



ACREDITACIÓN INSTITUCIONAL  
**DE ALTA CALIDAD**  
MULTICAMPUS  
RESOLUCIÓN 3910 DE 2015 MEN / 6 AÑOS



**Dirección de  
Investigaciones**



# Siencia en esarrollo

Revista de la Facultad de Ciencias  
**Vicerrectoría de Investigación y Extensión - VIE**  
Centro de Investigaciones y Extensión de la Facultad de Ciencias - CIEC

---

[revista.cienciaendesarrollo@uptc.edu.co](mailto:revista.cienciaendesarrollo@uptc.edu.co)

# Ciencia en Desarrollo, Vol. 10 No. 1

ISSN 0121 - 7488 - enero a junio de 2019

<http://www.uptc.edu.co/enlaces/rcienciaed>

[revista.cienciaendesarrollo@uptc.edu.co](mailto:revista.cienciaendesarrollo@uptc.edu.co)

---

Ciencia en Desarrollo, es una publicación semestral editada por el Centro de Investigación y Extensión de la Facultad de Ciencias (CIEC) de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC)

---

## **Editor - Director**

José Jobanny Martínez Zambrano, Ph. D.

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Boyacá, Colombia

## **Asistente Editorial**

Alejandra Rodríguez Montaña

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Boyacá, Colombia

## **Comité Editorial**

Ph. D. Rafael Luque, Universidad de Córdoba España, España

Ph. D. Gwilym Peter Lewis,

Royal Botanic Gardens, Kew (Richmond, United Kingdom)

Ph. D. Fernando Trujillo González, Director Científico Fundación Omacha, Colombia

Ph. D. Hugo Alfonso Rojas Sarmiento, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Colombia

Ph. D. Norman Mauricio Marín Astorga, Research & Development Chemist at Eurecat US, Inc.

Ph. D. Fabio Alexander Fajardo Molinares, Universidad Federal Do Espírito Santo en Victoria, Brasil

Ph. D. Victor Hugo González Betancourt, University of Kansas, Estados Unidos.

## **Comité Científico**

Ph. D. Rubén Cornelio Montes Pérez, Universidad Autónoma de Yucatán, México

Ph. D. Carlos Omar Della Vedova, Universidad de Sevilla, España

Ph. D. Jorge Luis Pimentel Junior, Universidad Federal Do Rio Grande, Brasil

Fecha de publicación: Enero de 2019

Los conceptos expresados en los artículos son exclusivamente responsabilidad de sus autores y NO comprometen a la publicación. La publicación parcial o total de los artículos de esta revista se podrán realizar citando la fuente correspondiente.

---

Avenida Central del Norte - PBX 7405626, Ext.2426 - Tunja - Boyacá - Colombia  
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC), Tunja, Colombia

---

# Contenido

Carta Editorial .....	7
<b>Nubia Yaneth Gómez Velasco</b>	

## BIOLOGÍA

Incidencia de los virus de inmunodeficiencia y leucemia en <i>Felis catus</i> en la Clínica Veterinaria Gattos Tunja - Boyacá .....	9
<b>Delia Yuliana Massey Malagón, Sandra Rocío Cuervo Saavedra, Mayer Isnardo Lagos López</b>	

Efecto de la salinidad por NaCl en el crecimiento y desarrollo de plantas de <i>Chenopodium quinoa Willd</i> .....	19
<b>Miguel Angel Garcia-Parra, José Francisco Garcia-Molano, Cristian Alfonso Quito Martínez</b>	

## FÍSICA

Estudio de las Funciones de Coherencia de la Luz en un Sistema Jaynes-Cummings no Lineal.....	31
<b>Yurimar Ruiz, Julio González, Pablo Villamil</b>	

Modelo estadístico de la distribución de materia de los discos protoplanetarios.....	41
<b>N. Poveda Tejada, L.M. Rodríguez Cuevas, N. Vera Villamizar</b>	

Evolución de correlaciones cuánticas de dos qubits en una cavidad con disipación bifotónica.....	49
<b>H. Molinares, P. Villamil, V. Eremeev</b>	

## MATEMÁTICAS

Secuencia Sonar Bose y algunas aplicaciones.....	57
<b>Héctor Andrés Granada Díaz, Nidia Yadira Caicedo Bravo</b>	

Uso del Método “Combinación de Riesgos” para estimar la función de supervivencia en presencia de riesgos competitivos dependientes: Un estudio de simulación.....	67
<b>Osnamir E. Bru-Cordero, Mario C. Jaramillo-Elorza</b>	

## QUÍMICA

Catalizadores magnéticos basados en óxidos de hierro: síntesis, propiedades y aplicaciones.....	79
<b>Angélica M. Escobar, Luis R. Pizzio, Gustavo P. Romanelli</b>	

Equilibrio líquido-vapor para el sistema cuaternario Agua-Acetona-Butanol-Etanol a Presiones Bajas ..	103
<b>Jairo Antonio Cubillos Lobo, Jorge Arturo Moreno Cascante</b>	



# Content

## BIOLOGY

Incidence of immunodeficiency and leukemia viruses in *Felis catus*  
in the Veterinary Clinic Gattos Tunja-Boyacá ..... 9

**Delia Yuliana Massey Malagón, Sandra Rocío Cuervo Saavedra, Mayer Isnardo Lagos López**

NaCl-salinity effect of on the growth and development of *Chenopodium quinoa Willd* plants ..... 19

**Miguel Angel Garcia-Parra, José Francisco Garcia-Molano, Cristian Alfonso Quito Martínez**

## PHYSICS

Study of the Coherence Functions of Light in a Jaynes-Cummings non-linear System ..... 31

**Yurimar Ruiz, Julio González, Pablo Villamil**

Statistical model of the distribution of matter of protoplanetary disks ..... 41

**N. Poveda Tejada, L.M. Rodríguez Cuevas, N. Vera Villamizar**

Evolution of quantum correlations of two qubits in a cavity with biphotonic dissipation ..... 49

**H. Molinares, P. Villamil, V. Eremeev**

## MATHEMATICS

Bose Sonar sequence and some applications ..... 57

**Héctor Andrés Granada Díaz, Nidia Yadira Caicedo Bravo**

Using the “Risk Combination” method to estimate the survival function in  
the presence of competing risks dependent:: A simulation study ..... 67

**Osnamir E. Bru-Cordero, Mario C. Jaramillo-Elorza**

## CHEMISTRY

Magnetic catalysts based on iron oxides: synthesis, properties and applications ..... 79

**Angélica M. Escobar, Luis R. Pizzio, Gustavo P. Romanelli**

Liquid-vapor equilibrium for the Water-Acetone-Butanol-Ethanol  
quaternary system at Low Pressures ..... 103

**Jairo Antonio Cubillos Lobo, Jorge Arturo Moreno Cascante**



## Carta Editorial

Los resultados de la investigación científica y de desarrollos tecnológicos tienen un crecimiento notable en las diferentes áreas de conocimiento, en particular en las ciencias. La necesidad de conocer las particularidades de la producción científica y sus dinámicas de coautorías, citación y visibilidad, ha motivado el estudio y desarrollo de métricas que se ubican dentro de las técnicas bibliométricas.

La bibliometría planteada como una disciplina de conocimiento, se apoya en los fundamentos matemáticos y estadísticos para analizar indicadores de fuentes escritas, como artículos publicados en revistas científicas. Los indicadores bibliométricos se clasifican de diferentes formas, entre ellos, los asociados a producción, citación e impacto.

