para observar el comportamiento de la precipitación durante el periodo estudiado (junio 2008-junio 2009) (Figura 3).



**Figura 3.** Valores de precipitación (mm) mensual de la estación climatológica El Carbón (Guasare), periodo junio 2008 / junio 2009.

La temperatura media mensual en ambas estaciones es poco variable a lo largo del año, típico de un régimen isotérmico. Los registros meteorológicos de Sichipez, indican valores promedio anuales de 27,4°C, con máximas de 28,2°C para los meses de junio y agosto. En El Carbón, la media anual registrada fue 28,4 ° C, con una máxima de 29,6 ° C para agosto y una mínima promedio de 26,9 ° C para enero.

Con relación a los suelos, su granulometría es variable, pudiéndose conseguir tipos texturales que van de arcillo-limoso a arenoso, inclusive a veces con capas superficiales de sal, pero siempre con un alto contenido de materia orgánica. Los suelos son predominantemente de color marrón oscuro y pueden presentar, cuando se remueven, un fuerte olor a sulfuro de hidrógeno (6, 14).

### Estaciones de muestreo

En el área de estudio se ubicaron tres estaciones denominadas La Horqueta (E1), Bochocho (E2) y Guanano (E3), en una transecta entre el Caño Morita y el Gran Eneal, considerando la cercanía a la entrada del río Limón, la influencia de la marea, complejidad estructural y el estado de conservación de los manglares (Figura 1).

A continuación se describe cada estación:

- Estación E1 (La Horqueta): es la más cercana a la entrada del río Limón; por lo tanto, recibe mayor cantidad de agua dulce. Presenta un dosel cerrado, suelos inestables y mayor influencia de la marea.
- Estación E2 (Bochocho): más alejada de la entrada del río Limón con respecto a la E1, y menor influencia de la marea. En ella descarga el Caño Carmelo que nace en Colombia y su aporte de agua es temporal, solo durante la época de lluvia. Presenta un dosel semicerrado y suelos más estables, correspondiendo esta área al límite final del Caño Morita e inicio o entrada del Sistema Lagunar Gran Eneal.
- Estación E3 (Guanano): es la más alejada de la entrada del río Limón, solo recibe sus aguas durante la época de lluvias y sus inundaciones, y con poca influencia de la marea penetran aguas salinas provenientes del Golfo de Venezuela. La vegetación presenta un dosel abierto y es de bajo porte, con suelos estables.

### Salinidad

La salinidad intersticial en cada una de las estaciones de muestreo fue medida con un refractómetro manual marca VISTA A366ATC

calibrado para salinidad de agua de mar. Se tomaron cinco réplicas de agua intersticial al azar y de forma mensual dentro de cada estación, durante un año para obtener un mayor espectro de la variación de salinidad. El agua intersticial se obtuvo a partir de perforaciones realizadas en el suelo con tubos PVC introducidos a 50 cm de profundidad y fue tomada con una jeringa.

### Composición florística

En las diferentes estaciones se recolectaron las muestras de plantas (hojas, flores, frutos y propágulos) de las diferentes especies y se trasladaron al laboratorio de Ecología de Bosques Tropicales y Sistemática de Plantas Vasculares del Departamento de Biología de la Facultad Experimental de Ciencias en la Universidad del Zulia. La identificación de plantas se realizó consultando claves taxonómicas (24, 25), consulta con especialista y a través de comparaciones con las colecciones del Herbario del Museo de Biología de la Universidad del Zulia (MBLUZ).

### Atributos estructurales

En cada estación de muestreo se estableció una parcela de estudio de 1600 m<sup>2</sup> (40 x 40 m), y para el análisis estructural del bosque se consideraron solo aquellos individuos con diámetros  $\geq 2,5$  cm, para lo cual se determinó la abundancia absoluta (conteo directo) y el diámetro a la altura del pecho (DAP) por medio de cintas diamétricas, que permitió calcular el área basal absoluta (en m<sup>2</sup> y m<sup>2</sup>/ha). En el caso de *Rhizophora mangle* la medida de DAP se realizó sobre la última de las raíces zancos observada (5, 14). En general, se estimó la altura máxima y promedio de los individuos arbustivos (2 a 5 m) y arbóreos (>5 m), para tal efecto se empleó una vara telescópica de 13 m y en algunos casos se realizaron mediciones directas de individuos caídos para ser tomados como referencia.

### Análisis de datos

Los datos de composición florística, atributos estructurales y salinidad se organizaron en una hoja de cálculo de Microsoft Excel; para estos dos últimos se obtuvieron los promedios y desviaciones estándar. Para observar las diferencias de salinidad intersticial entre los meses de estudio por estación de muestreo, se aplicó un análisis de varianza no paramétrico de Kruskal-Wallis, ya que no se cumplieron los supuestos de normalidad (Shaphiro-Wilk;  $P < 0,05$ ) y homogeneidad de varianzas (Levene;  $P < 0,05$ ). Esto se realizó con el programa Statgraphics centurión XV. II.

**Resultados y Discusión****Salinidad**

Se observaron cambios espacio-temporales de la salinidad intersticial (Tabla 1) señalando que en la E1 y E2 las concentraciones de salinidad fueron muy similares durante todo el año, presentando valores que oscilaron entre 0 ‰ (meses de lluvia) y 4,6 ±

0,5 ‰ (meses de sequía). En la E3, se observaron las mayores concentraciones de salinidad con valores en el mes de junio (2008) de 30,6 ± 16,4 ‰. La alta desviación estándar tiene relación con las variaciones de los valores de salinidad obtenidos en la parcela, que pueden asociarse con cambios en la topografía del área.

**Tabla 1.** Valores de salinidad (promedio ± desviación estándar) obtenidos por estación y mes de muestreo en el manglar Caño Morita–Gran Eneal, junio 2008 - junio 2009.

Año	Mes	E1	E2	E3	Total
2008	Junio	0 ± 0 a	0 ± 0 a	30,6 ± 16,4 h	10,2 ± 17,3 d
	Julio	1 ± 0 b	1 ± 0 b	11,4 ± 4,7 fg	4,5 ± 5,7 c
	Agosto	1,3 ± 0,4 b	0 ± 0 a	9,5 ± 1,3 g	3,6 ± 4,4 abc
	Septiembre	0 ± 0 a	0 ± 0 a	1 ± 0 b	0,3 ± 0,5 ab
	Octubre	0 ± 0 a	0 ± 0 a	0 ± 0 a	0 ± 0 a
	Noviembre	0 ± 0 a	0 ± 0 a	0 ± 0 a	0 ± 0 a
	Diciembre	0 ± 0 a	0 ± 0 a	1 ± 0 b	0,3 ± 0,5 ab
2009	Enero	1 ± 0 b	1 ± 0 b	2 ± 0 c	1,3 ± 0,5 abc
	Febrero	4,6 ± 0,5 f	4,2 ± 0,4 d	3,8 ± 0,8 d	4,2 ± 0,7 bc
	Marzo	3 ± 0,7 d	1 ± 0 b	8,8 ± 1,1 g	4,3 ± 3,5 c
	Abril	3,8 ± 0,4 e	2,6 ± 1,7 cd	6,2 ± 0,8 f	4,2 ± 1,9 bc
	Mayo	2 ± 0 c	3,4 ± 0,6 c	7 ± 1,9 f	4,1 ± 2,4 bc
	Junio	2,2 ± 0,4 c	1,4 ± 0,6 b	4,6 ± 0,9 e	2,7 ± 1,5 abc
	Total	1,5 ± 1,6	1,12 ± 1,5	6,61 ± 9	3,1 ± 5,9
	H	62,9	61,9	60,9	112,2
	P	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Letras diferentes en una misma columna indican diferencias significativas a un 95 % de nivel de confianza.

En los meses de octubre y noviembre de 2008 la salinidad disminuyó considerablemente hasta alcanzar valores de 0 ‰ en las tres estaciones de muestreo, presentando diferencias significativas ( $P < 0,05$ ) con respecto al periodo enero - junio (2009), cuando las salinidades aumentaron por efecto de la sequía, lo cual puede contrastarse con el patrón de lluvias del periodo estudiado con incrementos de precipitación entre octubre y noviembre (2008) (Figura 3). Esto puede tener relación con la inundación producto de las lluvias y crecida del río Limón que ejercen un efecto importante en la profundidad de la lámina de agua la cual se incrementa hasta 1m aproximadamente sobre el nivel del suelo.

La salinidad del agua intersticial mostró variaciones importantes a lo largo del transecto de Caño Morita al Gran Eneal, con un incremento en la zona más alejada a la influencia del río Limón

que corresponde a la E3 (Figura 1) durante la época seca, debido a la disminución de los flujos de agua dulce aunado a la penetración en la zona de agua de mar por filtración a través de la barra, en el Sistema Lagunar Gran Eneal (6, 14, 20).

Por lo anterior, se destaca que investigaciones puntuales afirman que en el Sistema Lagunar del Gran Eneal existe un marcado gradiente de salinidad que incrementa desde caño Morita hasta salinidades similares a las del mar en los alrededores de la población de Paraguaipoa (14, 17).

Asimismo, en otras zonas de manglar como las del Golfete de Cuare (Venezuela) se encontraron variaciones espaciales y temporales de salinidad, con una tendencia al incremento a medida que aumenta la distancia desde el borde del Golfete donde están localizados los bosques mixtos, hacia la parte interna de la franja de manglar con bosques monoespecíficos de *Avicennia germinans* y a



disminuir sus valores durante los meses de mayor precipitación (26).

El suministro de agua dulce, sea por lluvia o por escorrentía superficial, juega un papel esencial en la lixiviación del exceso de sales marinas, mientras que los sedimentos acarreados por los ríos constituyen la principal fuente de nutrientes. La interacción de los factores lluvia, escorrentía superficial y acarreo de sedimentos continentales conforman el complejo ecológico que permite entender el funcionamiento de los manglares marino-costeros y estuarinos (8).

### Composición florística

El inventario florístico, permitió reconocer un total de 18 especies de plantas diferentes agrupadas en 17 géneros y 15 familias (Tabla 2). Se observan especies dominantes diferentes en cada estación. En la E1, se identificaron en las parcelas árboles de

las especies *Rhizophora mangle*, dominante por su abundancia (Tabla 3). También se identificaron, algunos ejemplares de *Annona glabra* y *Pavonia paludicola*. En los árboles se observó la liana *Rhaddadenia biflora* y en el estrato herbáceo la especie *Crinum erubescens*, acompañada de plántulas de *R. mangle*; fuera de la parcela se observaron algunos individuos de *Acrostichum aureum*, (ocupando espacios donde hay claros en el dosel), *Pterocarpus officinalis* y *Dalbergia ecastophyllum*, esta última al borde del caño. Las especies de manglar en estricto sentido son halófitas que se benefician por la presencia de cantidades moderadas de sales de origen marino (24), su presencia puede estar relacionada con la influencia de la marea, el suelo orgánico y el mayor aporte de agua dulce del río Limón y menores valores de salinidad, tal como es comúnmente observado en este tipo de bosques (2, 4, 27, 28).

**Tabla 2.** Composición florística del manglar del Caño-Morita-Gran Eneal, Municipio Guajira, Estado Zulia.

FAMILIA	ESPECIE	NOMBRE COMUN	E1	E2	E3
AMARANTHACEAE	<i>Amaranthus dubius</i> *	Bledo			
AMARYLLIDACEAE	<i>Crinum erubescens</i>	Lirio			
ANNONACEAE	<i>Annona glabra</i>	Guanábano bobo			
APOCYNACEAE	<i>Rhaddadenia biflora</i>	Bejuco del diablo			
ARACEAE	<i>Pistia stratiotes</i> *	Lechuga de agua			
ARECACEAE	<i>Cocos nucifera</i> *	Cocotero			
COMBRETACEAE	<i>Conocarpus erectus</i>	Botoncillo			
	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangle blanco			
FABACEAE	<i>Dalbergia ecastaphyllum</i> *	Lochita			
	<i>Pterocarpus officinalis</i> *	Java			
MALVACEAE	<i>Pavonia paludicola</i>	—			
MIMOSACEAE	<i>Neptunia sp. *</i>	Dormidera			
ONAGRACEAE	<i>Ludwigia helmintorriza</i> *	Clavel de pozo			
POLYPODIACEAE	<i>Acrostichum aureum</i> *	Helecho de playa			
PONTEDERIACEAE	<i>Eichornia azurea</i> *	Bora-bora			
	<i>Eichornia crassipes</i> *	Balsa			
RHIZOPHORACEAE	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangle rojo			
THYPHACEAE	<i>Typha domingensis</i> *	Enea			

\*Especies presentes en zonas adyacentes a las parcelas

El área sombreada indica la presencia de especies.



**Tabla 3.** Características estructurales del manglar Caño Morita – Gran Eneal.

ESTACIÓN	ESPECIE	ABUN.	ind/ha	AB (m <sup>2</sup> )	AB (m <sup>2</sup> /ha)	D (cm)	A (m)
E1 (1600m <sup>2</sup> )	<i>R. mangle</i>	108	675	4,15	25,94	18,4 ± 12,3	16,4 ± 8,7
	<i>A. glabra</i>	3	18	0,003	0,02	3,7 ± 1,2	3,2 ± 1,1
	<i>P. paludicola</i>	1	7	0,002	0,01	3,5 ± 0,7	3,5
E2 (1600m <sup>2</sup> )	<i>R. mangle</i>	42	262	1,109	6,93	17,2 ± 6,4	19,8 ± 6
	<i>L. racemosa</i>	16	100	0,321	2,01	12,8 ± 9,9	9,2 ± 6,2
	<i>A. glabra</i>	3	18	0,007	0,05	5,5 ± 2	4,7 ± 1
E3 (1600m <sup>2</sup> )	<i>L. racemosa</i>	15	92	0,235	1,47	12,5 ± 6,8	7,3 ± 1,9
	<i>C. erectus</i>	69	431	2,508	15,67	19,7 ± 8,7	6,8 ± 1,8

ABUN: Abundancia, D: Diámetro medio, AB: Área basal, A: Altura media.

En la E2, *R. mangle* también es dominante con mayor número de individuos, seguida de *Laguncularia racemosa* (Tabla 3), mientras que *Crinum erubescens* se ubicó en el estrato herbáceo. Por otro lado, se observó un individuo de *Conocarpus erectus* de porte bajo y muy ramificado fuera de la parcela, y arbustos de *Amaranthus dubius*. Esta estación se encuentra más alejada de la entrada del río Limón, pero existe en esta zona un caño que desemboca directamente conocido como Carmelo (14), así mismo tiene menor influencia de la marea y la presencia de *L. racemosa* y *C. erectus* podría indicar la presencia de suelos más estables.

La presencia de estas especies en la E1 y E2, coincide con lo reportado por Medina & Barboza (7) quienes han señalado particularmente que las comunidades de manglar asociadas a la desembocadura del río Limón presentan mayor cantidad de especies en comparación con otros sectores de manglar dentro del Sistema de Maracaibo. En esta área hay concentraciones bajas de salinidad y condiciones de luz que permiten el establecimiento más o menos aislado de especies tolerantes a condiciones salobres como *A. aureum*, *Hypomane mancinella*, *Hibiscus tiliaceus* y *Dalbergia ecastophyllum*. En las áreas de menor profundidad de inundación se establece la monocotiledónea *C. erubescens*, que puede formar densos parches en el sotobosque de bosques de *Rhizophora* (7).

En la E3 la composición florística es muy distinta, siendo *Conocarpus erectus* con sus bajos diámetros la especie dominante. El estrato arbustivo y herbáceo presentó pocas plántulas de esta especie y de *L. racemosa* (Tabla 3). La dominancia de *C. erectus* en esta zona, caracterizada por inundación durante los meses de lluvia y altas concentraciones de sal en la época seca, sugieren que se debe profundizar en el conocimiento de la ecofisiología y de su habilidad para ocupar estos espacios.

El crecimiento de esta especie en ambientes inundados no está reportado en la literatura especializada y es contradictoria a las afirmaciones realizadas en investigaciones que reportan que *C. erectus* no presenta adaptaciones morfológicas, fisiológicas y reproductivas que le permitan colonizar ambientes inundados con altas concentraciones de sales en el agua (24, 3, 29).

Asimismo, Tovilla & De La Lanza Espino (30) reportan que *C. erectus* se encuentra en la zona de menor salinidad de suelos arenosos y limitado con tierra firme en el estuario del río Quetzala (México). Se ha reportado que esta especie existe en la zona intermareal superior, pero es más frecuente en zonas arenosas de tierra firme formando comunidades mixtas con especies características de las formaciones vegetales denominadas Monte Espinoso Tropical y Bosque Muy Seco Tropical, e incluso sobre dunas (14, 31). Todo lo anterior podría indicar la plasticidad fenotípica de *C. erectus*.

En las zonas inundadas sin árboles y arbustos del área estudiada, se observaron plantas acuáticas como *Eichhornia azurea* (bora-bora), *Eichhornia crassipes* (balsa), *Pistia stratiotes* (lechuga de agua), *Lemna* sp. (lenteja de agua) y *Typha domingensis* (enea). Esta última es la más común por su dominancia y está presente a lo largo de todo el transecto y en algunos sitios formando extensos herbazales monoespecíficos. La presencia de estos herbazales podría estar indicando procesos de sedimentación y arrastres de aguas con elevadas concentraciones de nutrientes, así como también la tolerancia de esta especie a la salinidad.

Salvo por *T. domingensis*, las plantas acuáticas no se encontraron en la estación E3 y su abundancia disminuyó durante la época seca en la E1 y E2 al aumentar la salinidad; de esta manera se demuestra su baja tolerancia a las concentraciones de sal.

En general, estos resultados demostraron la baja diversidad florística de los manglares reportada por diferentes investigadores (24, 26, 27), en comparación a los bosques de tierra firme que los rodean. En este sentido, se observó un cambio en la presencia y dominancia de las especies a lo largo del transecto Caño Morita – Gran Eneal que puede estar relacionado con la influencia de la marea, el aumento de la salinidad, la naturaleza del suelo y el nivel de inundación por agua del río Limón, factores que explican comúnmente este tipo de patrones espaciales en bosques de manglar (1, 2, 4, 7, 15).

Asimismo, coinciden con las afirmaciones de investigaciones realizadas a lo largo de la costa Pacífica en los cuales se han encontrado variaciones en la composición florística de acuerdo con las condiciones climáticas e hidrológicas en cada sitio. Las investigaciones realizadas por Cardona & Botero (32) han demostrado que la salinidad puede influir en las interacciones competitivas entre las especies. Las distribuciones de las especies de plantas en el manglar, en muchos casos, se pueden explicar principalmente por gradientes de salinidad (28). Lo anterior se debe a que las diferentes especies de mangle presentan distintas adaptaciones morfo-fisiológicas para tolerar ambientes salinos y salobres e intercambiar gases en sustratos con baja concentración de oxígeno, que explican sus patrones de distribución según mayor o menor tolerancia a estas condiciones (1, 2, 3, 24).

### Atributos estructurales

La Tabla 3 indica las características estructurales de cada una de las parcelas de 1600 m<sup>2</sup>, donde se muestran que el mayor desarrollo estructural (mayores abundancias y áreas basales) lo presentan los manglares de la E1 y E3, a excepción de la altura que en promedio es mayor en la E2.

En la E1 se encontró una densidad de 700 ind/ha, de los cuales 675 ind/ha corresponden a árboles de *R. mangle*, con un diámetro promedio de 18,4 ± 12,3 cm, una altura promedio de 16,4 ± 8,7 m y un área basal de 25,94 m<sup>2</sup>/ha. Se identificaron otras especies como *Annona glabra* y *Pavonia paludicola* que no tienen un aporte significativo a la estructura del bosque (Tabla 3).

La E2, presentó una densidad de 380 ind/ha de los cuales 262 ind/ha correspondieron a *R. mangle* y 100 ind/ha a *L. racemosa*. En relación con los diámetros promedios, estos mostraron valores de 17,2 ± 6,4 y 12,8 ± 9,9 cm para *R. mangle* y *L. racemosa* respectivamente. La altura y el área basal fueron de 19,8 ± 6 m y 6,93 m<sup>2</sup>/ha en *R. mangle* y de 9,2 ± 6,2 m y 2,01 m<sup>2</sup>/ha en *L. racemosa*. La especie *Annona glabra* está presente con 18 ind/ha.

La estación E3 mostró una densidad de 523 ind/ha, donde *C. erectus* presentó 431 ind/ha, mientras que a *L. racemosa* correspondieron 92 ind/ha. Los diámetros tuvieron valores de 19,7 ± 8,7 cm y 12,5 ± 6,8 cm para *C. erectus* y *L. racemosa* respectivamente, y en relación a la altura fue de 6,8 ± 1,8 m para *C. erectus* y de 7,3 ± 1,9 m en *L. racemosa*. En la E3, el área basal de estas especies mostró valores de 1,47 m<sup>2</sup>/ha en *L. racemosa* y de 15,67 m<sup>2</sup>/ha en *C. erectus*. Los fustes de esta última especie, dominante en la estación, en la mayoría de los casos se desarrollaron paralelos al suelo y presentaron numerosas raíces adventicias. Esto podría ser considerado como un mecanismo de propagación vegetativa que puede ayudar a entender el desarrollo de estas comunidades en los suelos inundados del Gran Eneal.

Con relación a la altura, la especie *R. mangle* en la E2 presentó la mayor altura promedio 19,8 ± 6 m, en comparación con los individuos de esta misma especie en la E1 los cuales fueron de menor altura promedio (16,4 ± 8,7 m), lo que indica la presencia importante de individuos de bajo porte (≥ 2 m). Los individuos de *C. erectus* dominaron en la E3, pero su altura (6,8 ± 1,8 m) promedio fue menor a la de *L. racemosa* (7,3 ± 1,9m). Por su parte, el resto de las especies presentes (*Annona glabra* y *Pavonia paludicola*), en la E1 y E2 mostraron alturas en un rango de 3,2 ± 1,1 m a 4,7 ± 1m, considerado esto como el estrato arbustivo.

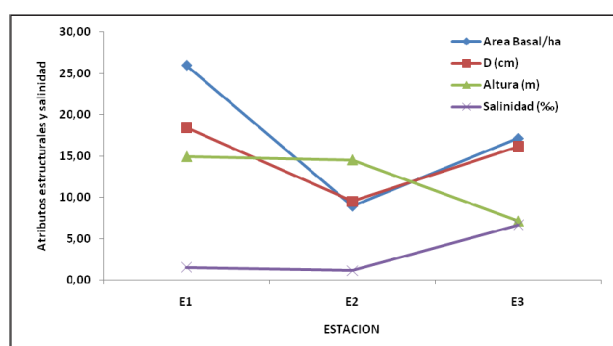
Los atributos estructurales de la E1 son comparables a los reportados para un rodal de *R. mangle* localizado en la bahía El Tablazo (Edo. Zulia, Venezuela), el cual presentó una densidad comprendida entre 400 y 700 ind/ha, área basal entre 26 y 36 m<sup>2</sup>/ha y una altura entre 18 y 23 m (33). Por otra parte, Barboza *et al.* (15), reportaron en el manglar de Punta de Palmas, Venezuela, valores similares de área basal y altura (31,5 m<sup>2</sup>/ha y 22,7 m) para un rodal con dominancia de la especie *R. mangle*. Sherman *et al.* (34) estudiaron manglares al noroeste de República Dominicana donde la precipitación promedio anual es de 2.065 mm y reportaron rodales dominados por el género *Rhizophora* con alturas promedio del dosel entre 18 a 30 m, con un área basal promedio de 23,8 m<sup>2</sup>/ha un poco menor a la presentada en este estudio.

En relación con la E2, los resultados de la estructura son comparables a los reportados para los bosques de manglar localizados en la Costa Pacífica de Centroamérica donde las áreas basales tienen valores en un rango de 6 – 20 m<sup>2</sup>/ha y la altura fue de 20 m (35).

Los atributos estructurales en la E3 son aportados por la especie *C. erectus*, la cual presentan una situación y forma de crecimiento escasamente estudiada y no es comparable a los

datos estructurales reportados para esta misma especie con valores promedios de área basal de 0,59 m<sup>2</sup>/ha, diámetros de 8,7 ± 5,1 cm y altura 3,1 ± 1,35 m (35).

La relación de los atributos estructurales de las especies de mangle con la salinidad indica, en general, que éstos disminuyen con el aumento de la salinidad (Figura 4). Cabe mencionar, que la disminución del área basal de la E1 a la E2 y su aumento en la E3 puede deberse a que en la E2 esta variable estructural está determinada por las especies *R. mangle* y *L. racemosa* que presentaron valores de abundancia y diámetro menores.



**Figura 4.** Características estructurales de los manglares y salinidad promedio en las estaciones.

Estos resultados coinciden con los reportados en investigaciones realizadas por varios autores quienes afirman que las variaciones en la complejidad estructural del bosque con la distancia están asociadas al aumento progresivo de la salinidad (26, 36, 37, 38).

### Conclusiones

La salinidad del agua intersticial mostró variaciones importantes a lo largo del transecto de Caño Morita al Gran Eneal, con un incremento importante en la zona más alejada a la entrada del río Limón en la época seca, es decir, de la E1 a la E3.

El inventario florístico permitió reconocer una baja diversidad desde la perspectiva de una baja riqueza y abundancia de especies, con variaciones en la composición florística que dependen de las condiciones climáticas e hidrológicas propias de cada sitio evaluado.

El bosque en la E1 es más estructurado seguido del rodal de la E3, mientras que la E2 presentó el menor desarrollo de área basal, con un aporte compartido entre *R. mangle* y *L. racemosa* que podría ser considerada estructuralmente y por su composición florística como una zona de transición,

y que puede ser una respuesta dependiente de los cambios de salinidad a nivel espacial.

