



Ámbar de México: un acercamiento a la naturaleza química del ámbar de Simojovel Chiapas mediante su caracterización por espectroscopía de infrarrojo

*Vanessa Vargas-Alfaro y José E. Báez**

Departamento de Química, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto. 30650 México. Correo electrónico: jebaez@ugto.mx Pagina del grupo: <https://jebaezgroup.com/>

Resumen

Cuatro muestras de ámbar con diferentes colores de Simojovel en el estado de Chiapas México, fueron analizadas para conocer sus diferencias y similitudes en términos de su naturaleza química. En este trabajo se caracterizaron los ámbares por espectroscopía de infrarrojo. Los espectros de infrarrojo mostraron bandas de diferentes grupos funcionales (éster, cetona y ácido carboxílico) característicos de moléculas provenientes de productos naturales como los terpenos. No se encontró una diferencia significativa entre los espectros de infrarrojo de las cuatro muestras de ámbares analizadas.

Palabras clave: Ámbar, terpenos, espectro infrarrojo, grupos funcionales, grupo carbonilo

Abstract

Four amber samples with different colors from Simojovel in the state of Chiapas, Mexico were analyzed to know their differences and similarities in terms of its chemical nature. In this work, the amber was characterized by infrared spectroscopy. The infrared spectra showed bands of different functional groups (ester, ketone, and carboxylic acid) and characteristics of molecules derived from natural products such as terpenes. The comparison between the infrared spectra of the four amber samples exhibited that no significant difference was found.

Keywords: Amber, terpenes, infrared spectrum, functional groups, carbonyl group.



Introducción

¿Qué es el ámbar?

La palabra ámbar en griego significa “electrón”, los antiguos griegos sabían que al frotar el ámbar con sus prendas podría este atraer pequeños objetos por electricidad estática. El ámbar es un material que se considera una resina fosilizada en la cual el fenómeno de fosilización duró millones de años. En este sentido, una resina es considerada una mezcla compleja de diferentes sustancias orgánicas segregada por una planta. La segregación de la resina inicial por parte de la planta puede deberse por algún corte o fractura del árbol. Dicha resina sirve originalmente para impedir que bacterias y hongos infesten al árbol, teniendo un papel cicatrizante, así pues, el ámbar puede considerarse “una costra protectora”. En México, en específico en el poblado llamado Simojovel (oficialmente Simojovel de Allende) del estado de Chiapas, se ha determinado que el árbol precursor de la resina que formó el ámbar es del género *Hymenaea* (Langenheim, 1969), dicho árbol original se sugiere está extinto, pero existen algunas especies similares del mismo género aún en México (y en distintos países del mundo) como el árbol conocido localmente como el “guapiñol”, su nombre científico *Hymenaea courbaril* (Lowe, 2005 y McCoy, 2017). Actualmente, en Simojovel se encuentran minas de donde se extrae de manera artesanal el ámbar. Dicho ámbar de esta zona geográfica está datado de entre 22 a 26 millones de años (Lowe, 2005), en la era geológica del mioceno. Podemos preguntar ¿porqué existen minas de

ámbar? Probablemente la respuesta puede ser atribuible a un evento catastrófico que ocurrió hace aproximadamente entre 22 y 26 millones de años y que llevó a muchos árboles a sucumbir, tal vez por algún fenómeno natural como un huracán, lo cual provocó la fractura de muchos árboles y estos en respuesta segregaron la resina. Posteriormente esta resina junto con los árboles fueron sepultados por deslaves y con el transcurso de millones de años el ámbar fue formándose hasta como lo conocemos en la actualidad.

¿Cuál es la composición del ámbar?

El ámbar esta compuesto principalmente de una mezcla compleja de compuestos químicos llamados “terpenos” (Rao, 2013). Los terpenos son hidrocarburos saturados y no saturados, cíclicos y acíclicos, que están constituidos por unidades de isopreno ó 2-metil-1,3-butadieno (Rodríguez-Motoro, 2013). Los terpenos son la familia de compuestos orgánicos naturales más grande conocida y producida por plantas, estas moléculas tienen diferentes grupos funcionales como alqueno (olefinas), alcohol, arilo, ácido carboxílico, hidrocarburos alifáticos, entre otros, (Mills, 1984 y McCoy, 2017). Una vez que la resina precursora del ámbar fue segregada por la planta, pueden ocurrir reacciones químicas entre las moléculas de terpenos y eventualmente después de millones de años forman un material que es insoluble en agua y que conocemos como ámbar. Durante el proceso de formación pueden ocurrir varias reacciones químicas entre los grupos funcionales como, por ejemplo,