Es importante para las revistas científicas contar con éste tipo de análisis bibliométrico, dado que le permite conocer y caracterizar sus mecanismos y particularidades de publicación, que la potencialicen para el diseño y planteamiento de nuevas estrategias y políticas de crecimiento, a fin de lograr mayor categorización en el ámbito académico investigativo.

La revista Ciencia en Desarrollo, editada por el Centro de Gestión Investigaciones y Extensión de La Facultad de Ciencias-CIEC de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, a partir del año 2014, se consolida en publicaciones semestrales con la misión de contribuir a la difusión de nuevos conocimientos científicos en las áreas de Ciencias Básicas y afines, resultado de procesos de investigación. La revista tiene una política de acceso abierto para la consulta y descarga de su contenido, recibe contribuciones especialmente en dos idiomas: español e inglés, y sigue un proceso de evaluación por pares a doble ciego, con un riguroso cumplimiento del código de ética.

En el periodo comprendido entre 2014 y el primer semestre de 2018 se publicaron en promedio 12 artículos por edición, con una desviación estándar semestral aproximada de 2 artículos y un coeficiente de variación por número de publicaciones semestrales del 23.1%. El 80% de las publicaciones se encuentran en idioma español y el porcentaje restante en inglés.

La mayoría de las publicaciones de la revista, 73.8%, son realizadas por autores con afiliación institucional colombiana, el 5.4% de países de Sur y Centro América, con un orden de frecuencia: Argentina, Venezuela, Brasil, Chile y México. En menor porcentaje se encuentran publicaciones de autores con afiliación institucional europea o asiática 2.7%. A nivel de autorías, el 65.8% de los artículos son publicados entre 2 y 3 autores registrando un promedio de 3 autores por artículo, en los últimos 5 años.

La revista ha crecido en visibilidad especialmente a partir del año 2016, con indicadores en factor de impacto de SciELO de 0.0 en el año 2015 a 0.3864 en el año de referencia. Según citas en Google Scholar entre el 2015 a 2016, pasó de 6 a 92 citas y actualmente presenta un índice H de 9.

Estas primeras aproximaciones bibliométricas de la Revista Ciencia en Desarrollo, evidencia el trabajo continuo del equipo de editores por área, del apoyo administrativo de la institución, evaluadores y de los autores contribuyentes, pero así mismo, plantea una serie de retos que lleven a consolidar a esta revista con mayor reconocimiento nacional e internacional.

Nubia Yaneth Gómez Velasco  
Directora de Investigaciones DIN-VIE- UPTC  
Docente Escuela Matemáticas y Estadística -UPTC  
Integrante Grupo de Estadística Gamma-UPTC

## Incidencia de los virus de inmunodeficiencia y leucemia en *Felis catus* en la Clínica Veterinaria Gattos Tunja-Boyacá

## Incidence of immunodeficiency and leukemia viruses in *Felis catus* in the Veterinary Clinic Gattos Tunja-Boyacá

Delia Yuliana Massey Malagón <sup>a\*</sup>  
Sandra Rocío Cuervo Saavedra <sup>b</sup>  
Mayer Isnardo Lagos López <sup>c</sup>

Fecha de Recepción: 08.09.2018

Fecha de Aceptación: 06.11.2018

DOI: <https://doi.org/10.19053/01217488.v10.n1.2019.8402>

### Resumen

Leucemia felina (FeLV) e inmunodeficiencia (FIV) son enfermedades inmunodeficientes muy complejas y falta conocer totalmente las causas que las generan. Son infecciones persistentes, con alteraciones o desequilibrios en el sistema inmune. Se puede observar el aumento de la población felina a nivel mundial y en Colombia, al igual que en la ciudad de Tunja, por tanto, las enfermedades infecciosas como las nombradas anteriormente, también prevalecen, y en consecuencia, se necesitan diagnosticar, sin embargo, en Colombia, hay pocos estudios que permitan conocer la prevalencia de Leucemia e Inmunodeficiencia o se subestima su diagnóstico. Con la realización de esta investigación se busca, establecer la incidencia de los virus de inmunodeficiencia y leucemia felina en la población de gatos en la ciudad de Tunja, estudio, realizado con felinos (escogidos por conveniencia), independientes de raza o sexo, no sintomáticos, con franja etaria a partir de siete meses de edad (estimada por el análisis de arcada dentaria), que sean recibidos durante un periodo de seis meses en la clínica veterinaria Gattos. Por la fácil transmisión de leucemia, es importante la prevención del contagio a través del aislamiento de animales enfermos y la vacunación de animales sanos, para el caso de inmunodeficiencia, evitar peleas entre gatos sanos y enfermos. En el presente estudio se halló una incidencia de 17% tanto para el virus de leucemia como de inmunodeficiencia.

**Palabras claves:** Diagnóstico, epidemiología, *gammaretrovirus*, inmunodeficiencia, leucemia.

---

a M.Sc (e). Maestría en Ciencias Veterinarias, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

b M.Sc (e). Maestría en Ciencias, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

c M.Sc (e). Maestría en Ciencias Biológicas, Facultad de Ciencias, Grupo de Investigación Biología para la Conservación, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

\* Autor de correspondencia: [delia.massey@uptc.edu.co](mailto:delia.massey@uptc.edu.co); [yuliana30060@gmail.com](mailto:yuliana30060@gmail.com)

## Abstract

Feline leukemia (FeLV) and immunodeficiency (FIV) are very complex diseases and are not yet fully known. They are persistent infections, with alterations or imbalances in the immune system. The increase in feline population worldwide and in Colombia can be observed, as in the city of Tunja, therefore, infectious diseases such as those mentioned above, also prevail, and as a consequence, need to be diagnosed, however, in Colombia, there are few studies that allow to know the prevalence of Leukemia and Immunodeficiency or its diagnosis is underestimated, with the realization of this research is sought, to establish the incidence of the immunodeficiency and feline leukemia viruses in the population of cats in the city of Tunja, study, carried out with cats (chosen for convenience), independent of race or sex, non-symptomatic, with age range from seven months of age (estimated by the analysis of dental arch), which are received during a period of six months at the veterinary clinic Gattos. Because of the easy transmission of leukemia, it is important to prevent infection through the isolation of sick animals and the vaccination of healthy animals, in the case of immunodeficiency, to avoid fights between healthy and sick cats. In the present study we found an incidence of 17% for both the leukemia virus and the immunodeficiency virus.

**Key words:** Diagnosis, epidemiology, gammaretrovirus, immunodeficiency, leukemia.

## 1. INTRODUCCIÓN

Es importante definir y verificar como es el desarrollo del virus de la leucemia felina (FeLV), ya que es un retrovirus del género *Gammaretrovirus*, este virus afecta a todos los gatos domésticos en el mundo, al igual que gatos silvestres [1]. Los retrovirus generan en gatos domésticos y otros felinos una infección persistente. La transmisión de retrovirus patógenos es principalmente de lentivirus, virus inmunodeficiencia felina (FIV), virus oncogénico, y virus de leucemia felina (FeLV). Estos virus, poseen una amplia distribución. Los lentivirus, FIV, infectan aproximadamente el 5% de los gatos sanos. En la población general de gatos sanos, FeLV tiene una prevalencia del 1%, aunque en familias en que el virus es enzoótico la prevalencia es comúnmente del 30-40% [2].