### Agradecimientos

Un especial agradecimiento a Ernesto Medina por su revisión y comentarios para el desarrollo del presente manuscrito, y a los tres árbitros anónimos que de igual manera permitieron mejorar el presente trabajo por medio de sus observaciones.

### Referencias Bibliográficas

- LUGO A., SNEDAKER, S. *Mangrove ecosystem analysis*. (Ed. Patten B.C.). Academic Press. New York (USA). 1974.
- MEDINA, E. *Mangrove physiology: the challenge of salt, heat, and light stress under recurrent flooding*. (Eds. Yáñez-Arancibia A., Lara Domínguez A. Instituto de Ecología A.C. UICN/ORMA, NOAA/NMFS. Silver Spring (USA). 109-126. 1999.
- RIVERA-MONROY VH, LEE SY, KRISTENSEN E, TWILLEY RR. *Mangrove Ecosystems: A Global Biogeographic Perspective: Structure, Function, and Services*. Springer. Switzerland. 398. 2017.
- AGRAZ-HERNÁNDEZ, C., OSTI, J., JIMÉNEZ, J., GARCÍA, C., ARANA, R., CHAN, E., GONZÁLEZ, L., PALOMO, A. *Restauración con manglares: Criterios y técnicas hidrológicas, de reforestación y forestación*. Universidad Autónoma de Campeche. Ciudad de México (México). 120. 2007.
- SCHAEFFER, N.Y. G., CINTRÓN. *Guía para estudio de áreas de manguezal, estructura, función e flora*. Caribbean Ecological Research. Sao Paulo (Brasil). 25. 1986.
- BARBOZA, F. 1999. Variación diaria y estacional de los parámetros fisicoquímicos de la Laguna de Sinamaica. (Para obtener el título Magíster Scientiarum en Ciencias Ambientales). Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela) 76pp. 1999.
- MEDINA E., BARBOZA F. *Los manglares del sistema de Maracaibo: Biología y Ambiente*. (Ed. Rodríguez G.). 2a. Edición. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Caracas (Venezuela). 175-182. 2000.
- MEDINA E. & BARBOZA F. *Ecotropicos* 16(2):75-82. 2003.
- CARICOMP. *Proc. 8th Internat. Coral Reef Symp.* 657-662. Ciudad de Panamá (Panamá).



- 1997.
10. BONE, D., CROQUER, A., KLEIN, E., PÉREZ, D., LOSADA, F., MARTÍN, A., BASTIDAS, C., RADA, M., GALINDO, L., PENCHASZABEH, P. **Interciencia** 26(10): 457-462. 2001.
  11. SOTO, M. Estudio florístico y estructural del bosque de manglar ubicado en la laguna de Las Peonías, Maracaibo, estado Zulia. (Informe Técnico). Instituto para la Conservación de la Cuenca del Lago de Maracaibo. 45pp.1995.
  12. FERNÁNDEZ, W. Variación puntual y temporal de la producción de hojarasca y de las características morfológicas de las hojas de diferentes edades de *Rhizophora mangle* y *Laguncularia racemosa* en ambientes salinos. (Para obtener el título de Licenciado en Biología). Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela). 50pp. 1999.
  13. ROMERO, D., VILLARREAL, A. **Ciencia** 14(2): 42-55. 2006.
  14. NARVÁEZ, E., BARBOZA, F., ROJAS, J. Características estructurales y fenológicas de las comunidades de manglar del Sistema Estuarino del río Limón. Informe final Agenda de Investigación ambiental para la Cuenca del Lago de Maracaibo: Iniciativa regional. (Informe técnico). Instituto para el Control y Conservación del Lago de Maracaibo. 217pp. 2006.
  15. BARBOZA, F.; BARRETO, M.; FIGUEROA, V.; FRANCISCO, M.; GONZÁLEZ A.; LUCENA, L.; MATA, K.; NARVÁEZ, E.; OCHOA, E.; PARRA, L.; ROMERO, D.; SÁNCHEZ, J.; SOTO, M.; VERA, A.; VILLARREAL, A.; YABROUDI, S. & MEDINA, E. **Ecotrópicos** 19(1):13-29. 2006
  16. BARBOZA, F. 2009. Estudio de línea base del manglar de Capitán Chico. (Informe final CC-0388-06). CONDES-LUZ. Maracaibo (Venezuela). 35pp. 2009.
  17. MEDINA, E., BARBOZA, F. **Ecotrópicos** 19(2):128-139. 2006.
  18. VERA, A., A. VILLARREAL Y M. MARTÍNEZ. **Acta Bot. Venez.** 33(1): 23-34. 2010.
  19. EWEL, J., MADRIZ, A. **Zonas de vida de Venezuela**. Editorial Sucre. Caracas (Venezuela). 1968.
  20. ROMERO, M.; RIVEROS, J.; AGUIRRE, L. Y TRONCONIS, J. Diagnóstico del sistema lagunar Gran Eneal, con fines de ordenación del territorio. (Informe técnico). Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables-Región Zulia. 60pp. 1991.
  21. RINCÓN, J. **Estado de conservación de los ríos en la Costa Occidental del Lago de Maracaibo**. (Ed. Rodríguez-Olarte D.). Colección recursos hidrobiológicos de Venezuela. Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado (UCLA). Barquisimeto (Venezuela). 15-28. 2017.
  22. VERA, A., BARBOZA, F., ACOSTA, D., MARTÍNEZ, M., LEÓN, G. **Bol. Centro Invest. Biol.** 34(3): 387-398. 2000.
  23. SOTO, M., PIETRANGELI, M. 1997. **Ciencia** 5(2): 89-110. 1997.
  24. TOMLINSON, P. **The botany of mangroves**. Cambridge University Press. Cambridge (UK). 419 pp. 1986.
  25. BARBOZA F., NARVAEZ E. **La vegetación estuarina: Macrofitas acuáticas y halófitas**. (Ed. Rodríguez G.) Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas (Venezuela). 183-189. 2000.
  26. BARRETO, M. **Acta Biol. Venez.** 24(1): 63-79. 2004.
  27. LEMA, L., POLANÍA J. **Rev. Biol. Trop.** 55(1):11-21. 2007
  28. BALL, M., SOBRADO, M. **Ecophysiology of mangrove challenges in linking physiological processes whit patterns in forest structure**. (Eds. SCHOLLES J. D., BAKER M. G.) Blackwell Science, London. 331-346pp. 1998.
  29. MEDINA E. Comunicación personal.
  30. TOVILLA H., DE LA LANZA, E. **Biotropica** 31 (1):121-134. 1999.
  31. SÁNCHEZ J. Composición florística y estructural de la vegetación de dunas y caracterización anatómica foliar de tres especies arbóreas presentes en el Municipio Almirante Padilla, Edo. Zulia. (Para obtener el título de Licenciado en Biología). Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela). 75 pp. 2008.
  32. CARDONA, P., BOTERO, L. **Biotropica** 30: 24-34. 1998.
  33. MINISTERIO DEL AMBIENTE Y DE LOS RECURSOS NATURALES RENOVABLES (MARN). 1992. **Diagnóstico de los**

**manglares venezolanos. Región Zuliana.**

Serie de Informes Científicos Zona 5/IC/44.  
Maracaibo (Venezuela). 1992.

34. SHERMAN, R.; FAHEY, T., MARTÍNEZ, P.  
***Biotropica*** 33: 393-408, 2001.
35. BASÁÑEZ, A., CRUZ, M., DOMÍNGUEZ, C.,  
BARRADAS, C., GONZÁLEZ C., SERRANO, A.,  
HERNÁNDEZ, A. ***Rev. UDO Agríc.*** 8(1): 78 –  
87. 2008.
36. JIMÉNEZ, J. ***Estuaries*** 13(2): 182-192. 1990.
37. PASSIOURA, J., BALL M., KNIGHT J. ***Funct.***  
***Ecol.*** 9:77-85. 1992
38. IMBERT, D., MENARD, S. ***Biotropica*** 29: 413-  
426. 1997.



**Rodofíceas macrobénticas de Cabo San Román,  
estado Falcón, Venezuela  
(Rodofíceas macrobénticas de Cabo San Román)**

**Neyla Ortiz<sup>1\*</sup> y María E. Barroeta<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Biología, Laboratorio de Plantas no Vasculares, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

Recibido: 04-09-2017 Aceptado: 15-11-2017

**Resumen**

Este estudio es una contribución a la descripción ficoflorística de la costa venezolana donde se caracterizaron taxonómicamente rodofíceas marinas macrobénticas del Cabo San Román (estado Falcón, Venezuela), zona más septentrional del país, cuyos reportes sobre este grupo son escasos. Se identificaron macroalgas colectadas entre los años 2004 y 2007, las cuales fueron extraídas del sustrato rocoso y arena y conservadas apropiadamente para su análisis. Se realizaron estudios morfo-anatómicos, para la identificación de las taxa. Se identificaron en este estudio 24 especies, agrupadas en 7 órdenes y 10 familias, siendo las especies dominantes del orden Ceramiales y el género con más especies *Gracilaria*. Siete especies corresponden a nuevos registros para la zona, de los cuales *Tricleocarpa cylindrica* y *Solieria filiformis* son nuevos reportes para el estado. Este aporte resulta importante debido a que la costa del cabo se encuentra altamente impactada por el dragado y el transporte marítimo pesado, así como otros daños antropogénicos.

**Palabras Claves:** algas macrobénticas, rodofíceas, taxonomía, ficoflora, Cabo San Román.

**Macrobenthic red-algae from Cabo San Román, Falcón state, Venezuela  
(Macrobenthic red-algae from Cabo San Román)**

**Abstract**

This study is a contribution to the phycofloristic description of the Venezuelan coast where macrobenthic marine red-algae were taxonomically characterized from Cabo San Román (Falcón state, Venezuela), the northernmost part of the country, whose reports on this group are scarce. Macroalgae collected between 2004 and 2007 were identified, which were extracted by-hand from the rocky substrate and sand and preserved for their analysis. Morpho-anatomical studies were performed to identify the taxa. 24 species were identified, grouped into 7 orders and 10 families, being the dominant species of the order Ceramiales and the genus with more species *Gracilaria*. Seven of these records correspond to new reports for the area, from which *Tricleocarpa cylindrica* and *Solieria filiformis* are new records for the state. This is very important because this area is highly impacted by dredging and heavy shipping and other anthropogenic damage.

**Key Words:** macrobenthic algae, red-algae, taxonomy, phycoflora, Cabo San Román.

\* neylaortiz@gmail.com

### Introducción

Los reportes sobre inventarios de macroalgas bénticas marinas alrededor del mundo, y específicamente los realizados en costas tropicales y subtropicales, han revelado que las comunidades macroalgales están constituidas mayoritariamente por el grupo perteneciente al Phylum Rhodophyta o algas rojas (1), estas constituyen uno de los grupos más importantes de macroalgas en el ambiente marino. Además de su papel en la cadena trófica y de realizar fotosíntesis oxigénica, pueden presentar paredes constituidas de agar y carragenina, las cuales son de importancia nutricional, industrial y farmacológica de gran valor económico (2).

Venezuela tiene aproximadamente 4080Km de costa, lo cual representa una fuente de riqueza y diversidad de macroalgas que hasta ahora no han sido caracterizadas e identificadas en su totalidad. Los estudios pioneros en el país se remontan a 1938 con los trabajos de Post (3). La mayoría de los estudios ficoflorísticos del estado Falcón se han realizado en el Parque Nacional Morrocoy, no obstante, un número importante de estos registros han sido comunicados en trabajos de grado, ascenso, ponencias en congresos y en menor grado en revistas arbitradas. Por otro lado, en la península de Paraguaná, estos estudios han sido escasos y dispersos en tiempo y espacio, destacándose los trabajos realizados por Ríos (4), Albornoz (5), Albornoz y Ganesan (6), Ardito y Vera (7) más recientemente los realizados por García y colaboradores (8), López y colaboradores (9), y García y Ortiz (10), así como otras adiciones menores.

Este trabajo presenta una contribución a la caracterización taxonómica de las rodófitas macrobénticas de la localidad del Cabo San Román (estado Falcón, Venezuela) y un avance sobre el conocimiento ficoflorístico de esta zona de interés estratégico para el país.

### Materiales y métodos

#### Área de estudio

El área de estudio se ubica en el Cabo San Román, Municipio Pueblo Nuevo, Estado Falcón; su posición geográfica es 12°11'46'' Latitud Norte, y 70° 0' 59'' Longitud Oeste (Figura 1). Es la zona más septentrional de Venezuela y forma parte del límite norte de la Península de Paraguaná (11). En su línea costera esta zona limita al este con la localidad de Puerto Escondido, y abarca la zona del faro que comprende un área norte, la más septentrional, faro este, área de donde corresponden las muestras identificadas en este estudio, una zona oeste que se presenta como un área de médanos conocida como

Mangle Lloroso (faro oeste), que se extiende hasta las áreas conocidas como Las Raíces y Guayacancito (5, 12), la mayoría de estas áreas son de difícil acceso debido al fuerte oleaje, la presencia de erizos y rocas afiladas producto de la erosión propia de la zona.



**Figura 1.** Área de estudio: Localidad de Cabo San Román

#### Colecta y preservación

Se tomaron muestras entre los años 2004 hasta 2007, incluyendo tanto los períodos de lluvia como de sequía. En la recolecta de los especímenes se consideró el tipo de sustrato sobre el cual estaba adherido el alga, el grado de exposición al oleaje y su abundancia. La recolecta se realizó a mano, utilizando martillo y cincel para romper el coral o roca; luego se procedió a limpiar escrupulosamente cada una de las muestras, con pinceles y agujas y/o pinzas, eliminando cualquier organismo o material que no fuese propio del alga.

Para las observaciones microscópicas de la anatomía, se realizaron cortes longitudinales y transversales a mano alzada, que fueron colocados en láminas semipermanentes, y observados en un microscopio estereoscópico Zeiss Stemi DV4, un microscopio óptico Zeiss Axiostar Plus, y un microscopio de fluorescencia Zeiss Axiostar Plus, con cámara integrada, además de un microscopio estereoscópico Olympus SZX12 con cámara integrada.

#### Identificación

Una vez caracterizadas, las muestras se identificaron con claves taxonómicas (13-19), complementándose la información con publicaciones relacionadas con las especies identificadas, finalmente fueron validadas taxonómicamente según la base de datos ficológica AlgaeBase (21); y se ordenaron según la propuesta de clasificación de Wynne (22). La cita de la descripción taxonómica se corresponde a la autoridad de la especie y se complementa en algunos casos con referencias actualizadas.

Los especímenes herborizados forman parte de la colección de la Ficoteca del Herbario del Museo de Biología de La Universidad del Zulia (F-MBLUZ)

para servir de apoyo a posteriores investigaciones científicas, y para consulta en general.

### Resultados y discusión

Se identificaron 24 especies, agrupadas en 7 órdenes y 10 familias, siendo las especies dominantes del orden Ceramiales y el género con más especies

*Gracilaria* (Tabla 1). Las referencias colocadas en esta tabla se corresponden a registros previos realizados por otros autores para la zona de estudio y el primer registro para el estado de la especie encontrada en este estudio. Es importante señalar que las muestras identificadas se corresponden solo a especímenes bentónicos, libres de epifitas, recolectadas del sustrato rocoso y en arena.

**Tabla 1.** Lista de especies rodofíceas identificadas para la localidad de Cabo San Román, Estado Falcón.

ORDEN FAMILIA ESPECIE	Estadío			Referencia
	V	C	T	
<b>CORALLINALES</b>				
<b>CORALLINACEAE</b>				
<i>Corallina officinalis</i> Linnaeus 1761	X			7, 10, 4
<b>NEMALIALES</b>				
<b>GALAXAURACEAE</b>				
<i>Galaxaura marginata</i> (J. Ellis & Solander) J.V. Lamouroux 1816	X			4, 7
<i>Tricleocarpa cylindrica</i> (J. Ellis & Solander) Huisman & Borowitzka 1990**	X			23
<b>RHODYMENIALES</b>				
<b>RHODYMENIACEAE</b>				
<i>Botryocladia occidentalis</i> (Børgesen) Kylin 1931*	X			7, 4
<b>CERAMIALES</b>				
<b>DELESSERIACEAE</b>				
<i>Heterosiphonia gibbesii</i> (Harvey) Falkenberg 1901	X		X	10
<b>RHODOMELACEAE</b>				
<i>Acanthophora spicifera</i> (Vahl) Børgesen 1910	X		X	10, 7, 4
<i>Bryocladia thyrsgera</i> (J. Agardh) F. Schmitz 1901	X		X	10, 7, 4
<i>Bryothamnion seaforthii</i> (Turner) Kützing 1843	X			10, 7, 4
<i>Bryothamnion triquetrum</i> (S.G. Gmelin) M. Howe 1915	X			7, 10, 4
<i>Chondria capillaris</i> (Hudson) M.J. Wynne 1991	X			10, 9, 7
<i>Chondrophyucus papillosus</i> (C. Agardh) Garbary & Harper 1998 ( <i>Laurencia papillosa</i> )	X			4, 10, 7
<i>Osmundaria obtusiloba</i> (C. Agardh) R.E. Norris 1991	X			10
<i>Polysiphonia ferulacea</i> Surh ex J. Agardh 1863 *			X	4
<i>Amansia multifida</i> Lamouroux 1809	X			10, 7
<b>GELIDIALES</b>				
<b>GELIDIPELLACEAE</b>				
<i>Gelidiella acerosa</i> (Forsskål) J. Feldmann & Hamel 1934	X		X	4, 7, 10
<b>GIGARTINALES</b>				
<b>CYSTOCLONACEAE</b>				
<i>Hypnea musciformis</i> (Wulfen) Lamouroux 1813	X		X	6, 10

GRACILARIACEAE			
<i>Gracilaria cervicornis</i> (Turner) J. Agardh 1852	X	X	7,4
<i>Gracilaria curtissiae</i> J. Agardh 1885 *	X	X	4
<i>Gracilaria cylindrica</i> Børgesen 1920 *	X		4
<i>Gracilaria domingensis</i> (Kützing) Sonder ex Dickie 1874 *	X	X	4
<i>Hydropuntia cornea</i> (J. Agardh) M.J. Wynne 1989 ( <i>Gracilaria cornis</i> )		X	7,4,28
SOLIERIACEAE			
<i>Solieria filiformis</i> (Kützing) P.W. Gabrielson 1985 ( <i>Soliera tenera</i> )**	X		24,25
HALYMENIALES			
HALYMENIACEAE			
<i>Cryptonemia seminervis</i> (C. Agardh) J. Agardh 1846 ( <i>Cryptonemia luxurians</i> )	X		10
<i>Grateloupia filicina</i> (J.V. Lamouroux) C. Agardh 1822	X		7,4

Estadio: V: vegetativo, C: carposporofito; T: tetrasporofito.

\*Reportada por primera vez para Cabo San Román/ \*\* Reportada por primera vez para el estado Falcón.  
Referencia: identificadas para Cabo San Román (Faro, Mangle Lloroso) y primer reporte para el estado Falcón

*Tricleocarpa cylindrica*, *Botryocladia occidentalis*, *Polysiphonia ferulacea*, *Gracilaria curtissiae*, *Gracilaria cylindrica*, *Gracilaria domingensis* y *Solieria filiformis*, representan nuevos registros para Cabo San Román, de los cuales, *Tricleocarpa cylindrica* y *Solieria filiformis* son nuevos registros para el estado Falcón, mientras que *B. occidentalis*, *P. ferulacea*, *G. curtissiae*, *G. cylindrica* y *G. domingensis*, fueron descritas por primera vez para el estado en la localidad de Cumarebo, costa este del estado Falcón (4). *B. occidentalis* fue catalogada para la localidad de Puerto Escondido, en la península de Paraguaná (7). Por lo anterior expuesto, en este trabajo se presenta solamente la descripción de *Tricleocarpa cylindrica* y *Solieria filiformis*.

## PHYLUM RHODOPHYTA

### CLASE FLORIDEOPHYCEAE

#### ORDEN NEMALIALES

##### FAMILIA GALAXAURACEAE

#### ESPECIE: *Tricleocarpa cylindrica*

(J. Ellis & Solander) Huisman & Borowitzka 1990.

(Figura 2: A, B, C)

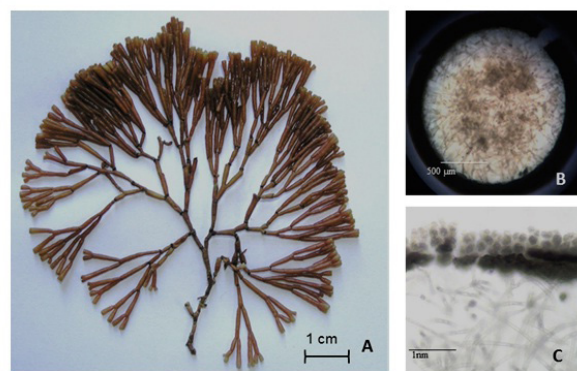
*Tricleocarpa cylindrica* (J. Ellis & Solander) Huisman & Borowitzka 1990: 164, figs. 40-45, 50-52 (23)

Talo terete, articulado, altamente calcificado de coloración marrón-rojizo, ramificación dicotómica con un largo entre 7-7,5 cm y 0,5-0,7 cm en los segmentos entre articulaciones, con un grosor de 0,1 cm. Internamente se aprecian filamentos medulares incoloros entremezclados en un mucílago, con

ramificaciones dicotómicas que forman la corteza. La corteza está compuesta por 3 o 4 capas de células, las más internas de mayor diámetro, aproximadamente de 15-20 µm, disminuyendo hacia el exterior en células de 5-8 µm, menos pigmentadas que las capas anteriores. No se hallaron talos reproductivos. Se encontró adherida sobre sustrato rocoso, tanto en áreas protegidas como expuestas a oleaje moderado; ubicado en el intermareal medio.

Material examinado: VENEZUELA, Estado Falcón, Cabo San Román, 15/10/2004, N. ORTIZ y M. BARROETA, 053 (F-MBLUZ); 14/04/2005, N. ORTIZ y M. BARROETA 081, 088 (F-MBLUZ).

#### ORDEN NEMALIALES FAMILIA GALAXAURACEAE



**Figura 2.** *Tricleocarpa cylindrica* A: Hábito. B: Corte transversal del talo calcificado. C: Corte transversal del talo descalcificado con detalle de células corticales.



**PHYLUM RHODOPHYTA****CLASE FLORIDEOPHYCEAE****ORDEN GIGARTINALES****FAMILIA SOLIERIACEAE****ESPECIE: *Solieria filiformis***(Kützing) P.W. Gabrielson 1985. (*Soliera tenera*).

(Figura 3: A, B, C).

*Solieria filiformis* (Kützing) Gabrielson 1985, figs. 1b, 1d, 2 (24)

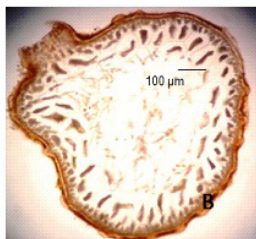
Perrone y Cecere 1994, figs. 5-10 (25)

Talo terete firme, de coloración violeta oscuro; base discoidal, ramificación mixta, ápices agudos dicotómicos en la ramificación primaria, alternos u ocasionalmente unilaterales hacia la zona distal. Con una altura de 9 a 11 cm, y hasta 0,5 cm de ancho, ejes estoloníferos de 0,1 cm aproximadamente. La zona cortical consta de una corteza externa de células pigmentadas y una interna de células esféricas que gradualmente disminuyen de tamaño desde el interior hacia afuera. La médula consta de filamentos axiales primarios unidos por filamentos interconectados. No se ubicaron talos con estructuras reproductivas. Se extrajo de sustrato rocoso, expuesta a oleaje moderado; ubicada en el intermareal medio.

---

**ORDEN GIGARTINALES**  
**FAMILIA SOLIERIACEAE**


---



**Figura 3.** *Solieria filiformis*. A: Hábito. B: Corte transversal. C: Detalle de la región cortical

En un trabajo previo sobre epifitas del Cabo San Román (10), las autoras presentan once de las especies identificadas en este trabajo, sin embargo, al ser un trabajo sobre epifitas no se describen las especies forófitas; entre ellas *Heterosiphonia gibbesii*, en su hábito epífito y *Osmundaria obtusiloba* y *Cryptonemia seminervis* como forófitos, que fueron reportadas como nuevos registros para el estado Falcón, no obstante, para *H. gibbesii* solo se describen talos vegetativos, mientras que en este estudio se observó la presencia de talos con estiquidios de la fase tetrasporofítica (Figura 4).

**PHYLUM RHODOPHYTA****CLASE FLORIDEOPHYCEAE****ORDEN CERAMIALES****FAMILIA DASYACEAE****ESPECIE: *Heterosiphonia gibbesii*** (Harvey) Falkenberg 1901.

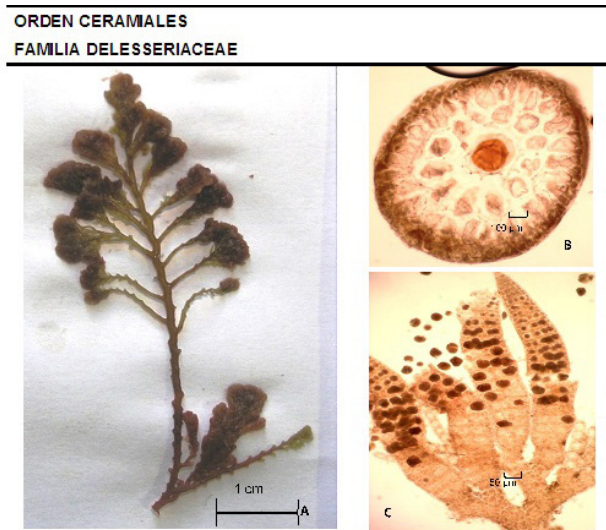
(Figura 4: A, B, C).

