



**CARACTERIZACION QUIMICA Y TERMICA DEL MATERIAL DE  
CONSTRUCCION DE NIDOS DE SIETE ESPECIES DE AVISPAS DE NORTE DE  
SANTANDER – COLOMBIA**

**MARÍA DEL CARMEN PARRA HERNÁNDEZ**

**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA  
DEPARTAMENTO DE BIOLOGÍA Y QUÍMICA  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS  
PAMPLONA, COLOMBIA  
2019**

**CARACTERIZACION QUIMICA Y TERMICA DEL MATERIAL DE  
CONSTRUCCION DE NIDOS DE SIETE ESPECIES DE AVISPAS DE NORTE DE  
SANTANDER - COLOMBIA**

**MARÍA DEL CARMEN PARRA HERNÁNDEZ**

**Tesis presentada para optar al título de  
Magíster en Química**

**Director:**

**Dra. DIANA ALEXANDRA TORRES SANCHEZ**

**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA  
DEPARTAMENTO DE BIOLOGÍA Y QUÍMICA  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS  
PAMPLONA, COLOMBIA  
2019**

## DEDICATORIA

---

*A mi madre Josefina Hernández por su cariño y apoyo incondicional.  
Agradeceré siempre a Dios por privilegiarme al tenerte en mi vida, no  
me alcanzara la vida para devolver todo lo que has hecho por mí.  
Siempre con su gran ejemplo, por aconsejar y acompañar mi camino a  
cada momento.*

*A mi hijo Dipsón Mauricio por ser el motor de vida,  
Quién impulsa mis esfuerzos para ser cada día mejor.*

## **AGRADECIMIENTOS**

---

A Dios, por su bondad infinita hacia mí, por permitirme alcanzar un logro más en mi vida. Por guiar y acompañar mis pasos en cada momento.

A mi esposo Edgar Mauricio Gafaro, por su amor incondicional, por acompañar mis pasos en este proceso, por sus ganas de seguir adelante junto a mí.

A mi hijo Dipsón Mauricio Gafaro, por alegrar mi vida con su presencia, con su amor hacia mí, por sus ocurrencias y, por ser el motor que motiva mis pasos para ser cada día mejor.

A mi madre por ser el apoyo incondicional, por sus consejos, por enseñarme que cada situación por difícil que parezca siempre tiene una solución.

A mi directora de investigación, Dra. Diana Alexandra Torres Sánchez por permitirme participar de este trabajo, por su colaboración y acompañamiento durante este proceso. De la misma manera a Wolfgang Hoffmann por su apoyo en el proceso de muestreo y clasificación de las especies.

A José Hernando Quintana Mendoza por su colaboración frente a la ejecución de los análisis realizados en los laboratorios de la Universidad Industrial de Santander.

A Fernando Pinzón Parada por su colaboración en la instalación de software gráficos y de análisis de datos.

A mis compañeros del programa de Maestría en Química, a quienes estimo y valoro mucho por la gran amistad que han brindado hacia mí.

A mis jurados Dr. José Leopoldo Rojas Araque y Dr. Eliseo Amado González por sus aportes y recomendaciones en el proceso de evaluación y sustentación de la propuesta de investigación.

A mi alma máter, la Universidad de Pamplona y su Facultad de Ciencias Básicas - Programa de Maestría en Química, por brindar la oportunidad y acceso para la formación posgradual, a través de recursos humanos y materiales de gran calidad.

## RESUMEN

---

En este proyecto de investigación se realizó la caracterización química y térmica de nidos de siete especies de avispas de Norte de Santander – Colombia, *Agelaia pallipes*, *Agelaia multipicta*, *Agelaia areata*, *Polybia aequatorialis*, *Parachartergus apicalis*, *Mischocytharus imitator*, *Brachygastra lecheguana*, mediante análisis termogravimétrico (TGA) simultaneo con calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD) y fluorescencia de rayos X (XRF); para determinar el comportamiento térmico mediante la variación de la masa en función de la temperatura, establecer las propiedades térmicas, transiciones endo-exo y entalpías de descomposición del material, obtención de los espectros infrarrojo y determinación de los principales componentes, cristalinidad del material y establecimiento de posibles relaciones energéticas a través de la composición y estructura del material.

Las diferencias significativas en los diferentes análisis se determinaron mediante análisis de varianza (ANOVA) a un nivel de significancia de 0,05 y las similitudes se corroboraron a través de análisis de componentes principales y análisis Clúster.

Se encontraron diferencias significativas en todos los análisis de las muestras, aunque las diferencias más evidentes en la composición se presentan en las muestras de nidos de la especie *A. areata* respecto a las demás especies. Por consiguiente, una vez realizados los diferentes análisis cabe resaltar que no se establece un comportamiento similar entre las muestras que pertenecen a una misma especie o género, debido a que estas presentan diferencias dependiendo del análisis realizado.

## ABSTRACT

---

In this project the chemical and thermal characterization of nests of seven wasp species from Norte de Santander - Colombia, *Agelaia pallipes*, *Agelaia multipicta*, *Agelaia areata*, *Polybia aequatorialis*, *Parachartergus apicalis*, *Mischocytharus imitator*, and *Brachygastra lecheguana*, was performed using thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF); to determine the thermal behavior through the variation of the mass as a function of the temperature, to establish the thermal properties, endo-exo transitions and enthalpies of decomposition of the material, obtaining of the infrared spectra and determination of the main components, crystallinity of the material and establishment of possible energy relationships through the composition and structure of the material respectively.

The significant differences were determined by analysis of variance (ANOVA) at a significance level of 0.05 and the similarities were corroborated through principal component analysis and Cluster analysis.

Significant differences were found in all sample analyses, although the most obvious differences in composition are presented in the nest sample of *A. areata* with respect to the other species. Therefore, once the different analyses have been carried out, it should be noted that a similar behavior is not established between the samples that belong to the same species or genus, because these differences depending on the analysis performed.

## **TABLA DE CONTENIDO**

---

DEDICATORIA.....	3
AGRADECIMIENTOS.....	4
RESUMEN.....	5
ABSTRACT.....	6
TABLA DE CONTENIDO.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABLAS.....	12
TABLA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	13
1. INTRODUCCION.....	14
2. MARCO REFERENCIAL.....	15
2.1. Avispas.....	15
2.2. Avispas sociales.....	15
2.3. Familia Vespidae.....	16
2.4. Subfamilia Polistinae.....	17
2.5. Especies estudiadas.....	18
2.5.1. <i>Agelaia pallipes</i> .....	18
2.5.2. <i>Agelaia multipicta</i> .....	19
2.5.3. <i>Agelaia areata</i> .....	19
2.5.4. <i>Polybia aequatorialis</i> .....	20
2.5.5. <i>Parachartergus apicalis</i> .....	21
2.5.6. <i>Mischocyttarus imitator</i> .....	22
2.5.7. <i>Brachygastra lecheguana</i> .....	22
2.6. Materiales de construcción: Nidos.....	23
2.7. Técnicas analíticas.....	25

2.7.1.	Espectroscopía Infrarroja - FTIR .....	25
2.7.2.	Técnicas de Análisis Térmico.....	26
2.7.3.	Fluorescencia de rayos X – XRF .....	28
2.7.4.	Difracción de rayos X – XRD.....	29
3.	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	31
3.1.	Muestreo .....	31
3.2.	Espectroscopía FTIR-ATR .....	35
3.3.	Análisis térmico DSC - TGA.....	36
3.4.	Análisis elemental - Fluorescencia de rayos x – XRF .....	37
3.5.	Grado de cristalinidad - Difracción de rayos x – XRD.....	38
3.6.	Análisis Estadístico.....	38
3.6.1.	Análisis de Componentes Principales de los espectros IR.....	38
3.6.2.	Análisis de varianza anova.....	38
3.6.3.	Análisis Clúster.....	39
3.7.	Posibles relaciones energéticas .....	39
4.	<b>RESULTADOS Y ANALISIS</b> .....	39
4.1.	Espectroscopía FTIR-ATR .....	39
4.2.	Análisis térmico .....	48
3.6.1.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	49
3.6.2.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	55
4.3.	Análisis elemental - Fluorescencia de rayos X – XRF .....	61
4.4.	Grado de cristalinidad - Difracción de rayos X – XRD.....	66
4.5.	Análisis General.....	69

4.6.	Posibles relaciones energéticas .....	70
4.	CONCLUSIONES.....	72
5.	RECOMENDACIONES .....	73
6.	REFERENCIAS .....	74

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1. Avispa Familia Vespidae .....	17
Figura 2. Avispa del género <i>Agelaia Pallipes</i> y su nido .....	18
Figura 3. Avispa del género <i>Agelaia Multipicta</i> y su nido .....	19
Figura 4. Avispa del género <i>Agelaia Areata</i> .....	20
Figura 5. Avispa del género <i>Polybia Aequatorialis</i> .....	21
Figura 6. Avispa del género <i>Parachartegus apicalis</i> .....	21
Figura 7. Avispa del género <i>Mischocyttarus Imitator</i> .....	22
Figura 8. Avispa del género <i>Brachygastra lecheguana</i> .....	23
Figura 9. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material <sup>62</sup> .....	30
Figura 10. Ubicación Geográfica – Sitios de muestreo .....	32
Figura 11. Fracción de nido especie <i>Agelaia pallipes</i> .....	33
Figura 12. Nido especie <i>Agelaia multipicta</i> .....	33
Figura 13. Fracción de nido especie <i>Agelaia areata</i> .....	34
Figura 14. Nido especie <i>Polybia aequatorialis</i> .....	34
Figura 15. Nido y envoltura especie <i>Parachartegus apicalis</i> .....	34
Figura 16. Nido especie <i>Mischocyttarus imitator</i> .....	35
Figura 17. Nido especie <i>Brachygastra lecheguana</i> .....	35
Figura 18. Equipo FTIR – ATR .....	36
Figura 19. Equipo SDT Q-600 Analizador térmico TGA-DSC .....	36
Figura 20. Espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos X .....	37
Figura 21. Esquema general del espectro FTIR-ATR obtenido para las muestras analizadas .....	40
Figura 22. Espectros FTIR-ATR de las muestras de nidos de las especies analizadas. ....	41
Figura 23. Espectros FTIR-ATR de nidos de especies de avispas procedentes de Pamplona, Norte de Santander .....	44
Figura 24. Espectros FTIR-ATR de nidos de especies de avispas procedentes de Pamplonita, Norte de Santander .....	45
Figura 25. Espectros FTIR-ATR de nidos de especies de avispas procedentes de Cúcuta, Norte de Santander .....	46

Figura 26. Gráfico biplot del análisis de componentes principales de los espectros IR.....	47
Figura 27. Curvas TGA y DTG para los nidos de las especies de avispas estudiadas. ....	50
Figura 28. Termograma de la especie <i>A. areata</i> con las temperaturas involucradas en el proceso de pérdida de masa. ....	51
Figura 29. Pérdida de masa en las muestras de nidos de las diferentes especies .....	51
Figura 30. Temperatura 1 (°C) de pérdida de peso .....	52
Figura 31. Temperatura 2 (°C) de pérdida de peso .....	53
Figura 32. Temperatura 3 (°C) de pérdida de peso .....	53
Figura 33. Curvas DSC para los nidos de las especies de avispas estudiadas. A) <i>A. pallipes</i> , B) <i>A. multipicta</i> , C) <i>A. areata</i> , D) <i>P. aequatorialis</i> , E) <i>P. apicalis</i> , F) <i>M. imitator</i> , G) <i>B.</i> <i>lecheguana</i> .....	57
Figura 34. Temperaturas de las transiciones para las diferentes muestras de nidos.....	58
Figura 35. Entalpías de las transiciones para las diferentes muestras de nidos.....	58
Figura 36. Resultados análisis elemental XRF .....	62
Figura 37. Resultados análisis elemental XRF.....	63
Figura 38. Clúster de la composición elemental de las muestras de nido analizadas mediante XRF .....	65
Figura 39. DRX comparativo para los nidos de las diferentes especies de avispas estudiadas .....	67
Figura 40. DRX para los nidos de las especies de avispas estudiadas .....	68
Figura 41. Clúster de los datos de los análisis térmicos (TGA/DSC), FTIR y XRF .....	69
Figura 42. Estabilidad térmica de los productos de la biomasa <sup>104</sup> .....	70

## **LISTA DE TABLAS**

---

Tabla 1. Lugares de muestreo.....	32
Tabla 2. Tipo de enlace y modo vibracional de las bandas FTIR-ATR .....	40
Tabla 3. Identificación de grupos funcionales en los espectros IR de las muestras .....	42
Tabla 4. Temperaturas de degradación térmica para las muestras de nido de las especies de avispas estudiadas.....	49
Tabla 5. Temperaturas máximas y entalpías obtenidas a partir de las curvas DSC .....	59
Tabla 6. Composición elemental de las muestras de nidos de avispas.....	64

## **LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS**

---

TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
ATR	Reflectancia total atenuada
XRF	Fluorescencia de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
$\Delta H$	Entalpia de degradación
ACP	Análisis de componentes principales

## 1. INTRODUCCION

---

América del Sur ha sido llamada “la metrópolis de las avispas sociales” y Colombia, por sus características geográficas, climáticas y el poco conocimiento de éstos insectos, es el país del neotrópico más interesante para realizar estudios taxonómicos, ecológicos, y de utilización de materiales elaborados por ellas, ya sea, a nivel de investigación básica o aplicada<sup>1</sup>.

La forma de construcción de los nidos y las características del material necesario para ello, destacan el interés de los insectos sociales como modelos para diferentes necesidades humanas, especialmente, para diseños en arquitectura bioclimática y/o diseño de nuevos materiales como los textiles inteligentes.<sup>2</sup> Específicamente, el sistema de circulación de aire en los nidos de avispas y de termitas, actualmente, es motivo de investigación para ser aplicado en la optimización del consumo energético en diferentes construcciones.<sup>3</sup> En los últimos años, la bioingeniería y la biotecnología<sup>4</sup> se han encargado de encontrar aplicaciones de diferentes sistemas vivos, ya que muchos modelos biológicos se han convertido en guías importantes para entender y solucionar problemas que pueden estar relacionados con la producción alimentaria, farmacéutica, y con la salud de seres humanos y animales.<sup>5</sup> Adicionalmente, la biomimética se ha inspirado en los diseños biológicos, consistiendo en la imitación de formas y procesos de la naturaleza, que pueden ser copiados para mejorar de manera sostenible y efectiva el diseño de diferentes procesos y servicios.<sup>6,7</sup> Esta nueva ciencia, puede considerarse como un modo de abstracción de la naturaleza que ha permitido a los seres humanos utilizar los sistemas naturales como una herramienta de diseño, tecnológica y de innovación.<sup>8</sup>

Teniendo en cuenta lo anterior, y la falta de información encontrada en cuanto a la caracterización química de estos materiales (especialmente en Colombia), este trabajo de investigación pretende determinar información química relevante de nidos de siete especies de avispas (*Agelaia pallipes*, *Agelaia multipicta*, *Agelaia areata*, *Polybia aequatorialis*, *Parachartergus apicalis*, *Mischocytharus imitator*, *Brachygastra lecheguana*) de Norte de Santander - Colombia, con el objetivo de establecer si existen diferencias significativas entre especies y proporcionar información que sea la base de otras investigaciones encaminadas hacia la utilización de estos materiales como modelos o precursores de síntesis en biomimética y/o nanotecnología.

## **2. MARCO REFERENCIAL**

---

### **2.1. AVISPAS**

---

Las avispas son insectos del orden de los himenópteros y del suborden Apocrita.<sup>9,10</sup> Los himenópteros son uno de los órdenes de metazoarios más ricos del planeta con cerca de 115.000 a 199.000 especies descritas.<sup>11,12,13,14</sup> Para la región neotropical se reconocen 21 superfamilias, 76 familias y 2.520 géneros de los cuales más del 80% son avispas parasitoides.<sup>15,16</sup>

Las avispas son importantes dentro de los ecosistemas tropicales por ser insectos candidatos para estudios biogeográficos, ecológicos, como potenciales agentes de control biológico, en estudios integrales que involucren otros grupos zoológicos y florísticos, y como bioindicadores de condiciones ecológicas regionales.

Las avispas están categorizadas en especies solitarias y/o sociales cada una de estas con formas de vida característicos.

### **2.2. AVISPAS SOCIALES**

---

Las avispas sociales de Sudamérica pertenecen al orden Hymenoptera, familia Vespidae y subfamilia Polistinae. Como todo himenóptero se caracterizan por la presencia de un par de alas de venación relativamente poco compleja, el par anterior mayor que el posterior y piezas bucales mandibuladas.

Biológicamente se caracterizan por construir nidos colectivos, fabricados con pulpa de madera masticada (tipo papel maché), consistentes en numerosas celdas contiguas que, en su conjunto, forman un panal, que es la estructura básica ya que un nido puede estar conformado por uno o más panales dependiendo de la especie. Entre los adultos existen interacciones sociales, en algunos casos de carácter más o menos agresivo, (principalmente en el caso de Polistes) o más pasivo incluyendo trofilaxis (compartición boca a boca del contenido del buche). Existe separación más o menos marcada de castas: hembras reproductoras (reinas) y hembras estériles trabajadoras (obreras). Los adultos suelen encontrarse en flores donde recogen néctar que sirve como fuente de carbohidratos, pero el principal alimento de las larvas y en parte de los adultos son otros insectos, principalmente en estado larvario, que el adulto caza y tritura utilizando sus mandíbulas.<sup>17</sup>

Las colonias de avispas sociales están organizadas mediante tres roles de desempeño, las hembras reproductoras (reinas) encargadas de la puesta de huevos, las hembras estériles

(obreras) y los zánganos. Una vez han construido sus nidos, mediante la masticación de fibras de madera, depositan los huevos en los compartimentos o celdas, donde se desarrollan en larvas y pupas emergiendo como adultos.<sup>18,19</sup> En las regiones templadas una colonia dura una sola temporada, los machos y obreras mueren en el otoño, mientras que las reinas apareadas se refugian durante el invierno (hibernan) y en la primavera ponen huevos y comienzan nuevas colonias.<sup>20</sup>

De acuerdo con los sitios de nidificación, las etnoespecies construyen sus nidos en tres tipos de sustratos: construcciones, terrestre y vegetal o arbóreo. El primero se refiere a los sitios y materiales de origen antrópico, tales como casas viejas y/o en construcción, cajas de luz, portales, paredes y elementos plásticos, etc.<sup>21</sup> El sustrato terrestre se refiere a cavidades naturales o cavidades abandonadas de animales. El sustrato vegetal comprende maleza, arbustos, hojas, ramas de árboles y troncos huecos,<sup>22</sup> este último sustrato es utilizado por la mayoría de las etnoespecies para el establecimiento de sus colonias.

En los nidos, ocurren varias actividades centrales de la colonia como la reutilización de las celdas de cría, cuidado de los inmaduros hasta la emergencia en adultos, aprovisionamiento de presas masticadas para sus crías, trofilaxis entre adulto-adulto o adulto-larva y división temporal reproductiva del trabajo.<sup>23</sup>

### 2.3. FAMILIA VESPIDAE

---

La familia Vespidae cuenta en la actualidad con unas 5000 especies, repartidas en 269 géneros y 7 subfamilias, una de ellas extinta.<sup>24,13</sup> Los véspidos se encuentran distribuidos por todo el mundo aunque en los trópicos tiene la mayor riqueza.

Las avispas de esta familia son insectos de entre 5,5 y 25,0 mm de longitud, con diversas coloraciones que van desde completamente amarillo hasta negro azul oscuro (figura 1). Ambos sexos tienen las alas completamente desarrolladas; las antenas tienen 12 artejos en la hembra y 13 en el macho y es frecuente un gancho apical.<sup>16</sup>

Los véspidos se clasifican en seis subfamilias *Euparagiinae*, *Masarinae*, *Eumeninae*, *Stenogastrinae*, *Vespinae* y *Polistinae*.<sup>25,26</sup> Las tres primeras poseen un modo de vida solitario o primitivamente social,<sup>27,10</sup> mientras que las tres últimas presentan un comportamiento social más elaborado y comparten características como la construcción de nidos complejos, donde viven varias generaciones de adultos.<sup>26,23</sup>

Los véspidos, son depredadores de otros artrópodos, aunque también se alimentan sobre flores, la única excepción la constituyen los representantes de los *Masarinae* que aprovisionan sus nidos con néctar y flores.



**Figura 1. Avispa Familia Vespidae**

Imagen recuperada de <http://www.naturalista.mx/photos/13765>  
(10/04/2018)

#### 2.4. SUBFAMILIA POLISTINAE

---

Los Polistinae se encuentran en todo el mundo, su diversidad es mayor en el trópico, sobre todo en el neotrópico. En todo el mundo se han identificado 25 géneros y aproximadamente 950 especies,<sup>15</sup> los cuales se han clasificado en 4 tribus: Polistini (solamente *Polistes*), Mischocyttarini (solamente *Mischocyttarus*), Ropalidiini (4 géneros) y Epiponini (19 géneros).<sup>28</sup> Ropalidiini está restringida al Viejo Mundo, pero el resto de las tribus y géneros, se observan en el neotrópico.

Las Polistinae son avispa depredadoras eusociales, construyen sus nidos con fibras vegetales masticadas, lo que les da una apariencia de papel o cartón. Como ocurre con otros insectos eusociales, pocas especies de Polistinae se observan a elevaciones altas.

Los Polistinae fundan las colonias de dos maneras: independientemente o en enjambres. La fundación independiente se observa en los géneros *Polistes* y *Mischocyttarus*, en los que una o varias hembras fecundadas inician una nueva colonia a menudo una hembra "la fundadora" funda la colonia y pronto se le unen una o más hembras "las cofundadoras". Sin embargo, la mayoría de los huevos son depositados por una sola hembra, generalmente la que inició el nido.<sup>29</sup> La conducta territorial de esta hembra (dominancia física y comportamiento amenazador) inhibe la oviposición de las otras hembras. Es común que las hembras que no ponen huevos se hagan cargo de las labores de forrajeo, así como de otras tareas propias de las obreras. Ocasionalmente, una cofundadora muy agresiva puede usurpar el nido. En cuanto a las fundaciones por enjambre son comunes en especies más derivadas, en las que un enjambre con varias reinas y cientos o miles de obreras dejan la colonia original en busca de un lugar adecuado para instalar el nuevo nido.<sup>30</sup>

## 2.5. ESPECIES ESTUDIADAS

---

### 2.5.1. AGELAIA PALLIPES

---

*Agelaia pallipes* es una especie de avispa social que se encuentra desde Costa Rica hasta Argentina y Paraguay. *A. pallipes* hace parte de la familia Vespidae, subfamilia Polistinae y tribu Epiponini.<sup>17</sup>

Dependiendo de su ubicación y altitud, *A. pallipes* puede variar de longitud de 9,05 mm a 9,21 mm, son de color amarillo con maculatura negra. Su cabeza muestra una gama de colores de negro, amarillo y marrón. Sus tergas corporales varían de amarillo a marrón y negro. Sus patas y alas también son amarillas (figura 2).<sup>15</sup>

*A. pallipes* se caracteriza por construir nidos en bosques y campos abiertos; sin embargo se observa que es una especie que anida en el suelo. Sus nidos están compuestos de peines verticales hechos de peines horizontales que forman una sola fila de hemisferios concéntricos. Estas avispas no construyen envoltura para las celdas de cría y prefieren ocultarlos en las cavidades de los troncos de los árboles, troncos huecos y construcciones hechas por el hombre.

Es una de las avispas más agresivas de Sudamérica. Esta especie es depredadora de otros insectos, incluyendo moscas, polillas y grillos de tierra.



**Figura 2. Avispa del género *Agelaia Pallipes* y su nido**

Imágenes recuperadas de: <http://www.naturalista.mx/observations/5645726> y  
[https://www.researchgate.net/figure/Workers-of-some-Brazilian-Hymenoptera-insects-A-Africanized-Apis-mellifera-bee-B\\_fig1\\_307842739](https://www.researchgate.net/figure/Workers-of-some-Brazilian-Hymenoptera-insects-A-Africanized-Apis-mellifera-bee-B_fig1_307842739)  
(22/02/2018)

---

### 2.5.2. AGELAIA MULTIPICTA

---

*Agelaia multipicta* es una avispa altamente eusocial, se encuentra en desde México hasta Argentina.<sup>17</sup> Nidifica en cavidades naturales como árboles huecos. Las obreras y las reinas se distinguen morfológicamente por las características externas.