El FeLV, fue descrito por primera vez por William Jarret en 1964 [2], cuando se observó mediante microscopía electrónica la presencia de partículas virales en la membrana de células tumorales de un gato con linfosarcoma [3], lo que demostró que el virus puede ser transmitido y causar la misma enfermedad cuando es inyectado de forma experimental en gatos saludables [4], confirmándose así que la presencia viral es el factor necesario para el desarrollo de la neoplasia linfocítica en felinos [5]. La infección con FeLV en gatos domésticos existe en todo el mundo y varía entre 1 y 8% en gatos saludables. Se han reportado frecuencias de infección hasta de 21% en gatos que presentan otras enfermedades [6].

El virus de la Inmunodeficiencia Felina (FIV), genera una enfermedad vírica que provoca en el gato afectado un cuadro parecido al que produce el virus del SIDA humano. Se transmite, principalmente por mordedura de un gato infectado a otro sano. El contacto no agresivo, casual, entre gatos que conviven en un mismo entorno, aunque compartan bebederos, comederos, juguetes y otros enseres personales, no parece ser una vía de contagio de este virus [30]. En raras ocasiones, la enfermedad se transmite durante la gestación cuando la madre es portadora del virus, o bien al atravesar el canal del parto o cuando los gatitos recién nacidos comienzan a mamar leche infectada [29].

No existe tratamiento curativo para este virus y actualmente no existe ninguna vacuna. Los gatos infectados con el FIV pueden vivir mucho tiempo, pero requieren revisiones y controles periódicos y medidas especiales de atención por parte de propietarios y veterinarios. La mejor manera de evitar la infección es mantener a los gatos protegidos de los factores de riesgo [7]. La castración, para reducir la agresividad y, por tanto, las mordeduras y evitar los contactos con gatos no controlados que pueden ser portadores de este virus y de otras enfermedades son buenas vías para impedir el contagio.

Por otra parte, FeLV es un virus de distribución mundial [30]. Produce una serie de enfermedades muy graves en el gato que se relacionan con problemas del sistema inmunitario y con la formación de tumores. El virus de la leucemia

felina, se transmite fundamentalmente por la saliva y puede contagiarse a través de secreciones nasales de gatos infectados, al lavarse o compartir platos de agua o comida y por mordedura [31]. El contagio será posible siempre que exista un contacto directo y estrecho entre gatos. También puede ocurrir la transmisión de la madre a los cachorros, a través de la placenta o durante la lactación [30].

La infección por FeLV va a ser muy distinta en cada gato, va a estar muy influenciada por la respuesta inmune que tiene el gato al virus, por la edad del animal (los gatos jóvenes son más propensos a infectarse) o por la cantidad de virus y tiempo al que se ha estado expuesto [8]. Los signos clínicos son muchos y muy variados ya que pueden aparecer síntomas debidos directamente al virus o por infecciones oportunistas que producen alteraciones del sistema inmune. Puede aparecer pérdida de apetito, adelgazamiento, problemas dentales o de encías, alteraciones respiratorias, alteraciones nerviosas, alteraciones oculares. Se pueden administrar terapias de soporte e intentar tratar las enfermedades que aparecen como consecuencia del debilitamiento del gato aunque cada gato debe valorarse individualmente según su cuadro clínico y condiciones, sin embargo para la leucemia felina es una enfermedad que es posible vacunar [7].

Los FeLV y de la FIV son retrovirus con un impacto global sobre la salud del gato doméstico (*Felis catus*). Los dos virus difieren en su potencial para causar enfermedad. El FeLV es más patogénico y ha sido ampliamente considerado responsable de la mayoría de los síndromes clínicos más que cualquier otro agente infeccioso en gatos [9]. La infección con FeLV en gatos domésticos existe en todo el mundo y varía entre 1 y 8% en gatos saludables. Se han reportado frecuencias de infección hasta de 21% en gatos que presentan otras enfermedades [6]. Afecta en igual proporción a hembras y machos [10; 11]. Los hallazgos más comunes debido a la viremia persistente de FeLV son: inmunosupresión, anemia y linfoma [12]. La prevalencia es mucho mayor en gatos que van al exterior y en gatos sociables, ya que el virus requiere un contacto directo para una transmisión eficaz [6].

Este estudio tiene como objetivo realizar la descripción epidemiológica de los gatos positivos para FeLV y FIV, diagnosticados en la clínica veterinaria Gattos en la ciudad de Tunja-Boyacá, en el período comprendido entre Julio a Diciembre del 2017.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

La presente investigación es de tipo descriptiva, prospectiva y aleatorizada, realizada con felinos (escogidos por conveniencia), independientes de raza o sexo, no sintomáticos, a los que los propietarios buscaban, descartar estas enfermedades, con franja etaria a partir de siete meses de edad (estimada por el análisis de arcada dentaria), que fueron recibidos durante seis meses en el periodo comprendido entre julio a diciembre de 2017, en la clínica veterinaria Gattos de la ciudad de Tunja, no importando su procedencia.

### 2.1 Tipo y área de estudio

Se realizó un estudio descriptivo que incluyó 100 gatos domésticos, a los cuales se les realizó el examen de leucemia e inmunodeficiencia en un período de seis meses. El estudio se llevó a cabo en la ciudad de Tunja-Boyacá, situada a 2810 msnm con una temperatura media anual de 15 °C, en la clínica veterinaria Gattos.

### 2.2 Tamaño de la muestra

Se tuvieron en cuenta los animales mayores de 7 meses (hembras y machos) que acudieron en un tiempo determinado a la toma de sangre sin presentar algún signo clínico, se estableció un intervalo de confianza del 99% y un error máximo permisible del 1%. Teniendo en cuenta lo anterior, el tamaño de la muestra fue de 100 gatos.

### 2.3 Criterios de exclusión

Se excluyeron todos los felinos menores de 7 meses y mayores de 5 años, animales enfermos y animales con vacuna de Leucemia Viral Felina.

### 2.4 Procedimiento

En el período comprendido entre julio y diciembre del 2017, se realizó la toma de muestras

de sangre a los gatos de estudio, a cada animal se le extrajo 1 ml de sangre a través de la punción de la vena cefálica. A ningún animal se le realizó sedación. Las muestras donde se evidenció signos de hemólisis, fueron descartadas debido al riesgo de falsos positivos/negativos.

Las muestras, fueron enviadas y procesadas en el laboratorio Animal lab de la ciudad de Sogamoso. Para el diagnóstico simultáneo de leucemia e inmunodeficiencia felina se utilizó el kit comercial SNAP combo FeLV Ag/ FIV Ab (Laboratories Idexx, Toronto, Canadá). Adicionalmente se usó el test de Elisa para la detección simultánea de antígenos de virus de leucemia felina (p27) y para anticuerpos específicos del virus de inmunodeficiencia felina (anti-gp40) en muestras de suero y plasma.

La metodología y la interpretación de los resultados se hicieron de acuerdo con la recomendación del fabricante. Fue un estudio descriptivo completamente al azar donde se utilizó estadística de prueba. Adicionalmente, a los dueños de las mascotas se les preguntó al momento de la toma de la muestra la raza, edad, sexo, estado de vacunación actual, última desparasitación y estado reproductivo (castrado o entero).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Estimación de la prevalencia

Según los resultados del primer censo de felinos de la ciudad de Tunja, la población de gatos domiciliados para febrero del 2018 alcanzó los 9984 animales. Aspecto que motiva para realizar exámenes de rigor para poder detectar los virus de inmunodeficiencia y leucemia felina, que han tenido una incidencia amplia en los últimos años.

A nivel mundial, se han realizado varios estudios, evaluando de esta forma, el aumento de la población felina y así, el estado infectivo de los gatos frente a la leucemia felina y la inmunodeficiencia. Las investigaciones realizadas demuestran diferentes porcentajes de infección, pero generalmente los valores no son muy variables, por ejemplo Little en 2011 [13] realizó un estudio en donde encontró prevalencias alrededor de 19% para FeLV.