*Heterosiphonia gibbesii* (Harvey) Falkenberg 1901: 653. (26) Aguilar y Aguilar 1988 Fig.1-2 (27)

Talo terete frágil, de color rojo y verdoso en algunas zonas, una altura promedio de 5,5 cm y 0,1 cm de grosor en el eje principal y menor de 0,1 cm en las demás ramas, presenta base discoidal; ramificación lateral y alterna en un solo plano, ramas externas dicotómicas, y las râmulas de último orden monosifonales y ramificadas dicotómicamente, con células largas con pocos cromoplastos. Râmulas ausentes cerca de la base, más densas hacia la parte superior. Internamente se observan 12 células pericentrales lo cual es común en las porciones más viejas del talo, de igual manera se aprecian a través del córtex los diafragmas marrones de las células axiales centrales. Se observan estiquidios de la fase tetrasporofítica, derivados de las ramas de último orden, las cuales son uniseriadas y ordenados en verticilios, pudiendo apreciarse tetrasporangios cruciados de tonalidad más oscura que la planta. Se encontró sobre sustratos duros, en áreas protegidas del oleaje.

Material examinado: VENEZUELA, Estado Falcón, Cabo San Román, 15/10/2004, N. ORTIZ y M. BARROETA, 002,003 (F-MBLUZ); 14/04/2005, N. ORTIZ y M. BARROETA 068 (F-MBLUZ). 28/05/2006, N. ORTIZ 097 (F-MBLUZ)





**Figura 4:** *Heterosiphonia gibbesii*. A: Hábito; B: Corte transversal; C: Tetrasporofito con estiquidios.

*Hypnea musciformis* fue reportada como forófito de *Hypneocolax stellaris* (6), mientras que en otro estudio se observa tanto epífita como forófito (10), en este trabajo además de encontrarse talos vegetativos se observan tetrasporangios zonados de forma ovalada, de tonalidad más oscura que la planta, ubicados en la región cortical de ramos cortos. Esta especie se extrajo de sustrato rocoso, en zonas expuestas a oleaje moderado, ubicado en el intermareal medio.

### Otras Consideraciones

El Cabo San Román comprende en su porción este una costa que la conecta con la localidad de Puerto Escondido, en su porción norte se encuentra la zona conocida como “el faro” caracterizada por presentar un oleaje fuerte, plataformas rocosas anchas, largas y altas, hacia el este de esta zona presenta un número importante de corales vivos, erizos y otros invertebrados pequeños que usan los bancos de algas como refugio, y se corresponde con el área muestreada en este trabajo. Hacia el noroeste del faro se encuentra un área de 1 km aproximadamente donde la arena transportada por el viento se deposita en la playa y forma los médanos de Mangle Lloroso (5,12) y aproximadamente a 4 km al oeste del faro se ubica la zona de Las Raíces donde termina la plataforma costera caracterizada por una reducción de vientos, oleaje y corriente. (5).

En la zona este del Faro se observa una diversidad y riqueza superior de macroalgas, así como un número importante de especies de rodófitceas en relación con otras playas de la zona, que aún no se catalogan en su totalidad.

La mayoría de las especies fueron encontradas sobre sustrato rocoso o coralino, expuesto a oleaje moderado o fuerte, sólo las especies del orden Gracilariales fueron encontradas en sustrato arenoso, además de encontrarse en sustrato rocoso, esto coincide con un estudio que muestra que las grandes camas de *Gracilaria* crecen usualmente sobre sedimentos arenosos o lodosos que están protegidos del oleaje, adaptándose a grandes variaciones en las condiciones de crecimiento (29). De allí a que las especies de este género fueron conseguidas en todos los muestreos, siendo abundantes en la zona de estudio.

En los bordes rocosos o coralinos predominan *Gelidiella acerosa*, *Chondrophyucus papillosus*, y *Amansia multifida*, igualmente, en el resto del intermareal las especies *Gracilaria domingensis*, *G. cervicornis*, *G. cylindrica*, *Hydropuntia cornea*, e *Hypnea musciformis*, se encontraron muy abundantes en todos los muestreos, estas observaciones sobre el hábitat concuerdan con varias referencias. (20; 1; 3; 19), siendo por tanto las especies más comunes, y dominantes. Las especies menos abundantes fueron *Heterosiphonia gibbesii*, *Cryptonemia seminervis*, *Grateloupia filicina*, *Solieria filiformis*, *Gracilaria curtissiae*, *Galaxaura marginata* y *Tricleocarpa cylindrica*, mientras que el resto de los especímenes se presentaron abundantes en todos los muestreos.

Por otro lado, catorce de las especies identificadas en este trabajo (Tabla 1), se encuentran en el catálogo de macroalgas marinas del Herbario Nacional de Venezuela (7), en muestras que fueron colectadas entre 1962 y 1989, la mayoría en la localidad de estudio, y en otras localidades del estado Falcón, por lo que se puede inferir cierto grado de estabilidad en el tiempo de los especímenes en el área. No obstante, sería importante realizar una evaluación temporal sobre el registro y la distribución de las distintas especies, a fin de establecer el impacto de los cambios generados en los últimos años.

El Cabo San Román fue decretado desde 1974 “Zona de interés turístico”, según el decreto 456, y zona ABRAE (área bajo régimen de administración especial) (30); no obstante, en los últimos años se ha podido apreciar el deterioro causado por la actividad en la zona como lo son el paso del canal de navegación internacional, derrames petroleros (de los cuales se encontraron evidencias en los diferentes recorridos al momento de la colecta), la sobrepesca, alteración física y destrucción del hábitat por parte de turistas, la sedimentación asociada con el desarrollo costero, como la presencia de restaurantes, camaroneras y posadas, entre otros.

El monitoreo biológico por parte de las autoridades competentes es escaso, los registros de diversidad biológica que manejan las autoridades se

corresponden a los estudios de impacto ambiental presentados por las camaroneras y estos no incluyen reportes de macroalgas. Esto es preocupante porque si se adicionan las consecuencias ambientales del fenómeno de calentamiento global, podrían generarse cambios en la composición y abundancia de las plantas y animales ecológicamente importantes, cambios en las tasas de producción primaria, flujo de energía y ciclos biogeoquímicos, todo esto desencadenaría la pérdida de estabilidad de las poblaciones que aún no se conocen totalmente, y por ende la desaparición de especies con potencial para productos biomédicos; además de la alteración del valor estético y recreacional.

Según los reportes de la FAO, se considera a las especies *Gracilaria* spp. y *Gelidiella acerosa* como especies de importancia económica, ya que proveen una de las fuentes principales de algas marinas para la industria mundial de agar de alta pureza (2).

### Agradecimientos

Las autoras agradecen a la División de Estudios Básicos Sectoriales de la Facultad Experimental de Ciencias por el financiamiento de algunas de las salidas de campo. A los bachilleres colaboradores en las salidas de campo y a Rómulo Márquez por su colaboración en la edición fotográfica de la colección.

### Referencias bibliográficas

1. SOLÉ, M., VERA, B. Caracterización de las macroalgas marinas bénticas en la Región de Chirimena-Punta Caimán, Edo. Miranda, Venezuela. *Caribbean J. Sci.* 33 (3-4): 180-190. 1997.
2. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). Perspectivas para la producción de algas marinas en los países en desarrollo. 2002. En: <http://www.fao.org/3/Y3550S/Y3550S00.htm>. Fecha de consulta 20/10/2016.
3. GANESAN, E. A catalog of benthic marine algae and seagrasses of Venezuela. Fondo editorial CONICIT, Caracas, 237 pp. 1989.
4. RÍOS, N. Contribución al estudio sistemático de las algas macroscópicas de la costa de Venezuela. *Acta Bot. Venez.* 7: 219-324. 1972.
5. ALBORNOZ, O. Macroalgas marinas del estado Falcón (Venezuela) I. Boletín del Centro de Investigaciones Biológicas. Universidad del Zulia. 17: 1-34. 1986-88.
6. ALBORNOZ, O., GANESAN, E. Marine macroalgae of Falcón state, Venezuela- 2: Two new additions of Rhodophyta for Venezuela. *Bol. Centro Invest. Biol. Universidad del Zulia* 28(1):19-32. 1994.
7. ARDITO, S., VERA, B. Catálogo de las macroalgas marinas del herbario nacional de Venezuela. *Acta Botánica Venezuéllica*, Vol. 20: 2 pp. 25-108. 1997.
8. GARCÍA, G. ORTIZ, N., BARRIOS J. Nueva Adición a la Ficoflora de Venezuela: *Griffithsia caribaea* feldmann (Ceramiaceae, Rhodophyta). *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. Venezuela. 48 (1): 53-56. 2009.
9. LÓPEZ, B.; VERA B., CONDE J. Macroalgas Asociadas a las Raíces de Rhizophora Mangle L. en la Península de Paraguaná, Estado Falcón, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 48 (1): 11- 21. 2009.
10. GARCÍA, G., ORTIZ, N. Macroalgas Epífitas Asociadas a Rodofitas de Cabo San Román, Península de Paraguaná, Estado Falcón, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela.*, 50 (1): 9-29. 2011.
11. AUDEMARD, F. Late quaternary marine deposits of the Paraguana Peninsula, state of Falcon, northwestern Venezuela: preliminary geological observations and neotectonic implications e. INQUA/Elsevier Science Ltd. *Great Britain* 31: 5-11. 1996.
12. ASCANIO, N., GONZÁLEZ, L. Características geomorfológicas de los ambientes depositacionales eólicos del campo de dunas del Cabo San Román, Península de Paraguaná, estado Falcón – Venezuela. *Rev. de Invest.* 80 (37): 139-164. 2013
13. BØRGESEN, F. The marine algae of the Danish West Indies Vol. II Rhodophyceae.. Copenhagen. printed by Bianco Luno. 516 pp. 1915-1920.
14. TAYLOR, W.R. Marine Algae of the Eastern Tropical and Subtropical Coasts of the Americas. The University of Michigan Press. Ann Arbor, Michigan. 1960.
15. CORDEIRO-MARINO, M. Rodofíceas bentónicas marinhas do estado de Santa Catarina. *Rickia*. 7: 1-243. 1978.
16. JOLY, A. Generos de algas marinhas do costa Atlántica americana. Univ.. Sao Paulo. 1967.
17. CRIBB, A. Marine algae of the southern Great Barrier Reef. Part 1. Rhodophyta. Brisbane, Australian Coral Reef Society. Editorial Watson Ferguson & Co. 173 pp. 1983

18. STEYEMARK J. Flora del Parque Nacional Morrocoy. Caracas, Fundación Instituto Botánico de Venezuela y Agencia Española de Cooperación Internacional (AECI). 413 pp. 1994.
19. ABBOTT, I. Marine red algae of the Hawaiian Islands. Honolulu, Hawaii. Bishop Museum Press. 477 pp. 1999.
20. LITTLER, D., LITTLER M. Caribbean Reef Plants. An Identification Guide to the Reef Plants of the Caribbean, Bahamas, Florida and Gulf of Mexico. Washington D.C, United States. Offshore Graphics Inc. Washington, USA. 524 pp. 2000.
21. GUIRY, MD, GUIRY, GM. AlgaeBase. Publicación electrónica mundial, Universidad Nacional de Irlanda, Galway. 2017. <https://www.algaebase.org>. Fecha de consulta: 20 de octubre de 2017.
22. WYNNE, M. J. A Checklist of Benthic Marine Algae of the tropical and subtropical western Atlantic. Third revision. J. Oramer (ed.). Nova Hedwigia Beihefte 140(1): 1-166. 2011.
23. HUISMAN, J., BOROWITZKA, M. Una Revisión de la Especie Australiana de *Galaxaura* (Rhodophyta, Galaxauraceae), con una descripción de *Tricleocarpa* gen. nov. Phycologia 29: 150-172. 1990.
24. GABRIELSON, P. *Agardhiella* versus *Neoagardhiella* (Solieriaceae Rhodophyta): otra mirada a la lectotipificación de *Gigartina tenera*. Taxón 34: 275-280. 1985.
25. PERRONE, C., CECERE, E. Dos Algas Solieriáceas Nuevas en el Mediterráneo: *Agardhiella subulata* y *Solieria filiformis* (Rhodophyta, Gigartinales). J. Phycol 30 (1): 98-108. 1994.
26. FALKENBERG, P. Die Rhodomelaceen des Golfes von Neapel und der angrenzenden Meeres-Abschnitte. Fauna und Flora des Golfes von Neapel. Monographie 26. pp. I-xvi, 1-754. Berlina. 1901.
27. AGUILAR, M., AGUILAR, L. Anomalías reproductivas en *Heterosiphonia gibbesii* (Harvey) Falkenberg y *Polysiphonia gorgoniae* Harvey (Rhodophyta, Ceramiales). Caribbean J. Sci., 24: 78-81. 1988.
28. BELLORÍN, A.; OLIVEIRA, M., OLIVEIRA, E. Phylogeny and systematics of the marine algal family Gracilariaceae (Gracilariales, Rhodophyta) based on small subunit rDNA and ITS sequences of Atlantic and Pacific species. J. Phycol. 38: 551-563. 2002.
29. SANTELICES, B., DOTY, M. A review of *Gracilaria* farming. Aquaculture, 78: 95-133. 1989.
30. DECRETO PRESIDENCIAL 456. Zona de utilidad pública y de interés turístico recreacional de la Península de Paraguaná. GACETA OFICIAL: 305161. 01 de octubre 1974.

## Composición química y actividad antibacteriana preliminar del aceite esencial de las hojas de *Lippia schlimii*

Néstor Peña\*, Dinorah Ávila, José G. Ortega F.

Laboratorio de Productos Naturales. Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela

Recibido: 19-07-2017 Aceptado: 11-09-2017

### Resumen

El aceite esencial obtenido por hidrodestilación de las partes aéreas de *Lippia schlimii* se analizó por Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG/EM). Se identificaron aproximadamente 33 componentes, de los cuales los mayoritarios fueron: Linalool-L (2,96%), Benzeneethanol (2,77%), Terpeneol-4 (2,25%),  $\alpha$ -Guaieno (4,59%),  $\alpha$ -Amorfenol (3,39%),  $\delta$ -Cadineno (5,01%), Germacreno (2,9%),  $\alpha$ -Cadinol (2,45%), T-Cadinol (4,19%) y 1-hidroxilinalool (31,26%). Se evaluó la actividad antibacteriana del aceite esencial por el método de difusión en agar con pozos, y de la concentración mínima inhibitoria (CMI) frente a *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Micrococcus sp*, *Bacillus subtilis* (Gram +), *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Serratia marcescens*, *Proteus vulgaris* y *Enterobacter cloacae* (Gram -). Los resultados muestran que el aceite inhibió el desarrollo de *S. aureus*, *Serratia marcescens* y *Micrococcus sp*, a una concentración mínima inhibitoria (CMI) de 300  $\mu\text{g/ml}$ , y de *B. subtilis* de 200  $\mu\text{g/ml}$ .

**Palabra claves:** *Lippia schlimii*, Verbenácea, aceite esencial, actividad antibacteriana.

## Chemical composition and preliminary antibacterial activity of the essential oil of the leaves of *Lippia schlimii*

### Abstract

The essential oil obtained by hydrodistillation of the leaves of *Lippia schlimii*, was analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS). Approximately 33 compounds were identified, of which the majority were Linalool-L (2,96%), Benzeneethanol (2,77%), Terpeneol-4 (2,25%),  $\alpha$ -Guaiene (4,59%),  $\alpha$ -Amorphene (3,39%),  $\delta$ -Cadinene (5,01%), Germacreno (2,9%),  $\alpha$ -Cadinol (2,45%), T-Cadinol (4,19%) and 1-hydroxylinalool (31,26%). The antibacterial activity of essential oil was evaluated by the agar diffusion method and minimum inhibitory concentration (MIC), against *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Micrococcus sp*, *Bacillus subtilis* (Gram +), *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 *Serratia marcescens*, *Proteus vulgaris*, *Enterobacter cloacae* (Gram -). The results show that the oil inhibited the development of *S. aureus*, *S. marcescens* and *Micrococcus sp.*, at a minimum inhibitory concentration (MIC) of 300  $\mu\text{g/ml}$  and *B. subtilis* 200  $\mu\text{g/ml}$ .

**Key Words:** *Lippia schlimii*; Verbenácea; essential oil; antimicrobial activity.

\* nestorspa@hotmail.com



### Introducción

El hombre ha aprovechado las virtudes aromáticas de las plantas. Los aceites esenciales extraídos de ellas han servido de base para la aromatización de postres, guisos y para la elaboración de perfumes, remedios y medicamentos.

Los aceites volátiles son mezclas muy complejas de compuestos, generalmente constituidos mayoritariamente por monoterpenos y sesquiterpenos; de hecho, se ha estimado la presencia de más de 1000 monoterpenos y 3000 sesquiterpenos en los aceites esenciales de diversas plantas. Otros tipos de compuestos que se encuentran en los aceites son los hidrocarburos de fórmula general  $(C_5H_8)_n$  y compuestos oxigenados derivados de dichos hidrocarburos, tales como alcoholes, aldehídos, ésteres, éteres, cetonas, fenoles y óxidos (1).

La familia Verbenácea está constituida por una amplia variedad de plantas principalmente de árboles tropicales, dentro de éstas, el género *Lippia* (Verbenácea) comprende alrededor de 200 especies las cuales han sido estudiadas con insistencia debido a la marcada variabilidad que presenta la composición de sus aceites esenciales, estrechamente ligada a la diversidad de acciones farmacológicas (2). *L. alba* (Mill.) N. E. Br. es una de las especies más estudiadas hasta los momentos; su aceite esencial contiene componentes que pueden considerarse como marcadores quimiotaxonómicos (3), los cuales permiten su identificación botánica. Es utilizada popularmente para el tratamiento de estados gripales, en casos de afecciones estomacales, disfunciones digestivas, también se utiliza como tónico y antirreumático, además posee propiedades antiinflamatorias y anti-ulcerogénicas (3, 4).

El valor comercial y el uso de los aceites dependen básicamente de su composición química, la cual a su vez está condicionada por diversos factores de tipo botánico y agrícola, entre otros. La clasificación de los constituyentes en función del contenido presente en cada esencia es fundamental tanto para determinar la calidad de la esencia, como para precisar sus características organolépticas, sus efectos fisiológicos y/o actividad biológica.

Algunas especies estudiadas del género son *L. grandis* (5), *L. integrifolia* (6-11), *L. javanica* (12-14), *L. junelliana* (15, 16), *L. laxibracteata* (17), *L. lupulina* (18), *L. palmieri* (19), *L. stoechadifolia* (20), *L. triphylla* (21), *L. polystachya* (22), *L. turbinata* (22, 23) y *L. uckambensis* (24), las cuales han demostrado poseer gran variedad de compuestos terpenoidales, específicamente sesquiterpenos, así como actividad antimicrobiana y antiviral entre otras. Algunas de ellas también presentan actividad antiinflamatoria, analgésica y antipirética en sus

extractos foliares y parecen ser los terpenos los responsables de dichas propiedades (25, 26). En base a los antecedentes antes mencionados, resulta de gran interés el estudio de la composición química del aceite esencial de la especie *L. schlimii*, así como también determinar la actividad antibacteriana por parte de dicho aceite.

### Materiales y Métodos

#### Tratamiento del material Vegetal.

La especie *L. schlimii* fue localizada en El Cobre, municipio José María Vargas del Estado Táchira, a unos 2300 m de altitud. El vegetal fue recolectado e identificado por el Dr. Miguel Pietrangeli, del Laboratorio de Plantas Vasculares de la Facultad Experimental de Ciencias de la Universidad del Zulia en febrero de 2009. Se realizó un muestreo del tipo aleatorio sobre especies silvestres, hasta obtener la cantidad necesaria de material vegetal. El material recolectado (hojas), se dejó secar bajo sombra a temperatura ambiente durante varios días, luego se molió finamente hasta obtener 0,5 Kg. de material seco y molido.

#### Obtención del aceite esencial

Las hojas molidas se sometieron a hidrodestilación, colocando porciones de 150 y 200 g de las mismas con 1000 mL de agua destilada. Se reunieron los destilados y se separó el aceite de la fase acuosa con cloroformo y se secó con sulfato de sodio anhidro. El aceite obtenido (0,5 mL) se guardó en un frasco ámbar y se refrigeró a 4 °C por aproximadamente 5 días, hasta su posterior análisis.

#### Cromatografía de gas (CG)

La composición porcentual del aceite se determinó por el método de normalización de área de pico. El análisis se realizó en un cromatógrafo de gas Perkin-Elmer, con detector FID y sistema de *data-handling*. Se inyectó 1.0 µL con relación de *split* de 10:1, el gas de arrastre fue helio a 0.8 mL/min. La temperatura del inyector y detector varió de 200 a 280 °C. Se utilizó una columna capilar HP-5, de sílice fundida a 5% de fenilmetilpolisiloxano (30 m x 0.25 mm d.i, con un grosor de película de 0.25 µm); la temperatura fue programada desde 60 a 260 °C con una rampa de 4 °C/min.

#### Análisis químico del aceite esencial (CG-MS)

El análisis del aceite esencial se realizó mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en un cromatógrafo de gases Hewlett

Packard HP 6890 acoplado a un detector de masa Hewlett Packard modelo 5973, equipado con una columna HP-5MS de sílice fundida (30 m x 0.25 mm d.i, con un grosor de película de 0.25  $\mu\text{m}$ ). La temperatura de la cámara de ionización y de línea de transferencia fue de 150 a 280 °C; el gas de arrastre fue helio ajustado a una velocidad lineal de 34 cm/s. La energía de ionización fue de 70 eV. Los espectros de masa se obtuvieron por barrido automático en el rango de m/z 20-400 u.m.a, a 3.9 scan/s.

La identificación de los componentes se basó en la comparación computarizada de sus espectros de masas con los de las librerías Wiley MS Data y NIST, además de los descritos por Adams (27), así como por la comparación de sus índices de retención con los datos de la literatura (28).

### Actividad antibacteriana

Se realizaron estudios de susceptibilidad antimicrobiana, sobre bacterias de interés clínico, utilizando el método de difusión en pozo.<sup>29</sup> Seguidamente se realizaron ensayos de concentración mínima inhibitoria (CMI), para los cuales se seleccionaron las bacterias que resultaron ser más susceptibles al aceite, en el ensayo de difusión, utilizando la técnica de micro dilución en caldo; se emplearon 9 cepas bacterianas Gram positivas y Gram negativas del tipo ATCC y otras provenientes de aislados clínicos: *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Micrococcus* sp., *Bacillus subtilis* (Gram +), *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomona aeruginosa* ATCC 27853, *Serratia marcescens*, *Proteus vulgaris*, *Enterobacter cloacae* (Gram -), proporcionadas por la sección de bacteriología del Hospital Universitario de Maracaibo Venezuela.

Para la prueba de susceptibilidad antimicrobiana, se utilizó agar Müller-Hinton (Difco) como medio de cultivo; se prepararon inóculos en caldo nutritivo (Becton Dickinson) para cada una de las especies bacterianas, la concentración del inóculo osciló entre 10<sup>7</sup>-10<sup>8</sup> UFC mL<sup>-1</sup>. Luego de ser inoculadas y de adicionar 20  $\mu\text{L}$  del aceite esencial en cada pozo, las placas fueron incubadas a 37 °C durante 18-24 horas; transcurrido este tiempo se procedió

a la medida del halo de inhibición. Los ensayos se realizaron por triplicado y fueron comparados con antibióticos comerciales. El aceite se disolvió en una solución etanol/agua 9:1, (esta solución se utilizó como control negativo y no presentó efecto alguno sobre el crecimiento bacteriano).

La determinación de la concentración mínima inhibitoria (CMI) se realizó utilizando una modificación del método descrito por Pino A. y col. (30), en un rango de concentraciones de 10–500 mg/L; la concentración del inóculo osciló entre 10<sup>7</sup>-10<sup>8</sup> UFC mL<sup>-1</sup>. Los tubos con las diluciones del aceite, después de expuestos a las bacterias, se incubaron a 37 °C durante 18–24 horas, transcurrido este tiempo se midió la transmitancia a 580 nm, Vera y col., (31), en un espectrómetro UV PERKIN – ELMER. En aquellos casos donde se observó inhibición se tomaron alícuotas y se sembraron en medios agarizados, para corroborar que no existiera crecimiento bacteriano, determinándose entonces el valor de la CMI para cada microorganismo, definida como la menor concentración del agente antimicrobiano capaz de inhibir el crecimiento bacteriano. Se realizaron controles con los solventes utilizados para diluir la muestra (etanol/agua 9:1)

### Resultados y discusión

#### Composición del aceite esencial de *L. schlimi*.

A partir de 0,5 Kg de hojas secas y mediante hidrodestilación se obtuvo el aceite esencial de coloración rojiza (0,52 g) con un rendimiento de 0,1 % m/m. En la tabla 1, se muestran los componentes del aceite detectados por CG-EM de acuerdo al orden de elución y cuyas concentraciones relativas fueron mayores a 0,5 % con un porcentaje de confiabilidad mayor o igual a 90 %; así como los índices de Kovats (IK). El IK es un término que relaciona los componentes y tiempos de retención del aceite esencial con una serie de n-parafinas multiplicados por 1000 que tendrían un tiempo de retención ajustado idéntico al del pico de interés cuando es analizado sobre condiciones idénticas, ayudando a identificar positivamente los componentes de una mezcla (32, 33).