Al igual que otras avispas en la tribu *Epiponini*, *A. multipicta* construye nidos expuestos sin envoltura de la cría, con peine único, unido con un pedicelo a su sustrato (figura 3). Sin embargo, el nido generalmente es observado en espacios que están naturalmente cerrados, como árboles huecos y cavidades en el suelo.<sup>31</sup>



**Figura 3. Avispa del género *Agelaia Multipicta* y su nido**

Imagen propia - Grupo de Investigación Biocalorimetría y recuperada de <https://alchetron.com/Polistinae>  
(12/03/2018)

---

### 2.5.3. AGELAIA AREATA

---

*Agelaia* es un género de avispa neotropical (familia Vespidae), presente desde México al norte de Argentina. De las 31 especies descritas se han encontrado 15 en Brasil. El patrón de color recurrente en el cuerpo de esta especie de avispa es amarillo con pintas negras (figura 4).<sup>15,32</sup>

Ocasionalmente las especies de *Agelaia* anidan en cavidades aprovechan los espacios en las paredes o los recipientes desechados para construir ahí su nido.<sup>33</sup> Sin embargo, la especie *Agelaia areata* considerada como una de las más agresivas de este género, se caracterizada por formar grandes colonias, construyen sus nidos en espacios abiertos, careciendo de envoltura, generalmente tienden a construir los nidos en lo alto de los árboles o en las áreas rurales.<sup>15</sup>



**Figura 4. Avispa del género *Agelaia Areata***

Imagen recuperada de <https://www.researchgate.net/publication/231181676>  
(13/04/2018)

---

#### 2.5.4. POLYBIA AEQUATORIALIS

---

*Polybia* es un género de avispa eusocial encontrada en Brasil, Argentina y en las regiones altas de Costa Rica. Algunas investigaciones indican que la distinción entre reinas y trabajadoras en *Polybia aequatorialis* no son muy pronunciadas,<sup>34</sup> así mismo la diferenciación morfológica varía en relación con el tamaño de la colonia y también, la elevación juega un papel en la dinámica social de la colonia.<sup>35</sup>

Esta especie construye nidos (figura 5) con envoltura multicapa con abundantes bolsas de aire, que se cree proporcionan aislamiento térmico. Estas avispas a menudo construyen pestañas colgantes de papel que cuelgan de la base del nido, sin embargo la función de estas pestañas es desconocida.<sup>36</sup>

Muchos aspectos sobre la biología y la organización social de las avispas sociales de las regiones de altura del Neotrópico son desconocidos, de la especie *Polybia aequatorialis* actualmente se conoce poca información.



**Figura 5. Avispa del género *Polybia Aequatorialis***  
Imagen propia - Grupo de Investigación en Biocalorimetría

---

### 2.5.5. PARACHARTERGUS APICALIS

---

*Parachartergus apicalis* es una especie de avispa perteneciente a la subfamilia Polistinae, se encuentra en los Neotrópicos. Se caracteriza por presentar coloración completamente negra y con el extremo de las alas blanquecinas (figura 6). Por su parte, el nido presenta ribetes en el envoltorio.<sup>17</sup>



**Figura 6. Avispa del género *Parachartergus apicalis***  
Imágenes propia - Grupo de Investigación en Biocalorimetría y recuperada de  
<http://www.naturalista.mx/observations/3295507>  
(06/04/2018)

### 2.5.6. MISCHOCYTTARUS IMITATOR

---

*Mischocyttarus* es el género más grande entre los véspidos sociales, cuenta con 245 especies distribuidas en nueve subgéneros, siendo esencialmente un taxón neotropical con algunas especies encontradas al norte de México.<sup>37</sup>

Este género se reconoce por algunas características exclusivas. En los adultos, los lóbulos interno y externo de los segmentos del tarso son asimétricos, siendo el primero más largo, incluye especies con un pecíolo muy largo entre el meso y el metasoma. El patrón de color en el cuerpo de esta especie de avispa es negro con ápices blancos (figura 7).<sup>15</sup>

Los nidos de *Mischocyttarus* generalmente tienen un peine circular suspendido por un largo y delgado pedúnculo central, no poseen envoltura protectora razón por la cual son atacados por otras especies de parasitoides.<sup>38</sup>



**Figura 7. Avispa del género *Mischocyttarus Imitator***  
Imagen propia - Grupo de Investigación Biocalorimetría y recuperada de  
<http://periodicos.uefs.br/ojs/index.php/sociobiology/article/view/377>  
(16/04/2018)

### 2.5.7. BRACHYGASTRA LECHEGUANA

---

*Brachygastra lecheguana* es un especie de avispa de papel, encontrada en el neotropico, pertenece a la tribu Epiponini, subfamilia Polistinae.

Hasta el momento se han reconocido 16 especies pertenecientes a este género, las cuales se identifican mediante una proyección anatómica plana y vertical en medio del mesosoma, formada entre las tres estructuras dorsales (escutelo, metanoto y propodeo).<sup>39</sup>

El patrón de color en el cuerpo de esta especie, es negro con abdomen coloreado con rayas amarillas con parches en el tórax y cabeza de color amarillo también (figura 8). Las reinas y trabajadoras varían en su tamaño, oscilan entre 7,9 – 9 mm de largo y los machos varían entre 7,5 - 8 mm de largo. Construyen nidos globulares de color gris, habitualmente los nidos son construidos en espacios abiertos y se encuentran cerca del suelo.

Este género de avispas es visitante floral que almacena néctar para la cría, caracterizándose por producir y almacenar miel.<sup>39,40</sup>



**Figura 8. Avispa del género *Brachygastra lecheguana***

Imagen propia - Grupo de Investigación Biocalorimetría y recuperada de <https://static.inaturalist.org/photos/1409195/large.jpg?1418078700>  
(25/04/2018)

## 2.6. MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN: NIDOS

---

La arquitectura de los nidos proporciona información sobre su comportamiento evolutivo,<sup>41,42</sup> diversidad y algunas características estructurales de estos sirven como caracteres taxonómicos útiles,<sup>43</sup> además, utilizan una gran diversidad de diseños en la construcción de sus nidos que varían según la especie y los materiales utilizados.<sup>33,44,45</sup>

Investigaciones realizadas en diferentes especies de avispas han podido establecer la diversidad que puede presentarse en la estructura interna y externa de los nidos dependiendo de las condiciones ambientales y ecológicas, como por ejemplo el uso de diversos materiales orgánicos (fibras largas y leñosas<sup>46</sup>, trocitos leñosos, pelos vegetales, otros tipos de materiales vegetales<sup>47</sup>, barro y secreciones bucales) e inorgánicos.<sup>48</sup> Dicho material influye en el color del nido: las fibras largas y leñosas le confieren una apariencia grisácea y los pelos vegetales, una apariencia amarilla, ámbar o incluso blanca.<sup>24</sup> La elección del tipo de material vegetal, las fibras vegetales y la duración de la masticación de

los materiales afecta las características físicas del material de construcción del nido.<sup>49</sup> Investigaciones afirman que la secreción oral protege físicamente al nido de la lluvia y la intemperie.<sup>50</sup> Así mismo, el procesamiento de la pulpa podría afectar la capacidad de absorción del papel del nido y su durabilidad.<sup>51</sup>

Los nidos de avispas sociales sirven como lugar de cría de la descendencia<sup>52</sup> y son el centro de actividad de las colonias.<sup>41,53</sup> Las avispas fabrican sus nidos teniendo en cuenta que la funcionalidad de los mismos requiere un gasto mínimo de energía.<sup>49,54,55</sup> Por tanto, la construcción del nido sigue dos principios: la alta efectividad de su construcción (mínimo material y baja energía para la adquisición y procesamiento de este) y eficiencia térmica (reducir al mínimo la cantidad de calor para mantener una temperatura deseada). Investigaciones en cuanto a las estrategias constructivas empleadas por las avispas para el adecuado mantenimiento de la temperatura en el interior del nido son escasas y en su mayoría proporcionan información únicamente de tipo cualitativo.

Muchos géneros de avispas suspenden sus nidos de un pedúnculo (peciolo)<sup>14</sup> construido de un material resistente, compuesto principalmente de secreciones orales.<sup>41,56</sup> La suspensión del nido mediante el pedicelo puede permitir el acceso de depredadores al mismo, Por ello, varios géneros de avispas sociales son caracterizados por adicionar diferentes secreciones en el pedúnculo de sus nidos como un mecanismo de defensa contra los depredadores.<sup>57,58,59</sup>

El grupo de investigación Biocalorimetria (Universidad de Pamplona) ha realizado trabajos de investigación basados en la caracterización de material biológico (ceras, mieles y propóleos de diferentes especies de abejas) adicional a ello, investigaciones sobre el contenido energético de nidos de abejas propias de nuestra región y monitoreo de actividades termorreguladoras. También se han realizado algunos estudios preliminares en caracterización de nidos de avispas de las tribus Epiponini y Polistini familia *Vespidae*, efectuados por Castellanos L., 2012 empleando FTIR, TGA y DSC.<sup>60</sup>

El análisis térmico (DSC y TGA), elemental (DRX) y por espectroscopia (FTIR) son herramientas que tienen un gran potencial para la caracterización de material natural y/o polimérico. En los últimos años se ha despertado interés en el estudio del material biológico y las posibles aplicaciones que pueden realizarse a partir de ellos.

## 2.7. TÉCNICAS ANALÍTICAS

---

### 2.7.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA - FTIR

---

La espectroscopia infrarroja es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio.<sup>61</sup> Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra.

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos. Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinadas por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibratorio, sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace.<sup>62</sup>

En la actualidad, la mayoría de los equipos de espectrofotometría infrarroja se basan en el empleo del interferómetro de Michelson que realiza la transformada de Fourier (FTIR). La diferencia más importante con respecto a los infrarrojos de dispersión es que si bien utilizan fuentes, dispositivos y detectores similares, los equipos de FTIR trabajan con la interferencia de dos rayos IR controlados a través de un sistema de espejos. Después, el interferograma se convierte mediante software en un espectro de transmitancia en función del número de onda. Los FTIR presentan una serie de ventajas frente a los dispersivos tradicionales, en particular, el tiempo de registro de los datos, una mayor resolución y posibilidad de trabajar en un amplio rango de intensidades infrarrojas.

#### 2.7.1.1. APLICACIONES FTIR

---

Las aplicaciones de la espectroscopia FTIR, están basadas en todas aquellas en las que se requiere un estudio de la estructura y composición del material.

Esta técnica es ampliamente empleada en la identificación y caracterización de materiales y/o mezclas, y en otras aplicaciones en las que determinados procesos tienen una repercusión en el espectro del material al aparecer o desaparecer determinados picos o bandas. Así, es posible realizar un seguimiento de los procesos de degradación de materiales que al llevar asociada la rotura de algunos enlaces, provoca algunos cambios en el espectro característico del material.<sup>63</sup>

Otras aplicaciones de la técnica se basan en el seguimiento de determinadas reacciones a través de un estudio del área o intensidad de los diferentes picos que van apareciendo o desapareciendo según se trate de productos o reactivos.

---

## 2.7.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO

---

El análisis térmico comprende una serie de técnicas que permiten evaluar determinadas propiedades físicas y químicas de una muestra cuando se somete a un programa de temperatura.<sup>64</sup> Su importancia radica en que no solamente es una herramienta analítica, sino que también es una potente herramienta para ingeniería.

Actualmente, las áreas de aplicación de estas técnicas incluyen mediciones ambientales, análisis de composiciones, estudio de reacciones químicas, determinación de propiedades dinámicas.

Las técnicas de análisis térmico pueden emplearse con fines cualitativos y/o cuantitativos. Las muestras pueden ser identificadas y caracterizadas mediante investigación cualitativa de su comportamiento térmico. Los resultados cuantitativos se obtienen a través de los cambios de peso y de entalpía a medida que la muestra es calentada.

---

### 2.7.2.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO – DSC

---

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica versátil, que permite resolver aspectos tales como la identificación cualitativa y cuantitativa, estudios de degradación, estudios de procesos térmicos acumulados por el material, entre otros.

La técnica permite registrar los cambios de energía que experimenta una muestra en relación a un material inerte de referencia. Cuando ocurre una transición térmica, un cambio físico que provoca una emisión o absorción de calor en la muestra, se añade energía térmica a ambas celdas, muestra y referencia, con el fin de mantener ambas a la misma temperatura. Ya que la energía transferida es exactamente igual a la energía absorbida o envuelta en la transición, el balance de energía supone una medida calorimétrica directa de la energía de dicha transición.<sup>65</sup>

### 2.7.2.1.1. APLICACIONES DSC

---

Son diversas las aplicaciones que tiene la técnica DSC en el estudio de diferentes materiales. La forma, número, posición de los picos, entre otros, aporta gran cantidad de información para la determinación cualitativa del material. Por consiguiente, el área encerrada por estos picos es proporcional al calor que participa en los distintos procesos, proporcionando resultados de tipo cuantitativo.<sup>66</sup>

Entre las aplicaciones más significativas se destaca la identificación de materiales ya que la técnica del DSC ha sido aplicada para un amplio número de polímeros desde hace muchos años y ha sido utilizada como método rutinario de análisis. En el estudio de mezclas esta técnica, permite determinar la miscibilidad de los diferentes componentes así como su identificación, a través de la modificación de la temperatura de transición vítrea (Tg) de los diferentes componentes que integran dicha mezcla.<sup>64</sup>

Una aplicación muy habitual de la calorimetría diferencial es la determinación de la fracción de materia cristalina en materiales semicristalinos.<sup>67</sup> El método se basa en la medida del calor de fusión de la muestra que es proporcional a la cantidad de materia cristalina. Así, la cristalinidad de una muestra se puede determinar midiendo la energía total absorbida por 1 gramo de muestra y restando la que absorbería un gramo de la especie totalmente amorfa en el mismo intervalo de temperatura, todo ello dividido por el calor de fusión de 1 g de muestra totalmente cristalina.<sup>67</sup>

La calorimetría diferencial también ha sido ampliamente utilizada para estudiar degradaciones térmicas de los materiales y la cinética de reacciones químicas. Se han propuesto una gran cantidad de métodos para la determinación de energías de activación, órdenes de reacción y constantes de velocidad tanto para los procesos de polimerización como para los de degradación, tanto isoterms como no isoterms.<sup>64</sup>

### 2.7.2.2. TERMOGRAVIMETRÍA – TGA

---

El análisis termogravimétrico TGA se define como la técnica en la cual se mide la variación de masa de una muestra frente al tiempo o a la temperatura, mientras se somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica.

El análisis termogravimétrico permite detectar procesos en los que se produce una variación de masa tales como: descomposición, sublimación, reducción, desorción, adsorción, etc.

Es especialmente útil para observar la descomposición térmica de los materiales. Cuando la descomposición ocurre a temperaturas muy distintas, se puede calcular la pérdida en porcentaje de masa en distintas temperaturas de descomposición.<sup>65</sup>

#### 2.7.2.2.1. APLICACIONES DE TGA

---

En los últimos años la termogravimetría ha sido empleada en un gran número de aplicaciones dentro de las cuales se incluyen comparaciones de estabilidades térmicas relativas, efectos de aditivos en algún material, estudios sobre cinéticas de degradación, entre otros.<sup>68</sup>

El análisis termogravimétrico también ha sido ampliamente empleado en la determinación de los parámetros cinéticos. La termogravimetría dinámica es la técnica más usada debido a su simplicidad y a la ventaja de que sólo es necesario un termograma para la determinación de todas las constantes cinéticas. Así, se pueden determinar constantes de velocidad, energías de activación aparentes, órdenes de reacción y factores preexponenciales de Arrhenius.

Actualmente, se han realizado diversos trabajos sobre combinación del análisis termogravimétrico con otras técnicas analíticas para el estudio de una gran cantidad de materiales, especialmente muestras desconocidas.<sup>69</sup> Como por ejemplo el trabajo realizado por Schmolz *et al.*, (2000) en el cual realizan la determinación de polímeros orgánicos (celulosa y lignina) en el material de construcción de algunas especies de avispas sociales.<sup>70</sup>

#### 2.7.3. FLUORESCENCIA DE RAYOS X – XRF

---

La fluorescencia de rayos X (XRF) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X.<sup>71,72</sup> La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.<sup>73</sup>

Los rayos X poseen una energía tal que al incidir sobre la muestra pueden ionizarla expulsando electrones de las capas más internas. Estos iones son altamente inestables y esas vacantes son ocupadas por electrones de capas superiores en cascada. Estos saltos de electrones de un nivel de mayor energía a uno de menor desprenden una radiación

característica que es la fluorescencia de rayos X. El conjunto de los saltos electrónicos entre capas de un elemento forma el espectro característico del elemento y es único.<sup>71</sup>

Para que se dé el proceso de fluorescencia de rayos X, primero tiene que ocurrir la absorción fotoeléctrica por el elemento. La absorción fotoeléctrica por la muestra sucede cuando un fotón altamente energético proveniente de una radiación de rayos X interactúa con la materia. Cuando los átomos de la muestra a analizar absorben esta alta energía, un electrón de los más cercanos al núcleo de las capas internas K o L es expulsado del átomo. En este proceso de absorción, parte de la energía del fotón incidente de rayos X es utilizada para romper la energía de enlace del electrón interno del elemento y la energía restante acelera el electrón expulsado. Después de que el electrón es expulsado, el átomo queda en un estado altamente excitado y por lo tanto muy inestable. Para que se reestablezca la estabilidad, los electrones de las capas adyacentes llenaran el espacio vacante, al pasar un electrón de otra capa y con una energía diferente al del electrón saliente hay una diferencia de energía, la cual se emite en forma de radiación de rayos X. Precisamente, este proceso de emitir rayos X es conocido como fluorescencia de rayos X. El fotón de rayos X emitido tendrá una energía específica igual a la diferencia entre las dos energías de enlace de un electrón de las capas interna y adyacente, y esta energía es única para cada elemento.<sup>74,75</sup>

---

#### 2.7.3.1. APLICACIONES DE XRF

---

Esta técnica se emplea, normalmente, cuando se quiere conocer con rapidez la composición elemental exacta de una sustancia, pues permite determinar todos los elementos del sistema periódico, desde el flúor hasta el uranio, en muestras sólidas, en polvos y en líquidos.<sup>76</sup> Así mismo, mediante la utilización de patrones adecuados es posible realizar el análisis cuantitativo de los elementos presentes.<sup>71</sup>

---

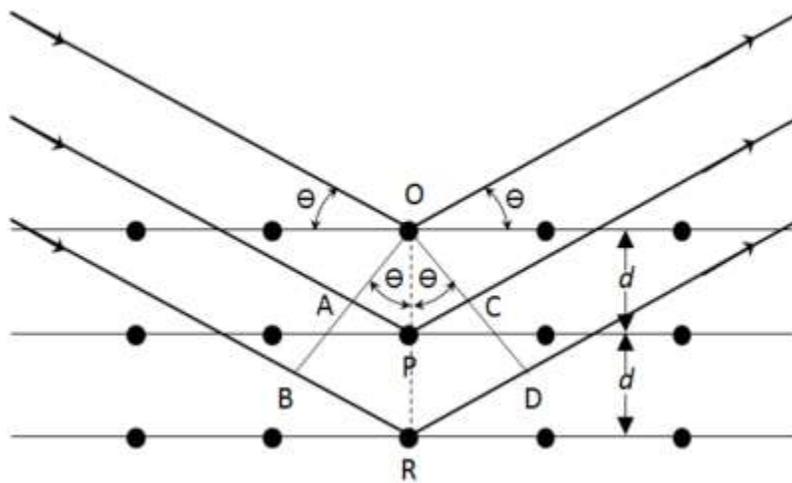
#### 2.7.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X – XRD

---

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente  $10^{-6}$  nm hasta 10 nm, sin embargo, la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0,01 nm a 2,5 nm.<sup>77</sup>

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$  una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.<sup>62</sup>

En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la figura (figura 8):



**Figura 9. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material<sup>62</sup>**

Un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo  $\theta$ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo  $\theta$  con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

donde  $n$  es un número entero que representa el orden de la difracción y  $d$  es la distancia interplanar del cristal.<sup>62</sup>

#### 2.7.4.1. APLICACIONES DE XRD

---

Además de las aplicaciones de los rayos X para la investigación en física, química, mineralogía, metalurgia y biología, los rayos X también se emplean en la industria como herramienta de investigación y para realizar numerosos procesos de prueba.

El método de difracción por rayos X, permite encontrar un conjunto de todos los máximos de difracción que constituye una huella de identificación de cada material, logrando una identificación completa de los distintos materiales analizados.

### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

---

#### 3.1. MUESTREO

---

Las muestras de nidos de las especies *Agelaia pallipes*, *Agelaia multipicta*, *Agelaia areata*, *Polybia aequatorialis*, *Parachartergus apicalis*, *Mischocytharus imitator* y *Brachygastra lecheguana* se recolectaron en diferentes sitios de ubicación (Tabla 1 - figura 9) en el departamento de Norte de Santander por Wolfgang Hoffmann experto en el área.

La recolección de los nidos de los nidos de las especies *Agelaia pallipes*, *Parachartergus apicalis*, *Mischocytharus imitator*, pertenecientes al municipio de Pamplonita fue realizada considerando los siguientes aspectos: altura: 1886 m s. n. m., coordenadas 7°26'12"N y 72°38'16"O, temperatura promedio: 20°C, cobertura vegetal: bosques secundarios. Así mismo, para los nidos de la especie *Agelaia multipicta* recolectados en el municipio del Carmen de Tónchalá, altura: 309 m s. n. m., coordenadas: 7°50'51"N y 72°34'12"O, temperatura promedio: 24,5°C, cobertura vegetal: bosque seco tropical. En relación a las muestras de las especies *Agelaia areata* y *Polybia aequatorialis* recolectadas en el municipio de Pamplona, altura: 2342 m s. n. m., coordenadas: 7°22'34"N y 72°38'54"O, temperatura promedio: 14°C, cobertura vegetal: bosques secundarios. Para las muestras de nidos de la especie *Brachygastra lecheguana* recolectadas en el municipio de Cúcuta, altura: 320 m s. n. m., coordenadas 7°54'27"N y 72°30'17"O, temperatura promedio. 27°C, cobertura vegetal: bosque seco tropical.

**Tabla 1. Lugares de muestreo**

Especies de avispas	Lugar de muestreo
<i>Agelaia pallipes</i>	Pamplonita
<i>Agelaia multipicta</i>	Carmen de Tonchalá
<i>Agelaia areata</i>	Pamplona
<i>Polybia aequatorialis</i>	Pamplona
<i>Parachartergus apicalis</i>	Pamplonita
<i>Mischocytharus imitator</i>	Pamplonita
<i>Brachygastra lecheguana</i>	.Cúcuta



**Figura 10. Ubicación Geográfica – Sitios de muestreo**

Recuperada de <https://www.google.com.co/maps/place/Norte+de+Santander/@6.6746472,-73.2014904,6.75z/>  
(15/05/2018)

Las especies se escogieron dependiendo de la disponibilidad en el sitio de muestreo. Se seleccionaron los nidos previamente al ser abandonados (figura 10 a 16) por los insectos y se recolectaron en el momento en que esto ocurrió. Se almacenaron en bolsas de cierre hermético para ser trasladadas desde el sitio de colecta al laboratorio.

Los análisis realizados en las diferentes técnicas FTIR-ATR, DSC/TGA y FRX se realizaron en base húmeda, en cuanto a los análisis de DRX, estos se realizaron en base seca.

La identificación de las especies de avispas fue realizada previamente por el Dr. Orlando Tobias Silveira, experto en el área adscrito al programa de postgrado en zoología de la Universidad Federal de Pará en convenio con el Museo Paraense Emilio Goeldi de Brasil.



**Figura 11. Fracción de nido especie *Agelaia pallipes***  
Imagen propia – Grupo de Investigación en Biocalorimetría.



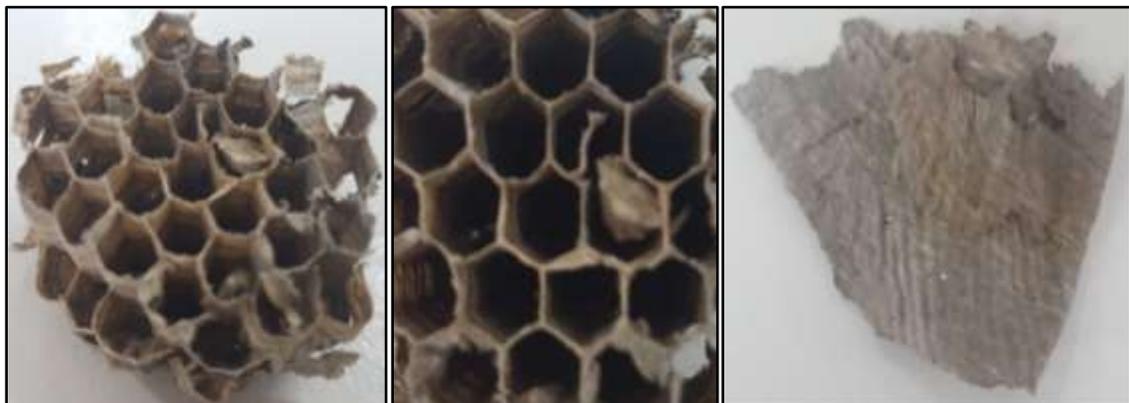
**Figura 12. Nido especie *Agelaia multipicta***  
Imagen propia – Grupo de Investigación en Biocalorimetría.