reacciones de radicales libres sobre un alqueno o condensación entre un alcohol y un ácido carboxílico formando un éster. Lo anterior conlleva a que las moléculas se unan unas con las otras formando una red aleatoria y el material se entrecruce, generando eventualmente el ámbar como actualmente lo conocemos. Adicionalmente, el ámbar también contiene hasta otros doce elementos químicos como: Ni, Cu, Mg, Fe, Na, Ca, Mn, Al, Si, Au, N, y S (Gaidukovs, 2016).

¿Qué características tiene el ámbar?

El ámbar tiene como propiedades físicas: 1) Es un material que presenta diferentes tonalidades, pero la más conocida mundialmente es una tonalidad amarilla translúcida (Figura 1), la cual puede contener o no residuos vegetales e insectos (Perkovsky, 2017); adicionalmente, existen otros diversos tipos de tonalidad como negro, rojo, azul, o transparente que pueden ser atribuibles tanto a material orgánico incrustado, como a distintos grados de oxidación de las moléculas de terpenos presentes u otros contaminantes. Además, la variación en el color de cada pieza de ámbar también es atribuible a la planta de la que proceden, al ambiente en que fosilizó, la cantidad de aire en su seno y de la antigüedad de su formación (Rodríguez-Motoro, 2013). 2) Posee una baja densidad, siendo menos denso que el agua (1 g/ml) y flotando sobre ésta, lo cual es consistente, debido a que muchas moléculas aisladas de terpenos son menos densas que el agua, 3) En presencia de luz ultravioleta (UV) de onda ancha (365 nm) el ámbar experimenta el

fenómeno de emisión de fluorescencia, esto es, una excitación de los enlaces pi (π) presentes en las moléculas de terpenos, lo cual puede hacer que el ámbar adquiera tonalidades azules o verdosas en su superficie solo mientras esté expuesto a la radiación UV. Complementariamente, una propiedad química que el ámbar presenta es la combustión.



Figura 1. Izquierda: pieza de ámbar bruto tal cual se extrae de las minas de Simojovel Chiapas en México. Centro: ampliación de imagen de ámbar bruto. Derecha: muestra pulida de ámbar comercial donde se observan algunos fragmentos vegetales incrustados y embebidos dentro de un ámbar de coloración amarillo translúcido.

El ámbar alrededor del mundo

El ámbar es conocido a nivel mundial como un material en la joyería, pero no todos los países cuentan con minas de ámbar para poder extraerlo, existen pocos países en diferentes sitios en Europa, Rusia y América donde pueden encontrarse minas. En países donde se habla el idioma español, se han encontrado importantes yacimientos en México, República Dominicana,



Venezuela, Colombia y España. Cabe mencionar que no todos los ámbares encontrados alrededor del mundo presentan la misma datación. Algunos de ellos son muy antiguos y datan de la época de los dinosaurios. En años recientes se han descubierto piezas de ámbar procedentes del país asiático llamando Myanmar (antes Birmania) con datación de la era mesozoica (hace 170 millones de años) y que conservaron especies antiguas de arañas (Huang y colaboradores, 2018).

Usos del Ámbar

Existen al menos tres usos primordiales del ámbar. 1) La Joyería, la cual es la razón primordial de su comercialización y rentabilidad para las personas que viven de la explotación de este recurso natural no renovable (Museo del ámbar, 2019), 2) científico, debido a su inherente antigüedad, esta resina fosilizada ha preservado distintas especies de insectos, animales, hojas, y plantas lo cual permite ser un medio de conservación o “máquina del tiempo” para conocer que especies vivieron hace millones de años sobre la faz de la tierra (Riquelme y Méndez, 2016; Wang y colaboradores, 2018) y 3) como aromatizante, anteriormente se indicó que el ámbar experimenta la combustión como muchos otros materiales orgánicos y sus humos se utilizan como fragancia ambientadora en espacios cerrados o en rituales místico religiosos (O’connor, 2015).