Como es de conocerse en este estudio, una tasa del 19 % fue encontrada en animales clínicamente sanos con serología positiva para leucemia (9%), inmunodeficiencia (9%) o ambas (1%) de 100 animales evaluados (tabla 1) Se ha investigado estudios en Brasil como el de Reche Jr. Et al 1997 [14], que encontraron resultados semejantes del 11.7 % para el caso de inmunodeficiencia en 401 gatos domésticos de Sao Paulo. Souza et al 2002 [15] encontraron un valor del 16.6 % positivos a FIV con un total de 126 animales.

Por otra parte, en comparación con lo detallado para el caso de Río de Janeiro y la zona fluminense, la ocurrencia de la infección de Leucemia en gatos fue del 11,52 % (126 gatos de 1094) [16, 17]. Para el caso de FIV, en Chile, se evaluaron 321 muestras de sangre de gatos, encontrándose un 15,58% de prevalencia [18], en otros países como Japón con un 28,9% [22], Francia con un 19,6% [23] y Estados Unidos con un 14% [24]. De igual forma, se tienen estudios en otros países como Chile, donde se testaron 321 gatos, en el resultado se encuentra que el 19,94% correspondieron a gatos positivos a FeLV [18], en otros países como Italia, se evidencia un porcentaje del 18% [19], en Grecia un 15% [20] y algunos países como Vietnam del Norte y del Sur [21] con un 0%, respectivamente.

A través de la prueba SNAP combo FeLV Ag/ FIV Ab, se logró obtener una seroprevalencia del 9% para leucemia felina, del 9% para inmunodeficiencia felina y doble infección fue del 1% (tabla 1); en gatos evaluados en la clínica Gattos en la ciudad de Tunja. Un estudio realizado en la ciudad de Montería permitió establecer una prevalencia para FeLV del 23,3% (14/60), para FIV del 1,6% (1/60) y para doble infección del 5% (3/60) en gatos domésticos sanos [25]; un estudio realizado en el sur del valle de aburra reporta una frecuencia del 10,7% (128/184) para FIV [26] y finalmente un estudio realizado en la ciudad de Bogotá reporta un seroprevalencia para FIV 13.1% (53/403), para FeLV de 11.4% (46/403) y doble infección de 2.7% (11/403) [27]. Al comparar la prevalencia de FIV y FeLV del presente estudio con investigaciones realizadas en el país, se observa que los resultados obtenidos en este estudio se encuentran por debajo de los hallazgos en las ciudades mencionadas anteriormente.

### 3.2 Datos epidemiológicos

De acuerdo a algunos estudios, Little [13], se pudo observar que el riesgo para la infección de inmunodeficiencia era 3,43 veces mayor en animales que tenían acceso a la calle y de igual forma el contacto con el ambiente externo aumenta el chance de infección por el virus en un 4,3% de incidencia [10]. Teniendo presente lo anterior, se comprueba para este estudio, que la mayoría de animales con FIV tenían acceso a

ambiente externos o fueron adoptados de la calle.

De los 100 gatos, 62 fueron hembras y 38 machos; los animales se encontraban en un rango de edad entre 7 meses y 5 años (con una media de 1.5 años). La procedencia de los gatos fue de la ciudad de Tunja atendidos en la clínica veterinaria Gattos. Los gatos seropositivos al FeLV fueron 7 hembras y 2 machos, al FIV fueron positivas 6 hembras y 3 machos, con infección doble 1 macho, para un total de 19 animales seropositivos (Tabla 1).

**Tabla 1.** Seroprevalencia del virus de leucemia e inmunodeficiencia felina en la clínica Gattos en la ciudad de Tunja.

Sexo	Infección		Doble FIV-FeLV	Seronegativos
	FIV	FeLV		
Hembras	6	7	0	49
Machos	3	2	1	32
Total	9 (9%)	9 (9%)	1 (1%)	100

### 3.3 Examen clínico

En el examen realizado a los pacientes del estudio se encontró que ninguno de ellos presentaba ningún signo relacionado a estas enfermedades.

De igual forma, un estudio realizado por Collazos [27], en la ciudad de Bogotá reporta un porcentaje mayor en la presentación del virus en gatos común europeo de (94,2%) mientras que en gatos de raza fue tan solo el 5,7%, lo que coinciden con los resultados obtenidos en este estudio.

### 3.4 Raza

Los gatos común Europeo tuvieron la totalidad en la incidencia en presentar los virus de FIV y VeLF con el 17% frente a otras razas también evaluadas como el siamés 1% Sagrado de Birmania, American Shorthair, Scottish Fold y el Persa, estos últimos no fueron positivos a ninguno de estos virus. En cuanto a los animales con coinfección solo se encontró el 1% el cual corresponde a un gato común europeo, mientras que ninguno de los gatos de raza presentó coinfección; la presentación del virus en gatos común europeo puede deberse principalmente a que es la población más frecuente que acude a consulta y que aquellos gatos de raza son comprados en criaderos donde garantizan que son libres de enfermedades infecciosas (Tabla 2).

Por otra parte, la raza no es un factor predisponente del virus, se puede observar que para el estudio del Valle de Aburrá [26], los gatos sin raza definida mostraron una frecuencia de FIV del 82,6%, seguido de la raza persa con un 6% y siamés con un 4,3%. De igual forma, según Collazos [27], los gatos mestizos presentaron un mayor porcentaje de infección frente a FIV y FeLV con respecto a los gatos de raza. En cuanto a los gatos coinfectados tuvieron un predominio los gatos mestizos en donde ninguno de los gatos de raza, presentó coinfección en la ciudad de Bogotá.

Lo anterior, se basa en que la población de gatos más abundante para la zona es la mestiza y de igual forma, muchos animales son de origen desconocido como el caso del presente estudio.

**Tabla 2.** Razas de gatos encontradas en el estudio de seroprevalencia del virus de leucemia e inmunodeficiencia felina en la clínica Gattos en la ciudad de Tunja.

Raza	Total de Felinos	Positivos	%
Sagrado de Birmania	1	0	0
American Shorthair	1	0	0
Scottish Fold	1	0	0
Exótico	1	0	0
Persa	6	0	0
Siamés	2	1	1
Común Europeo	88	18	18
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>19</b>	<b>100</b>

### 3.5 Estado reproductivo

En cuanto a la prevalencia de acuerdo al sexo para el caso de inmunodeficiencia a nivel Internacional, países como Brasil, se encontró que un estudio de Belo Horizonte [28], el sexo no fue considerado un factor estadísticamente significativo pero el estudio de Souza [15] encuentran una predisposición en los machos; lo anterior, concuerda de igual forma, con el estudio realizado en Sao Paulo [14], donde el 75% de los gatos positivos a FIV eran machos.

Investigaciones de otros países de Suramérica, por ejemplo, en Chile [18], donde se evaluaron 321 muestras de sangre de gato, de las hembras positivas a FeLV, fue de un 14,29% en las enteras y un 15,94% en las esterilizadas. En los machos, se encontró, un 22,7% positivos a FeLV para los castrados y 19,48% de machos con leucemia sin castrar.

Para el caso de Inmunodeficiencia, en el mismo estudio de Chile [18], se pudo observar que 5,71% de hembras enteras resultaron positivas en comparación con 8,7% de las esterilizadas. En los machos, la diferencia fue muy leve, mostrando que los enteros tuvieron un porcentaje del 25,97% y los castrados 25%; Por consiguiente y comparando con el estudio realizado en Tunja, el sexo no fue un factor desencadenante de la enfermedad.