**Figura 13. Fracción de nido especie *Agelaia areata***  
Imagen propia – Grupo de Investigación en Biocalorimetría.



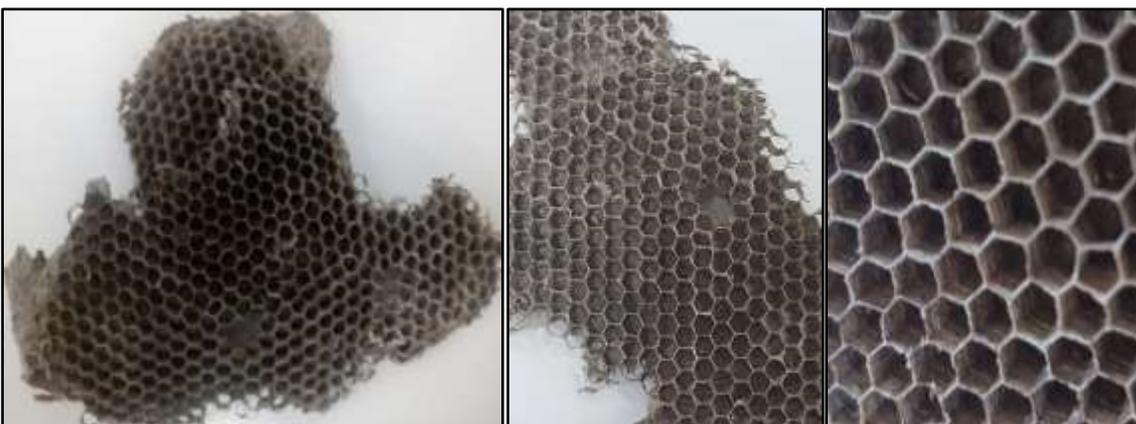
**Figura 14. Nido especie *Polybia aequatorialis***  
Imagen propia – Grupo de Investigación en Biocalorimetría.



**Figura 15. Nido y envoltura especie *Parachartegus apicalis***  
Imagen propia – Grupo de Investigación en Biocalorimetría.



**Figura 16. Nido especie *Mischocytharus imitator***  
Imagen propia – Grupo de Investigación en Biocalorimetría.



**Figura 17. Nido especie *Brachygastra lecheguana***  
Imagen propia – Grupo de Investigación en Biocalorimetría.

### 3.2. ESPECTROSCOPIA FTIR-ATR

---

Cada una de las muestras se colocó en la celda de sólidos del equipo FT-IR (SHIMADZU Prestige-21 – figura 17), y se obtuvo el espectro a longitudes de onda de  $600$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , con un total de 40 scans y una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

La obtención de los espectros IR se llevó a cabo mediante la técnica de reflexión total atenuada (ATR), método versátil que permite la medida de muestras líquidas y sólidas sin prácticamente preparación de las mismas.



**Figura 18. Equipo FTIR – ATR**

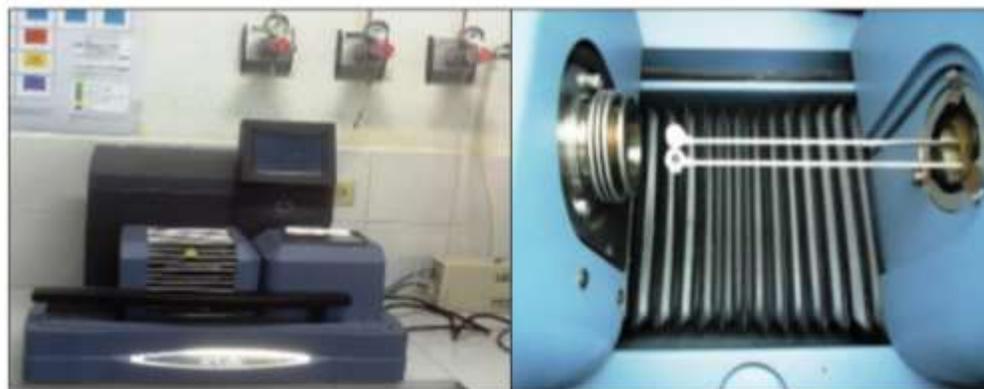
Imagen propia – Grupo de Investigación en Biocalorimetría, Universidad de Pamplona

### 3.3. ANÁLISIS TÉRMICO DSC - TGA

---

Las determinaciones termoanalíticas no requirieron de un tratamiento previo de la muestra, se realizó haciendo uso del analizador térmico SDT Q-600 de TA Instruments (figura 18) que realiza simultáneamente análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). El análisis se realizó empleando una cantidad entre 10-20 mg para cada una de las muestras de nidos de las siete especies de avispas.

Los parámetros de análisis fueron: rampa de calentamiento de 10 °C/min, desde una temperatura ambiente hasta 700 °C en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 100 mL/min. Las mediciones se realizaron por triplicado para cada una de las muestras.



**Figura 19. Equipo SDT Q-600 Analizador térmico TGA-DSC**

Imagen propia del proceso investigativo – Grupo de Investigación en Biocalorimetría, Universidad de Pamplona

Los datos que se determinaron mediante este análisis fueron: pérdida de peso, entalpías de transición, temperatura de transición endotérmica – exotérmica y temperatura del pico máximo. El tratamiento de los datos TGA/DSC se realizó mediante el software TA Universal Analysis 2000.

### 3.4. ANÁLISIS ELEMENTAL - FLUORESCENCIA DE RAYOS X – XRF

---

Los análisis cuantitativos se realizarán mediante el método QUANT-EXPRESS (parámetros fundamentales) en el rango de sodio (Na) a uranio (U), en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva de 4kW marca BRUKER modelo S8 TIGER (figura 19). Para detectar los elementos pesados se utilizará un detector de Centelleo y para los elementos livianos un detector de flujo, la fuente de rayos X será un tubo de Rodio (Rh) y el goniómetro a utilizar será de alta precisión para ángulos theta y 2 theta. Se utilizará 1 g muestra para cada análisis.



**Figura 20. Espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos X**

Imagen recuperada de <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence/s8-tiger-series-1/overview.html>  
(20/02/2018)

### 3.5. GRADO DE CRISTALINIDAD - DIFRACCIÓN DE RAYOS X – XRD

---

La muestra (1 g) analizadas fueron pulverizadas en un mortero de ágata y llevadas a un tamaño menor de 38  $\mu\text{m}$  (400 mesh), luego se montaron en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. El equipo utilizado para los análisis XRD fue un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE, que se encuentra en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander, en el Parque Tecnológico de Guatiguará.

### 3.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

---

Las temperaturas y entalpías fueron determinadas empleando el *software TA Universal Analysis 2000* ((TA Instruments, Delaware, USA). El procesamiento de datos se realizó en XLSTAT software estadístico en Microsoft Excel versión de prueba y *Originpro 2017* (versión de evaluación).

#### 3.6.1. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES DE LOS ESPECTROS IR

---

Se realizó Análisis de Componentes Principales (PCA) a los espectros infrarrojo utilizando el paquete estadístico del programa Originpro 2017 versión de evaluación y el software estadístico XLSTAT para Microsoft Excel versión de prueba, se empleó el método de covarianza de matriz y un total de dos componentes principales.

#### 3.6.2. ANÁLISIS DE VARIANZA ANOVA

---

Se realizó un análisis de varianza ANOVA de un factor con un nivel de significancia de 0,05 con la finalidad de evaluar la igualdad en las medias de los datos de las diferentes muestras de nidos de las especies que fueron estudiadas en relación al análisis térmico (TGA y DSC) realizado en las muestras de nidos de las diferentes especies. Para ello se utilizó el software estadístico XLSTAT para Microsoft Excel versión de prueba, el análisis ANOVA se realizó a un nivel de significancia de 0,05, test de igual varianza de valor absoluto de Levene y test de Bonferroni.

### 3.6.3. ANÁLISIS CLÚSTER

---

Se realizó un análisis Clúster jerárquico con los datos colectados del análisis térmico (TGA/DSC), los datos del análisis de XRF y los datos de FTIR, empleando el paquete estadístico del programa Originpro 2017 versión de evaluación. La técnica estadística multivariante se empleó con motivos de establecer homogeneidad y diferencia en cada grupo de datos. El gráfico clúster se realizó por observaciones, empleando el método del vecino más cercano y distancia Euclidiana.

### 3.7. POSIBLES RELACIONES ENERGÉTICAS

---

A partir de los análisis relacionados en cuanto a la composición química (IR y XRF) y comportamiento térmico (TGA y DSC) de las muestras de nidos en las diferentes especies de avispas, se establecieron posibles relaciones energéticas que pueden servir como punto de partida en estudios posteriores y/o diseño de aplicaciones.

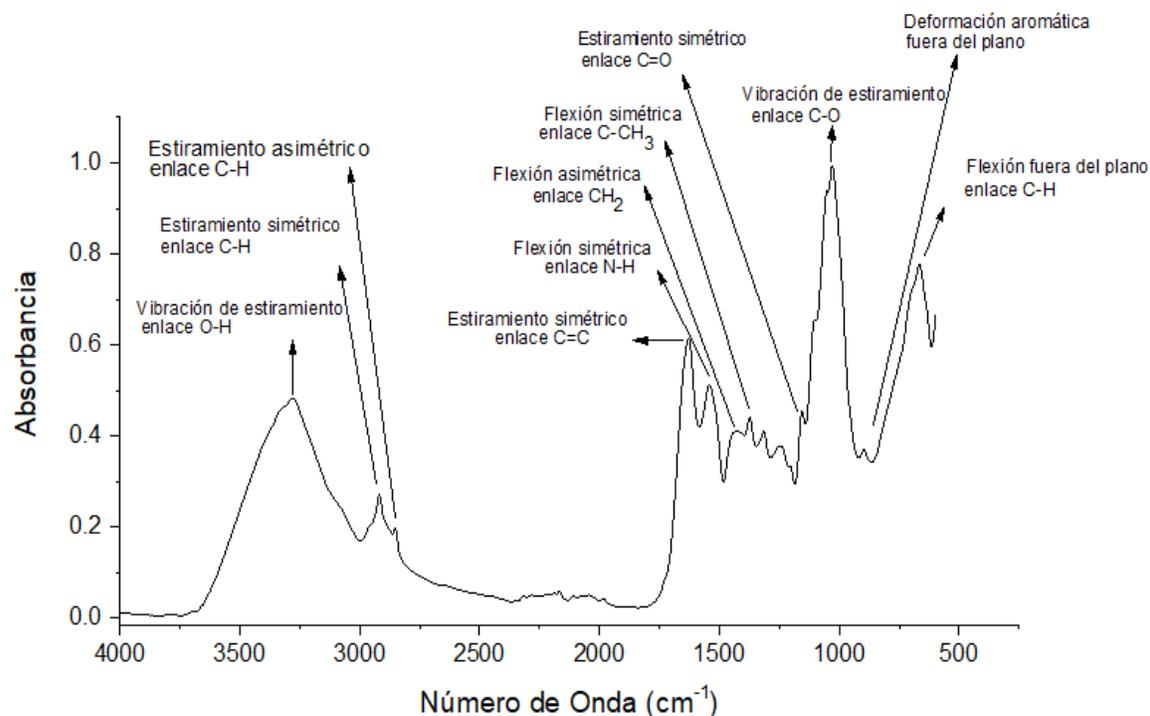
## 4. RESULTADOS Y ANALISIS

---

### 4.1. ESPECTROSCOPIA FTIR-ATR

---

La Figura 20 representa un esquema general del espectro FTIR-ATR de las muestras de nidos de las avispas estudiadas, en esta se observan las bandas características de las muestras de nidos y se indican las vibraciones pertenecientes a cada uno de los enlaces de acuerdo con el número de onda. Las bandas principales de estas muestras están en el rango de número de onda de  $3276\text{--}3575\text{ cm}^{-1}$ ,  $2917\text{--}2940\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ ,  $1728\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ ,  $1612\text{--}1643\text{ cm}^{-1}$ ,  $1530\text{--}1559\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ ,  $1365\text{--}1373\text{ cm}^{-1}$ ,  $1145\text{--}1165\text{ cm}^{-1}$ ,  $1030\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$ ,  $890\text{--}899\text{ cm}^{-1}$ ,  $660\text{--}669\text{ cm}^{-1}$ , así mismo, en la figura pueden observarse las vibraciones de los enlaces de acuerdo con el número de onda.



**Figura 21. Esquema general del espectro FTIR-ATR obtenido para las muestras analizadas**

Los espectros FT-IR para todas las muestras de nidos de las avispas de las especies *A. pallipes*, *A. multipicta*, *A. areata*, *P. aequatorialis*, *P. apicalis*, *M. imitator* y *B. lecheguana* pueden observarse en el gráfico comparativo representado en la figura 21.

En la tabla 2 se presentan los tipos de enlace y modos vibracionales de las bandas IR correspondientes al número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) de acuerdo con los resultados encontrados en los nidos de las diferentes especies que conformaron el estudio (ver figura 21), así mismo, se incluye la relación característica entre los modos vibracionales con algunos componentes como hemicelulosa, celulosa y lignina, en la tabla 3 se relaciona la identificación respectiva de las diferentes bandas IR en las muestras estudiadas.

**Tabla 2. Tipo de enlace y modo vibracional de las bandas FTIR-ATR**

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de enlace	Modo Vibracional
3276 – 3575	O-H	Estiramiento (característico de la celulosa)
2917 – 2940	C-H	Estiramiento asimétrico (acíclicos)
2850 – 2870	C-H	Estiramiento simétrico (aromáticos)
1728 – 1735	C-O	Estiramiento
1612 – 1643	-C-CH <sub>2</sub> y -C=C-	Flexión simétrica y estiramiento simétrico
1530 – 1559	N-H C-N	Flexión del enlace (amida 2°) Tensión del enlace

1450 – 1460	CH <sub>2</sub>	Flexión asimétrica (tijereteo)
1365 – 1375	C-CH <sub>3</sub>	Flexión simétrica. Enlaces lignina-carbohidratos
1145 – 1165	C-O-C y C=O	Estiramiento simétrico (celulosa)
1030 – 1060	C-O	Estiramiento (absorción de celulosa)
890 – 899	C-H	Deformación aromática fuera del plano (celulosa y hemicelulosa)
666 – 669	C-H	Flexión fuera del plano (benceno)

De acuerdo con la información relacionada en la tabla 3, es posible observar la presencia de una banda ancha (ver figura 20) alrededor de 3276-3575 cm<sup>-1</sup> asignada a diferentes modos de estiramiento O-H, característico de celulosa presente en todas las muestras de las diferentes especies.

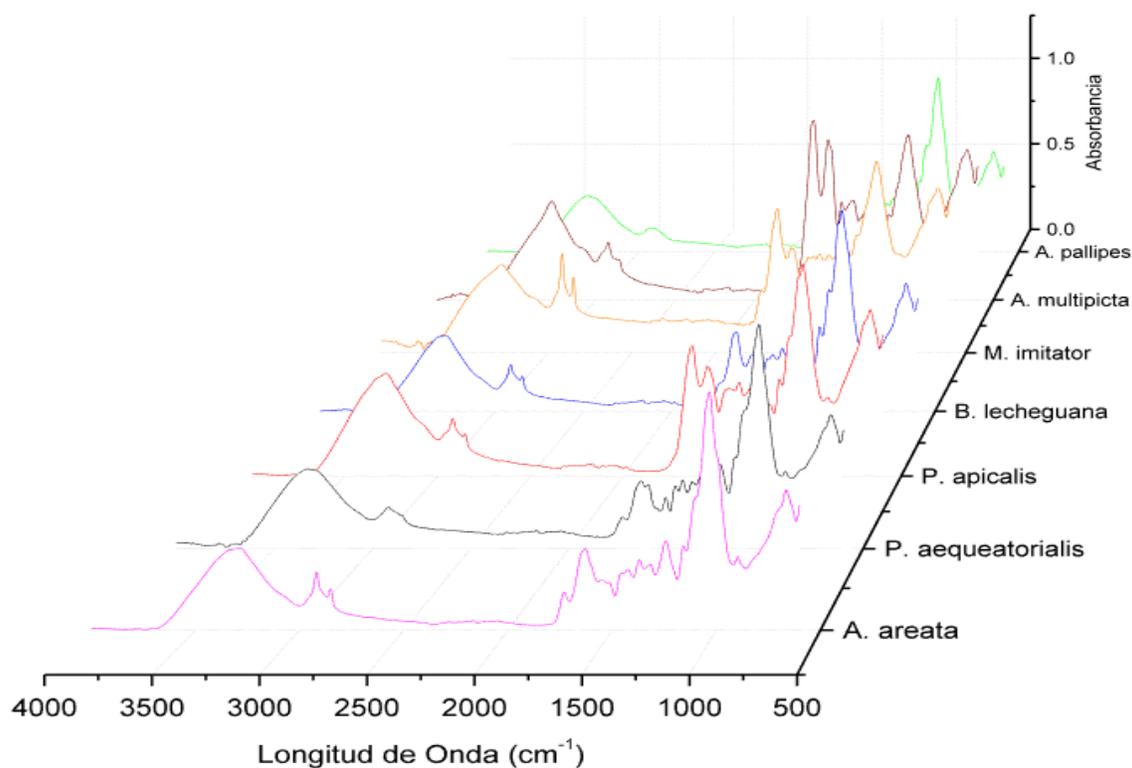


Figura 22. Espectros FTIR-ATR de las muestras de nidos de las especies analizadas.

**Tabla 3. Identificación de grupos funcionales en los espectros IR de las muestras**

Tipo de enlace	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	<i>A. areata</i>	<i>A. multipicta</i>	<i>A. pallipes</i>	<i>B. lecheguana</i>	<i>M. imitator</i>	<i>P. aequatorialis</i>	<i>P. apicalis</i>
O-H (Celulosa)	3276-3575	3281	3276	3337	3284	3284	3331	3277
C-H	2917 - 2940	2918	2923	2922	2917	2919	2925	2919
-CH <sub>2</sub>	2850 - 2870	2851	2852	2864	2852	2851	2851	2852
C=O (Carbonilo)	1728 - 1735	1730	--	1728	1728	1728	1728	--
-C-CH <sub>2</sub> y -C=C-	1612 - 1643	1627	1629	1630	1630	1627	1631	1628
N-H	1530-1559	1538	--	1542	1543	1546	1542	1543
CH <sub>2</sub>	1450 -1460	1454	1452	1456	1453	1442	1456	1444
CH	1418-1425	1424	--	1423	1423	--	1420	1424
C-CH <sub>3</sub> (Lignina - Carbohidratos)	1365 - 1375	1367	1375	1369	1370	1375	1371	1374
C-O-C (Celulosa)	1145 -1165	1155	1158	1155	1155	1150	1153	1156
C-O	1030 – 1060	1031	1035	1030	1030	1030	1035	1035
C-H (celulosa - hemicelulosa)	890 - 899	897	893	894	896	--	894	896
C-H	660-669	663	665	666	664	1104	1104	666

--- corresponde a las bandas de absorción no encontradas en las diferentes muestras.

También se presentan dos bandas alrededor de 2917-2940  $\text{cm}^{-1}$  y 2850-2870  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas con metilo y metileno correspondientes a estiramientos asimétricos y simétricos característicos de la celulosa,<sup>78,79,80</sup> presentes en todas las especies de avispas, aunque se observan bandas más prominentes en las muestras de la especie *M. imitator* a 2917 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  (figura 21).

La banda de absorción correspondiente a C=O (carbonilo) alrededor de 1728–1735  $\text{cm}^{-1}$ , se encontró en las diferentes especies de avispas, a excepción de *A. multipicta* y *P. apicalis*, muestras en las cuales es posible que las bandas de este enlace se encuentren solapadas con la flexión simétrica y estiramiento simétrico de enlaces -C-CH<sub>2</sub> y -C=C- presentes en números de onda próximos. En cuanto al enlace -C-CH<sub>2</sub> y -C=C- en 1612–1643  $\text{cm}^{-1}$  fue encontrado en todas las especies, sin embargo, se presentan bandas con mayor intensidad en las especies *P. apicalis*, *A. multipicta* y *A. pallipes*. El enlace N-H presente en 1547  $\text{cm}^{-1}$ , característica de modos vibracionales de los diferentes grupos presentes en la lignina.<sup>78</sup> Fue reportado en todas las especies, encontrándose mayor intensidad en las especies *A. multipicta* y *M. imitator*, (ver figura 21, tabla 3), por otra parte, en la especie *A. pallipes* esta banda no fue encontrada, lo cual puede atribuirse al desplazamiento que experimentan algunas bandas dependiendo de la composición del material.

En la región de la huella dactilar, se observan 7 bandas presentes en la gran mayoría de las especies encontrándose intensidades similares en las bandas reportadas para las diferentes especies, como la banda del enlace CH<sub>2</sub> entre 1450-1460  $\text{cm}^{-1}$ , así mismo, en el enlace C-CH<sub>3</sub> (lignina - carbohidratos) también las muestras presentaron pocas variaciones alrededor de 1365–1375  $\text{cm}^{-1}$ , en el enlace C-O-C (celulosa) alrededor de 1145-1165  $\text{cm}^{-1}$  las absorbancias fueron similares en las diferentes especies, para los enlaces C-O en 1030–1060  $\text{cm}^{-1}$  y para C-H en 660-669  $\text{cm}^{-1}$  sin mayores variaciones.

Las bandas a 1450-1460  $\text{cm}^{-1}$ , 1365–1375  $\text{cm}^{-1}$ , 1315–1324  $\text{cm}^{-1}$ , 1104–1110  $\text{cm}^{-1}$  son características de CH<sub>2</sub>, C-CH<sub>3</sub>, C-O-C y C-O presentes en muchos grupos de lignina, celulosa y carbohidratos.<sup>79</sup> Las bandas en 1233–1243  $\text{cm}^{-1}$ , 1145-1165  $\text{cm}^{-1}$  y 1030–1060  $\text{cm}^{-1}$  son asignadas a vibraciones de deformación o de estiramiento C-O característico de la absorción de celulosa,<sup>80</sup> C=O, C-C, C-O-C y C-O de diferentes grupos en carbohidratos.<sup>78</sup>

En 1418–1425  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran bandas en todas las especies de avispas a excepción de las especies *A. multipicta* y *M. imitator*, muestras en las cuales es posible que las bandas de este enlace se encuentren solapadas con las bandas presente en el rango de longitud de onda de 1450 – 1460  $\text{cm}^{-1}$  característica de la flexión asimétrica del enlace -CH<sub>2</sub> que difiere de esta banda en el modo vibracional.

En cuanto a la banda presente en 890-899  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la región amorfa de la celulosa,<sup>81</sup> característica del enlace C-H y movimientos vibracionales deformación aromática fuera del

plano, fue encontrada en todas las especies a excepción de *M. imitator* que no ofreció resultados medibles dentro de los valores esperados, situación que pudo haberse presentado debido a que dependiendo de los compuestos presentes en el material este se desplaza un poco.

En los espectros mostrados en la figura 22, correspondientes a las muestras de nidos de las especies procedentes de Pamplona, es posible observar que los espectros presentan similitud, con un ligero aumento en la altura de las bandas a  $2917\text{-}2940\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$  en los enlaces C-H y  $\text{-CH}_2$  respectivamente, los cuales aparecen más definidos en *A. areata* respecto de *P. aequatorialis*, y en las bandas  $1612\text{-}1643\text{ cm}^{-1}$  y  $1728\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$  en los enlaces  $\text{-C-CH}_2$  y  $\text{-C=C-}$  y  $\text{C=O}$ .

En el intervalo de número de onda de  $3276\text{-}3575\text{ cm}^{-1}$ , se observa un duplete en la especie *P. aequatorialis*, que en la muestra de *A. areata* se resuelve un poco más. Este duplete se debe a estiramiento característico de los enlaces O-H y C-H en las muestras, como es el caso de las combinaciones de las vibraciones de estos enlaces característicos de compuestos como celulosa y acíclicos.