Ámbar de México

En México, la principal zona de extracción del ámbar se encuentra en el estado de Chiapas, justo en la frontera sur, colindante con Guatemala. Cabe mencionar que en esta zona geográfica se asentó la civilización Maya, y es en este sitio donde se han encontrado evidencias que dicha civilización conocía y comerciaban con el ámbar (Lowe, 2004 y 2005). Dentro de la escala de tiempo o escala geológicas de la tierra las muestras de ámbar de Chiapas se han datado dentro de la época del Mioceno, entre los 22 a 26 millones de años, lo que se puede considerar como un ámbar joven si se compara con otros alrededor del mundo.

¿Qué importancia tiene el estudio del ámbar para estudiantes del área de la Química?

Primordialmente el ámbar es un material que tiene un uso comercial, científico e histórico; por lo tanto, representa un nicho de oportunidad para que estudiantes puedan acrecentar su formación académica mediante el conocimiento de un material orgánico que tiene un impacto social. Además, conocer acerca del ámbar puede enriquecer la formación del estudiante sobre todo en los cursos de química orgánica (grupos funcionales), productos naturales (terpenos) y análisis instrumental (espectroscopía de infrarrojo).



Objetivo

El propósito de este trabajo es generar una práctica de laboratorio donde se pueda analizar muestras de diferentes colores de ámbar mediante espectroscopía infrarroja y así observar, evidenciar y conocer la naturaleza química de este material y sus diferencias o similitudes entre estas.

Materiales

Cuatro muestras diferentes de ámbar (Nota: en un grupo con una o dos muestras de ámbar es suficiente), lámpara de luz ultravioleta (365 nm), lija de agua del número 8, frascos de vidrio con tapa, espátula, papel enserado, acetona y etanol para limpiar. Opcional: ácido succínico, dietil succinato y fenchona.

Instrumento

Espectrofotómetro de infrarrojo Perkin Elmer Spectrum 1 con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) para el manejo de polvos directamente (Nota: puede ser cualquier otro espectrofotómetro de infrarrojo que abarque el infrarrojo medio (4000 - 400 cm^{-1}) y cuente con accesorio de ATR).

Técnica

1) Exponer las muestras de ámbar a luz ultravioleta (365 nm) para observar el fenómeno de emisión de fluorescencia. 2) Lijar cada una de las piezas del ámbar de diferente color con el uso de la lija de agua

número 8, recolectar el polvo en un papel enserado y depositarlo en un frasco de vidrio (vial o vaso de precipitados pequeño). 3) En el equipo de FT-IR con el accesorio de ATR, obtener el espectro blanco sin presencia de muestra (en inglés: background). 4) Obtener el espectro depositando el polvo del ámbar. 5) Repetir el último paso para las tres muestras de ámbar restantes (o las muestras que tengan). 6) Exportar los archivos en el formato adecuado para las ediciones por parte de los estudiantes.

Resultados y discusión

Efecto de la luz ultravioleta

La idea de este trabajo es comparar cuatro muestras de ámbar con diferentes coloraciones procedentes de Simojovel Chiapas en México. Primeramente, las muestras originales son presentadas en la parte superior de la Figura 2, donde se observan cuatro muestras de ámbar denominadas con los números de 1, 2, 3 y 4, siendo las coloraciones amarillo translucido, amarillo lechoso, negro, y rojo oscuro, respectivamente. Posteriormente, todas las muestras fueron expuestas a la radiación de luz ultravioleta con una longitud de 365 nm (Figura 2, parte inferior), lo cual expuso una característica típica del ámbar, la fluorescencia, esto es, la excitación de pares electrónicos de enlaces pi de los compuestos orgánicos, lo cual es inducido por la energía en forma de fotón en el rango ultravioleta del espectro electromagnético. Lo anterior trae como consecuencia que el ámbar bajo la radiación ultravioleta experimente un cambio de coloración que oscila entre el azul y verde.



Figura 2. Muestras de cuatro diferentes ámbares analizados en este trabajo. Ámbar 1: amarillo translúcido, ámbar 2: amarillo lechoso, ámbar 3: negro y ámbar 4: rojo. En la parte superior: muestras de ámbar bajo luz visible o natural y escala en centímetros. En la parte inferior: muestras de ámbar bajo luz ultravioleta de una longitud de onda de 365 nm donde se observa la emisión de fluorescencia del ámbar.