Algunos estudios del país, como por ejemplo, el realizado en la ciudad de Bogotá [27], el género tuvo una significancia estadística para los gatos infectados por FIV y FeLV en donde los machos, presentaron mayor infección que las hembras, en cuanto a los animales con infección, el género que más sobresale son los machos.

Otras investigaciones, como la realizada por Tique [25] en la ciudad de Montería, los hallazgos para el estado reproductivo de los gatos indica que las hembras, siete se encontraban preñadas, dos esterilizadas y 17 enteras y para los machos, dos castrados y 26 enteros. De lo anterior, los machos presentaron mayor seropositividad que las hembras.

Se debe tener presente, que como en este estudio, no tiene mayor relevancia el sexo para la enfermedad, como ocurre en el estudio del Valle de Aburrá [26], donde se evidencia que en cuanto al género no se encontraron diferencias estadísticas, lo que indica que existe una proporción similar de la presencia de la enfermedad entre machos y hembras.

En cuanto al estado reproductivo del estudio realizado en la ciudad de Tunja, en la clínica Veterinaria Gattos, se encontró que de las 62 hembras 22 se encontraban estériles y 38 machos de los cuales 16 se encontraban castrados (Tabla 3).

**Tabla 3.** Estado reproductivo de los gatos estudiados en la clínica Gattos en la ciudad de Tunja.

Sexo	Castrados	Enteros
Hembra	22	40
Macho	16	22
Total	38	62

## DISCUSIÓN

Son pocos los estudios realizados respecto al tema en el país, por lo anterior, se hace necesario investigar sobre la incidencia de la enfermedad en varias regiones ya que la población de gatos en Colombia ha ido aumentando considerablemente y este tipo de enfermedades virales está afectando con mayor frecuencia a la población felina y si se descubre a tiempo, se puede realizar un manejo clínico efectivo.

De igual forma, se sugiere realizar estudios donde se evalué el estado de infección de los gatos de la ciudad más grande en donde se tome un número de muestra más significativo que el realizado en la clínica Gattos y con ello tener una mejor perspectiva de cómo se encuentra la ciudad de Tunja en cuanto a estas enfermedades ya que el presente estudio es el primero que se hace hasta el momento.

Por otra parte, los resultados obtenidos, muestran que cada vez es más importante el diagnóstico precoz, es decir, testar a los gatos para este tipo de enfermedades antes de la introducción al ambiente con otros animales y la implementación de medidas de prevención de FeLV y FIV, lo anterior, contribuye a la disminución de estos virus en la población felina.

## CONCLUSIONES

La incidencia de los virus de inmunodeficiencia y leucemia felina viene aumentando cada día más en la ciudad de Tunja, aspecto que genera una alarmante preocupación en el poder contar con felinos sanos y poder tomar las medidas adecuadas en el poder controlar y realizar exámenes preventivos que generen un mejor bienestar para la especie.

Es de vital importancia que se realice el test para poder detectar estos de tipo de virus y que los felinos infectados tengan el tratamiento adecuado al igual que el manejo y se le pueda generar un estilo de vida acorde a la enfermedad.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Alves, D. S. Rajao, H. L. Del Puerto, G. F. Braz, R. C. Leite, C. Mazur, A. S. Martins y J. K. Reis, «Occurrence of feline immunodeficiency virus and feline leukemia virus infection in cats,» *Am. J. Anim. Vet. Sci*, n° 6, pp. 125-129, 2011.
- [2] O. Jarrett, «Strategies of retrovirus survival in the cat,» *Vet Microbiol*, n° 69, pp. 99-107, 1999.
- [3] W. F. Jarrett, E. M. Crawford y W. B. Martin, «A virus-like particle associated with leukemia (lymphosarcoma),» *Nature*, n° 202, pp. 567-569, 1964.
- [4] W. F. Jarrett, W. B. Martin y G. W. Crichton, «Transmission experiments with leukemia (lymphosarcoma),» *Nature*, n° 202, pp. 566-567, 1964.
- [5] B. J. Willett y M. J. Hosie, «Feline leukaemia virus: half a century since its discovery,» *The Veterinary Journal*, vol. 195, n° 1, pp. 16-23, 2013.
- [6] K. Hartmann, «Infección por Virus de Leucemia Felina,» de *Enfermedades Infecciosas del Perro y el Gato*. Greene, C, Buenos Aires, InterMédica, 2008, pp. 116-145.
- [7] M. Palmero y V. Carballes, *Leucemia Felina. Inmunodeficiencia felina. Enfermedades infecciosas felinas.*, España: Servet, 2010.

- [8] S. E. Little, *The cat – Clinical Medicine and Management*, Missouri: Saunders, 2012.
- [9] K. Hartmann, «Clinical aspects of feline retroviruses: A review,» *Viruses*, vol. 4, pp. 2684-2710, 2012.
- [10] I. Lee, J. Levy, S. Gorman, P. Crawford y M. Slater, «Prevalence of feline leukemia virus infection and serum antibodies against feline immunodeficiency virus in unowned free-roaming cats.,» *J. Am. Vet. Med. Assoc.*, vol. 220, n° 5, pp. 620-622, 2002.
- [11] E. Spada , D. Proverbio, A. Della Pepa, R. Perego, L. Baggiani, G. Bagnagatti, G. Domenichini , E. Ferro y F. Cremonesi, «Seroprevalence of feline immunodeficiency virus, feline leukaemia virus and *Toxoplasma gondii* in stray cat colonies in northern Italy and correlation with clinical and laboratory data.,» *J. Feline Med*, vol. 14, n° 6, pp. 369-377, 2012.
- [12] A. T. Weiss, R. Klopffleisch y A. D. Gruber, «Prevalence of feline leukaemia provirus DNA in feline lymphomas,» *J Feline Med* , vol. 12, n° 12, pp. 929-935, 2010.
- [13] S. Little, «A review of feline leukemia virus and feline immunodeficiency virus seroprevalence in cats in Canada,» *Veterinary Immunology and Immunopathology*, vol. 143, n° 3, pp. 243-245, 2011.
- [14] J. Reche, «Clinical study of acquired immunodeficiency syndrome in domestic cats in São Paulo,» *Braz J Vet Res Anim Sci*, vol. 34, pp. 152-155, 1997.
- [15] H. J. Souza, «Estudo epidemiológico de infeções pelo vírus da leucemia e/ou imunodeficiência felina, em gatos domésticos do município do Rio de Janeiro,» *Clin Vet*, vol. 36, pp. 14-21, 2002.
- [16] A. Arjona, E. Escolar, I. Soto, N. Barquero y D. Martín, «Seroepidemiological Survey of Infection by Feline Leukemia Virus and immunodeficiency Virus in Madrid and Correlation with Some Clinical Aspects,» *Journal of Clinical Microbiology*, vol. 38, n° 9, pp. 3448-3449, 2000.
- [17] J. Braley, «FeLV and FIV; Survey Shows Prevalence in the United States and Europe,» *Feline Practice*, vol. 22, n° 2, pp. 25-28, 1994.
- [18] P. Muñoz, *Descripción epidemiológica de gatos positivos a los virus leucemia felina e inmunodeficiencia felina*, Chile: Universidad de Chile, 2005.
- [19] P. Bandecchi, D. Matteucci, F. Baldinotti, G. Guidi, F. Abramo, F. Tozzini y M. Bendinelli, «Prevalence of feline immunodeficiency virus and other retroviral infections in sick cats in Italy,» *Vet Immunol Immunopathol*, vol. 31, n° 3-4, pp. 337-345, 1992.
- [20] A. Koutinas y G. Koptopoulos , «Low prevalence of feline viral infections in northern Greece,» *Vet.Rec*, vol. 133, pp. 245-247, 1993.
- [21] K. Nakamura, T. Miyazawa, Y. Ikeda, E. Sato, Y. Nishimura, N. Nguyen, E. Takahashi, M. Moshizuki y T. Mikami, «Contrastive prevalence of Feline Retrovirus infections between Northern and Southern Vietnam,» *J. Vet. Med. Sci*, vol. 62, n° 8, pp. 921-923, 2000.
- [22] T. Ishida, T. Washizu, K. Toriyave, S. Motoyoshi, I. Tomoda y N. Pedersen, «Feline immunodeficiency infection in cats of Japan,» *JAVMA*, vol. 194, n° 2, pp. 221-225, 1989.
- [23] F. Courchamp, N. Yoccoz, M. Artois y D. Pontier, «At-risk individuals in Feline Immunodeficiency Virus epidemiology: evidence from a multivariate approach in a natural population of domestic cats (*Felis catus*),» 1998. [En línea]. Available: [http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=pubmed&dopt=Abstract&list\\_uids=9747777](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=pubmed&dopt=Abstract&list_uids=9747777). [Último acceso: 15 Septiembre 2004].
- [24] J. K. Yamamoto, H. Hansen, E. W. Ho, T. Morishita, T. Okuda, T. R. Sawa, R. M. Nakamura y N. C. Pedersen, «Epidemiologic and clinical aspects of feline immunodeficiency infection in cats from continental United States and Canada