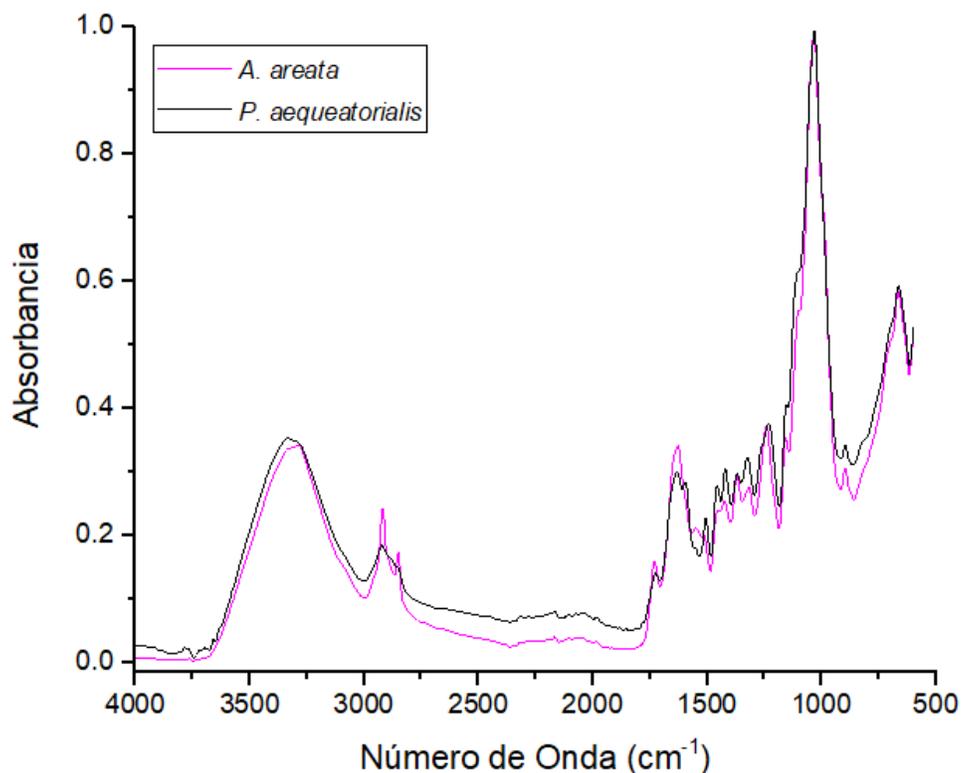
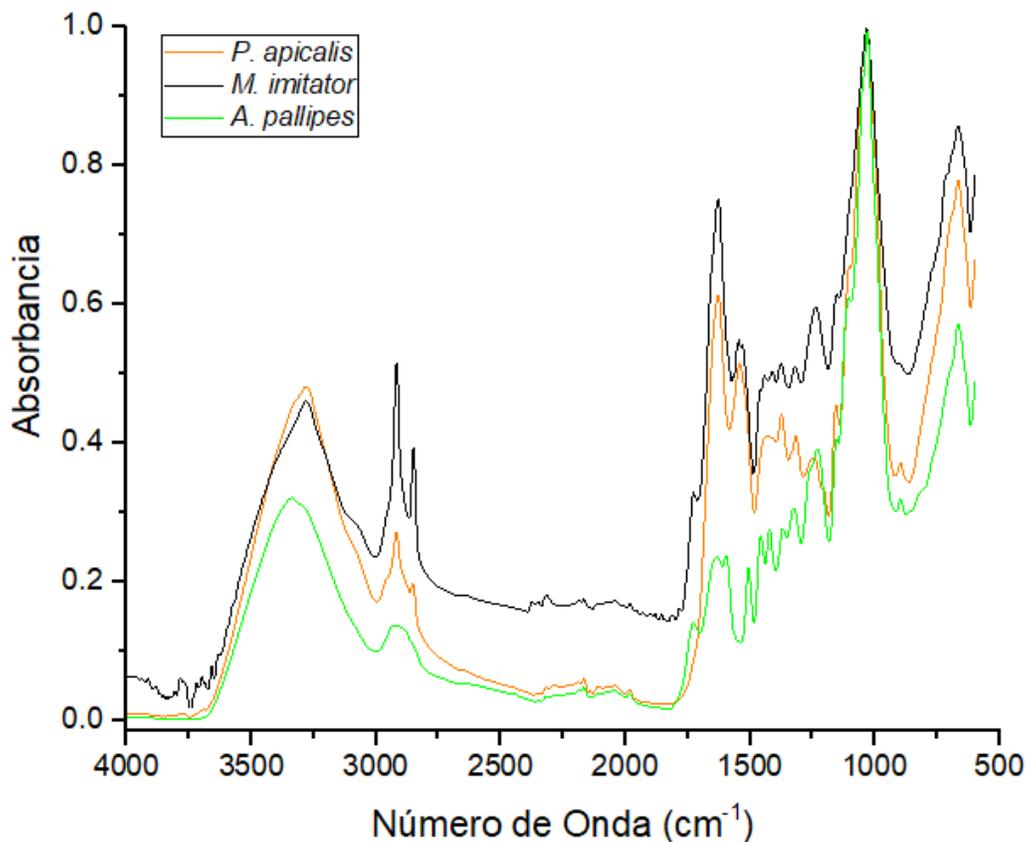


Figura 23. Espectros FTIR-ATR de nidos de especies de avispas procedentes de Pamplona, Norte de Santander

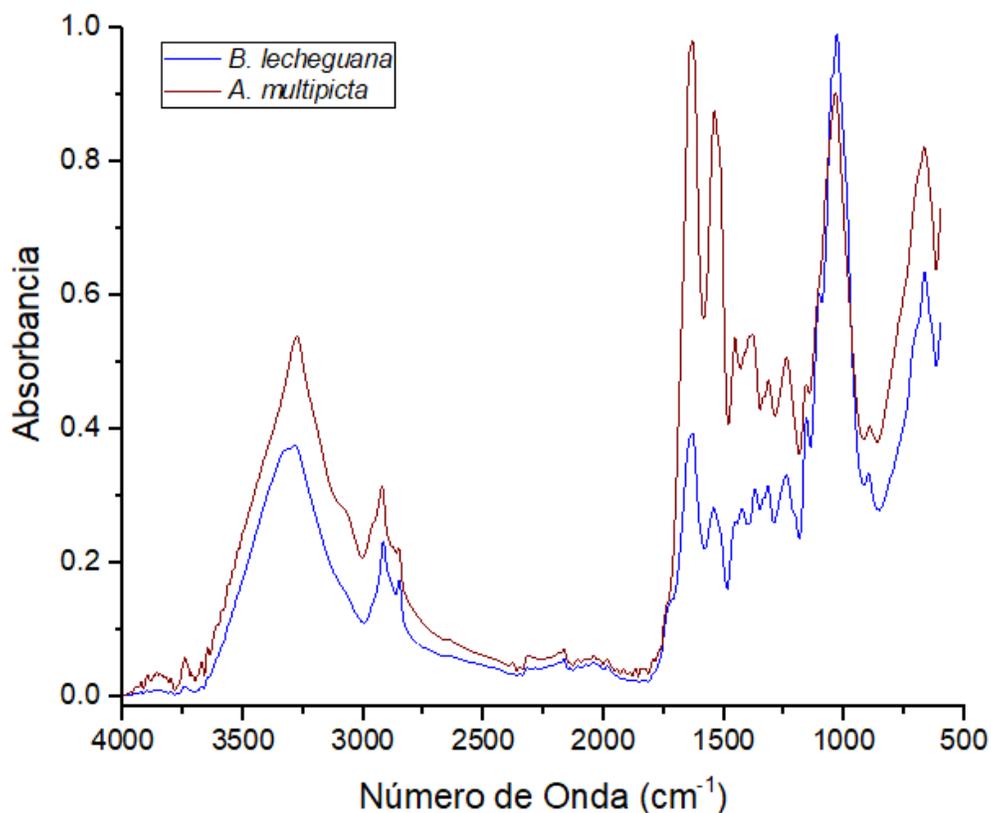
En la figura 23 se relacionan los espectros correspondientes a las muestras procedentes del municipio de Pamplonita (*P. apicalis*, *M. imitator* y *A. pallipes*), se observa que el espectro de las muestras de las especies *P. apicalis* y *M. imitator* son similares entre ellas, con un ligero aumento en la altura de los picos diferentes a los de las cadenas alifáticas en la muestra de la especie *M. imitator*, y se diferencian de *A. pallipes* por las variaciones que presenta esta especie en la altura de los picos a  $3276\text{--}3575\text{ cm}^{-1}$ ,  $2917\text{--}2940\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ ,  $1728\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ ,  $1612\text{--}1643\text{ cm}^{-1}$ ,  $1530\text{--}1559\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ ,  $1365\text{--}1373\text{ cm}^{-1}$ ,  $1145\text{--}1165\text{ cm}^{-1}$ ,  $890\text{--}899\text{ cm}^{-1}$ ,  $660\text{--}669\text{ cm}^{-1}$ , es decir, en la totalidad del espectro.

Al igual que en la especie *P. aequatorialis* del municipio de Pamplona, la muestra *A. pallipes* del municipio de Pamplonita presenta el mismo duplete en el intervalo de número de onda de  $3276\text{--}3575\text{ cm}^{-1}$  característico del estiramiento en los enlaces O-H y C-H.



**Figura 24.** Espectros FTIR-ATR de nidos de especies de avispas procedentes de Pamplonita, Norte de Santander

Los espectros mostrados en la figura 24, pertenecientes a las especies *B. lecheguana* y *A. multipicta* pertenecientes al municipio de Cúcuta, se observan picos similares en  $3276\text{--}3575\text{ cm}^{-1}$ ,  $2917\text{--}2940\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ ,  $1728\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ ,  $1612\text{--}1643\text{ cm}^{-1}$ ,  $1530\text{--}1559\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ ,  $1365\text{--}1373\text{ cm}^{-1}$ ,  $1145\text{--}1165\text{ cm}^{-1}$ ,  $890\text{--}899\text{ cm}^{-1}$ ,  $660\text{--}669\text{ cm}^{-1}$ , aunque se observa menor intensidad en la especie *B. lecheguana*. De acuerdo con la figura 24, es posible apreciar que se presenta diferencia en la intensidad en el pico a  $1030\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$  relacionado con el enlace C-O estiramiento característico de la absorción de celulosa.



**Figura 25. Espectros FTIR-ATR de nidos de especies de avispas procedentes de Cúcuta, Norte de Santander**

El análisis de componentes principales de los espectros infrarrojo presenta las similitudes y diferencias existentes entre los espectros de las muestras de las especies. Así mismo, es posible observar que la composición de los nidos difiere de manera significativa sin importar la pertenencia de especie, género o sitio de procedencia de la muestra.

El mapa bidimensional representado a través del gráfico biplot de la figura 25 permite visualizar el análisis de componentes principales (ACP), evidenciando que las muestras más relacionadas entre sí son las correspondientes a la especie *P. apicalis* y las especies *A.*

*aequatorialis* y *A. pallipes*, las menos relacionadas son las muestras de la especie *A. multipicta* y las de *M. imitator*.

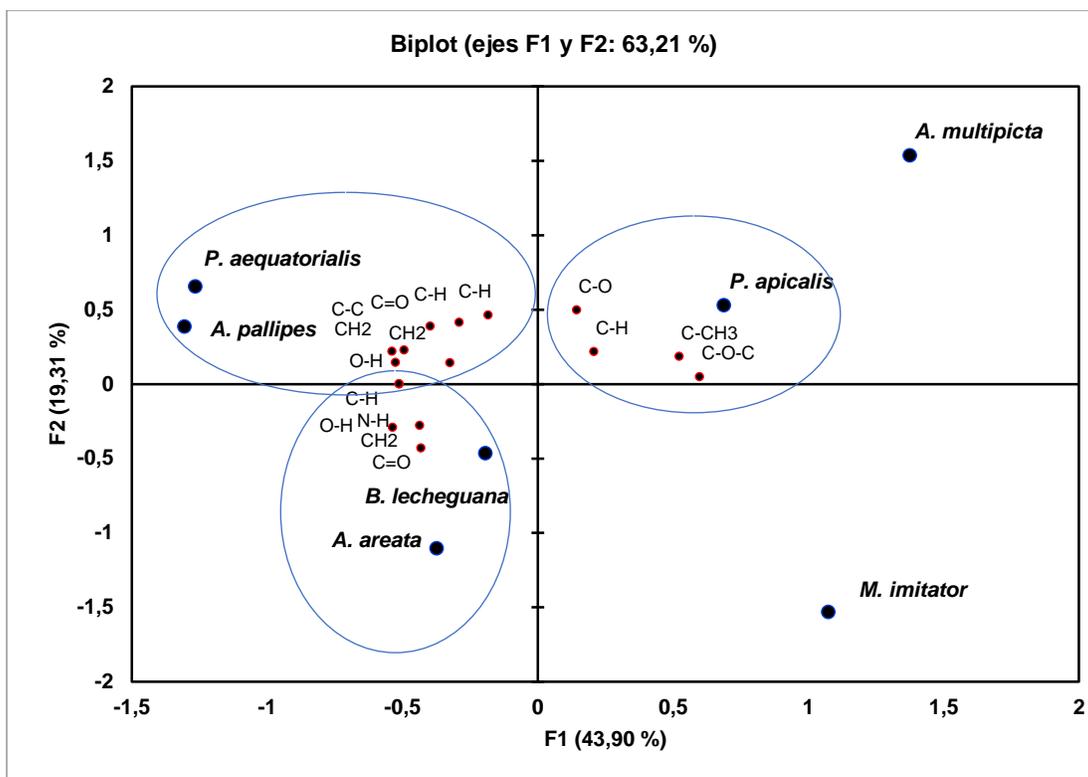


Figura 26. Gráfico biplot del análisis de componentes principales de los espectros IR.

Como se mencionó en el párrafo anterior, los resultados obtenidos en este análisis muestran que existen diferencias significativas entre los compuestos químicos de los nidos de las siete especies y, probablemente, en parte estas diferencias son inherentes al tipo de ambiente en que las avispas nidifican. De esta forma, el perfil químico del nido, puede servir como herramienta para evaluar diferencias intra e interespecíficas entre especies de avispas sociales.

Estudios como los de Kaib *et al.*, (1991) con termitas, Martin *et al.*, (2008) con hormigas y Baracchi *et al.*, (2010) con avispas Stenogastrinae destacan la importancia que implica la composición de hidrocarburos en los nidos como herramienta que permite la diferenciación de especies, debido a que estos proporcionan características únicas y/o específicas al material de composición del nido diferenciándolo de manera significativa entre una especie y otra, así mismo resaltan que dicha composición puede variar en relación al lugar de nidificación.<sup>82,83,84</sup> De esta manera, individuos de lugares cercanos tienen perfiles químicos más similares que los de otros lugares comparativamente más distantes. Consecuentemente, Etges & Ahrens, (2001) mencionan que es evidente que la composición del perfil químico del nido se ve afectada no sólo por factores genéticos, sino también por factores

exógenos.<sup>85</sup> En este sentido, los resultados obtenidos en este estudio corroboran lo expuesto anteriormente, debido a que se encuentran diferencias significativas entre las diferentes especies.

Otros estudios de Cruz-Landim *et al.*, (2012) y Mitra & Gadagkar, (2014) indican que las secreciones salivales influyen en la composición química del nido, además de que actúan como repelentes de otros insectos y proporcionan refuerzo a la estructura.<sup>86,87</sup> Otro aspecto que debe considerarse es la manera en la cual las diferentes especies de avispas anidan. *A. pallipes* y *A. multipicta* construyen nidos sin envoltura externa y en espacios que están naturalmente cerrados, como árboles huecos y cavidades del suelo, se caracterizan por ser construcciones poco expuestas a la intemperie. A diferencia de las demás especies *B. lecheguana*, *M. imitator*, *A. areata*, *P. aequatorialis* y *P. apicalis* especies que generalmente construyen nidos en espacios abiertos y/o a la intemperie, algunos de estos sin envoltura. Esto podría explicar en parte las diferencias de composición química con las otras especies y, por consiguiente, podría usarse como patrón diferenciador.

#### 4.2. ANÁLISIS TÉRMICO

---

Los nidos de avispas biológicamente se caracterizan por ser fabricados mediante la masticación de fibras de madera. Así mismo, la degradación térmica de la madera es un proceso complejo y puede describirse mediante varias reacciones de degradación térmica que se encuentran asociadas con la degradación de sus componentes individuales, tales como celulosa, hemicelulosa y lignina.<sup>88</sup>

El análisis termogravimétrico (TGA) se usa normalmente para evaluar la variación de las propiedades de la muestra en función del tiempo o la temperatura. Con base en este método es posible determinar cuándo se inicia el proceso de degradación y en qué temperatura ocurre la degradación de cada componente de la muestra.<sup>88</sup> Por otro lado, utilizando la calorimetría diferencial de barrido (DSC) es posible determinar la cantidad de calor que absorbe o libera la muestra después de procesos físicos o químicos.<sup>88</sup> Por lo tanto, es importante evaluar la composición de los nidos y la estabilidad térmica como refuerzo en los compuestos de polímeros y/o para emplearse en alguna aplicación.

Actualmente se encuentran muy pocos estudios acerca de la relación entre la composición de los nidos y la estabilidad térmica.

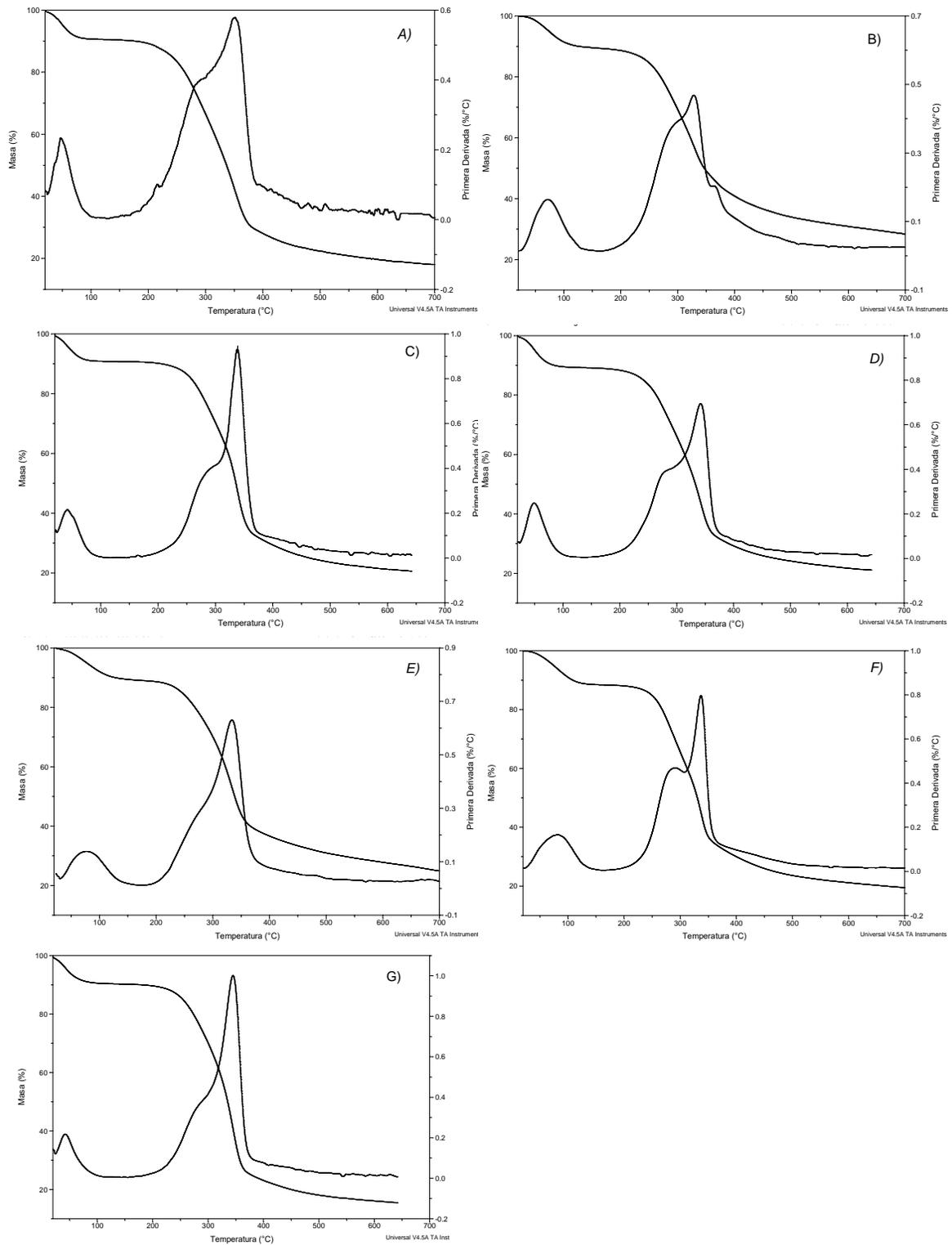
### 3.6.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Mediante este análisis se determinaron cuatro pérdidas de masa en las muestras de nidos de las especies estudiadas. En la figura 26, es posible observar una pérdida de peso inicial entre  $50,32 \pm 0,84$  °C y  $87,45 \pm 6,74$  °C, atribuida a la pérdida de agua en forma de humedad absorbida en la superficie del nido; adicional a ello se producen otros tres procesos, el primero de  $200,39 \pm 2,34$  °C –  $238,58 \pm 1,80$  °C atribuido a la descomposición de hemicelulosas. El segundo proceso ocurre desde  $287,44 \pm 2,87$  °C hasta  $309,39 \pm 1,23$  °C y está asociado con la degradación de celulosa. El tercer proceso corresponde a la lignina, cuya descomposición ocurre desde  $319,66 \pm 2,01$  °C hasta  $350,95 \pm 8,15$  °C. Por tanto, la lignina es considerada el componente más difícil de descomponer.<sup>89</sup> En la tabla 4 se presentan los resultados de las temperaturas  $T_1$  (°C),  $T_2$  (°C) y  $T_3$  (°C) de los procesos de degradación de hemicelulosa, celulosa y lignina mencionados y el porcentaje de pérdida de masa. Como ejemplo de cómo se realizaron los cálculos de los procesos mencionados anteriormente, en la figura 27, se relacionan las temperaturas correspondientes a las pérdidas de masa para la especie *A. areata*.

**Tabla 4. Temperaturas de degradación térmica para las muestras de nido de las especies de avispas estudiadas.**

<b>Especie</b>	<b>T<sub>1</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>2</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>3</sub> (°C)</b>	<b>% pérdida de peso</b>
<i>A. pallipes</i>	$224,06 \pm 1,54$	$306,02 \pm 8,12$	$350,95 \pm 8,15$	$81,80 \pm 2,65$
<i>A. multipicta</i>	$216,64 \pm 2,05$	$297,24 \pm 4,65$	$323,80 \pm 7,45$	$69,81 \pm 3,42$
<i>A. areata</i>	$238,58 \pm 1,80$	$309,39 \pm 1,23$	$338,63 \pm 4,95$	$59,33 \pm 7,34$
<i>P. aequatorialis</i>	$224,06 \pm 3,45$	$305,49 \pm 2,45$	$341,48 \pm 0,98$	$68,26 \pm 3,45$
<i>P. apicalis</i>	$215,22 \pm 2,54$	$298,79 \pm 3,59$	$322,22 \pm 0,34$	$68,23 \pm 1,23$
<i>M. imitator</i>	$200,39 \pm 2,34$	$287,44 \pm 2,87$	$319,66 \pm 2,01$	$80,02 \pm 9,45$
<i>B. lecheguana</i>	$229,36 \pm 7,56$	$307,10 \pm 4,65$	$345,83 \pm 0,54$	$84,43 \pm 1,76$

La figura 28, muestra la pérdida de masa con su respectiva desviación estándar en orden decreciente para cada una de las muestras. En la figura se puede apreciar que las muestras que presentaron mayor y menor pérdida de masa fueron las especies *B. lecheguana* con  $84,43 \pm 1,76\%$  y *A. areata* con  $59,33 \pm 7,34\%$ .



**Figura 27. Curvas TGA y DTG para los nidos de las especies de avispas estudiadas. A) *A. pallipes*, B) *A. multipicta*, C) *A. areata*, D) *P. aequatorialis*, E) *P. apicalis*, F) *M. imitator*, G) *B. lecheguana***

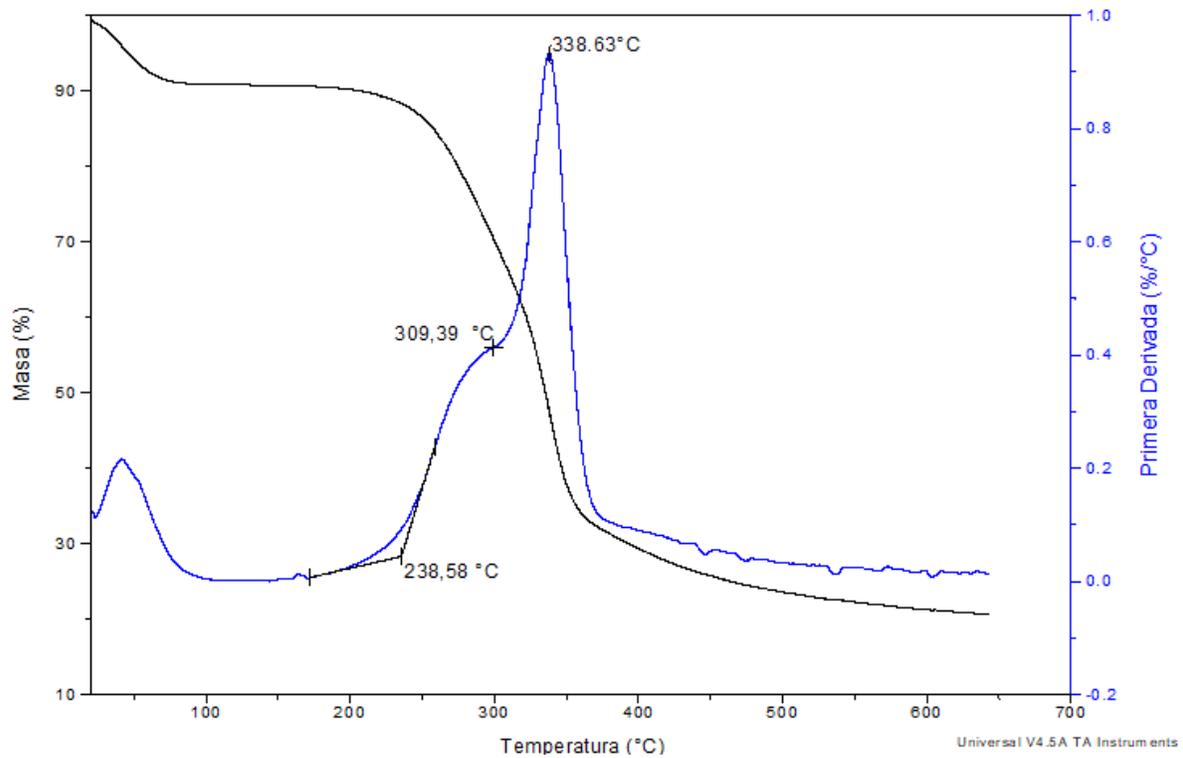


Figura 28. Termograma de la especie *A. areata* con las temperaturas involucradas en el proceso de pérdida de masa.