Análisis por espectroscopía infrarrojo

Las muestras originales (Figura 2, ámbar 1-4) fueron pulverizadas mediante el uso de una lija para obtener un polvo fino que eventualmente se utilizó para analizar cada una de las muestras por espectroscopía de infrarrojo. Los espectros de infrarrojo arrojaron un patrón muy similar entre las cuatro muestras como lo evidencia la Figura 3. El análisis de la similitud entre los espectros de las muestras fue de entre el 97 y 98 %. Esto es, no existió una señal o serie de señales que represente una diferencia significativa entre el color de la muestra y el patrón del espectro de infrarrojo que

exhiben. Sin embargo, dicha similitud entre los espectros de infrarrojo puede representar una oportunidad futura para identificar el ámbar de diferentes partes del mundo y potencialmente con diferente grado de antigüedad. De manera puntual, en la muestra del ámbar 1 (Figura 3) fueron visualizadas 4 señales de mayor intensidad a 2923, 2864, 1727 y 1456 cm^{-1} , atribuibles a las vibraciones de grupos metilenos (CH_2) y carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), lo cual nos indica que el ámbar está constituido principalmente de materia orgánica, con compuestos que contienen grupos funcionales orgánicos.

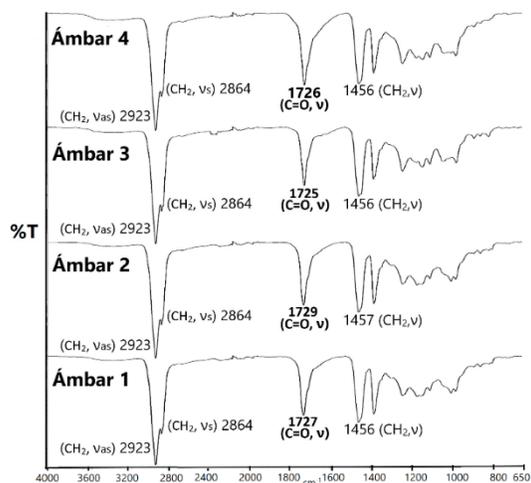


Figura 3. Espectros infrarrojos de las cuatro muestras diferentes de ámbar.

El grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), puede encontrarse formando parte de una amplia variedad de grupos funcionales tales como, éster, ácido carboxílico, cetona, aldehído, amida, etc. Originalmente, la vibración del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) observado en el ámbar 1 a 1727 cm^{-1} , fue atribuible a grupo funcional éster como lo indica Silverstein y colaboradores (2005), el resto de las



muestras (ámbar 2-4) presentaron banda similar. Para corroborar dicha asignación, se obtuvieron los espectros de infrarrojo de tres diferentes compuestos orgánicos (Figura 4) que presenten alguna familiaridad con el ámbar. Ha sido reportado que en muestras de ámbar de Canadá se han encontrado porcentajes apreciables de ácido succínico y fenchona (Poulin, 2016). De hecho, el ácido succínico se encuentra en las aceitunas (Ergönül, 2010) y la fenchona en el aceite de hinojo (Hanson, 2009). Complementariamente, debido a la presencia de la señal atribuible de un grupo éster en el ámbar 1 (Figura 3), también es de interés el dietil succinato (Figura 4); Por lo tanto, muestras del ácido succínico [-C(=O)-OH, un grupo ácido carboxílico], dietil succinato [-C(=O)-O-, un grupo éster] y fenchona [-C(=O)-, un grupo cetona] fueron analizadas por espectroscopía infrarrojo (Figura 5) para observar puntualmente la zona del grupo carbonilo (banda con intensidad fuerte a $1600-1800\text{ cm}^{-1}$).

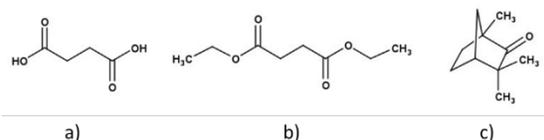


Figura 4. Estructuras químicas de tres moléculas con diferentes tipos de grupo carbonilo: a) ácido succínico, b) dietil succinato y c) fenchona.

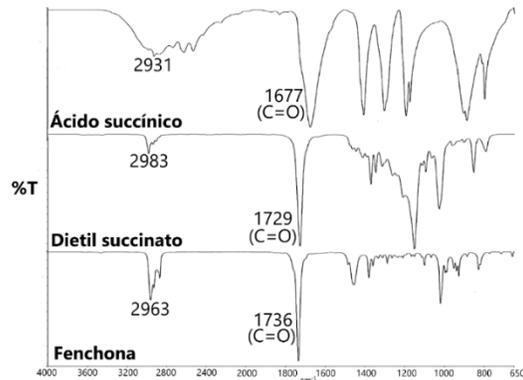


Figura 5. Espectros infrarrojos de tres moléculas con diferentes tipos de grupo carbonilo ($2200-650\text{ cm}^{-1}$).