- and possible mode of transmission,» *JAVMA*, vol. 194, nº 2, pp. 213-220, 1989.
- [25] V. Tique, A. Sanchez , L. Alvarez, R. Ríos y S. Mattar, «Seroprevalencia del virus de leucemia e inmunodeficiencia felina en gatos de Montería, Córdoba,» *Revista de la Facultad de Medicina Veterinaria y de Zootecnia*, vol. 2, nº 56, pp. 85-94, 2009.
- [26] V. Molina, R. Blanco, P. Estepa y S. Tamayo, «Frecuencia del Virus de Inmunodeficiencia Felina (VIF) en el Sur del Valle de Aburrá, Colombia (2013-2015).,» *Revista Científica* , vol. 26, nº 6, pp. 374-378, 2016.
- [27] M. Collazos, *Coinfección y hallazgos epidemiológicos de los virus de inmunodeficiencia felina (VIF) y leucemia felina (VILEF) en gatos clínicamente enfermos.*, Bogotá: Tesis de grado para optar al título de Magister en Ciencias Biológicas. Pontificia Universidad Javeriana., 2016.
- [28] B. M. Teixeira, D. S. Rajão , J. P. Haddad, R. C. Leite y J. K. Reis, «Ocorrência do Vírus da Imunodeficiência Felina e do Vírus da Leucemia felina em gatos domésticos mantidos em abrigos no município de Belo Horizonte,» *Arq. Bras. Med. Vet. Zootec*, vol. 59, pp. 939-942, 2007.
- [29]. B. Chhetri, O. Berke, D. Pearl y D. Bienzle, «Comparison of the geographical distribution of feline immunodeficiency virus and feline leukemia virus infectios in the United States of America,» *BMC Veterinary Research*, vol. 9, nº 2, 2013.
- [30] J. Beatty, «Viral causes of feline lymphoma: retrovirus and beyond,» *Veterinary Journal* , vol. 201, pp. 174-180, 2014.
- [31] T. A. Vintimilla Mendez y A. R. Ordoñez Palacios , *Prevalencia de Leucemia Viral Felina e Inmunodeficiencia Felina en gatos domésticos de la ciudad de Cuenca.*, Cuenca-Ecuador, 2014



# Efecto de la salinidad por NaCl en el crecimiento y desarrollo de plantas de *Chenopodium quinoa Willd*

## NaCl-salinity effect of on the growth and development of *Chenopodium quinoa Willd* plants

Miguel Ángel García-Parra <sup>a\*</sup>  
José Francisco García-Molano <sup>b\*</sup>  
Cristian Alfonso Quito Martínez <sup>c\*</sup>

Fecha de Recepción: 22.08.2018

Fecha de Aceptación: 11.12.2018

DOI: <https://doi.org/10.19053/01217488.v10.n1.2019.8341>

### Resumen

Las sales tienen la capacidad de acumularse en el suelo de diferentes cultivos, como consecuencia del agua y los fertilizantes utilizados. Se realizó un experimento bajo invernadero con el objetivo de estudiar la respuesta de las fases vegetativas de plantas de quinua (*Chenopodium quinoa Willd*), frente al incremento de concentraciones de cloruro de sodio (NaCl). Las semillas de quinua accesión Soracá fueron sembradas en masetas con suelo proveniente del municipio de Ventaquemada (Colombia), salinizado gradualmente con NaCl mediante la adición de soluciones 0.0; 0.1; 0.2 y 0.3 M. Se contabilizaron los días hasta la formación de seis y ocho hojas verdaderas, los días hasta ramificación y aparición de panoja; además se establecieron longitud de tallo, número de hojas, número de ramificaciones, contenido de clorofila, materia fresca y seca de raíz, hojas y tallos así como pH y conductividad eléctrica. Se observó que las plantas presentaron diferencias significativas en el desarrollo fenológico así como en la altura, número de ramificaciones y conductividad eléctrica en el sustrato, concluyendo que dosis cercanas o superiores a 0.3M generan la muerte de las plantas, sin embargo conductividades eléctricas inferiores a 15.2 dS.m<sup>-1</sup> permiten que la planta llegue a formación de grano.

**Palabras clave:** clorofila, conductividad eléctrica, fases vegetativas, ramificaciones.

---

a Estudiante de Doctorado en Ciencias Agrarias y Agroindustriales. Docente catedrático Universidad del Cauca. Integrante grupo de Investigación Agricultura Organizaciones y Frutos AOF.

b Doctor en Biología Vegetal, Università Degli Studi di Parma (Italia), Docente titular Fundación Universitaria Juan de Castellanos. Líder grupo de Investigación en Agricultura Organizaciones y Frutos AOF.

c Ingeniero Agropecuario. Fundación Universitaria Juan de Castellanos (Tunja).

\* Correo electrónico: [mangelgarcia@jdc.edu.co](mailto:mangelgarcia@jdc.edu.co)

## Abstract

The salts have the ability to accumulate often in the soil of different crops, as a result of water and fertilizers used. A greenhouse experiment was carried out with the objective of studying the response of the vegetative phases of quinoa plants (*Chenopodium quinoa* Willd) at ascending concentrations of sodium chloride (NaCl). The seeds of quinoa Soracá accession were sown in bags with soil from the municipality of Ventaquemada (Colombia). The soil of the bags was gradually salified with NaCl by the addition of 0.0; 0.1; 0.2 and 0.3 M. days were measured to six and eight true leaves, days to branching and appearance of panicle; besides measuring length of stem, number of leaves, number of ramifications, content of chlorophyll, fresh and dry matter of root, leaves and stems and pH and electrical conductivity; observing that the plants presented significant statistical differences in the phenological development as well as in the height, number of branches and electrical conductivity, concluding that doses close to or higher than 0.3M generate the death of the plants, however electrical conductivities lower than 15,2 dS.m<sup>-1</sup> allows the plant to reach grain formation.