**Tabla 1.** Componentes del aceite esencial de *Lippia schlimii*

Nº	Componente	Área	IK cal.	IK ref.
1	1-hexanol	0,74	865	870
2	Benzaldehído	0,63	963	960
3	Octenol	0,79	978	979
4	Benzenometanol	0,98	1036	1031
5	Linalool- L	2,96	1100	1096
6	Benzeneethanol	2,77	1117	-
7	Terpineol-4	2,25	1184	1177
8	$\beta$ -Bourbeneno	1,13	1390	1388
9	$\beta$ -Elemeno 2,4-diisopropenil-1-metil-1-vinil-ciclohexano	0,91	1397	1390
10	$\beta$ -Cariofileno	1,35	1428	1421
11	$\alpha$ -Guaieno	4,59	1449	1439
12	$\alpha$ -Humuleno	1,67	1465	1454
13	Aromandendreno	1,72	1473	1441
14	$\alpha$ -Amorfenol	3,39	1489	1484
15	Pseudowiddreno	0,89	1496	1498
16	$\beta$ -Selineno	2,04	1499	1490
17	Valenceno	1,53	1507	1496
18	$\alpha$ -Muuroleno	1,16	1513	1500
19	$\beta$ -Bisaboleno	2,62	1520	1505
20	Gamma.Cadineno	2,14	1526	1513
21	7-epi-alfa-Selineno	2,72	1530	1522
22	$\delta$ - Cadineno	5,01	1535	1523
23	Germacreno	2,9	1546	1557
24	Selina-3,7(11)-dieno	1,68	1552	1546
25	Nerolidol	1,46	1558	1561
26	(-)-Cariofileno óxido	1,26	1588	1583
27	$\gamma$ -Eudesmol	1,09	1618	1629
28	$\alpha$ -Cadinol	2,45	1623	1635
29	T-Cadinol	4,19	1630	1640
30	1-hidroxilinalool	31,26	1638	-
31	4,4-difluoro-3-metoxibifenilo	1,41	1646	-
32	trans-alfa-bisaboleno	1,45	1689	1680
33	Fitol isómero	1,1	2106	2102

IK cal (HP5): Índice de Kovats calculado, Columna HP-5MS.

IK ref. (HP5): Índice de Kovats de referencia, Columna HP-5MS.<sup>27,28</sup>

El componente mayoritario del aceite presentó una concentración relativa de 31,26 %, su estructura corresponde al 1-1-hidroxilinalool, la correlación obtenida para este componente fue de 90 % (se realizaron comparaciones con las diferentes bases de datos), otros componentes presentes en el aceite resultaron ser los sesquiterpenos, Linalool (3,0 %), Benzeneethanol (2,8 %), Terpineol-4 (2,3 %),  $\alpha$ -Guaieno (4,6%),  $\alpha$ -Amorphenol (3,4 %), d-Cadineno (5,0 %), Germacreno (3,0 %),  $\alpha$ -Cadinol (2,5 %), T-Cadinol (4,2%), los cuales se han encontrado en proporciones similares en aceites de otras especies del género *Lippia*, como *L. alba* (34, 3), *L. integrifolia* (6, 11), y *Lippia junelliana* (15) por

nombrar algunas. Los resultados obtenidos fueron diferentes a los reportados por Yáñez y col. (35) en el 2006, realizados a la misma especie ubicada al norte de Santander (Colombia), y que crece de forma silvestre a la misma altitud y temperatura; en dicho estudio se identificaron 16 componentes, de los cuales solo 4 ( $\beta$ -Bourboneno,  $\beta$ -Cariofileno, Aromadendreno y óxido de cariofileno), están presente en el aceite de la especie venezolana. Por su parte el componente mayoritario del aceite para la especie cultivada en Colombia resultó ser Germacreno D (21%) el cual difiere totalmente al componente mayoritario encontrado en este estudio. Estos resultados indican una notable diferencia

en la composición del aceite esencial para ambos vegetales, hecho que se observa en otras especies del género *Lippia* tal es el caso *L. alba*, *L. origanoides*, *L. multiflora* y *L. sidoides*, cuyos componentes principales del aceite esencial varían de una planta a otra dentro de la misma especie, característica que es utilizada para diferenciarlas como *quimiotipos*. De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo se puede decir que ambos vegetales difieren en la composición del su aceite esencial por lo que se está en presencia de un nuevo *quimiotipo para la especie Lippia schlimi* correspondiente a la especie que crece en territorio Venezolano.

### Actividad antimicrobiana del aceite esencial de *L. schlimi*

Se realizaron ensayos de susceptibilidad antibacteriana mediante el método de difusión en pozo, para lo cual se utilizaron 9 cepas bacterianas evidenciándose actividad en 4 de las nueve cepas estudiadas. Como se aprecia en la tabla 2, los halos de inhibición obtenidos fueron inferiores a los de sus respectivos controles. Sin embargo, se evidencia propiedad antibacteriana sobre cepas tanto Gram positivas como Gram negativas, por lo que se procedió al estudio de la concentración inhibitoria mínima.

**Tabla 2.** Actividad antibacteriana *in vitro* de los extractos de *Lippia schlimii* y antibióticos comerciales (Promedio del halo de inhibición en mm).

Cepas	Aceite esencial 20µl	Antibióticos				
		G	S	C	Cf	Nx
<i>E. coli</i> (ATCC 25922)	-	20	20	29	29	31
<i>S. aureus</i> (ATCC 25923)	11	20	16	33	25	21
<i>Ps. aeruginosa</i> (ATCC 27853)	-	19	19	-	29	32
<i>S. marcescens</i>	10	27	23	29	33	34
<i>P. vulgaris</i>	-	23	20°	17	38°	34°
<i>Micrococcus sp.</i>	9	38	-	40°	28	10°
<i>Bacillus subtilis</i>	11	32	16°	15	35	31
<i>E. faecalis</i> (ATCC 29212)	-	-	-	-	21	18
<i>E. cloacae</i>	-	22	20	27	35	35

G: Gentamicina; S: Estreptomina; C: Cloranfenicol; Cf: Ciprofloxacina; Nx: Norfloxacina,

- No se observó inhibición. ° Algunas colonias resistentes.

La CMI, se realizó utilizando un rango de concentración de 10-500 µg/mL sobre las cepas activas al ensayo de susceptibilidad. En la tabla 3, se infiere que el aceite de *L. schlimi*, evidenció actividad de amplio espectro al inhibir bacterias Gram positivas y Gram negativas, pues resultó activo sobre cuatro de las cepas estudiadas, *S. aureus*, *Micrococcus sp*, Gram + y *S. marcescens* Gram -, a CMI de 300 µg/mL, respectivamente para cada cepa. La cuarta cepa, más susceptible, fue *B. subtilis* a 200 µg/mL, el efecto obtenido por parte del aceite no fue comparable con los antibióticos Ampicilina y Estreptomina, probablemente porque algunas de estas bacterias presenten mecanismos de resistencia adquiridos al ser aislados clínicos, generando la diferencia en eficacia con respecto a los controles positivos; sin embargo otras especies del mismo género, como *L. chevalieri* (36), *L. javanica* (12, 13), *L. gracillis* (37) han mostrado efectos comparables a los obtenidos, en este trabajo, presentando CMI por encima de 200 µg/mL. En tal caso es importante resaltar que este es el primer estudio de actividad antibacteriana para esta especie, y que componentes como el linalool, hidroxilinalool, cadinol, por nombrar algunos, pueden ser los responsables de la actividad antibacteriana del aceite bajo estudio, lo que la convierte en un potencial agente bactericida (38).

**Tabla 3.** Concentración mínima inhibitoria *in vitro* (CMI) del aceite esencial de *L. schlimi*.

MIC (µg/mL)			
Microorganismo	Aceite esencial	Ampicilina (Amp)	Estreptomina (S)
<i>S. aureus</i> (ATCC 25923)	300	10	10
<i>S. marcescens</i> (aislado clínico)	300	35	20
<i>Micrococcus sp.</i> (aislado clínico).	300	30	25
<i>B. subtilis</i> (aislado clínico)	200	15	10

### Agradecimientos

Los autores agradecen al FONACIT y al CONDES, proyecto CC-0558-08 por el financiamiento de este trabajo.

### Referencias bibliográficas

1. SVOBODA K.P. AND HAMPSON J.B. Bioactivity of essential oils of selected temperate aromatic plants: antibacterial, antioxidant, antiinflammatory and other related pharmacological activities. *Plant Biology*



- Department, SAC Auchincruive, Ayr, Scotland, UK., KA6 5HW. p.p. 1-17. 1999
2. PASCUAL M.E., SLOWING K., CARRETERO E., SÁNCHEZ M., VILLAR A. *Lippia* Traditional Uses, Chemistry and Pharmacology: a review. **J Ethnopharmacol** 76: 201-214. 2001
  3. RICCIARDI G., RICCIARDI A., BANDONI A. Fitoquímica de Verbenáceas (*Lippias y Aloysias*) del Nordeste Argentino. Universidad Nacional del Nordeste, Comunicaciones Científicas y Tecnológicas 2000
  4. PASCUAL M., SLOWING K., CARRETERO M., VILLAR A. Antiulcerogenic activity of *Lippia alba* (Mill.) N. E. Brown (Verbenaceae). **Il Farmaco** 56: 501-504. 2001
  5. MAIA J., TAVEIRA F., ANDRADE E., DA SILVA M., ZOGHBI M. Essential oils of *Lippia grandis* Schauer. **Flavour Fragr J** 18: 417-420. 2003
  6. FRICKE C., HARDT I., KÖNIG W., JOULAIN D., ZYGADLO J., GUZMÁN C. Sesquiterpenes from *Lippia integrifolia* Essential Oil. **J Nat Prod** 62: 694-696. 1999
  7. CATALAN C., DE LAMPASONA M., DE FENIK I. Minor Constituents of *Lippia integrifolia*. **J Nat Prod** 1(2): 206-210. 1994
  8. CATALAN C., DE LAMPASONA M. Trace constituents of *Lippia integrifolia*. **J Nat Prod** 58(11): 1713-1717. 1995
  9. CATALAN C., DE LAMPASONA M., DE FENIK I. Structure and conformation of a humulenedione from *Lippia integrifolia*. **J Nat Prod** 56(3): 381-385. 1993
  10. ROJAS C., CORONEL A., DE LAMPASONA M., CATALÁN C., NATHAN P. Absolute Configuration of lippifoliane and africanane derivatives. **J Nat Prod** 68: 659-665. 2005
  11. CORONEL A., ROJAS C., NATHAN P. AND CATALÁN C. Chemical composition, seasonal variation and a new sesquiterpene alcohol from the essential oil of *Lippia integrifolia*. **Flavour Fragr J** 21: 839-847. 2006
  12. VILJOEN A., SUBRAMONEY S., VAN VUUREN S., BAŞER K., DEMIRC, B. The composition, geographical variation and antimicrobial activity of *Lippia javanica* (Verbenaceae) leaf essential oils. **J Ethnopharmacol** 96: 271-277. 2005
  13. NGASSAPA O., RUNYORO D., HARVALA E., CHINO, I. Composition and antimicrobial activity of essential oils of two populations of Tanzanian *Lippia javanica* (Burm. f.) Spreng. (Verbenaceae). **Flavour Fragr J** 18: 221-224. 2003
  14. MANENZHE N., POTGIETER N., VAN REE T., "Composition and antimicrobial activities of volatile components of *Lippia javanica*. **Phytochemistry** 65: 2333-2336. 2004
  15. JULIANI JUNIOR H., KOROCHE A., JULIANI H., TRIPPI V., ZYGADLO J. Intraespecific variation in leaf oils of *Lippia junelliana* (Mold.) Tronc. **Biochem Syst Ecol** 30: 163-170. 2002
  16. GARCÍA C., TALARICO L., ALMEIDA N., COLOMBRES S., DUSCHATZKY C. DAMONTE E. Virucidal Activity of Essential Oils from Aromatic Plants of San Luis, Argentina. **Phytother Res** 17: 1073-1075. 2003
  17. JULIANI JR H., BIURRUN F., KOROCHE A., JULIANI H., ZYGADLO J. Chemical constituents of the essential oil of *Lippia laxibracteata* (Verbenaceae). **Planta Med** 66: 567-568. 2000
  18. ZOGHBI M., ANDRADE E., DA SILVA M., MAIA J. Volatile constituents of *Lippia lupulina* **Cham Flavour Fragr J** 17: 29-31. 2002
  19. RAMÍREZ O.R., RAMÍREZ R.G., GONZÁLEZ H., HAENLEIN G. Mineral content of browse species from Baja California Sur, Mexico. **Small Ruminant Res** 57: 1-10. 2005
  20. RIVERA L., FERNÁNDEZ P., ORTIZ J. Efecto del extracto de *Lippia stoehadifolia* en la mortalidad de los nauplios. Universidad de Puerto Rico, Recinto de Río Piedras, Facultad de Ciencias Naturales, Departamento de Matemáticas, P.R., <http://www.edustatspr.com/Materiales/proyectos/Inv-99-2000-II-9.pdf>. 2000
  21. PROESTOS C., SERELI D., KOMAITIS M. Determination of phenolic compounds in aromatic plants by RP-HPLC and GC-MS. **Food Chem** 95: 44-52. 2006
  22. GLEISER R., ZYGADLO J. Insecticidal properties of essential oils from *Lippia turbinata* and *Lippia polystachya* (Verbenaceae) against *Culex quinquefasciatus* (Diptera: Culicidae). **Parasitol Res** 101(5): 1349-54. 2007
  23. WÄCHTER G., VALCIC S., FRANZBLAU S., SUAREZ E., TIMMERMANN B. Antitubercular Activity of Triterpenoids from *Lippia turbinata*. **J Nat Prod** 64: 37-41. 2001
  24. CHOGO J. CRANK G. Essential oil and leaf constituents of *Lippia ukambensis* from Tanzania. **J Nat Prod** 45, 2: 186-188. 1982

25. ELAKOVICH, S. Volatile Constituents of *Lippia Nodiflora*. **J Nat Prod** 48(3): 504-506. 1985
26. FORESTIERI A., MONFORTE M., RAGUSA S. TROVATO, A., IAUK L. Antiinflammatory, Analgesic and Antipyretic Activity in Rodents of Plant Extracts used in African Medicine. **Phytother Res** 10: 100-106. 1996
27. ADAMS R Identification of essential Oil Components by Gas Chromatography / Mass spectroscopy. Allured Publishing Corporation: Carol Stream Illinois, USA, 1995.
28. DAVIES N.W. Gas Chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and carbowax 20M phases. **J Chromatogr** 503: 1-24. 1990
29. PÉREZ C., PAULI M., BAZERQUE P. An antibiotic assay by the agar-well diffusion method. **Act Biol Med Espe** 15:113-5. 1990
30. PINO J.A., ORTEGA A.G., ROSADO A., RODRÍGUEZ M., J., BALUJA R. Composición y propiedades antibacterianas del aceite esencial de *Lippia alba* (Mill.) n. e. Brown. **Rev Cubana Farm** 30:1. 1996
31. VERA J.R., PASTRAMA P.F., FERNÁNDEZ K., VIÑA A. Actividad Antimicrobiana *in vitro* de Volátiles y no volátiles de *Lippia alba* y extractos Orgánicos y Acuoso de *Justicia pectoralis* Cultivadas en Diferentes pisos Térmicos del Departamento del Tolima. **Scientia et Technica** XIII(33): 345-348. 2007
32. KOVATS E. Gas Chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentions indices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. **Helv Chim Acta** 41: 1915-1932. 1958
33. ROUESSAC F., ROUESSAC A. Análisis Químico. Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas. McGraw-Hill Interamericana de España, SAU: Madrid, pp 48-52. 2003
34. LORENZO D., PAZ D., D AVIES P., VILA R., CAÑIGUERAL S., DELLACASSA E. Composition of a new essential oil type of *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown from Uruguay. **Flavour Fragr J** 16: 356-359. 2001
35. YÁÑEZ X., SÁNCHEZ L., PINZÓN M. Composición química del aceite esencial de *Lippia schlimii* Turcz (Salvio blanco). **Clon** 4(2): 32-39. 2006
36. MEVY J.P., BESSIERE J.M., DHERBOMEZ M., MILLOGO J., VIANO J. Chemical composition and some biological activities of the volatile oils of a chemotype of *Lippia chevalieri* Moldenke. **Food Chem** 101: 682-685. 2007
37. PESSOA O.D.L., CARVALHO C.B.M., SILVESTRE J.O.V.L., LIMA M.C.L., NETO R.M., MATOS F.J.A., LEMOS T.L.G. Antibacterial activity of the essential oil from *Lippia aff. Gracillis*. **Fitoterapia** 76: 712-714. 2005
38. SOKOVIĆ M., GLAMOČLIJA J., MARIN P.D., BRKIĆ D., VAN GRIENSVEN L. Antibacterial Effects of the Essential Oils of Commonly Consumed Medicinal Herbs Using an *In Vitro* Model. **Molecules** 15: 7532-7546. 2010

## Parámetros tecnológicos novedosos del exudado gomoso de un espécimen venezolano de *Anacardium occidentale*

María Leal<sup>1,3\*</sup>, Maritza Martínez<sup>1</sup>, Ángel Morillo<sup>2</sup>

1. Centro de Investigaciones en Química de los Productos Naturales “Dra. Gladys León de Pinto”, Facultad de Humanidades y Educación, La Universidad del Zulia, Venezuela.
2. Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, La Universidad del Zulia, Venezuela.
3. Laboratorio de Química Analítica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Central del Ecuador, Ecuador.

Recibido: 09-10-2017 Aceptado: 16-10-2017

### Resumen

Se determinaron parámetros físico-químicos de interés tecnológico (no clásicos) para la goma de un espécimen venezolano de *A. occidentale*. Se evaluó la solubilidad en distintos solventes, el índice de hinchamiento, el pH a temperatura ambiente, la distribución de pesos moleculares por SEC, la morfología de superficie por SEM y estudios de viscosidad en solución. La goma en estudio es muy soluble en agua (96,03%), lo cual se corresponde con un índice de hinchamiento bajo (apenas duplica su volumen en agua). La microscopía SEM reveló una morfología amorfa, tipo coral, para la goma cruda. Los estudios de viscosidad demostraron que las moléculas adoptan dos tipos de conformación en solución: extendida (rod-like), en agua y en NaCl 0,1 M, y en “ovillo al azar” en NaCl 1M. El ion  $Ca^{+2}$  ejerce un mayor efecto salino, y por tanto intercatenario, que el ion  $Al^{+3}$ . La capacidad emulsionante se relacionó con la presencia de complejos AGPs y/o grupos hidrófobos en la estructura de la goma. Los parámetros físico-químicos de *A. occidentale* podrían ser tomados en cuenta para su uso a nivel industrial, en las áreas cosméticas, farmacológica, alimenticia, entre otras.

**Palabras clave:** Anacardiaceae, *A. occidentale*, exudado gomoso, parámetros físico-químicos.

### Novel technological parameters for the gum exudate of a venezuelan specimen of *Anacardium occidentale*

#### Abstract

Physicochemical parameters of technological interest (not classic) for the gum of a Venezuelan specimen of *A. occidentale* were determined. The solubility in different solvents, swelling index, pH at room temperature, molecular weight distribution by SEC, surface morphology by SEM, and viscosity studies in solution were determined. The gum in study is very soluble in water (96.03 %), which corresponds with an index of swelling down (scarcely it duplicates its volume in water). The microscopy SEM revealed an amorphous morphology, type coral, for the original gum. The studies of viscosity demonstrated that the molecules adopt two types of conformation in solution: extended (rod-like) in water and in NaCl 0.1 M, and “random coil” in NaCl 1M. The  $Ca^{+2}$  exerts higher saline effect, and therefore interchain one, than  $Al^{+3}$ . The emulsifying capacity was related to the presence of AGPs complexes and/or hydrophobic groups in the structure of the gum. The physicochemical parameters of *A. occidentale* could be take in account for using to industrial level.

**Key words:** Anacardiaceae, *A. occidentale*, gums exuded, physicochemical parameters.

\* Correo-e: mgleal@uce.edu.ec

### Introducción

Los exudados gomosos son polímeros complejos de amplia aplicabilidad industrial y tecnológica [1]. Los parámetros fisicoquímicos son rasgos particulares de los exudados gomosos que los identifican y sirven de criterio para su aplicación a nivel industrial, en diversas áreas [2,3]. Tradicionalmente éstos se han determinado usando metodologías clásicas (como composición de azúcares neutros y ácidos, solubilidad, tipos de enlaces) para carbohidratos [4]. Durante la última década, se han considerado otros parámetros fisicoquímicos, de interés tecnológico, tales como solubilidad en distintos solventes, valor de pH, comportamiento reológico, propiedades emulsionantes, entre otros, que puedan ser medidos con técnicas más modernas [5,6].

*Anacardium occidentale* exuda goma con propiedades fisicoquímicas interesantes. Bose y Biswas, 1970 [7], purificaron y caracterizaron la goma de *A. occidentale* usando técnicas inmunoquímicas e hidrolíticas, y reportaron la presencia de ácido galacturónico. Anderson y Bell, 1975 [8], identificaron glucosa y ácido glucurónico, en vez de su epímero en C-4, en su estructura usando metodología clásica para carbohidratos en una muestra proveniente de Madras, India. Gyedu-Akoto y col., 2008 [9], realizaron un estudio comparativo de los parámetros fisicoquímicos clásicos, además de pH, % de fenoles y contenido mineral, de las gomas procedentes de Ghana, África, considerando como criterios la edad del árbol y su ubicación geográfica. Recientemente, en 2013, Mothe y de Freitas [10] extrajeron, purificaron y caracterizaron la goma de un espécimen del Brasil usando técnicas modernas, no clásicas, GC-MS, FTIR, NMR, TG/DTG. Por otra parte, León de Pinto y col. [11] determinaron los parámetros fisicoquímicos clásicos para la goma de un espécimen venezolano de *A. occidentale* (Cabimas, Estado Zulia), incluyendo contenido mineral por EAA, mientras que Clamens y col. [12] reportaron una solubilidad en agua del 50%.

El objetivo de esta investigación es determinar los parámetros fisicoquímicos, de interés tecnológico (no clásicos), para la goma de un espécimen venezolano de *A. occidentale*.

### Materiales y métodos

#### Origen y purificación de la goma

La goma de *Anacardium occidentale* (“merrey”) se recolectó de un espécimen ubicado en el Municipio Mara, Estado Zulia. Se estimuló la producción del exudado mediante la práctica de heridas a nivel del tallo, aproximadamente a 1,30 mts de altura.

La goma se recolectó (cada 15 días), durante dos períodos de sequía consecutivos (Enero-

Marzo), se limpió manualmente, para eliminar restos vegetales, y se almacenó en envases de vidrio previamente limpios y secos. La goma recolectada se pesó, se disolvió y se prepararon soluciones acuosas (3% m/v). Esta solución se filtró y se dializó (48 h) en membranas SpectraPor VWR Scientific (12000/14000 kDa) contra agua de chorro circulante, y se liofilizó (72h) en un liofilizador LABCONCO, Freeze dry System FREEZONE 6, para la obtención del polímero purificado.

#### Composición de azúcares neutros y ácidos de la goma de *A. occidentale*

Para la identificación de azúcares neutros, la muestra (100 mg) se hidrolizó ( $H_2SO_4$ , 10 mL, 1N, 100 °C, 8h), neutralizó con  $BaCO_3$ ; desionizó con resina Amberlite IR-120 ( $H^+$ ), redujo en volumen, y se separó mediante cromatografía de papel. La identificación se hizo en papel Whatman N° 1, comparando la movilidad cromatográfica de los azúcares presentes con la movilidad de los patrones correspondientes. La cromatografía preparativa se hizo en papel Whatman 3 MM. Se usó como fase móvil los siguientes sistemas de solventes (v/v): (A) ácido acético, acetato de etilo, ácido fórmico y agua (3:18:1:4); (B) benceno, butanol, piridina y agua (1:5:3:3). La composición de los azúcares neutros se determinó por el método de fenol-ácido sulfúrico, Dubois, y col. [13]. Los azúcares separados (2 mL), se trataron con ácido sulfúrico concentrado (3 mL) y una solución de fenol (1 mL, 5 % m/v); la absorbancia del cromóforo formado se midió a 490 nm. La cuantificación se hizo mediante curvas de calibración de cada uno de los azúcares presentes en la goma objeto de estudio.

Para la cuantificación de los azúcares ácidos, se aplicó el método de m-hidroxibifenil-ácido sulfúrico, Blumen Krantz and Asboe-Hansen [14]. La muestra (0,2 mg/mL; 500  $\mu$ L), se enfrió (~ 5 °C), se le añadió la solución de tetraborato de sodio (0,15% m/v; 3 mL); y se calentó (100 °C, 5 min). Se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente, y se añadió la solución de metahidroxibifenilo (0,0125 M; 50  $\mu$ L), se dejó reposar (5 min. 25 °C) y finalmente la absorbancia del cromóforo formado se midió a 520 mn.

#### Solubilidad en distintos solventes

La solubilidad, a 20 °C, de la goma de *Anacardium occidentale*, en agua y en diferentes solventes orgánicos (acetona, etanol, cloroformo), se determinó gravimétricamente por diferencia de peso. Se prepararon soluciones de las gomas (1% m/v; 15 mL) y se colocaron en un baño de agua termostático (12h; 20 °C) con agitación constante



y luego se centrifugaron (15 min; 8000 rpm). Se tomó 5 mL del sobrenadante y se secó en una estufa (125 °C; 12 h). El porcentaje de solubilidad se calculó como sigue:

$$\%S = \frac{g \text{ (residuo)} \times vol(slcn)}{g \text{ (muestra)} \times vol(alicuota)} \times 100 \quad (1)$$

### Medidas de pH

Se prepararon soluciones (10 mL; 1% m/v) de la goma en estudio, en agua bidestilada (pH=7), y se midió el pH de la solución a 25 °C en un pHmetro marca OAKTON 500 Series.