En la Figura 5, se observaron claramente las bandas de los grupos carbonilos del ácido succínico, dietil succinato y fenchona a 1677 (ácido carboxílico), 1729 (éster) y 1736 (cetona) cm^{-1} respectivamente. Es evidente, que la banda del grupo funcional éster del dietil succinato es muy similar en cuanto al número de onda mostrado a 1729 cm^{-1} en comparación a $1725-1729\text{ cm}^{-1}$ para las muestras de los cuatro ámbares (1-4), lo cual nos sugiere que el grupo funcional éster es el que se encuentra predominantemente dentro de los compuestos que contienen grupos carbonilos dentro de la mezcla de compuestos orgánicos presentes en el ámbar. Sin embargo, no es el único grupo funcional derivado del grupo carbonilo que puede existir dentro del ámbar. Para confirmar dicha hipótesis, se procedió a realizar la derivada del espectro de infrarrojo, en específico de la zona del grupo carbonilo. En la Figura 6, es observado una parte del espectro infrarrojo del ámbar 1, en particular en la parte inferior del recuadro se evidencia la derivada de la señal del grupo carbonilo.



Este gráfico ilustra otras bandas que están embebidas o traslapadas dentro de la banda del carbonilo original del ámbar 1, confirmando que la señal más intensa es la atribuible al grupo funcional éster (1727 cm^{-1}), pero además, se llegaron a observar al menos 8 diferentes tipos de grupos carbonilos, entre los cuales se encontró el grupo funcional ácido carboxílico (1685 cm^{-1}) y cetona (1738 cm^{-1}), validados previamente con el ácido succínico y la fenchona, respectivamente. Lo anterior demuestra que el ámbar contiene una mezcla compleja de diferentes tipos de compuesto orgánicos, y entre ellos una familia numerosa de compuestos que contiene grupos carbonilo. Un patrón similar de señales fue observado en las derivadas analizadas para el resto de las muestras de ámbar (2-4).

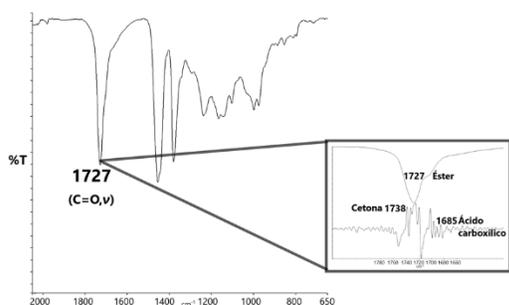


Figura 6. Espectro de infrarrojo del ámbar 1, zona expandida del grupo carbonilo y su derivada, donde se encontraron bandas características de grupos funcionales cetona (1738 cm^{-1}), éster (1727 cm^{-1}) y ácido carboxílico (1685 cm^{-1}).

Conclusiones

Cuatro diferentes muestras de ámbar de Simojovel en el estado de Chiapas en México fueron analizadas,

exhibiendo el fenómeno de emisión de fluorescencia en presencia de radiación ultravioleta a 365 nm . Posteriormente, fueron pulverizadas y su polvo analizado por espectroscopía de infrarrojo. La coloración de las cuatro muestras de ámbar no tuvo una diferencia significativa sobre el patrón de señales del espectro de infrarrojo, por lo cual no existe la posibilidad de atribuir la coloración a diferencias apreciables de los espectros infrarrojos y consecuentemente a determinados grupos funcionales. Las principales señales observadas en el espectro de infrarrojo fueron bandas características atribuibles a grupos metilenos y carbonilo. El grupo carbonilo identificado en todas las muestras de ámbar fue mayoritariamente atribuible al grupo éster, sin embargo, mediante la derivada de la región del grupo carbonilo también fueron observadas otras bandas, algunas de ellas atribuibles a cetona, éster y ácido carboxílico. Los tres tipos de grupos carbonilos detectados fue validados por los espectros de tres diferentes moléculas puras (ácido succínico, dietil succinato y fenchona) que contienen dichos grupos funcionales.

Agradecimientos

Se agradece a la Universidad de Guanajuato (UG), al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el proyecto de Ciencia Básica 284893, a la División de Ciencias Naturales y Exactas (DCNE) del Campus Guanajuato y al laboratorio de análisis instrumental "Q. Fernando de Jesús Amézquita López". Sinceros agradecimientos al Mtro. Fernando de Jesús Amézquita López, Q.