**Keywords:** *chlorophyll, electrical conductivity, vegetative phases, ramifications.*

## 1. INTRODUCCIÓN

La producción de quinua en Colombia para el 2016 fue de 4350 Ha, de las cuales el 75% se cultiva en los departamentos del Cauca, Nariño y Cundinamarca, mientras que el 25% restante lo produce el departamento de Boyacá, con un rendimiento no mayor a 2 t.Ha<sup>-1</sup>. En países como Bolivia, Perú y Estados Unidos, el rendimiento supera las 4 t.Ha<sup>-1</sup>, con una participación en el mercado internacional del 42.5%, 41.5% y 6.7% respectivamente, mientras que Colombia, aporta un 0.02% [1]. Esta perspectiva permite reconocer entre otras cosas, las causas de la baja tecnificación del sistema agrícola que limitan la productividad, asociadas al desconocimiento de factores bióticos y abióticos que limitan el rendimiento en grano del cultivo.

Sin embargo, el desarrollo de este cultivo ha ido en aumento en diferentes partes del mundo, como respuesta a la necesidad constante de alimento abundante y de calidad; así, la búsqueda de especies que con facilidad se adapten a condiciones adversas de clima y suelo, ha sido la prioridad de centros de investigación, entidades públicas y privadas. Las plantas de quinua, tienen la capacidad de establecerse en climas que van desde los 0 hasta los 4000 msnm, con resistencia a heladas y bajas temperaturas.

Uno de los grandes problemas que aborda la agricultura en la actualidad es la salinización de los suelos, efecto del uso de fertilizantes altamente solubles aplicados a través del fertirriego, que para

el caso de Colombia, se presenta en cultivos como la fresa (*Fragaria* spp), cebolla (*Allium cepa*) y tomate (*Solanum lycopersicum* L.) principalmente [2], dado a que altas dosis de fertilizantes en los cultivos, no logran ser absorbidos en su totalidad por las raíces de las plantas y por lo tanto, son acumulados en las zonas perimetrales del sistema radical, generando reducción en el potencial osmótico del suelo, dificultando la absorción de agua y en consecuencia de los nutrientes necesarios para el desarrollo de actividades fisiológicas, metabólicas y genéticas.

De acuerdo a lo anterior, la absorción de agua y nutrientes en las plantas se da activamente en su crecimiento, principalmente en el transcurso de las fases vegetativas, por lo que la condición de salinidad daría como resultado plantas con bajo porte, fases vegetativas prolongadas y en muchos casos la muerte por estrés hídrico, deficiencia de nutrientes y reducción de la biomasa [3]. Sin embargo, se ha reportado que varias especies de la familia *Amaranthaceae* son halófitas facultativas, es decir, pueden tolerar niveles moderados de salinidad (menores a 0,3 M). Tal es el caso de la quinua (*Chenopodium quinoa* Willd), que según Wu y colaboradores [4], muestra una excepcional adaptabilidad y desarrollo en suelos salinos, cuya extensión se ha venido incrementando y representan cerca de 390 millones de hectáreas en zonas áridas y semiáridas en todo el mundo [5]. Para Colombia particularmente, Casierra-Posada y colaboradores [6], afirman que cerca de 86592 Km<sup>2</sup> de suelos aptos para la agricultura, son ahora susceptibles a tornarse salinos.

Por los motivos expuestos, el objetivo de este experimento fue evaluar el número de días hasta la formación de 6 y 8 hojas verdaderas, ramificación y aparición de panoja, así como el número de hojas y ramificaciones, longitud de tallo, contenido de clorofila, peso fresco y seco de raíz, tallo y hojas, conductividad eléctrica y pH del entorno de las raíces de *Chenopodium quinoa* expuestas a salinidad por cloruro de sodio.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio fue desarrollado en el invernadero de Victoria Granja Agroecológica en el municipio de Ventaquemada – Boyacá (Colombia) a una altura de 2780 m y coordenadas 5°22'50.56" N, y 73°30'16.84" W. La temperatura promedio durante el ensayo fue de 17.2 °C, con humedad relativa de 73.2%, y una iluminación diaria media de 620±409  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Las semillas de *Chenopodium quinoa* accesión Soracá fueron obtenidas del banco de colección del grupo de investigación en Agricultura Organizaciones y Frutos (AOF) de la Fundación Universitaria Juan de Castellanos – Tunja (Colombia).

### 2.1 Sustrato

Las semillas fueron sembradas en macetas de 10 Kg en proporciones de suelo – Abono Orgánico Mineral Victoria 4:1 (Tabla 1). Cabe anotar que en el Municipio predominan suelos con características ándicas [8].

**Tabla 1.** Características químicas del sustrato utilizado para la siembra de las plantas de especie *C. quinoa*.

pH		MO (%)		CIC (cmol <sub>c</sub> /Kg)		
6,71		8.78		55.27		
Bases intercambiables (cmol <sub>c</sub> /Kg)						
Ca	Mg	K	Na			
36.47	7.26	10.35	1.18			
Microelementos (mg/Kg)						
P	Fe	Mn	Zn	Cu	B	S
582	93.8	11.8	9.2	9.4	1.5	264

**Métodos de análisis:** MO: Walkley & Black; S y B: Fosfato monobásico de calcio; Micronutrientes: Olsen modificado; Bases de intercambio: acetato de amonio. **MO:** Materia orgánica; **CIC:** Capacidad de intercambio catiónico.

**Fuente:** Elaboración propia

### 2.2 Material vegetal

La semilla de quinua (*C. quinoa* Willd), accesión Soracá, es un cultivar predominante en el departamento de Boyacá, se caracteriza por tener tiempos a la germinación promedios de 24 horas; presencia de ramificaciones y panojas compactas o laxas dependiendo de las condiciones del clima y el suelo. Presenta ciclos productivos que van desde 140 hasta los 180 días, con contenidos de clorofila entre los 30 y 80 unidades SPAD, con semillas monospermas indehiscentes de color crema [1]; [9].

### 2.3 Diseño experimental

Se aplicó un diseño completamente al azar con 6 repeticiones. Los resultados estadísticos se sometieron a prueba de normalidad por Shapiro-Wilk y homogeneidad por Bartlett; la comparación de medias con prueba de Tukey ( $\alpha=0.05$ ), utilizando el programa R versión 3.3.1. Los tratamientos para inducir la salinidad con cloruro de sodio (NaCl) fueron soluciones T0: 0,0 M; T1: 0,1 M; T2: 0,2 M y T3: 0,3 M, siendo aplicadas gradualmente a partir de los 15 días después la siembra en un periodo de seis semanas.

### 2.4 Variables a evaluar

Durante el ensayo, la humedad del suelo de las macetas se mantuvo cercana a la capacidad de campo y se realizaron los siguientes registros:

- Número de días hasta la formación de 6 hojas verdaderas, 8 hojas verdaderas, ramificación y aparición de panoja: se contó el número de días a partir de la siembra para cada una de las fases a evaluar, teniendo como referencia la metodología propuesta por Sosa-Zuniga y colaboradores [10].
- Materia fresca y seca de tallos, raíz y hojas: se obtuvo en el momento de la aparición de panoja, separando la raíz, tallos y hojas para cada tratamiento, utilizando una balanza analítica (Eternity®). El secado se realizó con un horno (HSY-75) a 104°C por 24 horas.
- Número de hojas: se contó el número de hojas cada 15 días a partir de la primera aplicación de NaCl.