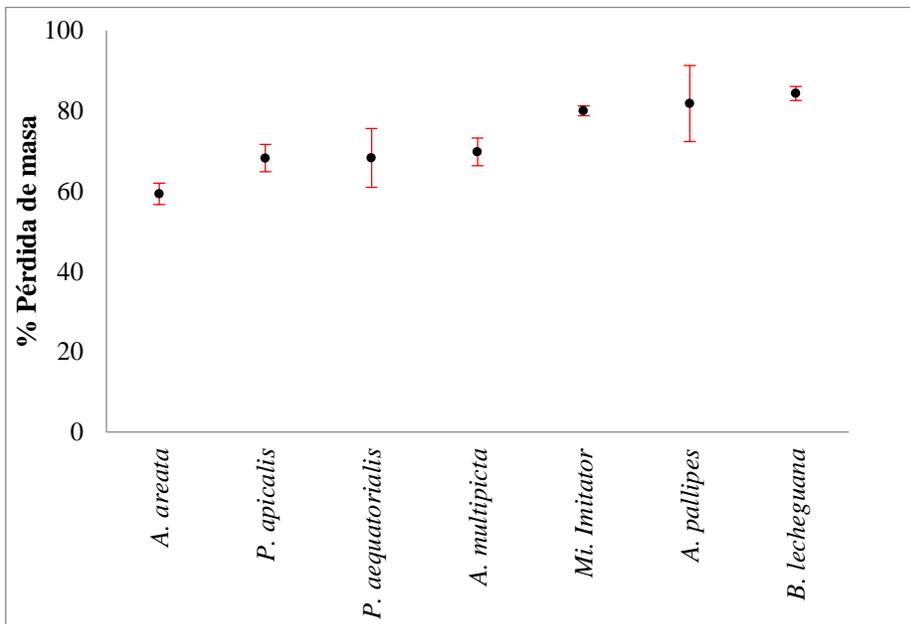
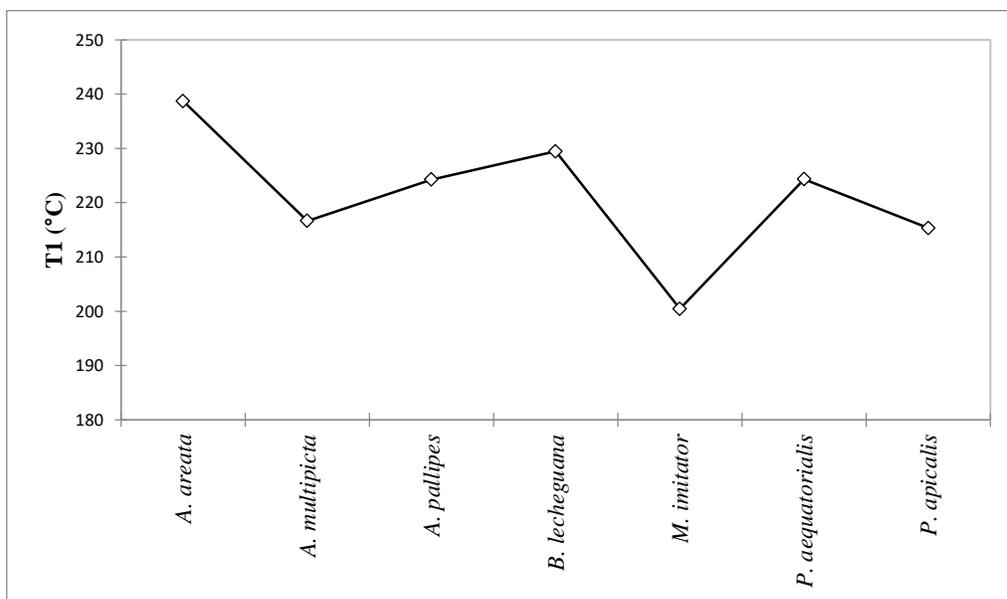


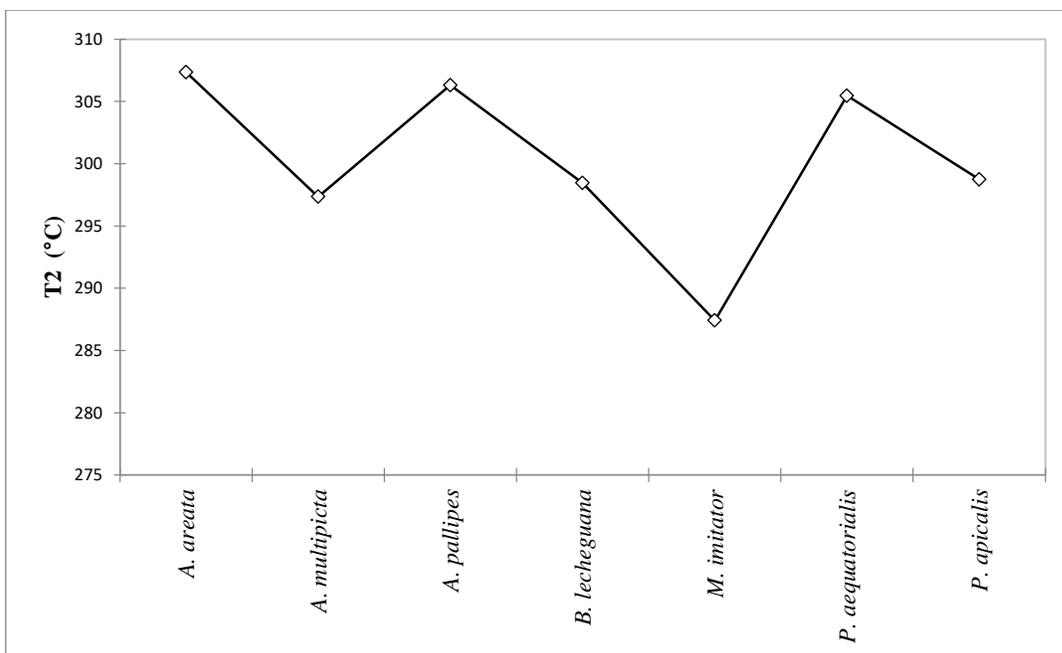
Figura 29. Pérdida de masa en las muestras de nidos de las diferentes especies

La temperatura 1 -  $T_1$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) corresponde a la descomposición de hemicelulosas.<sup>90</sup> Se observaron valores más altos de la  $T_1$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) en los nidos de las especies de avispas *A. areata* con  $238.58 \pm 1,80$   $^{\circ}\text{C}$  y *B. lecheguana* con  $229,36 \pm 7,56$   $^{\circ}\text{C}$  y la menor temperatura se presentó en la especie *M. imitator* con  $200,39 \pm 2,34$   $^{\circ}\text{C}$ , al igual que en *P. apicalis* con  $215,22 \pm 2,54$   $^{\circ}\text{C}$  y *A. multipicta* con  $216,64 \pm 2,05$   $^{\circ}\text{C}$  (ver figura 29).



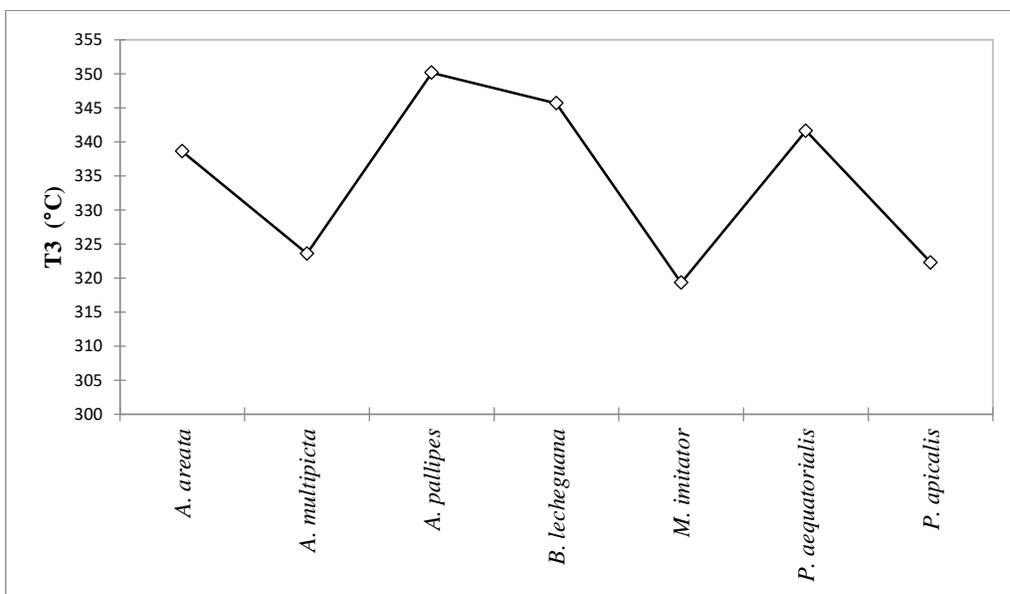
**Figura 30. Temperatura 1 ( $^{\circ}\text{C}$ ) de pérdida de peso**

La temperatura  $T_2$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), corresponde al hombro presente en la curva DTG y es asociado con la descomposición de celulosa; los menores valores se identificaron en las especies *M. imitator* con  $287,44 \pm 2,87$   $^{\circ}\text{C}$  *A. multipicta* con  $297,24 \pm 4,65$   $^{\circ}\text{C}$  y *P. apicalis* con  $298,79 \pm 3,59$   $^{\circ}\text{C}$ , las especies que registran mayor temperatura para este pico fueron *A. areata* con  $309,39 \pm 1,23$   $^{\circ}\text{C}$ , *B. lecheguana* con  $307,10 \pm 4,65$   $^{\circ}\text{C}$  y *A. pallipes* con  $306,02 \pm 8,12$   $^{\circ}\text{C}$  (ver figura 30).



**Figura 31. Temperatura 2 (°C) de pérdida de peso**

Respecto a la temperatura  $T_3$  (°C), está ha sido asignada a la descomposición máxima de la lignina (figura 26) se observó que la menor temperatura para este pico se presentó en las especies *M. imitator* con  $319,66 \pm 2,01$  °C, *P. apicalis* con  $322,22 \pm 0,34$  °C y *A. multipicta* con  $323,80 \pm 7,45$  °C, quienes registraron mayor valor fueron *A. pallipes* con  $350,95 \pm 8,15$  °C y *B. lecheguana* con  $345,83 \pm 0,54$  °C (ver figura 31).



**Figura 32. Temperatura 3 (°C) de pérdida de peso**

Una vez se evaluó el comportamiento termogravimétrico de las muestras se procedió a realizar un análisis de varianza ANOVA de un factor a un nivel de significancia del 0,05 solamente a los valores de las temperaturas  $T_1$  (°C),  $T_2$  (°C) y  $T_3$  (°C) de pérdida de masa, encontrándose diferencias significativas entre las muestras analizadas.

El análisis de varianza, test de Bonferroni aplicado a la temperatura de pérdida de masa  $T_1$  (°C), revela que las diferencias significativas se dan entre las siguientes muestras: los nidos de la especie *A. areata* con los nidos de la especie *M. imitator*, así mismo para las muestras de la especie *A. areata* con las muestras de *P. apicalis*, las muestras de *B. lecheguana* con las muestras de *M. imitator*, las muestras de *P. aequatorialis* con las muestras *M. imitator*, *A. multipicta* con las muestras de *M. imitator* corroborando de esta manera que el comportamiento térmico difiere entre especies cuyos sitios de nidificación son diferentes.

En cuanto a las muestras de *A. pallipes* y *M. imitator* el test de Bonferroni indica que estas difieren significativamente a pesar de que estos nidos han sido recolectados en el municipio de Pamplona. Corroborando de esta manera, que las diferencias encontradas en el perfil químico de los nidos de las diferentes especies está directamente relacionada con el proceso de masticación del material vegetal empleado y la mezcla que las avispas añaden mediante la secreción oral al construir los nidos.<sup>29</sup> Estudios como el de Cole *et. al.*, (2001) en nidos de tres especies de avispas sociales (Vespinae), afirman que la elección del tipo de material vegetal, las fibras vegetales y la duración de la masticación de los materiales afecta las características físicas y químicas del material de construcción del nido.<sup>49</sup> Kudo, K. *et. al.*, (2001) en su estudio afirma que la que la secreción oral protege físicamente al nido de la intemperie y el procesamiento de la pulpa es un aspecto que podría afectar la capacidad de absorción del papel del nido y su durabilidad.<sup>50</sup> Así mismo, en el estudio realizado por Khan, K. *et. al.*, (2018) aseguran que el patrón arquitectónico del nido y la composición química varían entre las diferentes especies dependiendo de diferentes aspectos como: la secreción salival que estos insectos añaden al material, factores ambientales y selección del material.

Por otra parte, estudios como el de Etges, W. y Ahrens, M. (2001) coinciden en que sí bien el lugar de nidificación puede influir en la composición y comportamiento térmico del material del nido, deben considerarse otros aspectos como el ambiente en que las colonias de avispas realizan la nidificación y otros factores no sólo genéticos, sino también exógenos (como el clima, la humedad ambiental, entre otros).<sup>85</sup>

En cuanto a la temperatura de pérdida de masa  $T_2$  (°C), el test de Bonferroni indica que no se presentan diferencias estadísticamente significativas entre las muestras de nidos de las especies estudiadas.

Respecto a la temperatura  $T_3$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) de pérdida de masa, el test Bonferroni revela que las muestras que presentan diferencias significativas son: las muestras de nidos de la especie *A. pallipes* con las muestras de nidos de la especie *P. apicalis*, muestras que fueron colectadas en el municipio de Pamplona. También, se presentan diferencias entre las muestras de la especie *A. pallipes* con *A. multipicta* y las muestras de la especie *B. lecheguana* con las muestras de *P. apicalis*.

### 3.6.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

---

En la figuras 32 y 33 se presentan los resultados correspondientes al análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para las muestras de nidos de las diferentes especies de avispas. El análisis exhibió en sus termogramas entre 4 y 5 transiciones en las muestras de nidos analizados. Los valores de cada pico de degradación y entalpías relacionados con: la deshidratación ( $T_{\text{pico}_1}$ ) y degradación de los componentes hemicelulosa ( $T_{\text{pico}_2}$ ), celulosa ( $T_{\text{pico}_3}$ ), lignina ( $T_{\text{pico}_4}$ ) y productos de pirolisis ( $T_{\text{pico}_5}$ ) presentes en los nidos de las especies estudiadas son presentados en la tabla 5 y figura 34.

La primera transición, corresponde a un gran pico endotérmico en el rango de temperatura de  $54,97 \pm 2,34^{\circ}\text{C} - 69,18 \pm 3,45^{\circ}\text{C}$ , que se atribuye a la eliminación de humedad cuando la muestra se calienta, en los nidos de las especies estudiadas se encuentra el valor más alto en la *P. apicalis* y el valor más bajo de temperatura para la especie *B. lecheguana*.

La segunda transición es endotérmica y está relacionada con la degradación de hemicelulosas en el rango comprendido entre  $200,40 \pm 0,87^{\circ}\text{C} - 200,79 \pm 3,98^{\circ}\text{C}$  y en los nidos de las especies de avispas estudiadas se encontraron valores similares.

La tercera transición es endotérmica en un rango comprendido entre  $309,98 \pm 1,54^{\circ}\text{C} - 358,63 \pm 2,34^{\circ}\text{C}$ , relacionado con la fracción de celulosa, y en la especie *M. imitator* se reporta el valor más bajo para esta transición y en las especies *B. lecheguana* y *A. pallipes* se registran los valores más altos. Los valores máximos de entalpía relacionados con la degradación de celulosa son registrados en la especie *B. lecheguana* y *A. pallipes*.

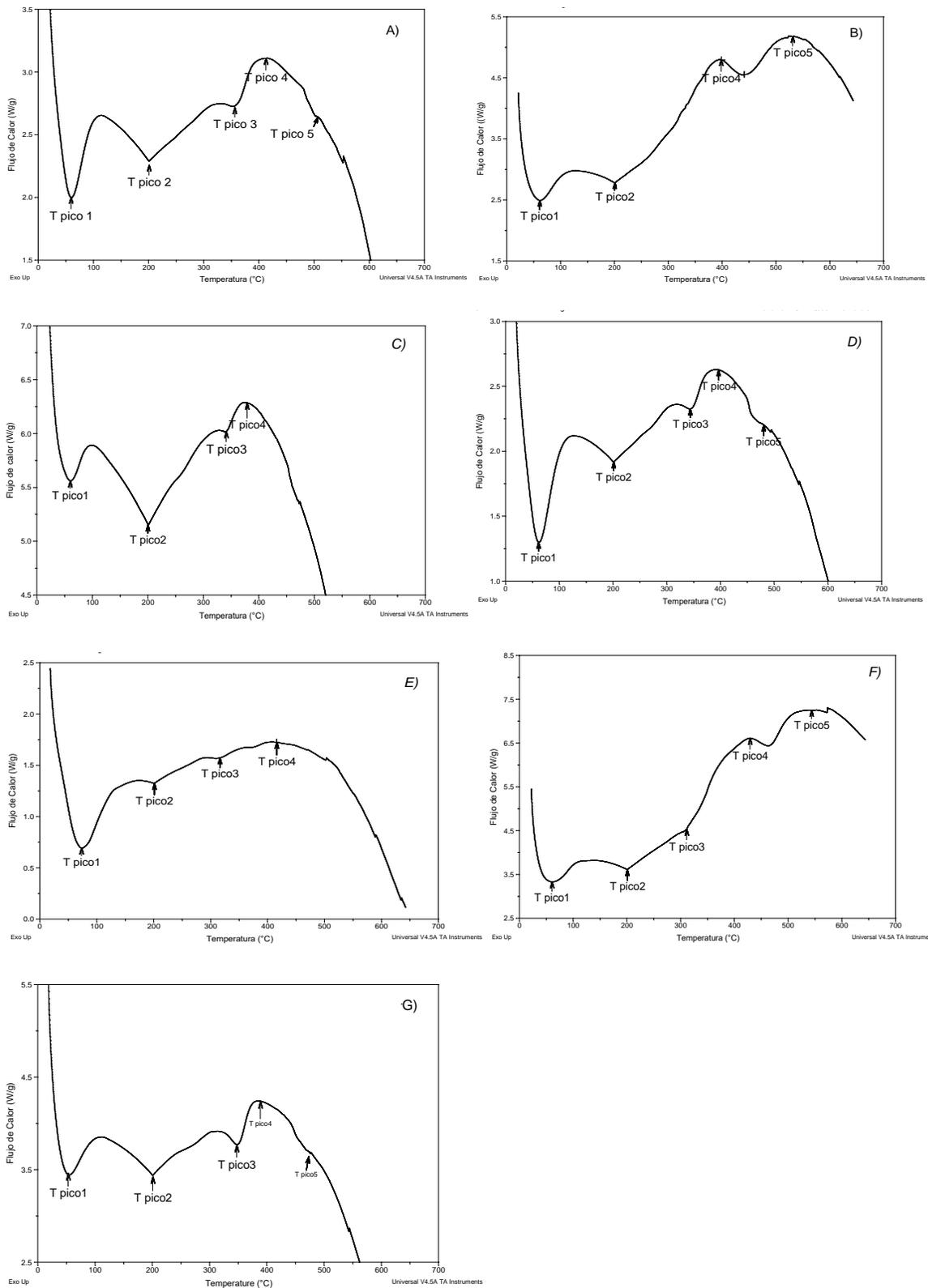
Finalmente, se encuentran dos transiciones exotérmicas, una de ellas entre  $393,63 \pm 2,65^{\circ}\text{C} - 451,21 \pm 0,76^{\circ}\text{C}$  asignado a la descomposición de lignina, presente en todas las especies estudiadas, cuyos valores más altos se registran en *A. areata* y *B. lecheguana*, las temperaturas más bajas para este pico fueron observadas en *P. aequatorialis* y *A. multipicta*. La otra transición se encuentra entre  $479,02 \pm 1,09^{\circ}\text{C} - 542,93 \pm 4,56^{\circ}\text{C}$ , en las especies *A. areata* y *P. apicalis* esta transición no fue registrada, los valores más elevados se encuentran en *M. imitator* y *A. multipicta*, y el valor más bajo se encontró en *B.*

*lecheguana*; de acuerdo con otros estudios, esta transición ha sido relacionada con la formación de productos gaseosos liberados durante el proceso de pirólisis que experimentan las muestras.

De acuerdo con la Tabla 4, las muestras que presentaron menor valor de  $T_3$  (°C) fueron las especies *M. imitator*, *P. apicalis* y *A. multipicta*. Esto puede estar asociado con una mayor volatilidad de los extractivos (compuestos de bajo peso molecular) y hemicelulosas en el material, lo que probablemente ocasiona reducción en las temperaturas correspondientes a la degradación de componentes como hemicelulosa y lignina, debido a que la degradación de un componente en el material puede acelerar la degradación de los demás. Así mismo, la baja temperatura de degradación en *M. imitator*, *P. apicalis* y *A. multipicta* puede conducir a propiedades indeseables tales como pardeamiento y disminución de la resistencia mecánica cuando se someten a temperaturas superiores a 200°C.

Los nidos de las especies *B. lecheguana* y *A. pallipes* presentaron las más altas temperaturas asociadas con la degradación de celulosa (Ver tabla 5). Comportamiento que puede estar asociado con el mayor índice de celulosa cristalina en estos nidos.<sup>78</sup> La entalpía de la celulosa también es mayor en *B. lecheguana* y *A. pallipes* en comparación con los nidos de las demás especies. Esto se debe a que las cadenas de celulosa organizadas en los nidos de estas dos especies pueden aumentar la estabilidad térmica del material incluso cuando las temperaturas de degradación del contenido extractivo es alto (Ver tabla 4), ya que es necesario más energía para fundir los cristales de celulosa lo que aumenta la entalpía de la celulosa.

Actualmente en la literatura científica, se reportan pocos estudios de análisis térmico en materiales diseñados por insectos sociales, especialmente en el material de construcción de las avispas. El estudio reportado por Schmolz, E., *et al.*, (2000) corrobora los resultados obtenidos en este estudio<sup>70</sup>. Por otra parte, considerando que los nidos de avispas son construidos mediante la utilización de fibras de madera desgastadas, es posible realizar comparaciones con otros estudios relacionados con análisis térmico en maderas, encontrando comportamiento térmico similar a los resultados obtenidos en los nidos de las especies de avispa evaluadas en este estudio<sup>90,91,88,89</sup>.