### Índice de Hinchamiento (Swelling Index)

Se pesaron 5 g de la goma en estudio (cruda y pulverizada) en cilindros graduados de 50 mL y se midió el volumen ocupado. Se adicionó 40 mL de agua destilada, y se dejó en reposo por 24 horas. Se decantó el sobrenadante y se midió el volumen ocupado por el sedimento. El índice de hinchamiento se calculó mediante la siguiente formula:

$$\Phi = V_2/V_1 \quad (2)$$

Donde:

$V_2$  = Volumen ocupado por la goma después de la hidratación

$V_1$  = Volumen ocupado por la goma antes de la hidratación

### Morfología de Superficie

Los rasgos morfológicos de la goma de *A. occidentale*, cruda, pulverizada y liofilizada, se estudiaron por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Se colocó 100 µg de cada muestra sobre un recipiente de aluminio y se introdujo en el Microscopio Electrónico de Barrido (Marca FEI, modelo Quanta 200), provisto de un cañón de emisión de campo y resolución mínima de 1,2 nm. La muestra se introdujo bajo el modo ambiental (muestras biológicas), a baja presión. Se tomaron micrografías a 400x, 1500x, 3000x.

### Estudios de viscosidad en solución

- Determinación de la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  y cálculo de la constante de Huggins ( $K_H$ )

La viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de la goma en estudio, se determinó usando un viscosímetro UBEBLODE, el cual se mantuvo sumergido

en un baño termostatizado a 25°C, se usó NaCl 0,1 N como solvente y se preparó una solución madre de la goma de *A. occidentale* con una concentración de 0,025 g/mL con agitación constante (12 h). Se prepararon diluciones sucesivas de la solución madre, hasta alcanzar 5 puntos. Luego se graficó  $\eta_{red}$  vs C y a partir de la ecuación de Huggins [13] se determinaron la  $[\eta]$  y la constante de Huggins ( $K_H$ )

$$\eta_{red} = K_H [\eta]^2 C + [\eta] \quad (3)$$

Dónde:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_p}{C} \rightarrow \eta_p = \frac{t - t_o}{t_o}$$

$\eta$  = Viscosidad intrínseca

C = Concentración

- Determinación de la constante de rigidez ( $\beta$ )

Se determinaron las  $[\eta]$  del exudado gomoso en estudio, a diferentes fuerzas iónicas del solvente NaCl (0,01; 0,1; 1M). El gráfico  $[\eta]$  vs  $1/\sqrt{I}$  permite calcular la constante de rigidez ( $\beta$ ) a partir de la ecuación (4).

$$S = \beta([\eta]_{0,1})^v \quad (4)$$

- Determinación de la constante de solapamiento de las cadenas (b) y del factor de dependencia de la concentración

El parámetro de solapamiento de cadenas "b" se calculó a partir de la pendiente de la gráfica de doble logaritmo  $\log \eta_{red}$  vs  $\log C$  (power law graphic) [13] y el factor de dependencia de la concentración, cuando el gráfico anterior sugiere una conformación en "ovillo al azar", se determinó a partir de la pendiente de la gráfica de  $\log (\eta_{red})$  vs  $\log (\eta^*C)$ .

- Efecto de las sales sobre la viscosidad intrínseca

Se determinaron las viscosidades intrínsecas de la goma en estudio en soluciones de sales de diferentes cationes a la misma fuerza iónica (I): NaCl 1M, CaCl<sub>2</sub> 0,334 M, AlCl<sub>3</sub> 0,170 M. Luego se elaboraron las respectivas gráficas de Huggins, para determinar  $[\eta]$  y ( $K_H$ ); se comparó con la curva para el agua (sin sal).

### Distribución de masas molares e índice de polidispersidad

La goma original (10 g/L), se disolvió en la fase móvil, se agitó (5 h), se filtró a través de membranas de 0,45 µm, y se inyectó (100 µL) al cromatógrafo. La separación de las diferentes fracciones se hizo mediante dos columnas acopladas en serie: OHPACK SB 804 y HQ 806. Se usó una solución de nitrato de litio (0,1 mol/L) como fase móvil, a una velocidad de flujo de 0,5 mL/min. La detección se realizó mediante la utilización de dos detectores: "Multi Angle Laser Light Scattering" (MALLS), provisto de una celda K5 con 18 fotodiodos y un láser de Helio-Neón (690 nm) (Wyatt Technology Inc.) y un refractómetro diferencial (RD) (ERC 7515A).

La determinación absoluta de la masa molecular promedio en masa (Mw) y en número (Mn) así como su distribución se realizó por combinación de la cromatografía de exclusión (SEC) con dos diferentes detectores. La señal obtenida por MALLS, representa la distribución de masas molares; y la señal obtenida por RD, es proporcional a la concentración de las poblaciones moleculares separadas.

### Determinación de las propiedades tensoactivas y emulsionantes

- Medidas de tensión superficial

La actividad superficial de la goma en estudio se determinó por el método del anillo, en un tensiómetro CSC-Du Nouy N° 70535, a fin de observar sus propiedades como posibles agentes emulsionantes. Para ello, se preparó una solución madre (50 mL; 1% m/v) de la goma en agua destilada. De esta solución concentrada, se prepararon diluciones a 2, 4, 8, 16, 32 y 64x en el mismo solvente. Se dejaron en reposo (24 h) para la estabilización de la interface líquido-aire.

- Capacidad emulsionante

Para medir la capacidad emulsionante, se prepararon soluciones de la goma (1; 2,5 y 5 % m/v) en agua desionizada y se ajustó el pH=7. Se prepararon emulsiones goma/aceite (160:40) para cada concentración de la goma, en una licuadora (industrial) a máxima velocidad (1 min). La emulsión resultante se centrifugó (8000 rpm; 10 min) y la capacidad emulsionante se calculó como el índice porcentual del volumen emulsionado entre el volumen total.

$$\%CE = \frac{Vol(emul)}{Vol(Total)} 100 \quad (5)$$

- Estabilidad como emulsionante primario

Para determinar la estabilidad de la emulsión, las emulsiones preparadas se colocaron en un baño de maría (80 °C; 30 min) y luego se centrifugaron (8000 rpm; 10 min). La estabilidad de la emulsión se calculó como el índice porcentual del volumen emulsionado inicial entre el volumen emulsionado luego del calentamiento.

$$\%EE = \frac{Vol(emul)1}{Vol(emul)2} 100 \quad (6)$$

### Resultados y discusión

La composición de azúcares y los parámetros físico-químicos de la goma de *A. occidentale* se muestran en las Tablas 1 y 2, respectivamente:

**Tabla 1.** Composición de azúcares neutros y ácidos de la goma de *A. occidentale*

Monosacárido	% m/m
Galactosa <sup>a</sup>	46
Glucosa <sup>b</sup>	9
Arabinosa <sup>a</sup>	20
Ramnosa <sup>a</sup>	8
Ácidos urónicos <sup>c</sup>	17
Total	100

<sup>a</sup>Dubois, y col., 1956 <sup>b</sup>Glucosa oxidasa, Barham y Trinder, 1972 <sup>c</sup>Blumenkrantz-Asboe, 1973.

### Composición de Azúcares neutros y ácidos

La goma de *A. occidentale*, en estudio, está constituida por galactosa, glucosa, arabinosa, ramnosa y ácido glucurónico, Tabla 1. La proporción de azúcares ácidos (ácido glucurónico) es mayor que la correspondiente a especímenes reportados para la India (6,2 %) <sup>8</sup> y Brazil (6,3 %) [14]; de igual forma no se detectó manosa. La relación Gal/Arab (2,3) es semejante a la descrita por Anderson y Bell (1995), quienes propusieron un núcleo Arabinogalactan Tipo II para esta goma, similar al descrito para la goma arábiga [15-17].

**Tabla 2.** Parámetros fisicoquímicos de la goma de *Anacardium occidentale*

Parámetro		Valor
pH		6,5
Solubilidad en distintos solventes (%)	Agua	96,03
	Acetona	64,91
	Etanol	21,85
	Cloroformo	18,18
Índice de Hinchamiento ( $\Phi$ )	Goma cruda	2,1
	Goma molida	1,3
	Goma purificada	0
Estudios de viscosidad en solución	Viscosidad intrínseca (mL/g) (NaCl 0,1 M)	3,79
	Índice de Huggins (NaCl 0,1 M)	9,70
	Constante de rigidez ( $\beta$ )	0,21
	Parámetro de solapamiento de cadenas ("b")	0,38 (Agua)
		0,42 (NaCl 0,1 M)
Factor de dependencia de la concentración	1,2 (NaCl 1 M)	
Distribución de masa molares e índice de polidispersidad (R=65%)	Mn	$7,0 \times 10^4$
	Mw	$1,05 \times 10^5$
	Ip	1,5
Tensoactividad y propiedades emulsionantes	Tensoactividad	62,90 Dinas/cm
	Capacidad emulsionante (%CE)	3,3% (1 % m/v) 27% (2,5 % m/v)
	Estabilidad de la emulsión (%EE)	100% (1 % m/v) 100% (2,5 % m/v)

## Medidas de pH

El pH de la goma en estudio, al 1% en agua, es ligeramente ácido, Tabla 2, lo cual sugiere un alto grado de disociación [18]. También es indicativo de que los grupos carboxílicos se encuentran predominantemente disociados en solución (1% en agua) posiblemente neutralizados con metales [18]. Este parámetro podría propiciar su uso en la preparación de aderezos para ensaladas. Además, el conocimiento del pH de la goma en la industria farmacéutica es importante para determinar si es apropiada para una formulación dado que, la estabilidad y actividad fisiológica de la mayoría de las preparaciones, depende de este parámetro [6].

## Solubilidad en distintos solventes

La solubilidad en agua, a temperatura ambiente, es de 96,03%, más alta que la reportada para la goma arábica (50%) [19], Tabla 2, lo cual indica que el proceso de disolución es casi completo. Esta propiedad está relacionada con la presencia, en la periferia, de grupos polares que rompen los puentes de hidrógeno que se establecen entre las moléculas de agua [20]. La goma de *A. occidentale*, está constituida por azúcares neutros y ácidos, Tabla 1, fuentes de estos grupos hidrófilos que contribuyen a su solubilidad.

Por otra parte, se observa que el orden de solubilidad de esta goma en solventes orgánicos, Tabla 2, se corresponde con el orden de polaridad: acetona>etanol>cloroformo. Este hecho también se relaciona con la presencia de grupos hidrófilos expuestos en la periferia del polímero. La información obtenida, en relación con la solubilidad en los solventes orgánicos, constituiría un criterio importante al momento de ensayar el uso de esta goma en la industria farmacéutica, por ejemplo, como excipiente en la preparación de tabletas<sup>[6]</sup>.

## Índice de Hinchamiento

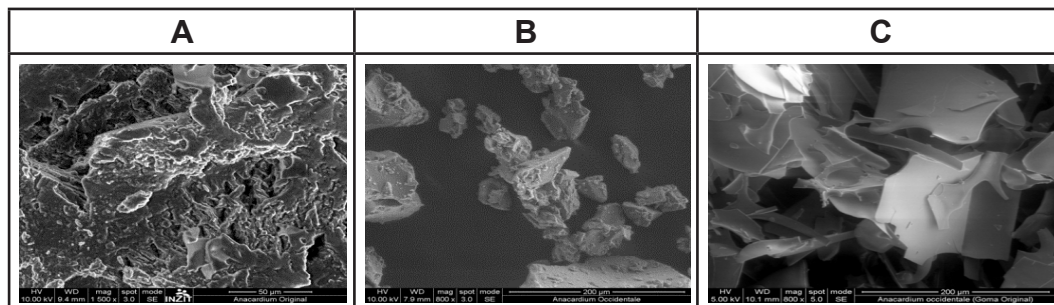
La goma cruda (sin pulverizar) apenas duplica su volumen en agua; mientras que en su forma pulverizada prácticamente no experimenta hinchamiento, en concordancia con su alto porcentaje de solubilidad, Tabla 2.

## Morfología de Superficie

Las micrografías para la goma de *A. occidentale* sometida a diferentes procesos físicos, Fig. 1, describen los cambios topográficos en la morfología asociados a las modificaciones que sufre el polímero al ser sometido a los mismos [21], y se relacionan con otras propiedades fisicoquímicas, como por ejemplo la capacidad de la goma para absorber agua.

La goma cruda (sin pulverizar), Fig. 1A, con la mayor capacidad para absorber agua ( $\Phi = 2,1$ ), Tabla 2, muestra una morfología del tipo “coral”, con un aspecto esponjoso, con pequeños poros (agujeros) o cavidades por donde penetra el agua; sin embargo, el valor del índice de hinchamiento implica que la goma solo duplica su volumen en este solvente. La micrografía para la goma pulverizada (proceso físico) (Fig. 1B), con un menor índice de hinchamiento ( $\Phi = 1,3$ ), muestra una morfología

más compacta, con escasa porosidad. Por otra parte, la goma sometida al proceso de purificación (disolución, diálisis y liofilización) cambia su morfología a una de tipo “hoja” (Fig. 1C), en hojuelas o láminas, compacta, en la cual no se observan cavidades donde pueda quedar atrapada el agua; esto explicaría que el polímero purificado pase a la siguiente fase del proceso de disolución, con un porcentaje de solubilidad del 96%, sin hincharse, Tabla 2.

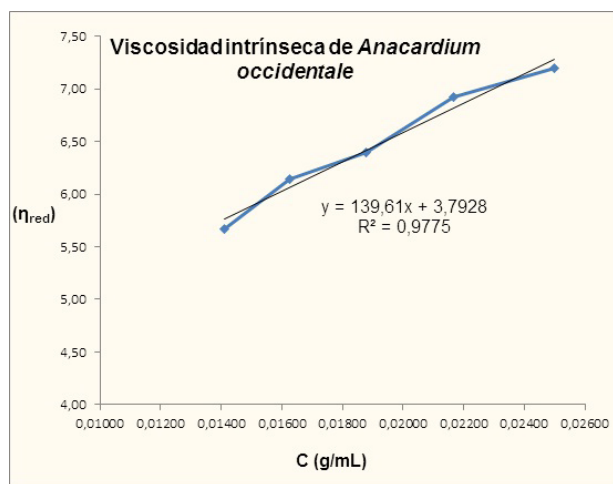


**Figura 1.-** Micrografías de *Anacardium occidentale*: A: Goma original (corte) (1500x); B: Goma original molida (800x); C: Goma original purificada (800x).

### Estudios de viscosidad en solución

- Viscosidad intrínseca y  $K_H$

La viscosidad intrínseca  $[\eta]$  (3,79 mL/g), obtenida por extrapolación de la ecuación de Huggins (3), La Fig. 2, es relativamente baja en comparación con la reportada para gomas de *Sterculia* [22,23] y *Cochlospermum* [24] pero similar a las descritas para exudados gomosos de *Acacia* [25]. La constante de Huggins  $K_H > 1$ , excede el intervalo de valores reportado para un buen solvente y para solventes  $\theta$ , sin embargo, es indicativo de un alto estado de agregación molecular [26].



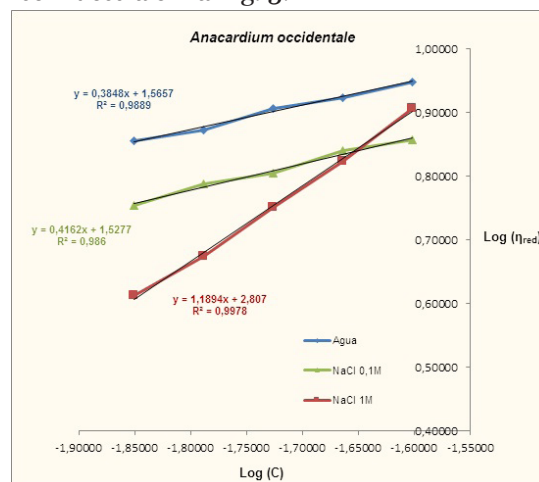
**Figura 2.-** Viscosidad intrínseca de la goma de *A. occidentale* determinada de acuerdo con la ecuación de Huggins (ecuación 3)

- Determinación de la constante de rigidez ( $\beta$ ):

El valor para la constante de rigidez ( $\beta$ ), (0,21) obtenido a partir de la ecuación 4, para la goma de *A. occidentale*, Tabla 2, es similar al reportado para la carboximetilamilosa [27], un polisacárido flexible, lo cual indica que la goma de *A. occidentale* involucra alguna conformación con esta característica, en solución, quizás en “ovillo al azar” [26].

- Parámetro de solapamiento “b”

La gráfica  $\text{Log } \eta_{\text{red}}$  vs  $\text{Log C}$  para la goma de *A. occidentale*, en agua (sin sal), con NaCl 0,1M y NaCl 1M se muestra en la Fig. 3.

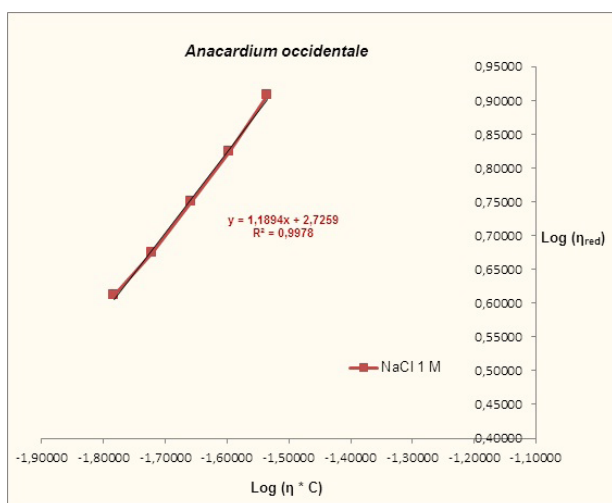


**Figura 3.-** Gráfica de  $\text{Log } \eta_{\text{red}}$  vs  $\text{Log C}$  para la goma de *A. occidentale* (power law graphic)



Los resultados indican que, en agua pura y en solución de NaCl 0,1M, el valor de “b” (tomado de la pendiente) es menor a 1, lo cual es indicativo de que las moléculas adoptan una conformación rígida en solución (rod-like) [27], a la cual corresponden  $[\eta]$  más altas y  $K_H$  menores mientras que en solución de NaCl 1 M el valor de la pendiente “b”  $> 1$ , lo cual indica que en éste las moléculas adoptan la conformación en “ovillo al azar”, descrita comúnmente para los polisacáridos [26,27] donde sus extremos tienden a ponerse en contacto.

Tomando en cuenta el resultado anterior se determinó el factor de dependencia de la concentración sobre la  $\eta$ , para conformaciones al azar propuesta por Morris y col. [28], derivado de la gráfica  $\text{Log } \eta_{red} \text{ vs } \text{Log } [(\eta) \cdot c]$  para soluciones del exudado gomoso de *A. occidentale* en NaCl 1M. Fig. 4

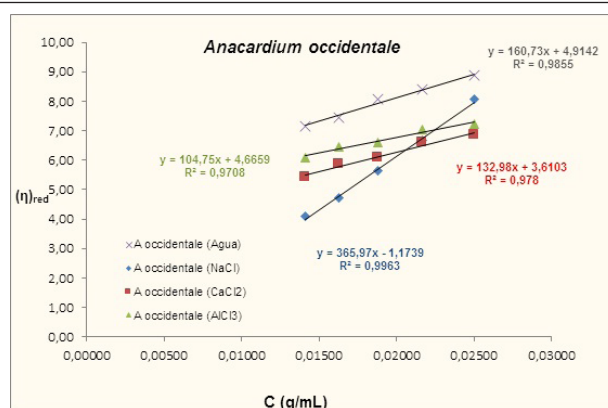


**Figura 4.-** Gráfica  $\text{Log } \eta_{red} \text{ vs } \text{Log } [(\eta) \cdot c]$  para la solución del exudado gomoso de *A. occidentale* en NaCl 1M.

La gráfica muestra que no hubo cambio en la pendiente y que su valor ( $m = 1,2$ ) es comparable a la descrita por Morris y col. [28] para la zona diluida, en la cual no hay solapamiento entre las cadenas.

- Efecto de las sales sobre la viscosidad intrínseca

La Fig. 5, muestra el efecto de las sales  $\text{AlCl}_3$  (0,170 M),  $\text{CaCl}_2$  (0,334 M) y NaCl (1,0 M) a la misma fuerza iónica ( $I = 1$ ) sobre la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  y constante de Huggins ( $K_H$ ) de la goma de *A. occidentale*.

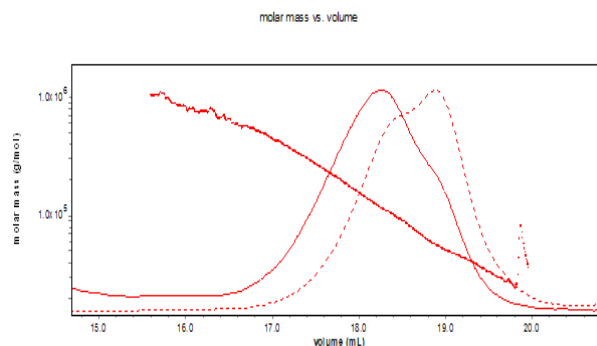


**Figura 5.-** Estudio del efecto de las sales sobre la viscosidad intrínseca de la goma de *Anacardium occidentale*

Los cationes de las sales disminuyen la viscosidad de la goma de acuerdo con el orden  $\text{Na}^{+1} < \text{Ca}^{+2} < \text{Al}^{+3}$ , al cual corresponde un incremento de las constantes de Huggins,  $\text{Na}^{+1} > \text{Ca}^{+2} > \text{Al}^{+3}$ , en contraste a lo reportado para un espécimen del Brasil [14].

### Distribución de masas molares e índice de polidispersidad

La distribución de masa molares, Fig. 6 y Tabla 2, evidencia un sistema monodisperso ( $I_p = 1,5$ ), con una masa molar promedio relativamente baja, en el orden de  $10^5$ , en comparación con las gomas de *Sterculia* [22] pero más alto que el reportado para el espécimen de *A. occidentale* de Brasil [29]. Existe una correspondencia entre la baja masa molar promedio y la viscosidad de la goma en estudio.

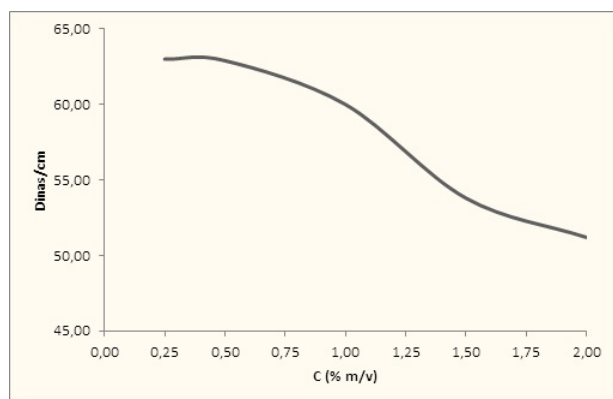


**Figura 6.-** Distribución de masa molar de la goma de *A. occidentale*, obtenido por cromatografía de exclusión por tamaño acoplado on line con detectores de luz dispersa (—MALLS) e índice de refracción diferencial (----IRD)

## Tensoactividad y Propiedades emulsionantes

### • Tensoactividad

La goma de *A. occidentale*, a una concentración de 0,5% m/v, ocasiona un descenso de la tensión superficial (Fig. 7) del agua de 72 Dinasc/cm a 62,90 Dinasc/cm; esta disminución es menor que el reportado para la goma de *A. senegal* (46,9 mN/m), a la misma concentración [30], lo cual sugiere que la capacidad emulsionante de esta goma sea baja.



**Figura 7.-** Tensión superficial de las dispersiones acuosas de la goma de *A. occidentale*

### • Capacidad emulsionante

La Tabla 2 revela que la goma de *A. occidentale* tiene, en efecto, una capacidad emulsionante relativamente baja, 27%, en comparación con la reportada para goma de *A. senegal* (59%) [31], lo cual puede sugerir la presencia de complejos AGPs u otros polos hidrófobos importantes en la estructura del polímero.

### • Capacidad estabilizante de la emulsión

Las emulsiones preparadas con esta goma son estables desde (x30min, 80°C) hasta (x24h, 25°C), Tabla 2, lo cual fundamenta la posibilidad de la existencia de complejos AGPs en su estructura.

## Conclusiones

La goma de *A. occidentale* exhibe parámetros físico-químicos interesantes en cuanto a solubilidad, pH, viscosidad en agua, hinchamiento en forma cruda, emulsión, y la distribución de peso molecular. Los valores obtenidos de los parámetros medidos, sugieren que la goma pudiera tener propiedades como estabilizador de emulsiones (usada en mezclas con otras gomas), o como vehículo (en excipientes) que podrían ser tomados

en consideración para su utilización a nivel de las industrias farmacéuticas y/o alimentarias.