Diana Mendoza Olivares, Q. Virginia Odemarys Vallejo Tinoco y Q.F.B. Mónica Siraél González García por el apoyo brindado. Finalmente, se agradece a Iris Liliana Chacón Díaz y María Elena Díaz Gómez (Simojovel de Allende, Chiapas) por las muestras de ámbar y la enseñanza sobre este material.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existe conflicto de intereses.

Referencias

Ergönül, P.G., & Nergiz, C. (2010). Determination of organic acids in olive fruit by HPLC. *Czech J. Food Sci.*, 28(3), 202-205.

<https://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/31627.pdf>

Gaidukovs, S.; Lyashenko, I.; Rombovska J., & Gaidukova G. (2016). Application of amber filler for production of novel polyamide composite fiber. *Textile Research Journal*, 86(20), 2127-2139. <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/0040517515621130>

Hanson, J.R. (2009). *Chemistry in the garden*. Cambridge, UK: RSC Publishing.

Huang, D., Hormiga, G., Cai, C., Su, Y., Yin, Z., Xia, F., & Giribet, G. (2018). Origin of spiders and their spinning organs illuminated by mid-cretaceous amber fossils. *Nature Ecology & Evolution*, 2, 623-627. <https://www.nature.com/articles/s41559-018-0475-9>

Langenheim, J.H. (1969). Amber: A botanical inquiry. *Science*, 163 (3872), 1157-1169.

<https://science.sciencemag.org/content/163/3872/1157>

Lowe, L.S. (2004). Los ornamentos de ámbar en el área maya: arqueología y etnohistoria. *Estudios de Cultura Maya*, Vol. XXV, 47-56. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0185-25742004000100003

Lowe, L.S. (2005). Amber from Chiapas. A gem with history. *Voices of Mexico*, 72, 49-53. <http://www.revistascisan.unam.mx/Voices/pdfs/7209.pdf>

McCoy, V.E., Boom, A., Solórzano Kraemer M.M., & Gabbott, S.E. (2017). The chemistry of American and African amber, copal, and resin from the genus *Hymenaea*. *Organic Geochemistry*, 113, 43-54. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638017301857>

Mills, J.S., White, R., & Gough L.J. (1984). The chemical composition of Baltic amber. *Chemical Geology*, 47(1-2), 15-39. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0009254184900974>

Museo del ámbar, consulted in April 14th, 2019, in URL <http://museodelambardechiapas.org.mx/es/home/>

O'connor, B. (2015). 7 Sacred resins to burn for clearing negative energy, consulted in April 14th, 2019, in URL <https://spiritualityhealth.com/blogs/hearth-health/2015/11/23/bess-oconnor-7-sacred-resins-burn-clearing-negative-energy>



Perkovsky, E.E., & Wegierek, P. (2017). Oldest amber species of palaeoaphididae (Hemiptera) from Baikura (Taimyr amber). *Cretaceous Research*, 80, 56-60. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0195667117302379>

Poulin, J., & Helwig K. (2016). The characterization of amber from deposit sites in western and northern Canada. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 7, 155-168. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352409X16301055>

Rao, Z.-F., & Zhou, R.-F. (2013). Band structure and optical properties of amber studied by first principles. *Physica B: Condensed Matter*, 412: 32–35. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452612010642>

Riquelme, F., & Méndez Acuña, M. (2016). El descubrimiento de un fósil de araña salticida en el ámbar de Chiapas. *CONABIO. Biodiversitas*, 127, 6-11. <https://www.biodiversidad.gob.mx/Biodiversitas/Articulos/biodiv127art2.pdf>

Rodríguez-Motoro, Ó. (2013). Tesis doctoral: Estudio espectroscópico de la formación de análogos de resinas fósiles. Universidad Complutense de Madrid, Madrid. <http://eprints.ucm.es/22429/>

Silverstein, R.M., Webster, F.X., & Kiemle, D.J. (2005). *Spectrometric identification of organic compounds*. Hoboken, New Jersey USA: John Wiley & Sons, Inc.

Wang, B., Dunlop, J., Selden, P.A., Garwood, R.J., Shear, W.A., Müller, P., & Lei, X. (2018). Cretaceous arachnid *Chimerarachne yingi* gen. et sp. nov. illuminates spider origins. *Nature Ecology*

& *Evolution*, 2, 614-622. <https://www.nature.com/articles/s41559-017-0449-3>