**Figura 33. Curvas DSC para los nidos de las especies de avispas estudiadas. A) *A. pallipes*, B) *A. multipicta*, C) *A. areata*, D) *P. aequatorialis*, E) *P. apicalis*, F) *M. imitator*, G) *B. lecheguana***

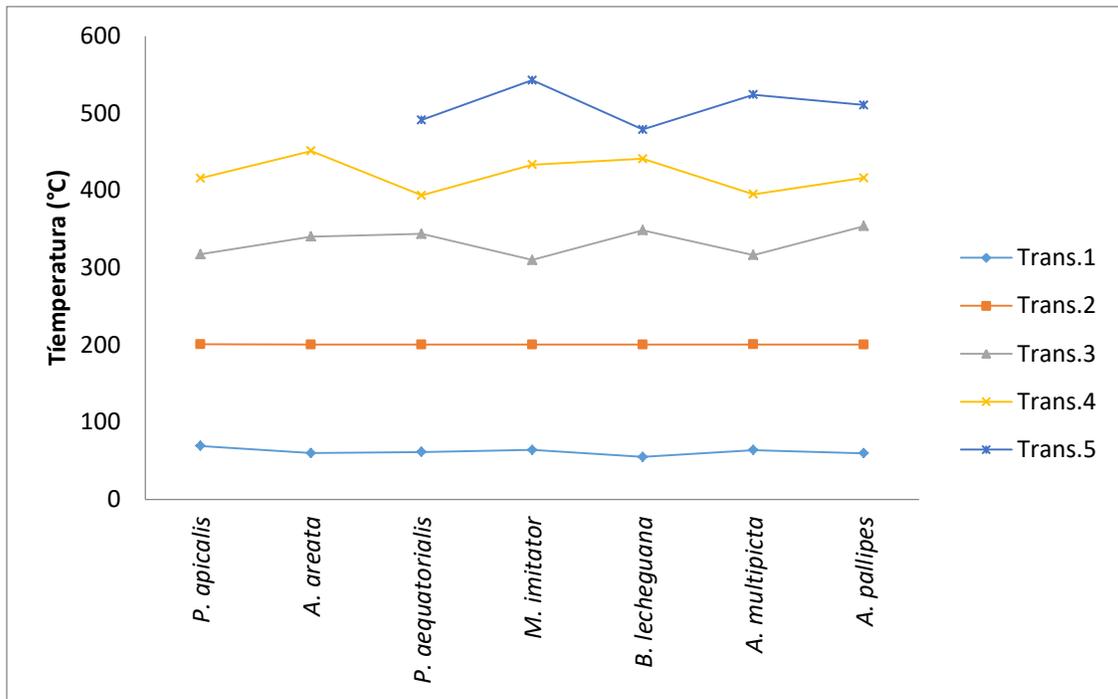


Figura 34. Temperaturas de las transiciones para las diferentes muestras de nidos.

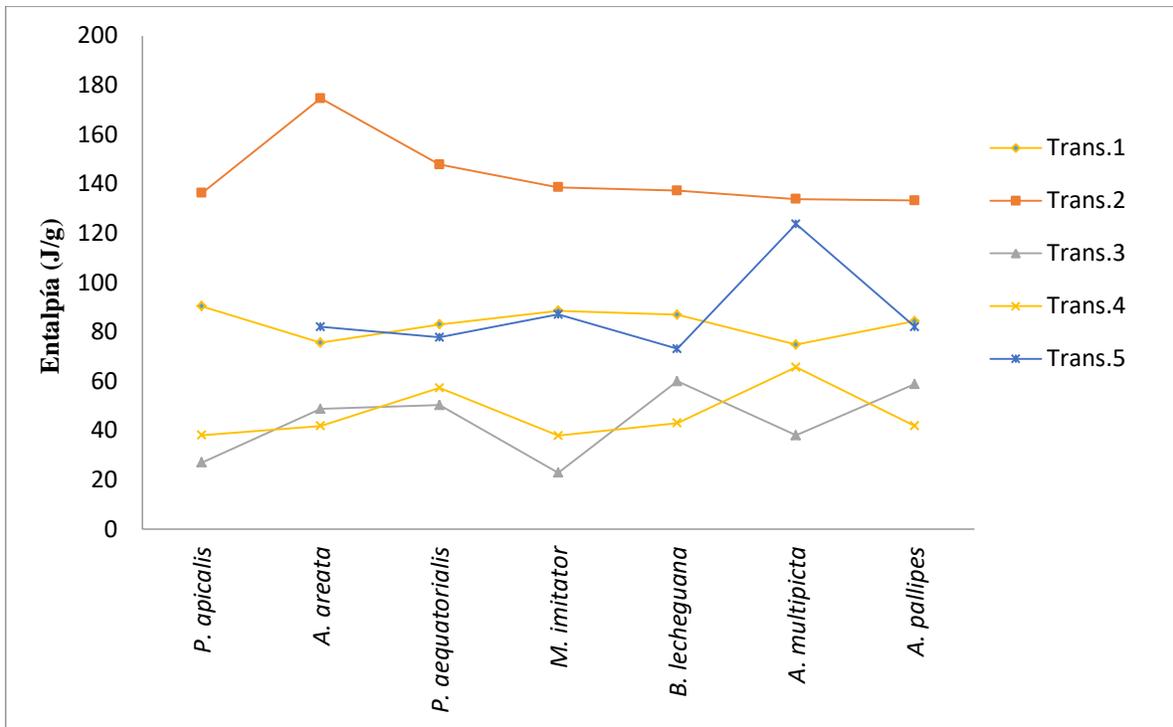


Figura 35. Entalpías de las transiciones para las diferentes muestras de nidos.

**Tabla 5. Temperaturas máximas y entalpías obtenidas a partir de las curvas DSC**

Lugar de muestreo	Especie	T <sub>pico1</sub> (°C)	ΔH (J/g)	T <sub>pico2</sub> (°C)	ΔH (J/g)	T <sub>pico3</sub> (°C)	ΔH (J/g)	T <sub>pico4</sub> (°C)	ΔH (J/g)	T <sub>pico5</sub> (°C)	ΔH (J/g)
Pamplonita	<i>A. pallipes</i>	59.73 ± 2,09	84.32 ± 3,45	200.44 ± 2,34	133.24 ± 0,87	353.95 ± 4,32	58.79 ± 0,76	416.36 ± 1,23	41.86 ± 0,98	510.71 ± 0,26	82.00 ± 8,09
El Carmen de Tonchalá	<i>A. multipicta</i>	63.81 ± 3,67	74.82 ± 2,34	200.56 ± 3,24	133.80 ± 6,83	316.52 ± 2,34	38.06 ± 6,45	395.22 ± 3,45	65.62 ± 3,90	524.08 ± 2,34	123.7 ± 7,65
Pamplona	<i>A. areata</i>	59.97 ± 4,01	75.57 ± 10,23	200.40 ± 9,76	174.62 ± 0,86	340.42 ± 2,34	48.74 ± 3,08	451.21 ± 0,76	41,86 ± 3,76	--	--
Pamplona	<i>P. aequatorialis</i>	61.29 ± 5,46	82.98 ± 3,54	200.44 ± 6,76	147.80 ± 5,43	343.76 ± 3,09	50.29 ± 0,87	393.63 ± 2,65	57.24 ± 3,76	491.24 ± 3,23	77.79 ± 9,87
Pamplonita	<i>P. apicalis</i>	69.18 ± 3,45	90.35 ± 3,45	200.79 ± 3,98	136.23 ± 2,87	317.53 ± 1,24	27.04 ± 31,32	415.93 ± 1,23	38.11 ± 2,34	--	--
Pamplonita	<i>M. imitator</i>	64.06 ± 1,09	88.56 ± 34,12	200.43 ± 5,09	138.61 ± 6,87	309.98 ± 1,54	22.88 ± 2,08	433.53 ± 2,34	37.93 ± 4,32	542.93 ± 4,56	87.06 ± 5,87
Cúcuta	<i>B. lecheguana</i>	54.97 ± 2,34	86.95 ± 9,81	200.40 ± 0,87	137.23 ± 0,87	358.63 ± 2,34	59.95 ± 9,08	440.99 ± 3,34	42.99 ± 2,12	479.02 ± 1,09	73.14 ± 2,76

--- corresponde a los transiciones y entalpías no cuantificables en las diferentes muestras.

La degradación térmica de los polisacáridos, como la celulosa y las hemicelulosas, puede producirse por rompimiento de enlaces glicosídicos, C-H, C-O y C-C, reacciones de deshidratación, descarboxilación y descarbonilación, con formación de enlaces C-C, C=C, C-O, así como grupos carbonilo y carboxilo.<sup>92,90</sup> La pérdida de peso de la lignina ocurre a temperaturas altas y su degradación está asociada con la deshidratación, produciendo derivados con cadenas laterales insaturadas y liberación de agua, CO<sub>2</sub>, CO y metano.<sup>92</sup> de esta manera, es preciso afirmar que la degradación térmica de la madera es un proceso complejo e implica varias reacciones consecutivas y/o competitivas.

Actualmente en la literatura científica, se encuentra muy poca información y/o estudios en cuanto a análisis térmico en materiales diseñados por insectos sociales, especialmente en el material de construcción de nidos de avispas. El único estudio reportado es el de Schmolz, E., *et al.*, (2000) en el que estudiaron el comportamiento térmico de nidos de *Vespa crabo*, *Dolichovespula saxonii* y *Vespula vulgaris*, encontrando un pico endotérmico ocasionado por la pérdida de agua observado a alrededor de 75 °C, una transición de efecto endotérmico a 252 °C (hemicelulosa) y tres picos exotérmicos a alrededor de 335 °C (celulosa), 435 °C (lignina) y 510 °C correspondiente a otros componentes formados durante la pirolisis.<sup>70</sup> De acuerdo con los resultados obtenidos en nuestro estudio se encontraron las mismas transiciones endotérmicas en cuanto a la pérdida de agua, pico endotérmico correspondiente a la degradación de hemicelulosa y los picos exotérmicos relacionados con la degradación de lignina y productos de pirolisis.

Por otra parte, considerando que los nidos de avispas son construidos mediante la utilización de fibras de madera desgastadas, es posible realizar comparaciones con otros estudios relacionados con análisis térmico en maderas.

Poletto, M. (2016) estudió la degradación térmica de cuatro especies de madera utilizada en la industria maderera, encontrando la presencia de un pico endotérmico relacionado con la pérdida de agua en forma de humedad entre 50 hasta 100 °C, también, mencionan que se producen otros tres procesos, el primero atribuido a la descomposición de la hemicelulosa entre 250 - 320 °C. un segundo proceso que ocurre desde 300 hasta 400 °C, asociado con la degradación de celulosa y el tercer proceso asignado a la descomposición de lignina a temperaturas mayores a 400 °C.<sup>90</sup> Así mismo, en el estudio de Werner *et al.*, (2014) se muestra que las hemicelulosas presentaron un pico endotérmico a alrededor de 300-330 °C.<sup>91</sup>

Carneiro *et al.*, (2013) estudiaron la descomposición térmica de ocho especies de madera de Seridó, una región ubicada en Rio Grande - Norte/Brasil, los autores observaron la presencia de un pico endotérmico asociado con la eliminación de la humedad de las especies de madera producido entre 77 - 84 °C, un pico endotérmico de degradación de celulosa el cual, ocurre en general entre 360-370 °C.<sup>88</sup> Así mismo, Pereira *et al.*, (2013) estudiaron seis especies de eucalipto y también verificaron que el pico de degradación

principal asociado a la celulosa se produjo entre 357 - 370 °C,<sup>89</sup> resultados que se encuentran de acuerdo con los valores obtenidos para los nidos de las especies de avispa evaluadas en este estudio.

De acuerdo con Yang *et al.*, (2007) las hemicelulosas presentan un pico exotérmico a 275 °C.<sup>93</sup> Leroy *et al.*, (2006) observaron un pico exotérmico a 505 °C asignado a la degradación de lignina de cuatro especies de madera del Mediterráneo.<sup>94</sup> Tsujiyama *et al.*, (2000) afirman que es posible observar un pico exotérmico relacionado con las hemicelulosas a alrededor de 340 °C, mientras que un segundo pico exotérmico asignado a la lignina se puede observar a 475 °C.<sup>95</sup>

Los picos endotérmicos relacionados con la deshidratación, hemicelulosa y celulosa, y los picos exotérmicos asociados con la lignina y productos de pirolisis en las muestras de nidos corroboran los estudios citados.

### **4.3. ANÁLISIS ELEMENTAL - FLUORESCENCIA DE RAYOS X – XRF**

---

En la tabla 6 se presenta la concentración de los metales encontrados en las muestras de nidos de las especies estudiadas.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis de XRF se determinaron valores similares en las concentraciones de los elementos en la mayoría de las muestras de las especies de avispa estudiadas, aunque en el caso del Fe, Mg y Al se presentaron algunas variaciones que pueden observarse en la figura 35.

En el caso del Al también se observaron bajas concentraciones del elemento en las mismas especies que tuvieron menores valores de Mg, siendo *A. pallipes* con 399,5 mg/kg, *M. imitator* con 566,6 mg/kg y *B. Lecheguana* con 476,6 mg/kg. Por otra parte, se registraron altas concentraciones de Al en *A. multipicta* con 809,3 mg/kg, *A. areata* con 965,4 mg/kg, para *P. aequatorialis* con 977,6 mg/kg y *P. apicalis* con 780,8 mg/kg (ver figura 34).

Así mismo, en el caso del Fe las menores y mayores concentraciones del elemento se presentaron en las mismas especies observadas en los análisis de Mg y Al. En Fe los menores valores se presentaron en *A. pallipes* con 1.009,5 mg/kg, *M. imitator* con 1.070,5 mg/kg y *B. Lecheguana* con 1.099,7 mg/kg, mientras que los mayores niveles de este elemento estuvieron en *A. multipicta* con 1.735,2 mg/kg, *A. areata* con 2.635,1 mg/kg, *P. aequatorialis* con 1.390,02 mg/kg y *P. apicalis* con 1.420,09 mg/kg (ver figura 34).

Respecto al K el valor de concentración más bajo se presentó en *A. pallipes* con 190 mg/kg y el más alto en *A. multipicta* con 266 mg/kg. En cuanto al Ca se observó que los datos

estuvieron un poco más dispersos encontrándose *B. lecheguana* con un mínimo de 98 mg/kg y el máximo en *A. areata* con 265 mg/kg (ver figura 35).

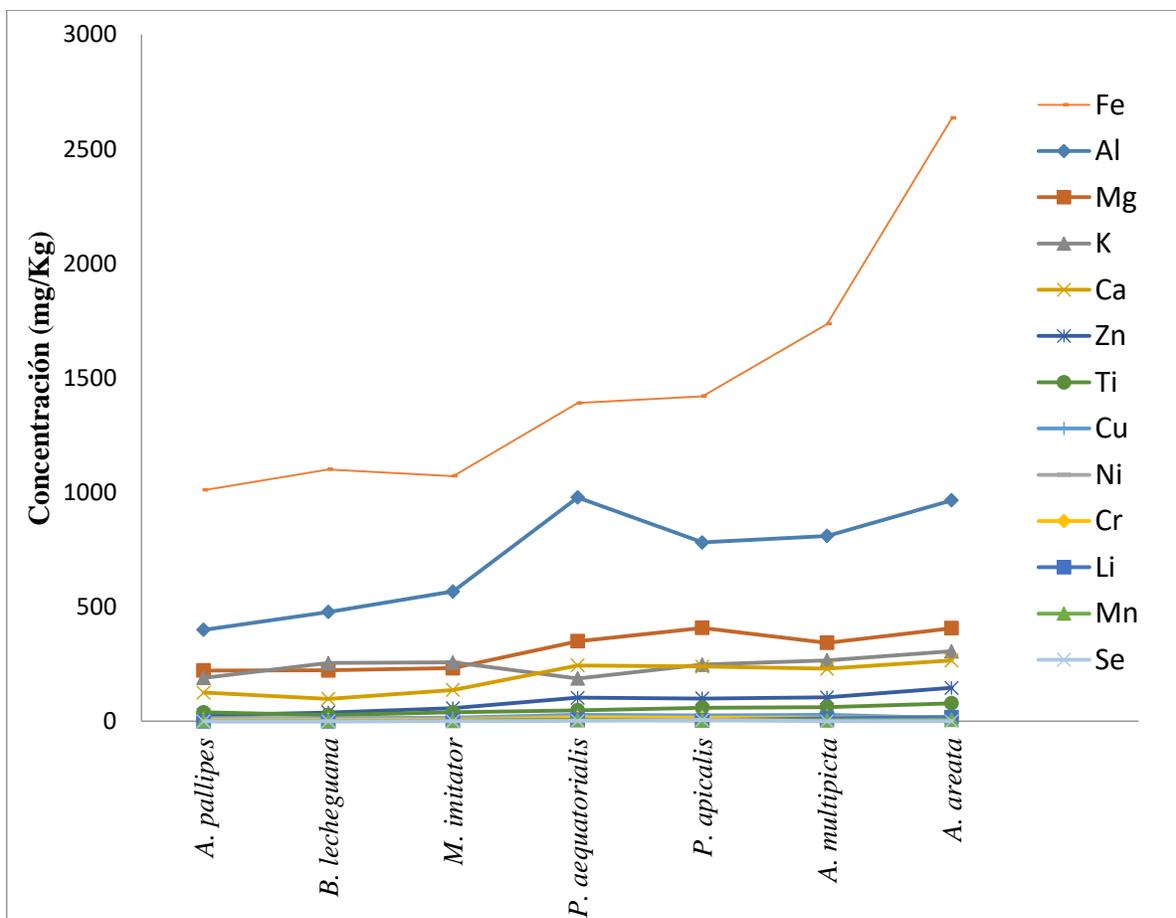


Figura 36. Resultados análisis elemental XRF

En la figura 36, se relacionan los resultados obtenidos en XRF, pero se omiten las concentraciones de K, Ca, Al y Mg, con motivos de mejorar la presentación visual de la información.

Las especies *A. areata*, *P. aequatorialis*, *A. apicalis* y *A. multipicta* presentan los valores elevados en la concentración de los metales de Zn y Ti, a diferencia de la especie *A. pallipes*, la cual registra concentraciones bajas para estos metales. El Li fue cuantificado en las especies *A. multipicta*, *A. areata*, *P. aequatorialis*, *P. apicalis* y *M. imitator* y no fue cuantificado en las especies *B. lecheguana* y *A. pallipes*. Respecto al Se, este elemento se encontró únicamente en las muestras de nidos de las especies *P. aequatorialis* y *P. apicalis*, siendo en esta última la concentración más alta en comparación con la especie *P. aequatorialis* (ver figura 36).

Al comparar los resultados de concentración de los metales cuantificados en las muestras de nidos de las diferentes especies de avispas, se observa que *A. areata* registra los valores más altos en los metales K, Ca, Al, Mg, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn y Li excepto para el Cu metal en el que se registran valores intermedios en comparación con las demás especies.

Por otra parte, las muestras de la especie *B. lecheguana* registran valores bajos en la concentración de los metales Ca, Mg, Ti, Cr, Mn y Cu en comparación con las otras especies de avispas. Así mismo, la especie *A. multipicta* registra el mayor valor de concentración de Cu en comparación con las demás muestras de nidos que fueron estudiadas.

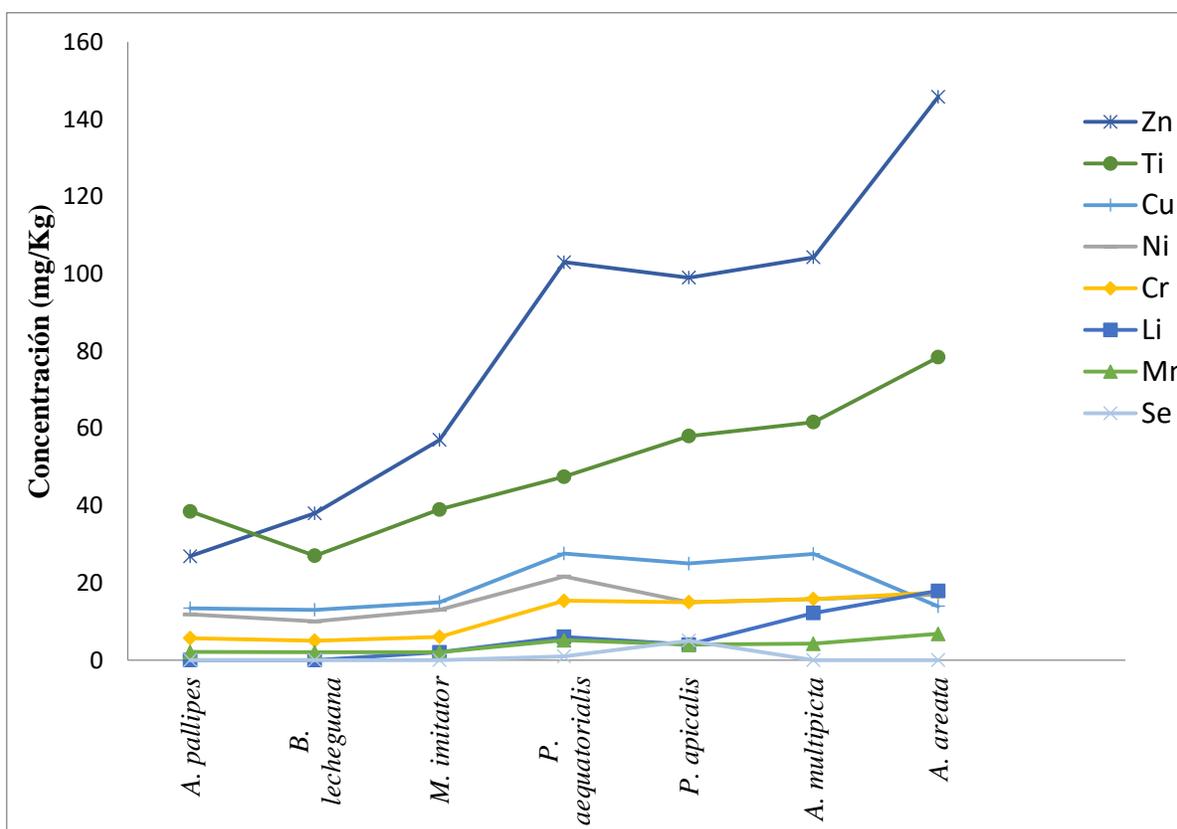


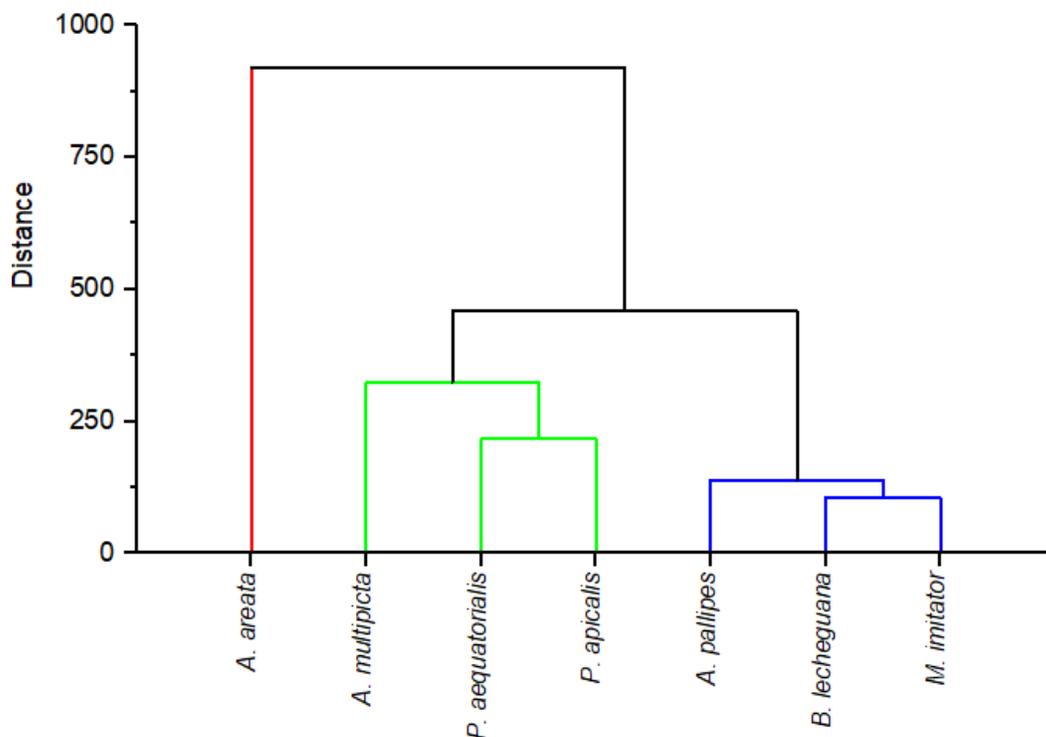
Figura 37. Resultados análisis elemental XRF

**Tabla 6. Composición elemental de las muestras de nidos de avispas**

Especie Elemento	Concentración (mg/kg)						
	<i>A. pallipes</i>	<i>A. multipicta</i>	<i>A. areata</i>	<i>P. aequatorialis</i>	<i>P. apicalis</i>	<i>M. imitator</i>	<i>B. lecheguana</i>
K	189,5 ± 0,5	266,3 ± 0,3	305,3 ± 0,2	186,7 ± 0,3	247,0 ± 0,2	256,5 ± 0,6	253,5 ± 0,5
Ca	125,2 ± 0,3	228,9 ± 0,2	265,3 ± 0,3	243,9 ± 0,3	238,7 ± 0,1	137,2 ± 0,4	97,6 ± 0,2
Al	399,5 ± 0,3	809,3 ± 0,2	965,4 ± 0,3	977,6 ± 0,3	780,8 ± 0,4	566,6 ± 0,2	476,6 ± 0,2
Mg	221,6 ± 0,2	342,7 ± 0,1	406,6 ± 0,2	349,6 ± 0,2	407,8 ± 0,3	231,6 ± 0,3	221,6 ± 0,2
Ti	38,5 ± 0,2	61,6 ± 0,3	78,4 ± 0,1	47,5 ± 0,3	58,2 ± 0,3	38,5 ± 0,2	27,3 ± 0,1
Cr	5,67 ± 0,01	15,8 ± 0,2	17,5 ± 0,3	15,34 ± 0,04	14,7 ± 0,2	5,67 ± 0,01	4,98 ± 0,03
Mn	2,09 ± 0,03	4,23 ± 0,03	6,78 ± 0,05	5,16 ± 0,02	4,32 ± 0,04	2,09 ± 0,03	1,89 ± 0,02
Fe	1009,5 ± 0,7	1735 ± 1	2635 ± 1	1390 ± 1	1420 ± 1	1070,5 ± 0,7	1099,7 ± 0,3
Ni	11,8 ± 0,4	15,8 ± 0,1	16,9 ± 0,2	21,6 ± 0,3	14,7 ± 0,2	12,8 ± 0,4	9,56 ± 0,06
Cu	13,4 ± 0,6	27,5 ± 0,4	13,9 ± 0,2	27,6 ± 0,5	25,0 ± 0,5	15,4 ± 0,6	12,7 ± 0,3
Zn	26,9 ± 0,4	104,3 ± 0,2	145,8 ± 0,1	102,7 ± 0,3	98,6 ± 0,3	56,9 ± 0,4	37,8 ± 0,2
Se	---	---	---	1,4 ± 0,2	5,4 ± 0,2	---	---
Li	---	12,2 ± 0,3	17,9 ± 0,2	5,9 ± 0,7	3,9 ± 0,4	2,3 ± 0,4	---

--- corresponde a los elementos no cuantificables en las diferentes muestras.