## Referencias Bibliográficas

1. FAUCONNIER, M; BLECKER, CH; GROVNE, J; RAZAFINDRALAMBO, H; VANZEVEREN, E; MARLIER, M AND PAQUOT, M. *J. Agric. Food Chem.* 48, 2709–2712. 2000.
2. AL-ASSAF, S; PHILLIPS, G; WILLIAMS, P. *Food Hydrocolloids* 19, 647–660. 2005.
3. VERBEKEN, S; DIERCKX, S AND DEWETTINCK, K. *Appl. Microbiol Biotechnol.* 63, 10-21. 2003.
4. CLAMENS, C.; RINCÓN, F.; VERA, A.; SANABRIA, L. AND LEÓN DE PINTO, G. *Food Hydrocolloids* 14, 253-257. 2000.
5. PENDYALA V.; BABURAO CH. AND CHANDRASEKHAR K. J. *Adv Pharm Technol Res.*, 1 (2), 253-259. 2010.
6. EMEJE, M.; IHIMEKPEN, O.; ISIMI, CH.; SABINUS, O. Y KUNLE, O. *Afri. J. Pharm Pharmacol* 3(5), 265-272. 2009.
7. BOSE, S. AND BISWAS, M. *Ind. J. Biochem.* 7, 48-72. 1970.
8. ANDERSON D. M. W. AND BELL P. C. *Anal Acta* 79,185-197. 1975.
9. GYEDU-AKOTO, E.; ODURO, I.; AMOAH, J.; OLDHAM, J. H.; ELLIS, W. O.; AND OPOKU-AMEYAW, K. *Sci. Res. Essays*, 2(10), 458-461. 2007.
10. GONCALVES, CH., Y SOUZA DE FREITAS, J. *IJRRAS.* 11(3), 401-408. 2013.
11. LEÓN DE PINTO, G.; MARTÍNEZ, M.; MENDOZA, J. A.; OCANDO, E. AND RIVAS, C. *Bioch. Systemat. Ecol.*, 23(2),151-156. 1994.
12. CLAMENS, C; LEÓN DE PINTO G; RINCÓN, F; VERA, A. *Revista de la Facultad de Agronomía. Universidad de la Plata.* 103, 119-125. 1998.
13. NNABUK O.E., STEPHEN E.A., PAUL O.A. ENO E.E. WALAILAK, *J. Sci. Techn.* 10:3, 247-265. 2013.
14. DE PAULA R.C.M. AND RODRIGUES J.F. *Carbohydrate Polymers.* 26, 177-181. 1995
15. ISLAM, A. M; PHILLIPS, G. O; SLJIVO, A; SNOWDEN, M. J AND WILLIAMS, P. A. *Food Hydrocolloids*, 11, 4, 493-505. 1997.

16. GOODRUM, L; PATEL, A; LEYKAM, J; AND KIELISZEWSKI, M. *Phytochemistry* 54, 99-106. 2000.
17. PICTON, L; BATAILLE, I; MULLER, G. *Carbohydrate polymers* 42, 23 – 31. 2000.
18. ABED EL KADER, D.; MOLINA, E.; LEÓN DE PINTO, G.; NEGRÓN, G. Y LACHMANN, M. *Rev. Fac. Agron.* 19(3), 230-239. 2002.
19. RANDALL, R; PHILLIPS, G; WILLIAMS, P. *Food Hydrocolloids* 3, 65-75. 1989.
20. ISREAL O.K., INNOCENT E. Y AMMEH P.O. *Int. J. Mod. Chem.* 5, 1-21. 2013.
21. NNABUK O.E., PAUL O.A., CASIMIR E.G. AND ENO E.E. *J. Chem.* 2013 1-10. 2012.
22. LE CERF, D; IRINEI, F; MULLER, G. *Carbohydrate Polymers.* 13, 375-386. 1990.
23. LARRAZÁBAL, M; MARTÍNEZ, M; SANABRIA, L; LEÓN DE PINTO, G; HERRERA, H. *Food Hydrocolloids* 20, 908-913. 2006.
24. VINOD, V. T. P.; SASHIDHAR, R. B.; SURESH, K. I.; RAO, B. R.; SARADHI, U.V.; RAO, T. P. *Food Hydrocolloids.* 22. 899-915. 2008.
25. ANDERSON, D; MCDUGALL, F. *Food additives and contaminants* 4, 257 – 266.1987.
26. PAMIES R., GINÉS J, LÓPEZ M Y GARCÍA J. *Colloid Polymers Science.* 286, 1223-1231. 2008.
27. OLIVEIRA J.D., SILVA D.A., DE PAULA R.C.M., FEITOSA J.P.A., PAULA H.C.B. *Internacional Journal of Biological Macromolecules* 29, 35-44. 2001.
28. Morris E.R., Cutler A.N., Ross-Murphy S.B., Rees D.A. *Carbohydrate Polymers.* 11, pp 5-21. (1981).
29. GONCALVES, CH., Y SOUZA DE FREITAS, J. *IJRRAS.* 11:3, 401-408. 2013.
30. HUANG, X., KAKUDA, Y., & CUI, W. *Food Hydrocolloids.* 2001.
31. DICKINSON, ERIC; MURRAY, BRENT S.; STAINSBY GEORGE AND ANDERSON DOUGLAS M.W. *Food Hydrocolloids,* 2:6, 477-490. 1988.

## **Hidroformilación de 1-hexeno catalizada por sistemas de níquel conteniendo fosfinas como ligandos espectadores (Hidroformilación de 1-hexeno con sistemas de níquel)**

***Merlín Rosales<sup>1\*</sup>, Darwin Lugo<sup>1</sup>, Ángel González<sup>1</sup> y Pablo Baricelli<sup>2</sup>.***

<sup>1</sup> Departamento de Química, Laboratorio de Química Inorgánica, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

<sup>2</sup> Centro de Investigaciones Químicas, Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería, Valencia, Carabobo.

Recibido: 25-10-2017 Aceptado: 30-11-2017

### **Resumen**

En el presente trabajo se estudió la hidroformilación de 1-hexeno empleando sistemas catalíticos formado *in situ* por la adición de trifenilfosfina a la sal de níquel,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , bajo condiciones moderadas de reacción (125 °C, 50 atm de gas de síntesis). El sistema que presentó la mayor actividad catalítica fue el preparado por adición de 8 equivalentes de trifenilfosfina a la sal de níquel ( $\text{Ni}/8 \text{PPh}_3$ ), obteniéndose una relación n/i cercana a 3. La adición de aminas produce la inhibición de esta reacción. Los sistemas con fosfinas bi- y tridentadas fueron catalíticamente inactivos para esta reacción. Un estudio de química de coordinación permitió aislar el complejo  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , el cual se propone como el posible estado de reposo para la reacción de hidroformilación.

**Palabras Claves:** Hidroformilación, catálisis, 1-hexeno, níquel, trifenilfosfina.

## **Hydroformylation of 1-hexene catalyzed by nickel systems containing phosphines as ancillary ligand (Hydroformylation of 1-hexene with nickel systems)**

### **Abstract**

In the present work, it was studied the hydroformylation of 1-hexene by using catalytic systems formed *in situ* by addition of triphenylphosphine to the nickel salt,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , under mild reaction conditions (125 °C and 50 atm syn-gas). The system that presented the highest catalytic activity was the one prepared by addition of 8 equivalents of triphenylphosphine to the nickel salt ( $\text{Ni}/8\text{PPh}_3$ ), obtaining a n/i ratio close to 3. The addition of amines produces the inhibition of this reaction. The systems containing bi- and tridentate phosphine showed to be inactive for this reaction. A coordination chemistry study allowed us to isolate and characterize the complex  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , which is proposed as the possible resting state for the hydroformylation reaction.

**Keywords:** Hydroformylation, catalysis, 1-hexene, nickel, triphenylphosphine.

\* merlinrosalesaiz@gmail.com



### Introducción

La hidroformilación de olefinas, también denominada Proceso OXO, es la reacción de olefinas y otros sustratos insaturados con una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, comúnmente denominada gas de síntesis, para la obtención de aldehídos, la cual es catalizada por complejos de metales de transición en fase homogénea o en medio bifásico líquido-líquido. Los aldehídos se forman por la adición de un átomo de hidrógeno y de un grupo formilo al doble enlace del sustrato, aunque también se pueden generar olefinas internas y alcanos por isomerización e hidrogenación del sustrato, respectivamente, o alcoholes por hidrogenación de los productos [1, 2].

Las reacciones de hidroformilación constituyen una herramienta de síntesis bien conocida para la obtención de una gran variedad de productos orgánicos y una de las mayores aplicaciones industriales de la catálisis organometálica [1-4]. En años recientes han surgido nuevas aplicaciones en diversas áreas, tales como la obtención de combustibles ecológicos [5-9] y productos de alto valor agregado en química fina y para la industria farmacéutica [10-13].

Los catalizadores utilizados están basados principalmente en complejos hidruro-carbonilo de cobalto [14] y rodio [15-18] no modificados o modificados con ligandos fosfinas o fosfitos mono-, bi- y tridentados como ligandos espectadores. Sin embargo, también se ha reportado el uso de otros metales de transición como el hierro, rutenio, osmio, iridio, paladio y platino [19].

En la última década ha habido un incremento sustancial en el número de artículos relacionados con el uso de complejos de metales de transición abundantes en catálisis [20]. Sin embargo, aparte del cobalto [14] y del hierro [19], en la bibliografía solo se ha mencionado muy brevemente el uso de sistemas de manganeso para reacciones de hidroformilación de olefinas [21]. En 2009, Tang et al [22] reportaron el uso de una mezcla de acetato de níquel, bromuro cúprico, trifenilfosfina y ácido metanosulfónico para la hidroformilación de acetileno para la obtención de ácido acrílico obteniéndose altas conversiones y regioselectividad. También se ha reportado el uso de complejos de níquel con fosfinas bidentadas sulfonadas para la hidroformilación bifásica de olefinas [23].

En el presente trabajo se reporta el primer estudio de la hidroformilación homogénea de 1-hexeno a aldehídos utilizando sistemas de níquel conteniendo ligandos fosfinas, bajo condiciones moderadas de reacción.

### Materiales y métodos

Todas las reacciones de síntesis y catálisis se realizaron bajo atmósfera inerte de nitrógeno utilizando técnicas de Schlenk y una línea de vacío. Los precatalizadores que se utilizaron en las reacciones de hidroformilación se formaron *in situ* por adición de los equivalentes necesarios de la fosfina correspondiente a la sal hexahidratada de dicloruro de níquel, bajo las condiciones de reacción correspondientes.

Las reacciones de hidroformilación se llevaron a cabo en un reactor de acero Parr Instruments modelo 4843, provisto de una consola para medir digitalmente la presión, la temperatura y la velocidad de agitación de la mezcla de reacción. En un experimento típico, en un vaso de vidrio PYREX dentro del reactor se colocaron el  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (11,9 mg; 0,05 mmol), los equivalentes necesarios de la fosfina correspondiente, el 1-hexeno (1,9 mL; 15 mmol) y n-heptano (1 mL; 6,8 mmol) como estándar interno en tolueno (27,1 mL) como solvente. El sistema se desoxigenó mediante tres ciclos de carga y descarga con gas inerte y se comenzó a calentar hasta alcanzar la temperatura de trabajo (125 °C), momento en el cual se cargó con la presión correspondiente de gas de síntesis; éste se considera como el tiempo cero de la reacción. Cada reacción fue repetida al menos dos veces para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

Las mezclas de las reacciones catalíticas se analizaron por cromatografía de gases, usando un equipo marca VARIAN Serie 3300, acoplado a un detector de ionización a la llama (temperaturas del inyector, de la columna (isotérmica) y del detector: 200, 115 y 220 °C, respectivamente; flujo del nitrógeno: 30 mL/min; tiempo total de corrida: 8 min).

El estudio de química de coordinación consistió en la reacción de la sal de níquel con los componentes de la reacción catalítica. En un reactor de alta presión se colocaron el  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (120 mg; 0.5 mmol) y la trifenilfosfina (1,0 g; 4 mmol) en benceno (10 mL). El reactor se purgó tres veces con carga y descarga de monóxido de carbono, se cargó con 10 atm de monóxido de carbono y se colocó en un baño de aceite de silicona estabilizado a la temperatura de 125 °C. Después de cuatro horas de reacción, la solución fue transferida a un balón de tres bocas y se evaporó al vacío, obteniendo un sólido de color verde pálido. Rendimiento: 0,3 g (97 %). Este sólido también se obtuvo cuando se usó gas de síntesis en vez de monóxido de carbono.

El sólido obtenido en el estudio de química de coordinación fue analizado por espectroscopía IR y resonancia magnética nuclear (RMN) de protones y fósforo. El espectro IR (en discos de KBr) fue

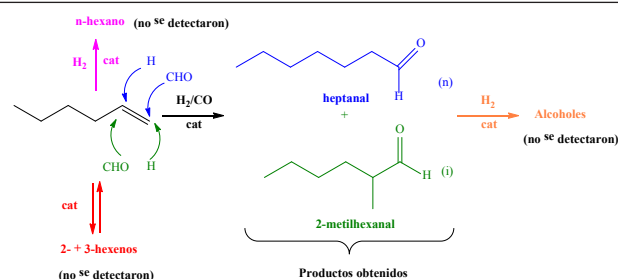
realizado en un instrumento Shimadzu 8300 FT-IR, mientras que los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker AM-300; los desplazamientos químicos se expresan en ppm con respecto al  $\text{SiMe}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , respectivamente.

## Resultados y discusión

Las reacciones de hidroformilación de 1-hexeno fueron realizadas usando precatalizadores de níquel conteniendo ligandos fosfinas, los cuales se prepararon *in situ* por la adición de los equivalentes correspondientes de la fosfina respectiva a la sal de dicloruro de níquel hidratado, donde las fosfinas utilizadas fueron la trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), la 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe) y la 1,1,1-tri(difenilfosfinometil)etano (trifos). La selección de los sistemas catalíticos se basó en tres hechos fundamentales: i) los metales del grupo 10 han mostrado ser catalizadores muy activos en reacciones de hidroformilación de olefinas, ii) las sales de níquel muestran una tendencia para formar con facilidad complejos organometálicos carbonílicos, uno de los ligandos participativos de la reacción de hidroformilación de olefinas, y iii) la presencia de fosfinas como ligandos espectadores debe, por un lado, estabilizar ligeramente el precursor catalítico y, por el otro, producir a través de sus efectos electrónicos y estéricos una mayor actividad catalítica y una mejor selectividad hacia la formación de los productos lineales.

### Hidroformilación de 1-hexeno con sistemas de níquel

Los precursores  $\text{Ni}/n\text{PPh}_3$  mostraron ser catalíticamente activos para la hidroformilación homogénea de 1-hexeno bajo condiciones moderadas de reacción, las cuales fueron realizadas usando una relación sustrato:catalizador (S/C) de 300, variando los equivalentes de trifenilfosfina añadidos a la sal de níquel, la temperatura y la presión de gas de síntesis. En estas reacciones se observó la presencia de una mezcla del aldehído lineal (heptanal) y del ramificado (2-metilhexanal), sin observarse la formación de productos de hidrogenación de la olefina ni de los aldehídos, ni la isomerización de la olefina (Figura 1).



**Figura 1.** Productos posibles de la hidroformilación catalítica de 1-hexeno.

El primer parámetro optimizado fue la temperatura, encontrándose que el valor óptimo fue de  $125\text{ }^\circ\text{C}$ ; a temperaturas inferiores los sistemas eran inactivos, mientras que a temperaturas más altas se observó que las reacciones no eran reproducibles, debido a descomposición parcial de la especie activa.

En la Tabla 1 se muestran las actividades catalíticas en unidades de moles de productos obtenidos por mol de catalizador (“turnover number”, TON), así como también la regioselectividad del proceso medida como la relación entre los moles del aldehído lineal y los del aldehído ramificado (relación n/i) a varias relaciones  $[\text{Ni}]:[\text{PPh}_3]$  y a varias presiones, estableciéndose como tiempo de reacción 4 h.

**Tabla 1.** Actividades catalíticas (TON)<sup>a</sup> y regioselectividades (relación n/i)<sup>b</sup> de los sistemas de níquel con trifenilfosfina para la hidroformilación de 1-hexeno.

[Ni]/[PPh <sub>3</sub> ]	Presión (atm)		
	10	30	50
1:2	—	6 (1.0)	21 (2.0)
1:4	9 (2.0)	237 (2.8)	213 (1.7)
1:8	132 (3.7)	238 (3.0)	273 (2.6)
1:10	57 (4.6)	21 (3.2)	18 (1.7)

Condiciones:  $[\text{Ni}] = 1.67\text{ mM}$ ,  $[1\text{-hexeno}] = 0.5\text{ M}$ ,  $[n\text{-heptano}] = 0.25\text{ M}$ ,  $T = 125\text{ }^\circ\text{C}$ , solvente: tolueno, tiempo = 4h. <sup>a</sup> Valores expresados en TON como moles de producto por mol de cat. <sup>b</sup> Los valores entre paréntesis corresponden a la relación n/i (moles de heptanal/moles de 2-metilhexanal). El porcentaje de conversión total es 1/3 de los TON.

Como se puede observar, a 10 atm de gas de síntesis, existe un incremento sustancial en la actividad catalítica cuando se aumenta la relación níquel:fosfina de 1:2 a 1:8. Sin embargo, al aumentar aún más esta relación la actividad disminuye considerablemente. Esto se puede explicar debido a que con un exceso de fosfina se desfavorece la coordinación del sustrato a la esfera de coordinación

del metal. Por otro lado, la selectividad de la reacción hacia el aldehído lineal o normal aumenta al incrementarse la relación níquel:fosfina por el efecto estérico; en este caso se observa un incremento en la relación n/i de 2,0 hasta 4,6.

Por otro lado, a 30 atm de gas de síntesis se observó un incremento en la actividad catalítica con respecto a los resultados obtenidos a 10 atm. Sin embargo, las regioselectividades (relación n/i) son ligeramente menores; un aspecto importante es que los TON's correspondientes a las relaciones 1:4 y 1:8 son muy similares. En cuanto a la regioselectividad, la relación n/i aumenta de 1,0 hasta 3,2 cuando se incrementa la relación Ni/PPh<sub>3</sub> de 1:2 hasta 1:10.

Finalmente, cuando la presión se incrementa a 50 atm, se observa un incremento pequeño en la actividad catalítica con respecto a la observada a 30 atm de presión de gas de síntesis, observándose nuevamente la mayor conversión para una relación Ni/PPh<sub>3</sub> de 1:8. En cuanto a las selectividades estas fueron menores que las observadas para 10 y 30 atm de gas de síntesis. Esto se puede explicar debido a que el exceso de monóxido de carbono (CO) ayuda a estabilizar especies con mayor número de ligandos carbonilos.

Al observar detalladamente la Tabla 1, se puede concluir que la relación Ni/PPh<sub>3</sub> de 1:8 fue la que presentó las mayores actividades catalíticas a las diferentes presiones de gas de síntesis. Sin embargo, la relación n/i disminuye de 3,7 hasta 2,6 cuando se incrementa la presión de gas de síntesis.

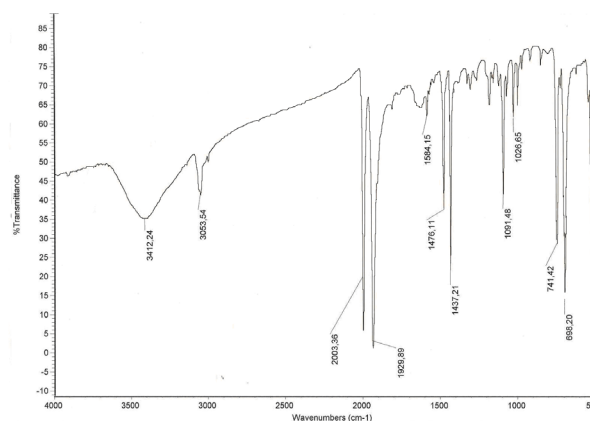
La adición de una amina, piridina o una alquilamina (etil-, dietil- o trietilamina), al medio de reacción (0,5-1,0 mL) suprime casi completamente la actividad catalítica de estos sistemas, lo cual se puede explicar debido a que el nitrógeno presente en estas bases orgánicas se puede coordinar al centro metálico, compitiendo con la olefina por el sitio de coordinación vacante de la especie activa.

Finalmente, los sistemas de níquel con uno y dos equivalentes de fosfinas bidentadas (dppe, dppp y dppb) y tridentadas (trifos) resultaron ser inactivos catalíticamente bajo las condiciones de reacción utilizadas en el presente trabajo.

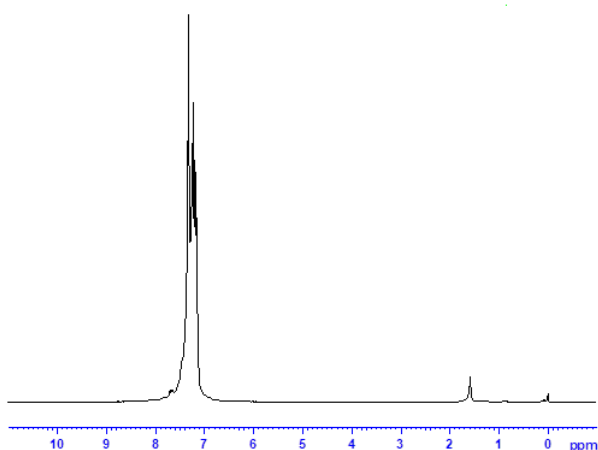
### Química de coordinación relacionada con la reacción de hidroformilación catalizada por sistemas de níquel/trifenilfosfina

Con la finalidad de conocer más detalles sobre el mecanismo de reacción de la hidroformilación de olefinas catalizada por los sistemas Ni/trifenilfosfina, se estudió la interacción de la sal de níquel con un exceso de la fosfina en presencia de monóxido de carbono o de gas de síntesis.

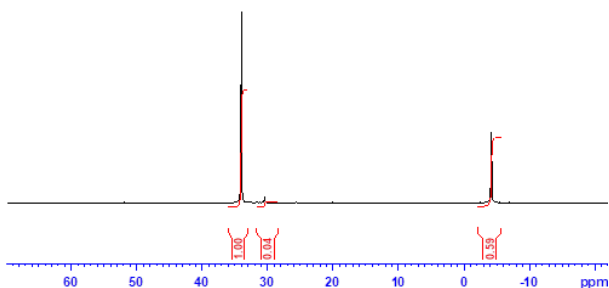
La reacción de la sal hidratada de cloruro de níquel con monóxido de carbono (CO) o con gas de síntesis (CO/H<sub>2</sub>), en presencia de ocho equivalentes de trifenilfosfina en benceno a 125 °C produjo, después de su precipitación, un sólido de color verde claro. El espectro IR (Figura 2) muestra, además de las señales correspondientes a la trifenilfosfina, dos señales intensas a 2003 y 1930 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al estiramiento C-O de los ligandos carbonílicos. El espectro de <sup>1</sup>H RMN (Figura 3) en cloroformo deuterado muestra dos multipletes en 7.7 y 7.2 ppm, correspondientes a los protones aromáticos de los grupos fenilos de las fosfinas. Finalmente, el espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (Figura 4) en cloroformo deuterado, muestra la presencia de un singlete en 34.0 ppm, más una pequeña señal correspondiente a la fosfina libre. Estos datos son consistentes con un complejo organometálico de geometría tetraédrica conteniendo únicamente ligandos trifenilfosfina y carbonilos. Sin embargo, la presencia de dos señales carbonílicas puede ser interpretada a través de la formación de dos posibles especies con uno o dos ligandos trifenilfosfina, [Ni(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)] o [Ni(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], las cuales presentarían simetría C<sub>3v</sub> y C<sub>2v</sub>, respectivamente, como se muestra en la Figura 5. Un análisis vibracional de ambas especies muestra la presencia de dos bandas carbonílicas en ambos casos: de simetría A<sub>1</sub> + E para la especie tricarbonílica y A<sub>1</sub> + B<sub>2</sub> para la especie dicarbonílica. En virtud de lo agudo de las dos bandas carbonílicas encontradas como producto de reacción, se considera que la estructura más probable es la que presenta dos ligandos carbonílicos y dos ligandos trifenilfosfina (estructura con simetría C<sub>2v</sub>), debido a que posee dos bandas carbonílicas correspondientes a dos representaciones irreducibles unidimensionales, que generalmente son más agudas que las bidimensionales.



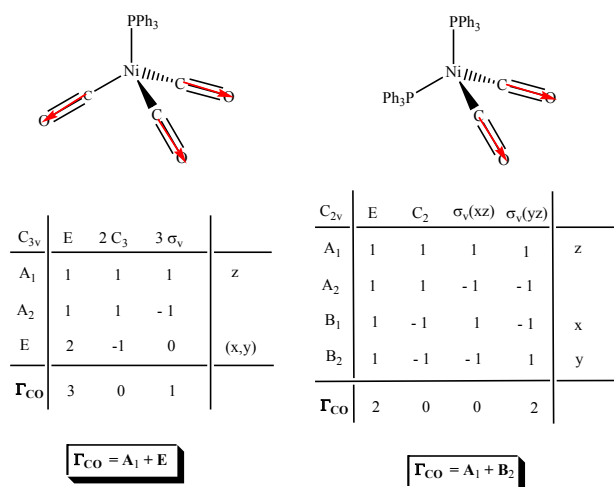
**Figura 2.** Espectro IR (KBr) del producto de la interacción de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O con exceso de trifenilfosfina en presencia de monóxido de carbono



**Figura 3.** Espectro  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) del producto de la interacción de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con exceso de trifenílfosfina en presencia de monóxido de carbono



**Figura 4.** Espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) del producto de la interacción de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con exceso de trifenílfosfina en presencia de monóxido de carbono



**Figura 5.** Análisis vibracional de los productos posibles de la interacción de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con exceso de trifenílfosfina en presencia de monóxido de carbono.

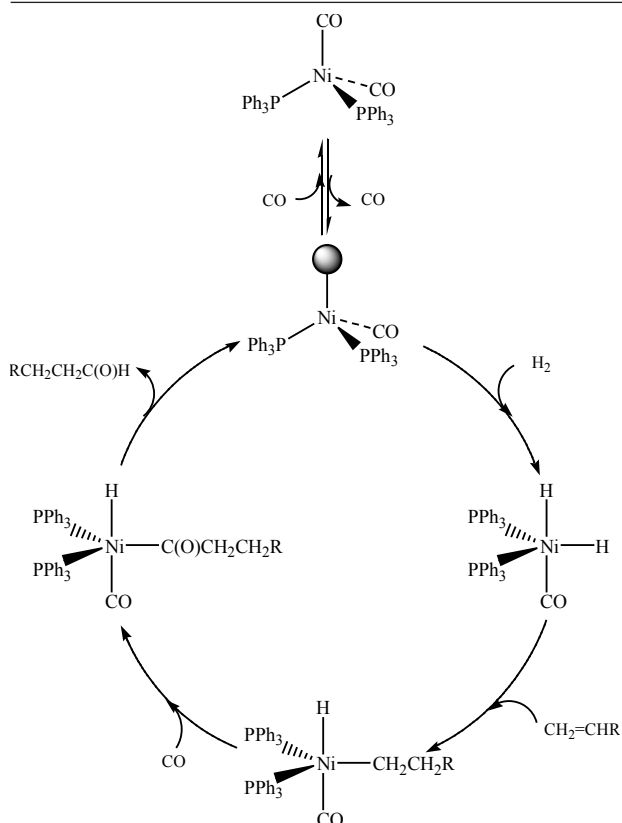
En trabajos anteriores, Tolman [24, 25] reportó que el complejo de níquel con una sola trifenílfosfina,  $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$ , presenta una banda de simetría  $A_1$  en  $2068,9 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que en la especie bis(trifenílfosfina) aparece en  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Adicionalmente, Le Page [26] reportó que el complejo  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , sintetizado a partir del complejo  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , presentó dos bandas en  $1997$  y  $1936 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que los espectros  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN mostraron un multiplete en  $7.4$ - $7.1$  ppm y un singlete a  $32.8$  ppm, respectivamente.

Sobre la base de estos resultados se propone que bajo las condiciones de hidroformilación se forma la especie  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , la cual se puede considerar como el estado de reposo (“resting state”) del proceso catalítico.

### Ciclo catalítico para la hidroformilación de 1-hexeno

Aunque no se realizó un estudio cinético y mecanístico detallado para la hidroformilación de 1-hexeno catalizada por el sistema  $\text{Ni}/8\text{PPh}_3$ , los resultados de actividad catalítica y selectividad encontrados en el presente trabajo, así como el conocimiento que se tiene de la reacción de hidroformilación, se propuso un ciclo catalítico, el cual se muestra en la Figura 6. Se sugiere que la especie catalíticamente activa es  $[\text{Ni}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  (A), la cual se forma por disociación de un ligando carbonílico de la especie dicarbonílica correspondiente. Adición oxidante de hidrógeno produce la especie dihidruro,  $[\text{Ni}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  (B), la cual reacciona con la olefina para generar  $[\text{Ni}(\text{H})(\text{alquilo})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  (C); esta especie se forma por coordinación de la olefina previa disociación de un ligando ( $\text{CO}$  o  $\text{PPh}_3$ ), transferencia del hidruro a la olefina y coordinación del ligando previamente disociado. Transferencia del grupo alquilo al ligando carbonilo en la especie C, promovida por la coordinación de una nueva molécula de  $\text{CO}$ , genera la especie  $[\text{NiH}(\text{acilo})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  (D). Eliminación reductora del aldehído correspondiente regenera la especie catalíticamente activa y restablece el ciclo catalítico. A presiones de gas de síntesis altas ( $50 \text{ atm}$ ), se pueden estar formando especie tri- o tetracarbonílicas,  $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$  o  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , lo cual explicaría las bajas relaciones  $n/1$  observadas bajo estas condiciones.





**Figura 6.** Ciclo catalítico propuesto para la hidroformilación de 1-hexeno catalizada por el complejo  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

### Conclusiones

Los sistemas de níquel formados *in situ* por adición de trifenilfosfina, mostraron ser precatalizadores activos para la hidroformilación de 1-hexeno, encontrándose la mayor actividad cuando se utilizó una relación  $[\text{Ni}]:[\text{PPh}_3]$  de 1:8. Las mejores condiciones de reacción encontradas fueron: 50 atm de gas de síntesis y temperatura de 125 °C. Bajo estas condiciones de reacción se encontró una regioselectividad de 78 % hacia el aldehído lineal (relación n/i de 3.7); esta reacción se inhibe totalmente por la adición de aminas. El complejo  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  se forma bajo las condiciones de hidroformilación y se considera que a partir de este se forma la especie catalíticamente activa por disociación de un ligando carbonilo.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la División de Investigación de la Facultad Experimental de Ciencias y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de la Universidad del Zulia por los financiamientos otorgados.

### Referencias bibliográficas

- BAYON J.C. Carbonilación en Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea (Eds. ORO, L.A., SOLA, E.), INO Reproducciones S.A. Zaragoza (España). 75-92. 2000
- JOO F. Aqueous Organometallic Catalysis in Catalysis by Metal Complexes (Eds. James B., van Leeuwen P.W.N.M.). Kluwer Academic Publishers. Dordrecht (The Netherlands). 149-190. 2001.
- FROHNING C.D., KOHLPAINTNER C.W., BOHNEN H-W. Hydroformylation (OXO Synthesis, Roelen Reaction) in Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds (Eds. CORNILS B, HERRMANN W.A.). Vol 1. 2nd Edn. Wiley. Weinheim. 31-103. 2002.
- BHADURI S., MUKESH D. Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications. Wiley. Nueva York (USA). 141-152. 2014.
- GUANIPA V.J., MELEAN L.G., MODROÑO-ALONSO M., GONZÁLEZ A., ROSALES M., LÓPEZ-LINARES F., BARICELLI P.J. Appl Catal A: Gen 358:21. 2009.
- MODROÑO-ALONSO M., GUANIPA V.J., MELEAN L.G., ROSALES M., GONZÁLEZ A., BARICELLI P.J. Appl Catal A: Gen 358:211. 2009.
- MELEAN L.G., RIVERA S., GUANIPA V.J., MODROÑO-ALONSO M., GONZÁLEZ A., ROSALES M., BARICELLI P.J. Hydrocarbon World 6:12. 2011.
- ROSALES M., BARICELLI P.J., GONZALEZ A. Ciencia 20: 73-85. 2012.
- BARICELLI P.J., MELEAN L.G., MODROÑO-ALONSO M., RODRÍGUEZ A., ROSALES M., GONZÁLEZ A. Catal Today 247:124. 2015.
- BEHR A., WESTFECHTEL A., PÉREZ GOMES J Chem Eng Technol 31:700. 2008.
- WHITEKER G.T., COBLEY C.J. Top Organomet Chem 42:35. 2012.
- FRANKE R., SELENT D., BÖRNER A. Chem Rev 112:5675, 2012.
- ROSALES, M., ROSALES, J., PACHECO, I., BARICELLI, P.J., MELEÁN, L.G., ARGUELLO, E. Ciencia 22: 95-103. 2014.
- HEBRARD, F., KALCK, P. Chem Rev 109:4272-4282. 2009.

15. VAN LEEUWEN P.W.N.M., CLAVER C. Rhodium catalyzed hydroformylation. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht (The Netherlands). 2000.
16. DEL RIO, I., PAIMES, O., VAN LEEUWEN P.W.N.M., CLAVER, C. J. *Organomet Chem* 608: 115-121, 2000
17. ROSALES M., GONZALEZ A., GUERRERO Y., PACHECO I., SANCHEZ-DELGADO R.A. *J Mol Catal A: Chem* 270: 241-249. 2007.
18. ROSALES M., CHACON G., GONZALEZ A., PACHECO I., BARICELLI P. MELEAN L.G. *J Mol Catal A: Chem* 270: 250-256. 2007.
19. PROSPECH, J., FLEISCHER, I., FRANKE, R., BUSCHHOLZ, S., BELLER, M. *Angew Chem Int Ed* 52:2852-2872. 2013
20. CHIRIK, P., MORRIS, R. *Acc Chem Res* 48: 2495. 2015
21. BEHR, A., NEUBERT, P. *Applied homogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Alemania. 274-281. 2012.
22. TANG, C., ZENG T.Y., CAO, P., YANG, X., Wang, G. *Catal Lett* 129: 189-193. 2009
23. BARTIK, T., BUM, B.B., BARTIK, B., HANSON, B.E. *Inorg Chem* 33: 164-169. 1994
24. TOLMAN, C.A. *Chem Rev* 77: 313-348. 1977.
25. TOLMAN, C.A. *J Am Chem Rev* 92: 2956-2965. 1970.
26. LE PAGE, M.D. The synthesis, characterization and reactivity of nickel-2-pyridinephosphine complexes. Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. Department of Chemistry. The University of British Columbia. 2000.

## Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos bimodales Ti-UVM-7 por incorporación directa en el gel de partida

*Roberto Campos<sup>1</sup>, Juan Primera<sup>2,4</sup>, Pedro Amorós<sup>3</sup>, Lenin Huerta<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup> Universidad del Zulia, Facultad Experimental de Ciencias, Laboratorio de Nuevos Materiales, 4001, Venezuela

<sup>2</sup> Universidad Técnica de Manabí, Facultad de Ingeniería Agrícola, Departamento de Ciencias Agrícolas, Portoviejo, 130105, Ecuador.

<sup>3</sup> Universidad de Valencia, Instituto de Ciencia de los Materiales (ICMUV), España

<sup>4</sup> Universidad del Zulia, Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Física, 4001, Venezuela

Recibido: 30-10-2017 Acetado: 18-12-2017

### Resumen

En este trabajo se estudió la síntesis de sólidos mesoporosos bimodales Ti-UVM-7, empleando la estrategia de síntesis conocida como la vía de los atranos, con la incorporación del Ti en el gel de síntesis en relaciones molares Si/Ti de 10, 25, 50 y 100. Las caracterizaciones empleadas fueron: difracción de rayos X, isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$ , microscopía electrónica de transmisión y energía dispersiva de rayos X. Para todos los sólidos, los patrones de DRX presentaron picos alrededor de 2,02 grados de  $2\theta$ , las isotermas fueron del tipo IV, con dos saltos de volumen a presiones relativas de 0,4 y 0,9 típico de los materiales UVM-7 y las áreas superficiales BET fueron de 1216 a 128  $m^2/g$ , disminuyendo en la medida que el contenido de Ti se fue incrementando (disminución de la relación Si/Ti). La cantidad de Ti incorporado fue muy similar a la inicial incorporada en el gel de síntesis, excepto para el sólido de relación molar de Si/Ti de 100 (inicial), que sólo llegó a Si/Ti=127.

**Palabras claves:** atrano, bimodal, mesoporosos, titanio.

Synthesis and Characterization of bimodal mesoporous materials Ti-UVM-7 by direct incorporation into the starting gel.

### Abstract

In this work, it was studied the synthesis of bimodal mesoporous solids Ti-UVM-7, using the synthesis strategy known as the atrane way, with incorporation of Ti into synthesis gel in Si/Ti molar ratios of 10, 25, 50 and 100. The characterizations used were: X-ray diffraction,  $N_2$  adsorption-desorption isotherms, transmission electron microscopy and X-ray energy dispersive. For all solids, X-ray patterns showed peaks around 2.02 degrees of  $2\theta$ , isotherms were type IV, with two volume steps at relative pressures of 0.4 and 0.9, typical of UVM-7 materials, and BET surface areas of 1216 to 128  $m^2/g$ , decreasing as the content of Ti increased (decrease of the Si / Ti molar ratio). The amount of Ti incorporated was too similar to that initial placed in the synthesis gel, except for the solid with a Si/Ti molar ratio of 100 (initial), which only reached Si / Ti = 127.

**Keyword:** atrane, mesoporous, bimodal, titanium.

\* Autor de correspondencia: ljuerta@gmail.com

## Introducción

La síntesis de materiales mesoporosos ha involucrado múltiples estrategias, donde una de las más conocidas, y que significó un cambio en la síntesis de materiales, fue la realizada por Kresge y col. (1), quienes abrieron el camino para una familia de materiales mesoporosos denominados M41S(2). En la misma familia de los materiales mesoporosos se han desarrollado sólidos con dos sistemas de poro, los cuales, dependiendo de la forma en la que son sintetizados, pueden presentar una combinación del tipo micro-meso, meso-macro y micro-macro, donde el tipo de combinación de porosidades determina la utilidad que se le vaya a dar al sólido, por ejemplo, en algunas reacciones catalíticas es imprescindible un tamaño de poro acorde con la reacción, ya que este efecto influirá en los productos obtenidos en la reacción realizada (3).

Esta familia de materiales ha sido ampliamente utilizada como adsorbentes, modificando su estructura, y como soporte catalítico, con la incorporación de elementos activos en su estructura o soportados en ellos (3). Siendo un problema abierto la influencia de dichos elementos activos sobre la estructura del material resultante, particularmente su incorporación directa en la síntesis o en métodos postsíntesis (4).

En tal sentido, el titanio es uno de los elementos que presenta gran interés, siendo utilizado en fotocatalisis (5-7), epoxidación (8), remediación ambiental (9), en sólidos con propiedades antibacterianas y antimicrobianas (10, 11), captura selectiva de fosfopeptidos (12), aplicaciones biomédicas (13), entre otros.

Desde hace tiempo hasta el presente se vienen llevando a cabo estudios que involucran la incorporación de titanio sobre diferentes soportes, aunque principalmente en materiales mesoporosos ya que estos aportan poros amplios que permiten la entrada y salida fácil de reactivos y productos (14-21)

Dentro de los métodos de síntesis con la incorporación de elementos activos, destacamos el conocido como la vía de los atranos (22, 23), que aporta una forma sencilla, de química sol-gel, para la síntesis de materiales mesoporosos, que permiten incorporar una gran variedad de heteroelementos en la estructura (23), evadiendo además el problema de la segregación de fases, lo cual conlleva a una menor dispersión de la especie con la consecuente pérdida del aprovechamiento de sus propiedades (24, 25). Este método de síntesis se ha ampliado para obtener materiales con sistemas de poros bimodales, denominados UVM-7 (26), que presentan mesoporos y macroporos a la vez, dándole una mayor accesibilidad a los sitios activos.

Con todo lo anterior, el presente estudio continúa con la exploración de las posibles aplicaciones del método de síntesis conocido como la vía de los atranos, incorporando el titanio directamente en el gel de síntesis, comparando estos resultados con los de un trabajo previo (27) donde se introdujo titanio por impregnación post síntesis de la UVM-7.

## Materiales y métodos

### Reactivos, materiales y equipos

Los reactivos utilizados fueron: silicato de tetraetilo (abreviado como TEOS) 98% marca Sigma-Aldrich, 2,2',2''-Nitrilotrietanol (abreviado como TEA) grado reactivo marca Reproquímica, bromuro de N,N,N-trimetil,1-hexadecan-amino (abreviado como CTAB), agua desionizada, y el material de vidrio necesario para llevar a cabo los experimentos. Los equipos utilizados fueron: Seifert 3000T con una fuente de radiación de CuK $\alpha$  para realizar los difractogramas, Micromeritics ASAP 2010 para realizar las isoterms, Microscopio Electrónico de Transmisión Philips TM10 para realizar las microfotografías, Shimadzu EDX – 700HS Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) con lámpara de rodio para la determinación de la composición química.

### Síntesis de UVM-7

El gel de partida se obtuvo utilizando el método descrito por Huerta y col. (28). El sólido obtenido (UVM-7 mesoestructurado) fue separado por filtración, lavado varias veces con agua desionizada y secado a 120°C por una noche. La materia orgánica (surfactante) se eliminó calcinando el sólido mesoestructurado a 540°C por 4 h, alcanzando esta temperatura a 1°C/min, obteniendo el sólido mesoporoso UVM-7.

### Síntesis de Ti-UVM-7 con incorporación directa en la solución sol-gel

Se utilizó el mismo método descrito para la síntesis del UVM-7, en las relaciones molares de 2M : 7TEA : 0,52CTAB : 180H<sub>2</sub>O, donde M es la suma de los moles de Si y Ti, en relaciones molares de Si/Ti en el gel de síntesis de 10, 25, 50 y 100. Se utilizó el isopropóxido de titanio como fuente de Ti.

### Caracterización de los sólidos

Los patrones de Difracción de Rayos X (DRX) se registraron entre 0,65 y 10 grados de 2 $\theta$ , con un paso de 0,02° (2 $\theta$ ) y tiempos de adquisición de 3 s/paso.



Para las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se trató la muestra previamente para desgasificarla a 200 °C en vacío hasta alcanzar una presión residual de 0,04 torr. El cálculo de la Distribución de Tamaño de Poro (DTP) se realizó utilizando las ecuaciones de Barret, Joyner y Halenda (BJH) (29). Las gráficas de distribución de tamaño de poro (DTP) están expresadas en derivada del volumen entre la derivada del logaritmo del diámetro de poro. El área superficial específica de los sólidos se determinó aplicando las ecuaciones de Brunauer, Emmet y Teller (BET) (30), en el rango donde son lineales (entre 0,05 y 0,2 p/p). Los volúmenes de poro se determinaron por el método BJH(29).

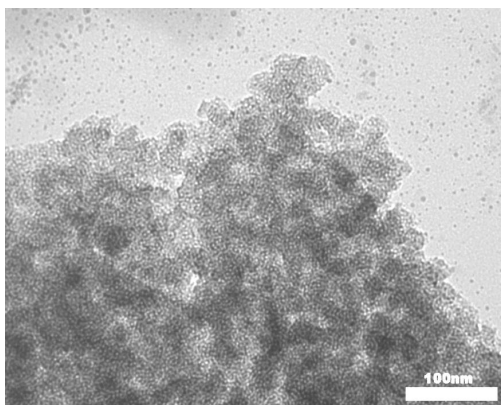
Para la Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), las muestras se suspendieron en etanol, se impregnó el portamuestra con esta suspensión, se secó y se colocó en el equipo, trabajando a 100 kV.

Para las medidas de composición química los sólidos se colocaron en un portamuestra para su medición.

## Resultados y discusión

### Caracterización del material UVM-7

Para efectos comparativos, se sintetizó el material UVM-7 sin ningún heteroelemento incorporado. En la figura 1 se pueden observar, en microfotografía lograda mediante MET, las características morfológicas del material UVM-7. El material UVM-7 está constituido esencialmente por conglomerado de partículas pseudoesféricas que tienen un diámetro de aproximadamente 25 nm, las cuales se agrupan entre sí, dejando espacios abiertos que forman los sistemas de macroporos. Los sistemas de mesoporos se observan como pequeños puntos blancos que se ordenan de forma pseudo hexagonal dentro de las partículas (26, 28).



**Figura 1.** Microfotografía electrónica por TEM del sólido UVM-7 calcinado. Tomado de Campos y col (22), con permiso de reproducción.

Las otras caracterizaciones del material UVM-7, identificado con el símbolo  $\infty$  (infinito), se muestran en las figuras 2, 3, y 5.

En la figura 2 (isoterma), se observan claramente dos saltos de presión, uno ubicado alrededor de 0,4 P/P<sub>0</sub> y el otro a 0,9 P/P<sub>0</sub>, los cuales corresponden al llenado de los mesoporos y macroporos respectivamente, saltos de presión propios de una isoterma tipo IV (31). También se puede observar un ciclo de histéresis de tipo HI (31). A partir de estos resultados de adsorción-desorción y utilizando la ecuación de BET (30), se determinó el área superficial del sólido, que es de 1052 m<sup>2</sup>/g para el material calcinado. Partiendo de la isoterma y utilizando la ecuación de BJH (29), se calculó la DTP para este sólido, la cual se muestra en la figura 4. Aquí se observa claramente el carácter bimodal (dos sistemas de poro) del material, encontrando mesoporos en el orden de los 2,9 nm y macroporos de 73,2 nm, obteniendo a su vez un volumen total de poro de 1,079 cm<sup>3</sup>/g.

En el patrón de difracción presentado en la figura 6, se observa un pico en 2,08 grados de 2 $\theta$  (4,24 nm), el cual corresponde al plano *d*<sub>100</sub> y un hombro de menor intensidad en 4,03 grados de 2 $\theta$  (4,90 nm), que corresponde a los planos solapados *d*<sub>110</sub>, y *d*<sub>200</sub>. Este patrón es característico de un arreglo pseudo hexagonal, propio de los sólidos UVM-7 (26, 28).

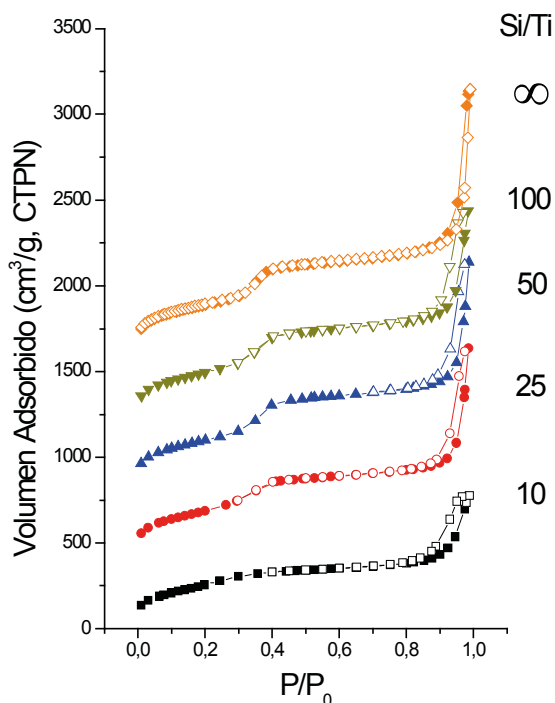
Estos resultados de las caracterizaciones de la UVM-7 concuerdan con lo reportado previamente en la literatura, demostrando la reproducibilidad del método (26, 28).

### Materiales Ti-UVM-7 con incorporación directa en la solución sol-gel

#### Propiedades texturales

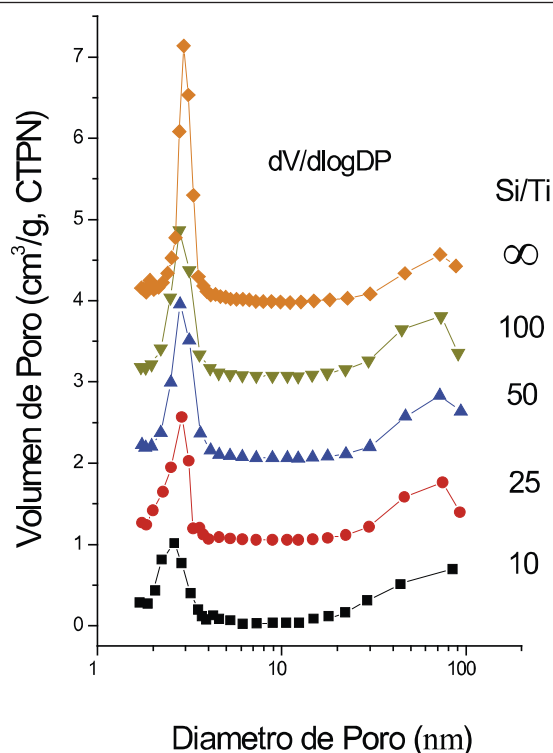
Las isothermas se presentan en la figura 2, en las cuales se observa que son del tipo IV (31), típicas de los materiales UVM-7, mostrando para todos los sólidos dos saltos de volumen, el primero a presiones relativas 0,2 ≤ P/P<sub>0</sub> ≤ 0,4 que corresponde a un sistema mesoporoso, y el segundo a presiones entre 0,9 ≤ P/P<sub>0</sub> ≤ 1,0 asignado a un sistema macroporoso. También se observa como el salto de volumen adsorbido en la región de los mesoporos, se muestra modulado por la incorporación del Ti (disminución en la relación Si/Ti), indicando en términos relativos una mayor mesoporosidad en relaciones intermedias de Si/Ti de 50. Para la zona de los macroporos, la isoterma pareciera indicarnos un aumento sistemático de la cantidad de macroporos cuando el Ti se incorpora directamente en el gel de síntesis, respecto a cuando se incorpora por impregnación post síntesis (27). Estas tendencias

se confirma más adelante cuando se discuten los volúmenes de poro.



**Figura 2.** Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Separadas en 400 cm<sup>3</sup>/g.

Para la DTP de cada uno de los sólidos sintetizados, la cual se presenta en la figura 3, se observa un pico intenso para todos los sólidos con un máximo a 2,8 nm que corresponde al sistema de mesoporos ligeramente mayor que los obtenidos al incorporar Ti por impregnación (2,5 nm), debido a que este último ocupa la superficie del poro, dejando una capa que engruesa la pared del poro (27). Respecto a los macroporos, en términos generales, permanecen con muy pocos cambios en cuanto a la posición del pico en la medida que disminuye la relación Si/Ti, pero en el sólido Si/Ti de 25, el pico se desplaza hacia tamaños mayores, y a Si/Ti de 10 no se alcanza a identificar el máximo. Adicionalmente, las muestras logradas por impregnación muestran una mayor macroporosidad, resultado este de esperar teniendo en cuenta el aumento de tamaño de partícula reportado para este tipo de síntesis (27). También se observa para ambos tipos de síntesis que al aumentar la cantidad de titanio incorporado hay una tendencia a la disminución de la mesoporosidad y un aumento de la macroporosidad (26, 28).