En la figura 37, se presenta el dendograma correspondiente al análisis clúster realizado con las concentraciones de los diferentes elementos para cada una de las muestras de nidos.



**Figura 38. Clúster de la composición elemental de las muestras de nido analizadas mediante XRF**

En el dendograma es posible observar la formación de tres clústers: el primero de ellos conformado únicamente por la especie *A. areata*, en el segundo clúster se incluyen las especies *A. multipicta*, *P. aequatorialis* y *P. apicalis*, y el tercer clúster conformado por las especies *A. pallipes*, *B. lecheguana* y *M. imitator*.

Teniendo en cuenta la cercanía de los datos de cada nido desde su centro del clúster o conglomerado de clasificación, el clúster 1, permite evidenciar que los grupos de datos de la muestra de este nido se encuentran más distantes respecto a las demás especies estudiadas, lo que indica que la composición química de las muestras de nidos de *A. areata* son diferentes a las muestras de las demás especies, coincidiendo esto con la información representada en la figura 35 y figura 36. Respecto al clúster 2, se encuentra mayor similitud en las muestras de nidos de las especies *P. aequatorialis* y *P. apicalis* aun cuando estos últimos forman un clúster con la especie *A. multipicta*, especie que es la menos representativa de este grupo. Por último, en el clúster 3, se puede apreciar mayor similitud entre los nidos de las especies *B. lecheguana* y *M. imitator*, y estos a su vez aunque forman

un clúster con las muestras de los nidos de *A. pallipes*, evidencian composición con mayor similitud en relación a la especie *A. pallipes*.

Es importante resaltar que los nidos de la gran mayoría de especies de avispas están hechos un material muy parecido al papel, generalmente los construidos por las avispas sociales (subfamilias Vespinae, Stenogastrinae y Polistinae). Mientras que otras especies, como las avispas solitarias (subfamilia Eumeninae) construyen nidos de barro, razón por la cual son conocidas como avispas alfareras. Si bien, la composición química y propiedades del material de construcción de nidos de avispas de papel y avispas de barro difieren en gran medida, sin embargo, realizando una comparación de los resultados obtenidos mediante XRF de las muestras de nidos de avispas de papeleras y alfareras se encontró que el estudio realizado por Adie (2013) en nidos de *Hymenoptera sphecidae* (avispa de barro), reportó que Si y Al eran los principales metales presentes en el material, mientras que Fe, Ca y Mg se encontraban presentes en cantidades menores, afirmando así que el material construido por esta especie de avispa puede ofrecer aplicaciones muy prometedoras en estudios de adsorción.<sup>96</sup>

En el estudio reportado por Rodrigues (2018), realizada en nidos de la especie de *Sceliphron sp., Sphecidae* (avispa de barro), se encontró que los principales componentes químicos que hacen parte del nido son el Si y Al, cuya presencia fue atribuida principalmente a componentes como caolinita, cuarzo e illita presentes en el suelo.<sup>76</sup>

Perveen, F. & Muzafar, S. (2013) y Khan, K., *et al.*, (2018), en sus estudios de composición química, estructura y arquitectura de nidos de varias especies de la familia Vespidae (avispas de papel), reportan que la composición del material es bastante diferente entre una especie y otra, e informan que los componentes más importantes en los nidos son: Ca, Si, Al, Mg y K, hallazgo que coincide con los resultados obtenidos en este estudio.<sup>10,97</sup>

#### **4.4. GRADO DE CRISTALINIDAD - DIFRACCIÓN DE RAYOS X – XRD**

---

En la figura 38 se presentan los resultados del análisis por DRX de los nidos de cada una de las especies de avispas estudiadas, y de acuerdo con los difractogramas, es posible observar que las especies *B. lecheguana*, *M. imitator*, *P. apicalis* y *P. aequatorialis* poseen un patrón de difracción muy similar.

El difractograma comparativo de las muestras de nidos de las diferentes especies se relaciona en la figura 39.

De acuerdo con la figura 38 y figura 39, en las muestras de las especies *A. pallipes*, *A. multipicta* y *A. areata*, se presentan dos picos uno en  $17^\circ$  y otro de baja intensidad en  $35^\circ$ . En las especies *P. aequatorialis*, *M. imitator*, *P. apicalis* y *B. lecheguana* se observa el mismo patrón de difracción, encontrándose 2 picos de baja intensidad en  $7^\circ$  y otro en  $16^\circ$ .

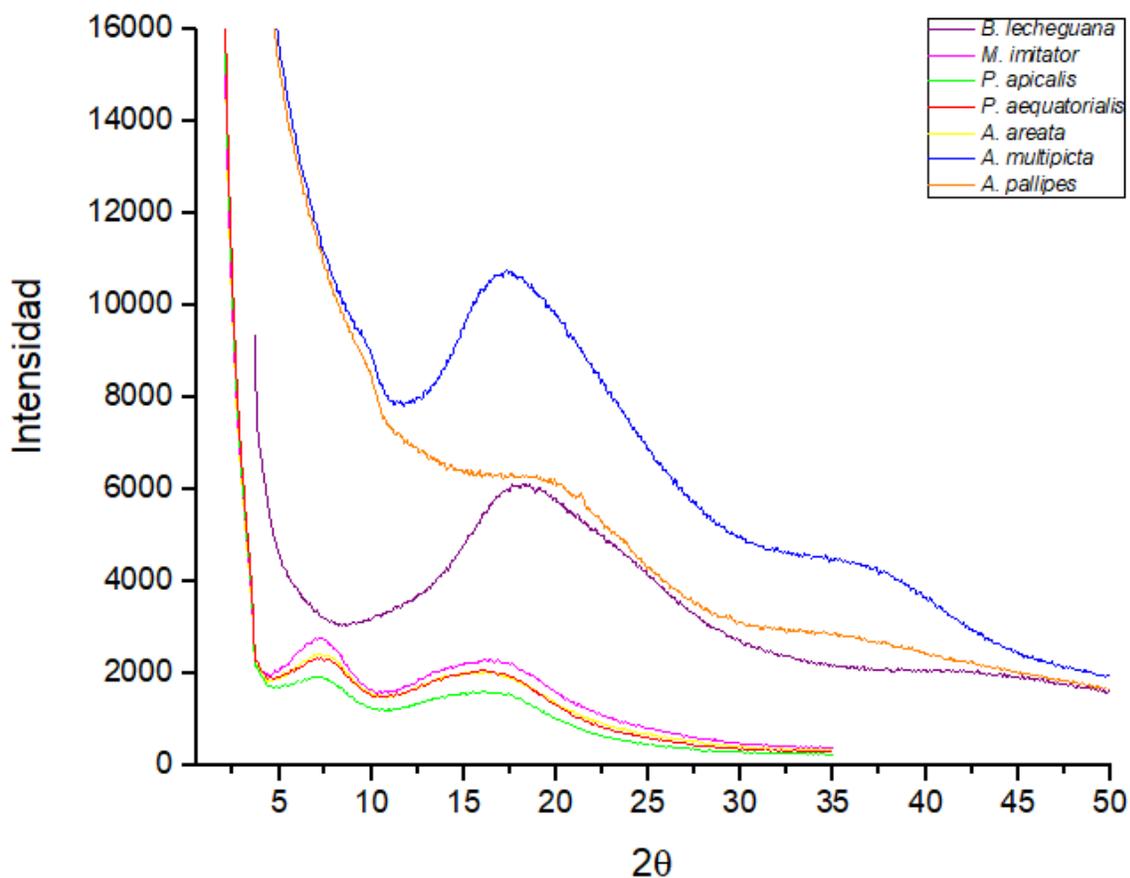


Figura 39. DRX comparativo para los nidos de las diferentes especies de avispas estudiadas

El difractograma comparativo para las diferentes especies, representado en la figura 39 exhibe un patrón de difracción muy similar para las muestras de nidos de las especies *M. imitator*, *B. lecheguana*, *P. apicalis* y *P. aequatorialis*. Así mismo, es posible observar que las muestras de las especies *A. areata* y *A. pallipes* difieren en la intensidad de los picos, aunque el patrón de difracción es muy similar. Respecto a la especie *A. pallipes*, puede observarse que esta muestra presenta un difractograma con mayor diferencia en relación a los nidos de las demás especies estudiadas.

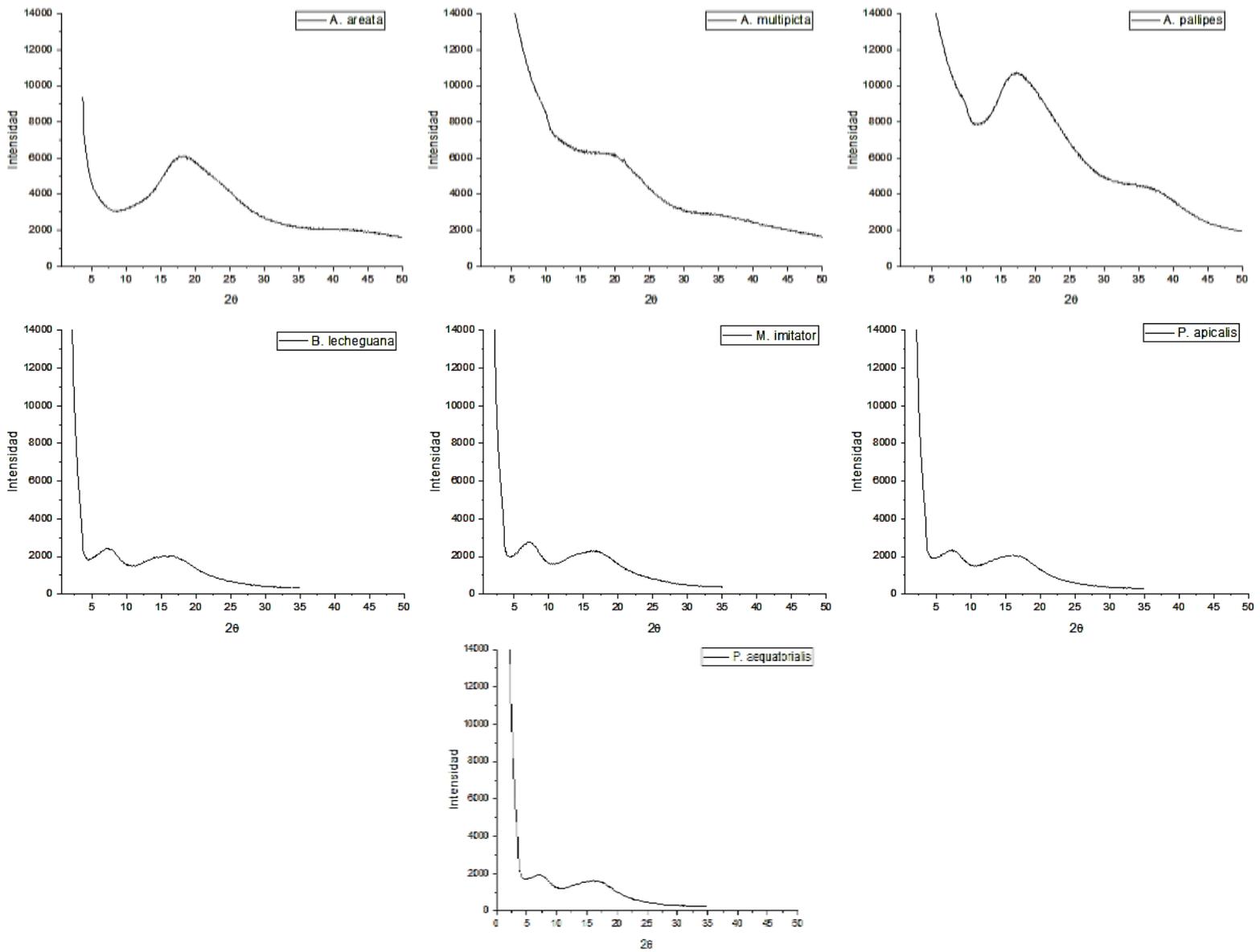


Figura 40. DRX para los nidos de las especies de avispas estudiadas

## 4.5. ANÁLISIS GENERAL

La figura 40 presenta el clúster realizado con los datos obtenidos en el análisis térmico (TGA/DSC) incluyendo las temperaturas de pérdida de masa correspondientes a la descomposición de hemicelulosa, celulosa y lignina, las transiciones endotérmicas y exotérmicas encontradas en las diferentes muestras y las entalpías respectivas; análisis infrarrojo incluyendo los tipos de enlaces de acuerdo con el número de onda y la composición elemental mediante los datos obtenidos en XRF.

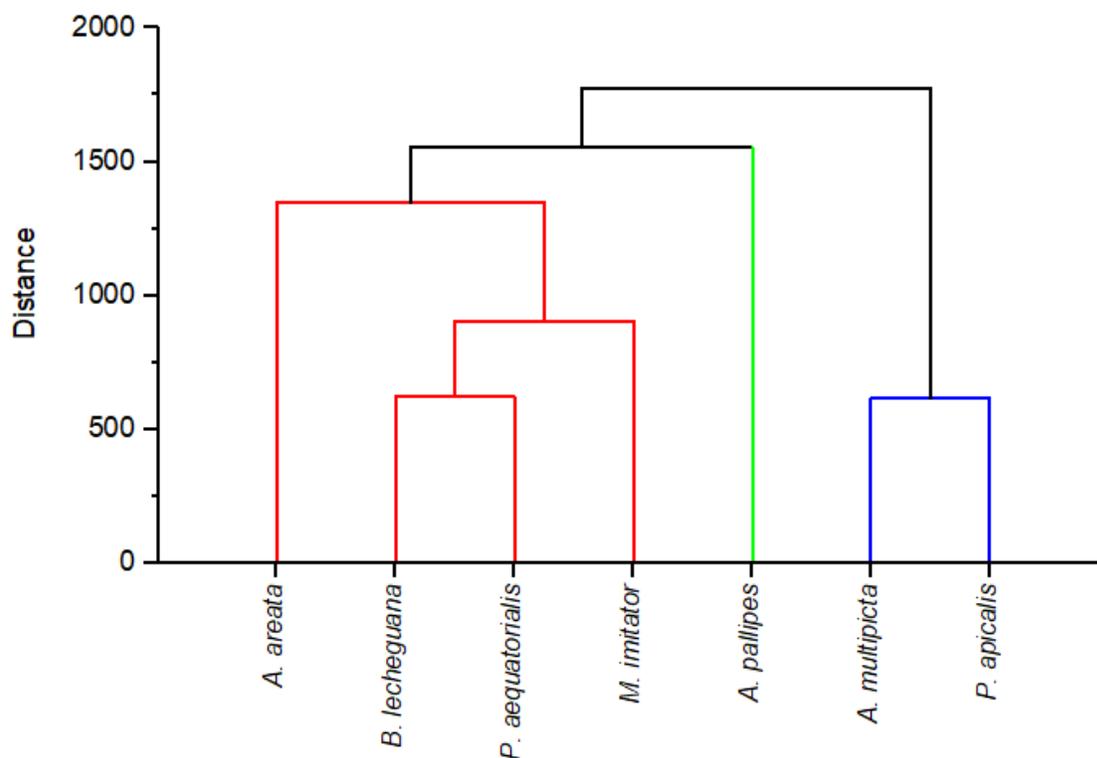


Figura 41. Clúster de los datos de los análisis térmicos (TGA/DSC), FTIR y XRF

En el clúster se evidencia el agrupamiento de las muestras a través de cuatro clúster de acuerdo con las tendencias presentadas en los resultados de cada uno de los análisis realizados. En la figura 40, se puede observar que las muestras de *A. pallipes* se encuentran separadas en un grupo aparte, indicando que existen claras diferencias entre las muestras de esta especie con las demás muestras. De forma similar, puede observarse que la muestra de *A. areata*, se encuentra separada del grupo y la distancia euclídea a la cual se encuentra de las demás muestras de su grupo no es comparable con las distancias a las que se encuentran conectadas las demás.

Por otra parte, puede observarse que las muestras de las especies *B. lecheguana* y *P. aequatorialis* se encuentran en un mismo grupo presentando distancia euclídea similar. Respecto a las especies *A. multipicta* y *P. apicalis*, estas forman un cuarto clúster, debido a que se encuentran unidas en un único grupo y presentan distancias euclídeas similares, indicando que estas muestras presentan mayor similitud entre sí, en comparación con las muestras de las demás especies de avispas.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, es necesario mencionar que el clúster recopila todos los resultados obtenidos del análisis térmico. Así mismo, considerando las observaciones realizadas anteriormente acerca de la figura 38, es necesario mencionar que los resultados obtenidos en este análisis presentan similitud con el análisis elemental de XRF presentado en la figura 36.

#### 4.6. POSIBLES RELACIONES ENERGÉTICAS

La biomasa lignocelulósica consta de tres componentes principales: celulosa, hemicelulosa y lignina. Las pectinas, proteínas y minerales también están presentes en pequeñas cantidades.<sup>98</sup> La lignina es un polímero fenólico reticulado compuesto por tres monómeros constituyentes (p-hidroxifenilo, guaiacilo y siringilo) sin estructura repetitiva regular.<sup>99,100</sup> La lignina es de naturaleza relativamente hidrófoba y aromática. La celulosa es un polisacárido homogéneo con una estructura bien definida que comprende completamente unidades de d-glucosa unidas por b-1,4. En contraste, la hemicelulosa es una mezcla de polisacáridos heterogéneos con diversas estructuras, propiedades físicas y fisicoquímicas.<sup>101</sup> Generalmente se subdividen los polisacáridos de la hemicelulosa en cuatro grupos: xilanos, mananos, xiloglucanos y  $\beta$ -1,3; 1,4-glucanos, basados en sus características estructurales.<sup>102</sup>

Los diversos estudios térmicos de la biomasa concuerdan en que la descomposición térmica de sus principales componentes se produce principalmente entre 200 y 380 °C para la hemicelulosa, 320-400 °C para la celulosa y > 400 °C para la lignina (ver figura 41). Además, las hemicelulosas extraídas de la biomasa herbácea o agrícola tienen una mayor estabilidad térmica que la de las plantas de madera dura, pero una menor estabilidad térmica que la de las plantas de madera blanda.<sup>103</sup>

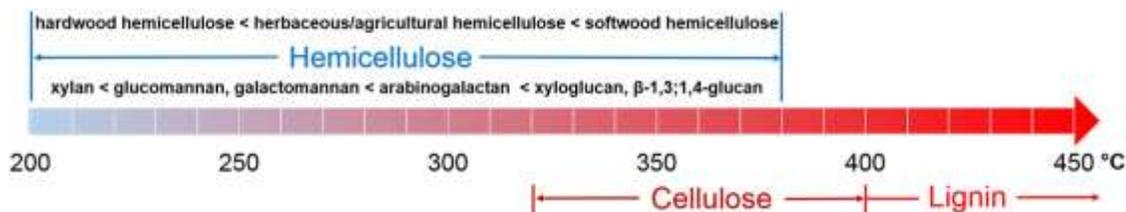


Figura 42. Estabilidad térmica de los productos de la biomasa<sup>104</sup>

Como se observa en la figura 41, la descomposición térmica de la hemicelulosa y celulosa son procesos que a temperaturas mayores a 300°C ocurren simultáneamente, adicionalmente, algunos autores reportan que debido a la compleja composición y estructura de la lignina, esta se descompone térmicamente en un amplio rango de temperatura, porque varios grupos funcionales que contienen oxígeno en su estructura tienen una estabilidad térmica diferente, por lo tanto, su ruptura ocurre a diferentes temperaturas. Debido a la compleja composición y estructura de la biomasa, su degradación térmica está fuertemente influenciada por su naturaleza y contenido de humedad, temperatura de reacción y atmósfera de degradación, procesos de transferencia de calor y masa, con un efecto considerable en la conversión y el rendimiento de los productos de pirólisis.<sup>105</sup> En la literatura se encuentra un estudio que muestra el uso de modelos quimiométricos de datos termogravimétricos (TG) como un enfoque alternativo para estimar la composición química y próxima (es decir, contenido de materia volátil, carbono fijo y cenizas) de la biomasa lignocelulósica.<sup>104</sup> Ese estudio encontró que para un total de 40 muestras los modelos basados en TG fueron especialmente capaces de predecir el contenido de lignina de la biomasa forestal (tanto para PLS como para PCR). Sin embargo, las hemicelulosas se modelaron muy mal cuando se aplicó la quimiometría a los datos de TG. Esto también sucedió para la predicción del contenido de cenizas.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los modelos desarrollados en este estudio se limitan a los tipos de biomasa (es decir, madera, corteza y follaje) de pinos amarillos y no funcionarán si se aplican a diferentes tipos de biomasa. Por lo tanto, para establecer un modelo predictivo se requeriría, no solamente, una instalación de bioprocesamiento que utilizara TGA junto con quimiometría como herramienta para estimar la composición de la biomasa sino se necesitaría calibrar el posible modelo con datos de material de muestras que sea representativo. Por lo anterior, sería interesante establecer modelos predictivos, pero, por lo complejo de los procesos de degradación (especialmente de la hemicelulosa) se requiere realizar estudios como la presente investigación para contar con una gran cantidad de datos del análisis químico y térmico de nidos de una gran cantidad de especies de avispas.

## 4. CONCLUSIONES

---

Las bandas características de los compuestos, en los espectros IR de los nidos de las diferentes especies, exhiben la presencia de hemicelulosa, celulosa y lignina, así como hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, fenoles, cetonas y ácidos alifáticos.

En todas las muestras los metales que se encontraron en mayor cantidad fueron el hierro y aluminio, resultados que difieren de lo reportado para nidos de especies no encontradas en Colombia, los cuales contienen mayoritariamente calcio y potasio.

Los difractogramas pertenecientes a las muestras de las especies *M. imitator*, *B. lecheguana*, *P. apicalis* y *P. aequatorialis* exhiben similitud, así mismo las muestras .

El difractograma comparativo para las diferentes especies, representado en la figura 39 exhibe un patrón de difracción muy similar para las muestras de nidos de las especies *M. imitator*, *B. lecheguana*, *P. apicalis* y *P. aequatorialis*. Así mismo, es posible observar que las muestras de las especies *A. areata* y *A. pallipes* difieren en la intensidad de los picos, aunque el patrón de difracción es muy similar. Respecto a la especie *A. pallipes*, puede observarse que esta muestra presenta un difractograma con mayor diferencia en relación a los nidos de las demás especies estudiadas.

A través del análisis termogravimétrico, específicamente en el proceso de pérdida de masa, se encontraron componentes (hemicelulosa, celulosa y lignina) característicos en el material del nido, coincidiendo estos con las bandas registradas a través del análisis FTIR-ATR.

El análisis termogravimétrico, mostró que las muestras de nidos de las especies analizadas *A. pallipes*, *A. multipicta*, *A. areata*, *P. aequatorialis*, *P. apicalis*, *M. imitator* y *B. lecheguana*, presentan cuatro pérdidas de masa, la primera de estas ( $50,32 \pm 0,84 - 87,45 \pm 6,74$  °C) atribuida a la pérdida de agua en forma de humedad absorbida en la superficie del nido; adicional a ello se producen otros tres procesos, el primero ( $200,39 \pm 2,34$  °C –  $238,58 \pm 1,80$  °C) atribuido a la descomposición de hemicelulosas, el segundo proceso ( $274,10 \pm 4,65$  °C –  $307,39 \pm 1,23$  °C) asociado con la degradación de celulosa y el tercer proceso ( $323,22 \pm 0,34$  °C –  $350,95 \pm 8,15$  °C) correspondiente a la degradación de lignina.