**Figura 3.** Distribución de tamaño de poro por BJH. Separadas en 1 cm<sup>3</sup>/g.

La figura 4 corresponde a las gráficas de área superficial y volúmenes de poro, con diferentes relaciones Si/Ti. En esta figura se observa el aumento en el área superficial y en el volumen del mesoporo, a medida que aumenta la relación Si/Ti para luego estabilizarse este último entre las relaciones de Si/Ti = 50 y 100. Por otro lado, en lo que respecta a los volúmenes totales y de mesoporo grande, se observa que estos aumentan hasta alcanzar un máximo a una relación Si/Ti de 50. El aumento en la incorporación de Ti conduce a la disminución del área y volúmenes de poros, disminución que es mucho más pronunciada en el sólido que tiene más Ti (Si/Ti=10), lo cual podría ser debido a la formación de nanoagregados no identificables por DRX, que taponarían los mesoporos y los pequeños intersticios del material. Comparando con el método de impregnación (27), incorporar el Ti directamente en el gel de síntesis permite obtener, entre relaciones de Si/Ti de 25 a 100, áreas superficiales y volúmenes de poro (mesoporo, macroporo, y total) significativamente mayores.

Comparando estos datos con los reportados por El Haskouri y col. (32), quienes sintetizaron sólidos Ti-UVM-7, se puede observar que para relaciones molares de Si/Ti de 50 y 25 los resultados de área superficial son muy similares, aunque los volúmenes de poro son menores en el presente trabajo. En Si/

Ti de 10, los resultados si son muy diferentes: en esta investigación se obtiene un área superficial específica de  $128 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que El Haskouri y col. (32) obtienen  $1070 \text{ m}^2/\text{g}$ , diferencia que podría ser debida al uso de diferentes fuentes de titanio, no reportada por los autores.

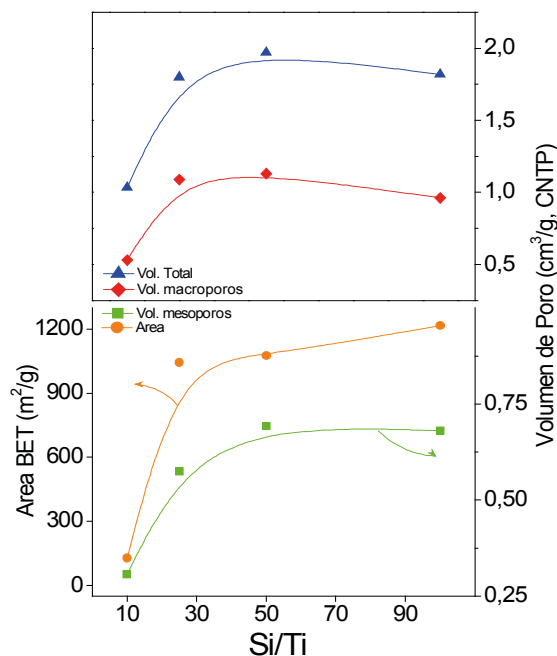


Figura 4. Volúmenes de poro y el área BET.

### Estudio por Difracción de Rayos X

Se determinó por DRX el arreglo estructural de las muestras sintetizadas incorporando titanio en el gel de síntesis y a diferentes relaciones molares de Si/Ti, obteniendo los difractogramas que se muestran en la figura 5, donde se observa que todos los sólidos presentan un pico a  $2,02$  grados de  $2\theta$  ( $4,37 \text{ nm}$ ), que corresponde al plano  $d_{100}$ , y un hombro alrededor de  $3,8$  grados de  $2\theta$  ( $2,32 \text{ nm}$ ), que corresponde a los picos solapados de los plano  $d_{110}$  y  $d_{200}$ , picos que son característicos de los materiales UVM-7. Es de notar que la intensidad de los picos de los planos  $d_{100}$ ,  $d_{110}$  y  $d_{200}$  no varían considerablemente para los materiales con las relaciones más altas (menores cantidades de Ti) manteniendo un arreglo estructural típico del material UVM-7. Sin embargo, para el material con relación Si/Ti = 10, se observa una disminución de todos los planos de difracción (desplazamiento de los picos a ángulos mayores), lo que evidencia una ligera contracción del tamaño del arreglo típico de los materiales UVM-7. La ausencia de picos característicos de las diferentes fases del óxido de titanio, es una clara evidencia que no hubo segregación de fases, al menos del tamaño suficiente como para ser detectados, incluso, en el sólido con mayor cantidad de Ti (Si/Ti = 10) (25). Resultados

similares fueron obtenidos cuando se incorpora titanio por impregnación. (27)

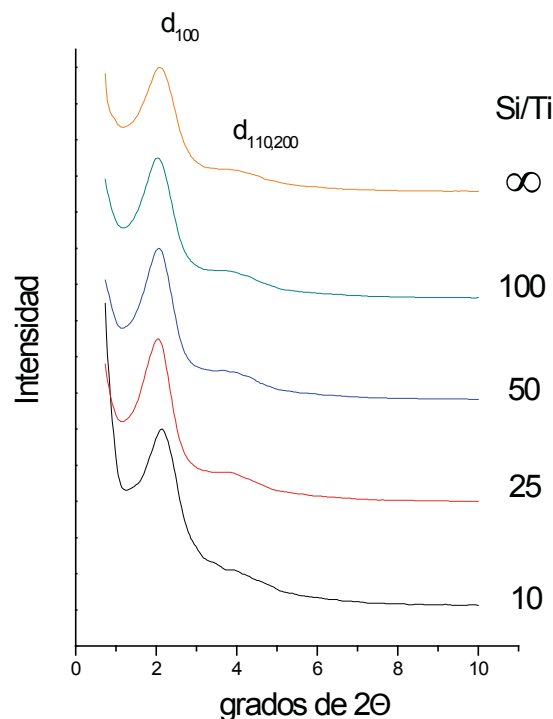


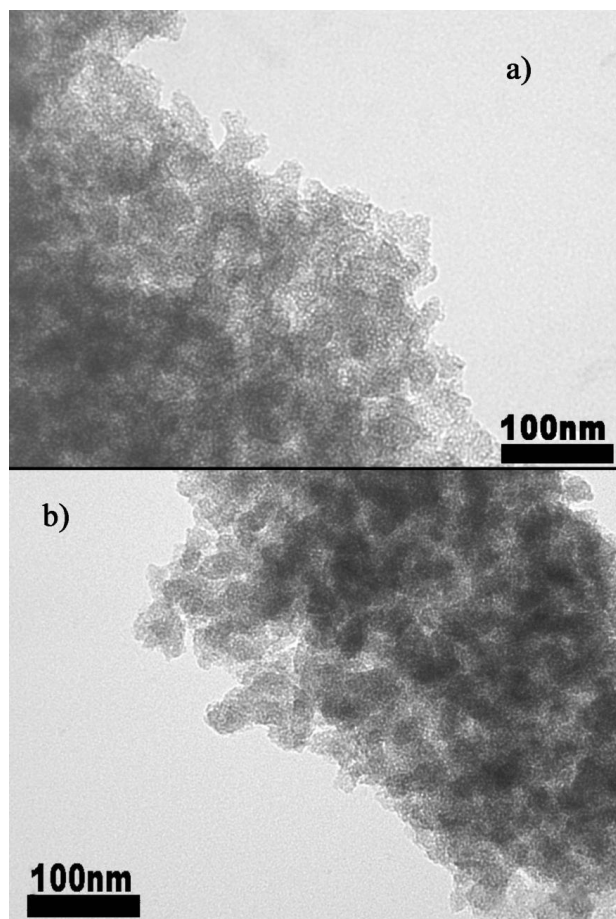
Figura 5. Difracción de rayos X. y-espaciadas.

### Propiedades morfológicas

A los materiales Ti-UVM-7 en síntesis con diferentes relaciones Si/Ti, se les realizó un seguimiento por MET para conocer el orden morfológico de los materiales, tamaño de la partícula.

En la figura 6 se presentan las microfotografías correspondientes a los sólidos con relaciones Si/Ti = 10 y Si/Ti = 100, se determinó que el tamaño aproximado de partícula era entre  $30 \text{ nm}$  y  $29 \text{ nm}$  para ambos sólidos, con lo cual se deduce que la incorporación del titanio en el gel de síntesis no produce grandes cambios en el tamaño de la partícula del sólido obtenido, conservando la características morfológicas del material UVM-7, con los mesoporos que se observan como puntos claros en las partículas (28). Por el contrario, cuando el Ti se incorpora por impregnación en el UVM-7, el tamaño de partícula del material aumenta a medida que aumenta la relación Si/Ti. (27)





**Figura 6.** Microfotografía electrónica por TEM de los sólidos con: a) relación Si/Ti=10 y b) relación Si/Ti =100

### Composición Química Elemental

Los materiales obtenidos por el método de síntesis fueron caracterizados por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), para determinar la composición que el material presentaba.

En la tabla 1 se presentan los resultados de composición para los materiales sintetizados expresadas como relación Si/Ti. Aquí se observa que para los sólidos con las relaciones Si/Ti más bajas, se incorporó el titanio de formas más eficiente que para las relaciones más altas. En la medida que va aumentando la relación Si/Ti, la cantidad de titanio incorporado es menor que la esperada por las cantidades iniciales en la síntesis, dando para la relación Si/Ti de 100 (determinado por las cantidades iniciales de reactivos) una relación de Si/Ti de 127. Es posible que al trabajar a concentraciones tan bajas pueda ocurrir una variación en la velocidad de hidrólisis, en la velocidad de condensación o en la solubilidad de los atranos formados con silicio, respecto a los formados con titanio.

**Tabla 1.** Valores de composición química elemental obtenidos para los materiales con diferentes relaciones molares Si/Ti

Si/Ti (nominal)	Si/Ti (experimental)
10	9,1
25	25,0
50	54,8
100	127,1

### Conclusiones

La vía de los atranos se mostró como una metodología efectiva para la incorporación de Ti (en el gel de síntesis) a la matriz del silicato de materiales mesoporosos, sin formación de agregados de óxido de titanio detectables por las técnicas utilizadas, conservando en todos los casos la bimodalidad meso-macro de sistemas de poros característicos de los sólidos UVM-7, aunque al disminuir la relación Si/Ti (se aumenta la cantidad de Ti incorporado) disminuyen los volúmenes de poro y área superficial específica, variación que resulta ser poca para una relación molar de Si/Ti de 25 a 100. Se comprueba que la estrategia de síntesis conocida como la vía de los atranos soporta variaciones significativas en la metodología, y aún así, se obtienen sólidos con características similares, en especial, conservar los dos sistemas de poros, cualidad que aporta significativas ventajas de accesibilidad, potenciando las posibles aplicaciones de estos materiales.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al CONDES-LUZ por el financiamiento aportado al proyecto CC0536-07

### Referencias bibliográficas

1. KRESGE, C. T., LEONOWICZ, M. E., ROTH, W. J., VARTULI, J. C., BECK, J. S. *Nature*, 359(6397): 710–712. 1992
2. BECK, J. S., VARTULI, J. C., ROTH, W. J., LEONOWICZ, M. E., KRESGE, C. T., SCHMITT, K. D., CHU, C. T. W., OLSON, D. H., SHEPPARD, E. W., MCCULLEN, S. B., HIGGINS, J. B., SCHLENKER, J. L. *J Am Chem Soc*, 114(27): 10834–10843. 1992
3. CORMA, A. *Chem Rev*, 97(6): 2373–2420. 1997
4. SUIB S. L. *Chem. Rec.* 17(12): 1169–1183. 2017
5. ADAM, F., APPATURI, J. N., KHANAM, Z., THANKAPPAN, R., NAWI, M. A. M. *Appl Surf Sc*, 264, 718–726. 2013



6. BUDIARTI H. A., PUSPITASARI R. N., HATTA A. M., SEKARTEDJO, RISANTI D. D. *Procedia Eng.* 170 65–71. 2017
7. KIBOMBO, H. S., PENG, R., RASALINGAM, S., KODALI, R. T. *Catal Sci Technol*, 2, 1737–1766. 2012
8. LI, X., XU, X., HE, Y., JIANG, Y., TENG, Y., WANG, Q., LIN, K. *Materials Lett*, 146, 84–86. 2015
9. ADEPU A. K., NARAYANAN V. *AIP Conf. Proc.* 1724 . 2016
10. MASSA, M. A., COVARRUBIAS, C., BITTNER, M., FUENTEVILLA, I. A., CAPETILLO, P., VON MARTTENS, A., CARVAJAL, J. *C.Mat Sci Eng C*, 45, 146–153. 2014
11. BRAUN, K., POCHERT, A., LINDÉN, M., DAVOUDI, M., SCHMIDTCHEN, A., NORDSTRÖM, R., MALMSTEN, M. *J Coll Inter Sci*, 475, 161–170. 2016
12. ZHANG, Y., CHEN, C., QIN, H., WU, R., ZOU, H. *Chem Commun*, 46, 2271–2273. 2010
13. HUANG Q., LIU X., ELKHOOLY T. A., ZHANG R., YANG X., SHEN Z., FENG Q. *Mater. Sci. Eng. C* 60 308–316. 2016
14. ALBA, M. D., LUAN, Z., KLINOWSKI, J. *J Phys Chem*, 100(6): 2178–2182. 1996
15. LUAN, Z., MAES, E. M., VAN DER HEIDE, P. A. W., ZHAO, D., CZERNUSZEWICZ, R. S., KEVAN, L. *Chem Mater*, 11(12): 3680–3686. 1999
16. BÉRUBÉ, F., KLEITZ, F., KALIAGUINE, S. *J Phys Chem C*, 112(37): 14403–14411. 2008
17. CHEN, Y., HUANG, Y., XIU, J., HAN, X., BAO, X. *Appl Catal A Gen*, 273(1–2): 185–191. 2004
18. LUAN, Z., KEVAN, L. *Microporous Mesoporous Mat*, 44–45, 337–344. 2001
19. WU, Z. Y., TAO, Y. F., LIN, Z., LIU, L., FAN, X. X., WANG, Y. *J Phys Chem C*, 113(47): 20335–20348. 2009
20. YU, C., CHU, H., WAN, Y., ZHAO, D. *J Mater Chem*, 20(22): 4705–4714. 2010
21. ZHU, H., PAN, Z., CHEN, B., LEE, B., MAHURIN, S. M., OVERBURY, S. H., DAI, S. *J Phys Chem B*, 108(52): 20038–20044. 2004
22. CABRERA, S., EL HASKOURI, J., GUILLEM, C., LATORRE, J., BELTRÁN-PORTER, A., BELTRÁN-PORTER, D., MARCOS, M. D., AMORÓS, P. *Solid State Sci*, 2(4): 405–420. 2000
23. EL HASKOURI, J., CABRERA, S., CALDÉS, M., ALAMO, J., BELTRÁN-PORTER, A., MARCOS, M. D., AMORÓS, P., BELTRÁN-PORTER, D. *Int J Inorg Mater*, 3(8): 1157–1163. 2001
24. SOLER-ILLIA G. J. DE A. A., SANCHEZ C., LEBEAU B., PATARIN J. *Chem Rev* 102(11): 4093–4138. 2002.
25. LI Y., ZHANG L., ZHANG Q., FANG F., SUN D., LI K., WANG H., OUYANG L., ZHU M. *J Phys Chem C* 118(41): 23635–23644. 2014.
26. EL HASKOURI, J., DE ZÁRATE, D. O., GUILLEM, C., LATORRE, J., CALDÉS, M., BELTRÁN, A., BELTRÁN, D., DESCALZO, A. B., RODRÍGUEZ-LÓPEZ, G., MARTÍNEZ-MÁÑEZ, R., MARCOS, M. D., AMORÓS, P. *Chem Commun*, 4, 330–331. 2002
27. CAMPOS R., HUERTA L., CHIRINOS J., AMORÓS P. *Ciencia* 18(1): 52–57. 2010.
28. HUERTA, L., GUILLEM, C., LATORRE, J., BELTRÁN, A., MARTÍNEZ-MÁÑEZ, R., MARCOS, M. D., BELTRÁN, D., & AMORÓS, P. *Solid State Sci*, 8(8): 940–951. 2006
29. BARRETT, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. P. *J Am Chem Soc*, 73(1): 373–380. 1951
30. BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. *J Am Chem Soc*, 60(2): 309–319. 1938
31. SING, K. S. W. *Pure Appl Chem*, 57(4): 603–619. 1985
32. EL HASKOURI J., ORTIZ DE ZÁRATE D., PÉREZ-PLA F., CERVILLA A., GUILLEM C., LATORRE J., MARCOS M. D., BELTRÁN A., BELTRÁN D., AMORÓS P. *New J. Chem.* 26(9): 1093–1095. 2002.



## **Autoridades Universitarias Universidad del Zulia**

*Jorge Palencia*

Rector

*Judith Aular de Durán*

Vicerrectora Académica

*María Artigas*

Vicerrectora Administrativa

*Marlene Primera*

Secretaria

*Gilberto Vizcaíno*

Coordinador-Secretario - CONDES

*Merlin Rosales*

Decano - Facultad Experimental de Ciencias

# CONDES

Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico



Vicerrectorado Académico  
Universidad del Zulia (LUZ)  
República Bolivariana de Venezuela

## CONDES

### Aliado firme del investigador

#### OBJETIVOS DE DESARROLLO

- Consolidar una plataforma de investigación en LUZ que ofrezca al país y a la comunidad científica avances y resultados de investigación científica innovadores y comprometidos con el entorno social.
- Generar y desarrollar conocimiento competitivo y de alto valor social.
- Formar profesionales capaces de generar soluciones alternativas e innovadoras a los problemas del contexto venezolano y mundial a partir de una investigación científica rigurosa y exigente.
- Difundir los resultados y avances de la investigación científica que se cumple en LUZ a través de diversas estrategias (publicaciones, eventos científicos, intercambios, ruedas de negociación, etc.)
- Lograr que todos los docentes a dedicación exclusiva y a tiempo completo de LUZ participen activamente en actividades de investigación.
- Generar vínculos y alianzas entre las unidades y grupos de investigación de LUZ y sus homólogos en las otras universidades y centros de producción de conocimiento de Venezuela y el mundo.
- Intercambiar la investigación científica y el posgrado en LUZ.

#### ESTRUCTURA ORGANIZACIONAL

##### Comisiones CONDES

Para llevar a cabo sus funciones, el CONDES cuenta con la Comisión de Desarrollo Científico y la Comisión de Estudios Humanísticos y Socia-

les, las cuales están conformadas por un delegado representante de cada Facultad y un delegado representante del Consejo Universitario.

##### Coordinación Secretaría

La Coordinación Secretaría preside ambas comisiones, las cuales forman un equipo y cumplen con las actividades planteadas para la aprobación y ejecución de cada uno de los programas de apoyo que este organismo financia, además de fijar lineamientos de políticas de investigación para el desarrollo y fomento de dichas actividades.

##### Departamento de Planificación, Gestión y Control

Se encarga de:

1. Planificar y gestionar adecuada y oportunamente las solicitudes de financiamiento de programas del CONDES, a fin de verificar el cumplimiento de los aspectos de carácter académico, así como la distribución presupuestaria de los recursos solicitados, previo a la evaluación de las Comisiones Técnicas del CONDES.
2. Asesorar de forma acertada a los delegados de las Comisiones y a la comunidad científica intra y extrauniversitaria respecto a los trámites y políticas del CONDES para el otorgamiento de subvenciones así como de brindar información sobre las decisiones tomadas.

Este Departamento cuenta con el apoyo de la Sección Evaluación de Proyectos el cual tiene bajo su responsabilidad la evaluación académico-administrativa de los diferentes programas que financian el CONDES.

### *Departamento de Administración*

Tiene a su cargo planificar y ejecutar los desembolsos financieros, para lograr la entrega oportuna de los requerimientos contemplados en los partidas e ejecutar por el investigador, cuenta con el apoyo de la Sección de Compras.

#### *Sección de Compras:*

Verifica, procesa y garantiza la adquisición de equipos y materiales de apoyo a la investigación.

### *Departamento de Divulgación y Relaciones Públicas*

Es el responsable de:

1. Difundir los resultados de las investigaciones financiadas por el CONDES.
2. Organizar, coordinar y supervisar los eventos institucionales del CONDES.
3. Diagramar los diseños de divulgación relativos a la actividad científica generada en luz a fin de mantener informada a la comunidad universitaria.
4. Difundir información sobre políticas de investigación CONDES y de otros organismos promotores de la actividad científica a nivel nacional e internacional.

### *Departamento de Informática*

Responde del Sistema Automatizado de Información sobre la Investigación en LUZ (SAINVELUZ) y de la presentación y actualización del sitio web: [www.condesluz.org.ve](http://www.condesluz.org.ve). Asimismo, se encarga de velar por el funcionamiento de los equipos de computación utilizados en los departamentos del CONDES y de proveer a todos los usuarios de herramientas tecnológicas para el cumplimiento de sus funciones. Además de brindar asistencia necesaria a los usuarios del CONDES como a los investigadores, en términos de manejo y aplicación de software y hardware.

### *Departamento de Archivo*

Clasifica, codifica y silencia toda la documentación que se recibe y se genera en el CONDES, a fin de poder suministrar la información solicitada por las Comisiones, el personal administrativo y la comunidad científica en general.

### **FINANCIAMIENTOS**

#### *Programas y Proyectos de Investigación:*

Contribuye con el desarrollo de la investigación científica y humanística a través del financiamiento de los programas y proyectos de los miembros del personal Docente y de Investigación en LUZ.

#### *Asistencia a Eventos Nacionales e Internacionales:*

Promueve y apoya a la comunidad científica de investigadores a participar en diferentes eventos nacionales e internacionales con el fin de enriquecer la formación académica a través del intercambio entre pares integrados.

#### *Organización de Eventos Científicos:*

Este financiamiento es asignado a las diferentes facultades, siempre y cuando los mismos, estén enmarcados en el desarrollo de las actividades de investigación.

#### *Publicaciones de Revistas Arbitradas:*

Para cumplir sus funciones de divulgación científica, el CONDES asigna fondos para la edición de revistas arbitradas, siempre y cuando cumplan con la rigurosidad científica exigida a nivel nacional e internacional.

#### *Apoyo a la Investigación Científica Estudiantil:*

El CONDES estimula y asesora la conformación de sociedades científicas estudiantiles. Financia la participación de estudiantes de pregrado en los programas/proyectos en condición de colaboradores y subvenciona la asistencia de los mismos a eventos científicos nacionales.

#### **DIRECCIÓN:**

Av. 4 de Julio Vista con Calle 74, Edificio FUNDA LUZ,  
Piso 10 y 1. Maracaybo, Estado Zulia. Venezuela.  
Código Postal: 4002. Tel. fax: (0261) 4126860,  
7926307, 7926308.

E-mail: [condes@luz.ve](mailto:condes@luz.ve) WebSite:  
[www.condesluz.org.ve](http://www.condesluz.org.ve)







UNIVERSIDAD  
DEL ZULIA

---

# CIENCIA

Vol.25 N°3, 4

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en diciembre de 2017, por el **Fondo Editorial Serbiluz**, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

[www.luz.edu.ve](http://www.luz.edu.ve)  
[www.serbi.luz.edu.ve](http://www.serbi.luz.edu.ve)  
[produccioncientifica.luz.edu.ve](http://produccioncientifica.luz.edu.ve)

# CIENCIA

Revista Científica de la Facultad Experimental de Ciencias de la Universidad del Zulia  
Vol. 26 Número Especial 1, 2, Enero - Junio 2018

Pg.

## BIOLOGÍA/BIOLOGY

Cambios espaciales de la composición florística, atributos estructurales y salinidad en el manglar Caño Morita–Gran Eneal, municipio Guajira, Estado Zulia, Venezuela  
**Spatial Changes in Floristic Composition, Structural Attributes and Salinity in the Caño Morita-Gran Eneal mangrove, Guajira municipality, Zulia State, Venezuela** 94

Flora Barboza, Yisliu Querales, Mario Nava y Jacinto Sánchez  
Maracaibo (Venezuela)

Rodofíceas macrobénticas de Cabo San Román, estado Falcón, Venezuela  
**Macrobenthic red-algae from Cabo San Román, Falcón state, Venezuela** 105

Neyla Ortiz y María E. Barroeta  
Maracaibo (Venezuela)

## QUÍMICA/CHEMISTRY

Composición química y actividad antibacteriana preliminar del aceite esencial de las hojas de *Lippia schlimii*  
**Chemical composition and preliminary antibacterial activity of the essential oil of the leaves of *Lippia schlimii*** 113

Néstor Peña, Dinorah Ávila, José G. Ortega F.  
Maracaibo (Venezuela)

Parámetros tecnológicos novedosos del exudado gomoso de un espécimen venezolano de *Anacardium occidentale*  
**Novel technological parameters for the gum exudate of a venezuelan specimen of *Anacardium occidentale*** 120

María Leal, Maritza Martínez, Ángel Morillo  
Maracaibo (Venezuela), Quito (Ecuador)

Hidroformilación de 1-hexeno catalizada por sistemas de níquel conteniendo fosfinas como ligandos espectadores  
**Hydroformylation of 1-hexene catalyzed by nickel systems containing phosphines as ancillary ligand** 129

Merlín Rosales, Darwin Lugo, Ángel González y Pablo Baricelli  
Maracaibo (Venezuela), Valencia (Venezuela).

Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos bimodales Ti-UVM-7 por incorporación directa en el gel de partida  
**Synthesis and Characterization of bimodal mesoporous materials Ti-UVM-7 by direct incorporation into the starting gel** 136

Roberto Campos, Juan Primera, Pedro Amorós, Lenin Huerta  
Maracaibo (Venezuela), Portoviejo (Ecuador), Valencia (España)