Los resultados de los diferentes análisis indican que existen variables de estructura, composición y comportamiento térmico que difieren de forma significativa en los nidos sin importar la pertenencia de especie, género o sitio de procedencia de las muestras. De esta manera, los nidos que presentan más diferencia significativa en las características de composición son los de las especies *M. imitator*, *P. apicalis* y *A. multipicta*.

## **5. RECOMENDACIONES**

---

Es importante continuar estudios que permitan caracterizar el material de construcción de las avispas en Colombia, con el fin de recolectar información que permita establecer posibles aplicaciones considerando las propiedades que presentan los nidos.

Adicionalmente, se sugiere hacer investigaciones en las que puedan determinarse propiedades mecánicas en las muestras de nidos de papel.

Se recomienda realizar trabajos de investigación en el que se involucren no solo avispas de papel sino también avispas de barro, con motivos de comparar y establecer diferencias en las características del material de construcción que realizan ambas especies de avispas.

## 6. REFERENCIAS

---

- (1) *TACAYA Boletín Para Investigadores En Abejas, Avispas Y Hormigas*, Carlos E.; Guiomar Nates-Parra, Departamento de Biología, Universidad Nacional de Colombia, A. A. 23227, Ed.; Santafé de Bogotá D.C., 1993.
- (2) Social Biomimicry. Insect Societies and Human Design. In *The Third Annual Frontiers in Life Sciences Conference*; School of Life Sciences, Ed.; Arizona State, 2010; pp 22–35.
- (3) Titotto, S.; Oliveira, D.; Ferrante, A. Space and Energy: Relationships among Architects from Nature. *SCIRES-IT - Sci. Res. Inf. Technol.* **2015**, 5 (1), 115–120.
- (4) Gamboa Bernal, G. A. La Bioingeniería Y La Biotecnología: Un Reto Para Dos Gigantes En Gestión. *Pers. y Bioética* **2002**, 6, 32–44.
- (5) Kamalu, C. I. O.; Nwakaudu, M. S.; Nkuzinna, O. C.; Uzundu, F. N.; Effiong, E. E.; Obibuenyi, J. I. Chemical Composition of the Nest and Models of the Metamorphic Polymorphism of the Mud Dauber Wasp. *J. Appl. Chem. Sci.* **2015**, 3 (2328–2827), 1–14.
- (6) Vincent, J. F. V. Defense and Attack Strategies and Mechanisms in Biology Biomimetics. In *Biologically Inspired Technologies*; 2005; pp 341–363.
- (7) Dunster, A. *Naturally Innovative : A Briefing Paper for the Construction Industry*; 2007.
- (8) Bar-Cohen, Y. Biomimetics Using Nature to Inspire Human Innovation. *Bioinspir. Biomim.* **2006**, 1 (1), 1–12.
- (9) Dress, B. M.; Jackman, J. Field Guide to Texas Insect. Mud Daubers. <http://texasinsects.tamu.edu/cimg334.html>.
- (10) Perveen, F.; Shah, M. Nest Architectural Patterns by Three Wasp Species (*Vespa Velutina*, *Polistes Flavus* and *Sceliphron Formosum*) with Reference to Their Behavior. *Int. J. Insect Sci.* **2013**, 5, 1–8.
- (11) Triplehorn, C. A.; Borror, D. J.; Johnson, N. F. *Borror and DeLong's Introduction to the Study of Insects.*, Brooks/Col.; Belmont, CA, 2006.
- (12) Barthelemy, C. *A New Record for Hong Kong and China of a Polistine Wasp of the Genus Ropalidia : Ropalidia Mathematica (Vespidae : Polistinae : Ropalidiini)*; 1999.
- (13) Carpenter, J. y O. M. Contribuição Ao Estudo de Vespídeos Do Brasil (Insecta, Hymenoptera, Vespoidea, Vespidae). *Série Publicações Digit.* **2001**, Vol. 2. Un.
- (14) Prezoto, F.; Clemente, M. Vespas Sociais Do Parque Estadual Do Ibitipoca, Minas Gerais, Brazil. *MG Biota* **2010**, 3 (4), 22–32.
- (15) Hanson, P. E.; Gauld, I. D. Hymenoptera de La Region Neotropical. Memoirs of the American Entomological Institute. In *Hymenoptera del Neotrópico*; 2006; pp 617–642.
- (16) Fernandez, F.; Sharkey, M. J. Sistemática de Los Himenópteros de La Región

- Neotropical: Estado Del Conocimiento Y Perspectivas. In *Introducción a los Hymenoptera de la Región Neotropical*; Bogotá D.C., 2006; pp 7–29.
- (17) Garcete-Barrett, B. R. *Guía Ilustrada de Las Avispas Sociales Del Paraguay (Hymenoptera: Vespidae: Polistinae)*; 1999.
  - (18) Shah, M.; Khan, M. S.; Rafi, M. A.; Mehmood, S. A.; Farooq, M. Nesting Biology and Social Behaviour of Paper Wasp (*Polistes Flavus*) and Honey Bee (*Apis Mellifera*) in District Mansehra, Pakistan. *Int. J. Biosci* **2013**, 3 (2), 80–86.
  - (19) Myerscough, M. R.; Oldroyd, B. P. Simulation Models of the Role of Genetic Variability in Social Insect Task. **2006**, 51 (2004), 146–152.
  - (20) Theraulaz G, B. E. Coordination in Distributed Building. *Science (80-. )*. **1995**, 269 (5224), 686–688.
  - (21) Khan, S. A.; Aqueel, M. A.; Ahmad, M.; Munawar, M. Relative Preference of Wood by *Polistes Flavus* L. for Nest Building. **2015**, 3 (3), 408–410.
  - (22) Clapperton, B.; Lo, P. Nesting Biology of Asian Paper Wasps *Polistes Chinensis Antennalis* Perez, and Australian Paper Wasps *Polistes Humilis* (Fabricius) (Hymenoptera, Vespidae) in Northern New Zealand. *N Z J Zool* **2000**, 27, 189–195.
  - (23) López, Y.; Canchila, S.; Alvarez, D. Listado de Avispas Sociales (Vespidae: Polistinae) Del Departamento de Sucre, Colombia. *Biota Colomb.* **2013**, 14 (2), 108–113.
  - (24) Vecht, J. Van Der; Carpenter, J. M. A Catalogue of the Genera of the Vespidae (Hymenoptera). **1990**, 260 (1985), 3–62.
  - (25) Carpenter, J. The Phylogenetic Relationships and Natural Classification of the Vespoidea (Hymenoptera). **1982**, 7, 11–38.
  - (26) Goulet, H. Hymenoptera of the World. An Identification Guide to Families. *Cent. L. Biol. Resour. Res. Ontario* **1993**, 688.
  - (27) Bertram SM, Gorelick R, F. J. Colony Response to Graded Resource Changes: An Analytical Model of the Influence of Genotype, Environment, and Dominance. *Theor Popul Biol* **2003**, 64, 151–162.
  - (28) Colomo, M. V.; Berta, D. C. Los Ejemplares Tipo de Masarinae Y Polistinae (Hymenoptera: Vespidae) Depositados En La Colección Del Instituto Fundación Miguel Lillo (IFML), Argentina. *Rev. la Soc. Entomológica Argentina* **2005**, 64 (3), 71–84.
  - (29) Torres, R. F. Análise Do Perfil Químico de Ninhos de Vespas Do Gênero *Polistes* (Hymenoptera : Vespidae). **2015**, 98.
  - (30) Alves de Oliveira, S.; Monteiro de Castro, M.; Prezoto, F. Foundation Pattern, Productivity and Colony Success of the Paper Wasp, *Polistes Versicolor*. *J. Insect Sci.* **2010**, 10 (125), 125.
  - (31) Richter, M. R. Social Wasp (Hymenoptera: Vespidae) Foraging Behavior. *Annu. Rev. Entomol.* **2000**, 45, 121–150.
  - (32) Carpenter, J. M.; Garcete-Barrett, B. R.; López, A. F. Las Vespidae (Hymenoptera: Vespoidea) de Guatemala. *Biodiversidad* **2012**, 2 (1773), 269–279.

- (33) Wenzel, J. W. A Generic Key to the Nests of Hornets, Yellowjackets, Ans Paper Wasps Worldwide (Vespidae: Vespinae, Polistinae). *Am. Museum Novit.* **1998**, No. 3224, 398.
- (34) Noll, F. B.; Zucchi, R. Increasing Caste Differences Related to Life Cycle Progression in Some Neotropical Swarm-Founding Polygynic Wasps. (Hymenoptera: Vespidae: Epiponini). *Ethology, Ecol. Evol.* **2000**, *12* (1), 43–65.
- (35) Chavarría Pizarro, L.; Roverssi Alvarado, M.; Barbosa Noll, F. Morphological Caste Differences in *Polybia Aequatorialis* (Hymenoptera: Vespidae: Polistinae: Epiponini), a Social Wasp of the Highlands of Costa Rica. *Entomol. Am.* **2009**, *115* (2), 148–153.
- (36) Smith, A. R.; O'Donnell, S.; Jeanne, R. L. Correlated Evolution of Colony Defence and Social Structure: A Comparative Analysis in Eusocial Wasps (Hymenoptera: Vespidae). *Evol. Ecol. Res.* **2001**, *3* (3), 331–344.
- (37) Silveira, O. T. Phylogeny of Wasps of the Genus *Mischocyttarus* de Saussure (Hymenoptera, Vespidae, Polistinae). *Rev. Bras. Entomol.* **2008**, *52* (4), 510–549.
- (38) Somavilla, A.; Schoeninger, K.; Carvalho, A. F.; Menezes, R. S.; Del Lama, M. A.; Costa, M. A.; Oliveira, M. L. Record of Parasitoids in Nests of Social Wasps (Hymenoptera: Vespidae: Polistinae). *Sociobiology* **2015**, *62* (1), 92–98.
- (39) Andena, S. R.; Carpenter, J. M. A Phylogenetic Analysis of the Social Wasp Genus *Brachygastra* Perty, 1833, and Description of a New Species (Hymenoptera: Vespidae: Epiponini). *Am. Museum Novit.* **2012**, No. 3753, 38.
- (40) Hermes, M. G.; Köhler., A. The Flower-Visiting Social Wasps (Hymenoptera, Vespidae, Polistinae) in Two Areas of Rio Grande Do Sul State, Southern Brazil. *Rev. Bras. Entomol.* **2006**, *50*, 268–274.
- (41) Jeanne, R. L. Ultimate Factors in Social Wasp Nesting Behavior. *Proc. 8th Int. Study Soc. Insects* **1977**, 146–168.
- (42) Singer, T.; Espelie, K.; Himmelsbach, D. Ultrastructural and Chemical Examination of Paper and Pedicel from Laboratory and Field Nests of the Social Wasp *Polistes-Metricus* Say. *J. Chem. Ecol.* **1992**, *18* (1), 77–86.
- (43) Wenzel, J. W. Evolution of Nest Architecture, In: *The Social Biology of Wasps. Cornell Univ. Pres.* **1991**, 480–519.
- (44) Edwards, R.; Archer, M. E. *The Adaptiveness of Social Wasp Nest Architecture*; 1980; Vol. 50.
- (45) Makino, S.; Sayama, K. Comparison of Intraspecific Nest Usurpation between Two Haplometrotic Paper Wasp Species (Hymenoptera: Vespidae:Polistes). *J. Ethol.* **1991**, *9*, 121–128.
- (46) Yamane, S.; Kudo, K.; Tajima, T.; Nihon'yanagi, K.; Shinoda, M.; Saito, K.; Yamamoto, H. Comparison of Investment in Nest Construction by the Foundresses of Consubgeneric *Polistes* Wasps, *P. (Polistes) Riparius* and *P. (P.) Chinensis* (Hymenoptera, Vespidae). *J. Ethol.* **1998**, *16* (2), 97–104.
- (47) Clapperton BK & Lo PL. Nesting Biology of Asian Paper Wasps *Polistes Chinensis*

- Antennalis Perez, and Australian Paper Wasps *Polistes Humilis* (Fabricius) (Hymenoptera, Vespidae) in Northern New Zealand. *N Z J Zool* **2000**, *27*, 189–195.
- (48) Edwards, R. Social Wasps: Their Biology and Control. *Rentokil Limited*, East Grinstead, England 1980, p 398.
- (49) Cole, M. R.; Hansell, M. H.; Seath, C. J. A Quantitative Study of the Physical Properties of Nest Paper in Three Species of Vespine Wasps (Hymenoptera, Vespidae). *Insectes Soc.* **2001**, *48* (1), 33–39.
- (50) Kudo, K.; Yamane, S. O.; Mateus, S.; Tsuchida, K.; Ito, Y.; Miyano, S.; Yamamoto, H.; Zucchi, R. Nest Materials and Some Chemical Characteristics of Nests of a New World Swarm-Founding Polistine Wasp, *Polybia Paulista* (Hymenoptera Vespidae). *Ethol. Ecol. Evol.* **2001**, *13* (November), 351–360.
- (51) Biermann, C. J. Essentials of Pulping and Papermaking. *Academic Press Limited*. London 1993, p 472.
- (52) Hansell, M. H. *Animal Architecture*. Oxford University Press, Oxford 2005.
- (53) Starr C.K. The Nest as the Locus of Social Life. *Ithaca London Cornell Univ. Press.* **1991**, 480–509.
- (54) Stanley, T. R. How Many Kilojoules Does a Black-Billed Magpie Nest Cost? *J F. Ornithol* **2002**, *73*, 292–297.
- (55) Hansell, M. H. *Animal Architecture and Building Behaviour.*; 1984.
- (56) Downing, H. .; Jeanne, R. L. Nest Construction by the Paper Wasp, *Polistes*: A Test of Stigmergy Theory. *Anim. Behav.* **1988**, *36*, 1729–1739.
- (57) Jeanne, R. L. Chemical Defense of Brood by a Social Wasp. *Science (80-. )*. **1970**, *168*, 1465–1466.
- (58) Jeanne, R. L.; Downing, H. A.; Post, D. C. Morphology and Function of Sternal Glands in Polistine Wasps (Hymenoptera: Vespidae). *Zoomorphology* **1983**, *103*, 149–164.
- (59) Keeping, M. G. Rubbing Behavior and Morphology of van Der Vecht's Gland in *Belonogaster Petiolata* (Hymenoptera: Vespidae). *Insect Behav* **1990**, *3*, 85–104.
- (60) Castellanos, L. Análisis Térmico Y Determinación Cualitativa de Los Principales Grupos Funcionales Del Material de Construcción de Los Nidos de Nueve Especies de Avispas de Colombia, Universidad de Pamplona, 2012.
- (61) Serrano, J. L. Espectroscopía Infrarroja 1-Fundamentos. In *Instrumentacion y métodos de análisis químico*; 2009; p 35.
- (62) Skoog, D.; Crouch, S.; Holler, F. *Principios de Análisis Instrumental.*, 6th ed.; González, S. C., Ed.; Madrid, 2008.
- (63) Nagai, N.; Matsunobe, T.; Imai, T. Infrared Analysis of Depth Profiles in UVPhotochemical Degradation of Polymers. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *88*, 224–233.
- (64) Balart Gimeno, R.; García Sanoguera, D.; López Martínez, J. Capítulo 3. Calorimetría Diferencial de Barrido. In *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*; Valencia, ES, 2004; pp 51–81.

- (65) Gestel, B. van. *Differential Scanning Calorimetry*, In Dei Nom.; Nijmegen, 2007.
- (66) Kong, Y.; Hay, J. N. The Measurement of the Crystallinity of Polymers by DSC. **2002**, *43*, 3873–3878.
- (67) Suriñach, S.; Baro, M. D.; Bordas, S.; Clavaguera, N.; Clavaguera-Mora, M. T. La Calorimetría Diferencial de Barrido Y Su Aplicación a La Ciencia de Materiales. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.* **1992**, *31* (1), 11–17.
- (68) Sierra, I.; Gomez, S.; Perez, D.; Morante, S. *Análisis Instrumental*; Netbiblo, Ed.; 2009.
- (69) Warrington, E. R.; S.B., C. &. “Thermal Analysis, Techniques and Applications.” *R. Soc. Chem.* **1992**.
- (70) Schmolz, E.; Bruders, N.; Daum, R.; Lamprecht, I. Thermoanalytical Investigations on Paper Covers of Social Wasps. *Thermochim. Acta* **2000**, *361* (1–2), 121–129.
- (71) Martínez, B.; Gil, O.; Barón, A. Espectrometría De Fluorescencia De Rayos X. *Rev. Colomb. Física* **2006**, *38* (2), 790–793.
- (72) Ruvalcaba, J. L. Estudio No Destructivo de Metales: Técnicas Basadas En Rayos X Catacterísticos (XRF,EDX Y PIXE). J.L. Ruvalcaba Sil; Historia, I. N. de A. e, Ed.; México D.F., 2011; p 23.
- (73) Chamorro, H. *Manual de Radioscopia*; Universitario, E. C., Ed.; (San Vicente) Alicante, 2008.
- (74) Meléndez, C. O.; Camacho, A. A. Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X. *Aventuras del Pensam.* **2009**, *4*.
- (75) Brouwer, P. *Theory of XRF Getting Acquainted with the Principles*, 3rd editio.; B.V., Pan., Ed.; The Netherlands, 2010.
- (76) Rodrigues, E.; Lago, J. H. G.; Santos, J. de F. L.; Bitencourt, A. L. V. Nests of “caba-Leão” Wasps (*Sceliphron* Sp., Sphecidae) Used in Traditional Medicine by Riverine Communities of the Jaú and Unini Rivers, Amazon, Brazil: Ethnopharmacological, Chemical and Mineralogical Aspects. *Brazilian J. Pharmacogn.* **2018**, *28* (3), 352–357.
- (77) A, W. Use of XRD in the Elemental Analysis of Solid Materials. *Am. J. Phys.* **1990**, *47*, 88–91.
- (78) Poletto, M. P.; Zattera, A. J.; Santana, R. M. . Structural Differences between Wood Species: Evidence from Chemical Composition, FTIR Spectroscopy, and Thermogravimetric Analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, 336–343.
- (79) Poletto, M.; Ornaghi Júnior, H. L.; Zattera, A. J. Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties. *Materials (Basel)*. **2014**, *7*, 6105–6119.
- (80) Lu, Y.; Xiao, S.; Gao, R.; Li, J.; Sun, Q. Improved Weathering Performance and Wettability of Wood Protected by CeO<sub>2</sub> Coating Deposited onto the Surface. *Holzforschung* **2014**, *68* (3), 345–351.
- (81) Åkerholm, M.; Hinterstoisser, B.; Salmén, L. Characterization of the Crystalline Structure of Cellulose Using Static and Dynamic FT-IR Spectroscopy. 2004, *339*, 569–578. *Carbohydr. Res.* **2004**, *339*, 569–578.

- (82) Kaib, M.; Brandl, R.; Bagine, R. Cuticular Hydrocarbons Profiles: A Valuable Tool in Termite Taxonomy. *Naturwissenschaften*, **1991**, *78*, 176–179.
- (83) Martin, S.; Helantera, H.; Drijfhout, F. (2008). Evolution of Species-Specific Cuticular Hydrocarbon Patterns in Formica Ants. *Biol J Linn Soc* **2008**, *95*, 131–140.
- (84) Baracchi, D.; Dapporto, L.; Tesseo, S.; Hashim, R.; Turillazzi, S. Medium Molecular Weight Polar Substance of the Cuticle as Tools in the Study of the Taxonomy, Systematics and Chemical Ecology of Tropical Hover Wasps (Hymenoptera: Stenogastrinae). *J. Zool. Syst. Evol.* **2010**, *48* (2), 109–114.
- (85) Etges, W.; Ahrens, M. Premating Isolation Is Determined by Larval Rearing Substrates in Cactophilic Drosophila Mojavensis. V. Deep Geographic Variation in Epicuticular Hydrocarbons among Isolated Populations. *Am Nat* **2001**, *158*, : 585-598.
- (86) Cruz-Landim, C.; Roat, T.; Fernandez, F. Virus Present in the Reproductive Tract of Asymptomatic Drones of Honey Bee (*Apis Mellifera* L.), and Possible Infection of Queen during Mating. *Microsc Res Tech* **2012**, *75*, 986–990.
- (87) Mitra, A.; Gadagkar, R. The Dufour's Gland and the Cuticle in the Social Wasp *Ropalidia Marginata* Contain the Same Hydrocarbons in Similar Proportions. *J. Insect Sci.* **2014**, *14* (9), 9.
- (88) Carneiro, A. de C. O.; Santos, R. C. dos; Castro, R. V. O.; Castro, A. F. N. M.; Pimenta, A. S.; Pinto, E. M.; Alves, I. C. N. Estudo Da Decomposição Térmica Da Madeira De Oito Espécies Da Região Do Seridó, Rio Grande Do Norte. *Rev. Árvore, Viçosa-MG* **2013**, *37* (6), 1153–1163.
- (89) Pereira, B. L. C.; Carneiro, A. C. O.; Carvalho, A. M. M. L.; Trugilho, P. F.; Melo, I. C. N. A.; Oliveira, A. C. Study Of Thermal Degradation Of Eucalyptus Wood By Thermogravimetry And Calorimetry. *Rev. Árvore* **2013**, *37* (3), 567–576.
- (90) Poletto, M. Thermal Degradation and Morphological Aspects of Four Wood Species Used in Lumber Industry. *Rev. Árvore* **2016**, *40* (5), 941–948.
- (91) Werner, K.; Pommer, L.; Broström, M. Thermal Decomposition of Hemicelluloses. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *110* (1), 130–137.
- (92) Spinacé, M. A. S.; Lambert, C. S.; Feroselli, K. K. G.; De Paoli, M. A. Characterization of Lignocellulosic Curaua Fibres. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *77* (1), 47–53.
- (93) Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel* **2007**, *86* (12–13), 1781–1788.
- (94) Leroy, V.; Cancellieri, D.; Leoni, E. Thermal Degradation of Ligno-Cellulosic Fuels: DSC and TGA Studies. *Thermochim. Acta* **2006**, *451* (1–2), 131–138.
- (95) Tsujiyama, S. I.; Miyamori, a. Assignment of DSC Thermograms of Wood and Its Components. *Thermochim. Acta* **2000**, *351*, 177–181.
- (96) Adie, P. A.; Kukwa, D. T.; Ikyereve, R. E.; Kungur, P. D. Physicochemical Characterization of Hymenopteraphoridae (Mud-Wasp) Nest. *Res. J. Chem. Sci* **2013**, *3* (10), 1–7.

- (97) Khan, K.; Rasool, M.; Zahid, M.; Ismail, M. Chemical Composition, Structure and Architecture of the Nest of Various Species of Vespidae (Insecta : Hymenoptera ). *Jokull J.* **2018**, *68* (3), 1–14.
- (98) Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G. An Overview of the Chemical Composition of Biomass. *Fuel* **2010**, *89* (5), 913–933.
- (99) Lebo, S. E.; Gargulak, J. D.; T. J. McNally. Kirk -Othmer Encyclopedia of Chemical Tecnology; Wiley, Hoboken, 2000.
- (100) Pelzer, A. W.; Sturgeon, M. R.; Yanez, A. J.; Chupka, G.; OQBrien, M. H.; Katahira, R.; Cortright, R. D.; L. Woods, G. T. B.; L. J. Broadbelt. Acidolysis of  $\alpha$ -O-4 Aryl-Ether Bonds in Lignin Model Compounds: A Modeling and Experimental Study. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 1339–1347.
- (101) Obel, N.; Neumetzler, L.; Pauly, M. The Expanding Cell. *J. P. Verbelen, K. Viss. Springer, Berlin* **2007**, *6*, 57–88.
- (102) Ebringerová, A.; Hromádková, Z.; Heinze, T. Polysaccharides I, Springer, Berlin. *T. Heinze* **2005**, *186*, 1–67.
- (103) Zhou, X.; Mabon, W. L.; Broadbelt, L. J. A Critical Review on Hemicellulose Pyrolysis. *Energy Technol* **2017**, *5*, 52 – 79.
- (104) Acquah, G. E.; Via, B. K.; Fasina, O. O.; Adhikari, S.; Billor, N.; Eckhardt, L. G. Chemometric Modeling of Thermogravimetric Data for the Compositional Analysis of Forest Biomass. *PLoS One* **2017**, *12* (3), 1–15.
- (105) Brebu, M.; Vasile, C. Thermal Degradation of Lignin – A Review. *Cellul. Chem. Technol.* **2010**, *44* (9), 353–363.