- Longitud de tallo: se midió tomando la distancia entre la base del tallo y el ápice apical de la planta, utilizando un flexómetro rígido.
- Número de ramificaciones: obtenido por conteo de los brotes laterales del tallo principal.
- Contenido de clorofila: registrado mediante el uso del equipo portátil SPAD 502 Plus, tomando hojas al azar de cada una de las plantas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Respuesta a fases fenológicas vegetativas

El desarrollo de las fases vegetativas de las plantas de *C. quinoa* mostró diferencias significativas entre las medias de cada uno de los tratamientos, a excepción del número de días hasta la formación de seis hojas verdaderas (Tabla 2), encontrando retraso en la manifestación de algunas fases vegetativas de las plantas que se sometieron a la aplicación de NaCl. Algo similar ocurrió en los días hasta la aparición de 8 hojas verdaderas, así como a la ramificación y a la aparición de la panoja. Además, se evidenció que las plantas sometidas al tratamiento T3 (0,3 M), no alcanzaron a llegar a la expresión de 8 hojas verdaderas, dado a que presentaron marchitez generalizada en los tejidos, seguida de necrosis y finalmente, la muerte.

**Tabla 2.** Respuesta de fases fenológicas vegetativas de plantas de *Chenopodium quinoa* Willd a salinidad por NaCl.

T	Días a 6 HV	Días a 8 HV	Días a R	Días a AP *
T0	23.6 <sup>a</sup> ±0.21	26.3 <sup>a</sup> ±0.21	40.6 <sup>a</sup> ±0.33	80,8 <sup>a</sup> ±0.40
T1	24 <sup>a</sup> ±0.00	27.5 <sup>b</sup> ±0.22	42.6 <sup>b</sup> ±0.21	82,8 <sup>b</sup> ±0,30
T2	23.8 <sup>a</sup> ±0.16	30.3 <sup>c</sup> ±0.21	44 <sup>c</sup> ±0.36	87,1 <sup>c</sup> ±0.30
T3	23.8 <sup>b</sup> ±0.16	-	-	-

Todos los valores son medias con prueba de Tukey ( $p \leq 0.05$ ). ±: Error estándar. \*: La variable no cumplió con supuestos y por tanto se realizó prueba de T3 de Dunnett. HV: hojas verdaderas; R: ramificación; AP: aparición de panoja.

De acuerdo con Torres y colaboradores [11], los días hasta la aparición a seis hojas verdaderas en plantas de *C. quinoa*, se da entre los 32 y 45 días después de la siembra, sin embargo reconocen que este rango puede variar, ya que la precocidad de las plantas depende de su expresión genética y de las condiciones de clima y suelo en que se desarrollen, lo que posibilita explicar la temprana aparición de esta fase fenológica en este ensayo y en este cultivar.

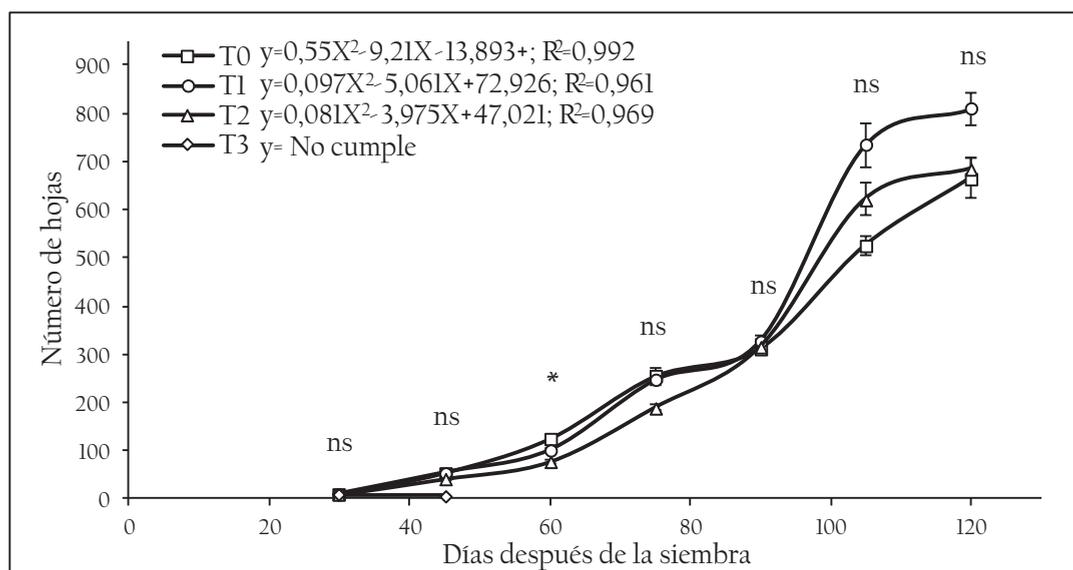
Por otro lado, la aparición de ocho hojas verdaderas y ramificación se encuentra dentro de los rangos propuestos por Melo [9], quien afirma que las condiciones del suelo y del clima determinan el comportamiento fenológico de esta especie, dado a que las condiciones de salinidad generadas durante el ensayo evidencian diferencias significativas al llegar a esta fase, coincidiendo con Casierra-Posada y colaboradores [3], quienes reportaron que la presencia de sales en el suelo de las plantas reduce el potencial osmótico, lo que efectúa limitaciones en la captura de agua y minerales, generando por consiguiente reducción en el crecimiento y desarrollo de las plantas. Lo anterior explica por qué los tratamientos T1 y T2 tardaron más tiempo al llegar a la aparición de la panoja, como consecuencia del alto gasto energético que requiere la planta para inducir esta fase y el impedimento de la planta para la toma de nutrientes como N, P y K, que a su vez facilitan la expresión de fitohormonas como las auxinas y giberelinas, indispensables en la división y elongación celular [12].

#### 3.2 Número de hojas

En las plantas de *C. quinoa*, el número de hojas aumentó significativamente a través del tiempo, sin que se presentaran diferencias significativas entre los tratamientos, a diferencia de lo observado en la toma de datos del día 60 (Figura 1), donde el tratamiento testigo tuvo el mayor valor ( $124.8 \pm 5.73$ ). Sin embargo, se observó que las plantas al llegar a formación de grano en el día 120, no mostraron diferencias significativas en el número de hojas, aunque, el tratamiento T1 ( $809 \pm 83,74$ ) obtuvo mayor número de folios que el T0 ( $665 \pm 114,83$ ), y el T2 ( $142 \pm 158,04$ ); en tanto que en el tratamiento T3 la aplicación de NaCl generó posteriormente pérdida de hojas por necrosis y finalmente, la muerte de la planta.

De acuerdo con Maliro y colaboradores [13], las elevadas concentraciones de salinidad en los suelos, afectan el comportamiento morfológico y fisiológico de plantas de *C. quinoa*, ya que reduce considerablemente la producción de biomasa y por consiguiente el rendimiento en grano, además de causar en algunos casos la muerte de las plantas; así, el tratamiento T3, muestra que los mecanismos de adaptabilidad a las condiciones salinas dadas, no fueron suficientes para sobrevivir. Sin embargo, en los demás tratamientos se observa que la producción de hojas fue exponencial, coincidiendo con Zurita-

Silva y colaboradores [14], quienes muestran que en plantas de quinua sometidas a una moderada salinidad, la producción de *prolina*, *prolamina* y *glicina-betaína* propician ajustes osmóticos, así como también intervienen en la regulación y conductancia estomática así como en reducción del número de estomas. De esta manera, los resultados ponen en evidencia el potencial adaptativo y productivo de *C. quinoa*, en tanto que un alto número de hojas puede afectar positivamente la actividad fotosintética y en consecuencia varios aspectos productivos del cultivo.



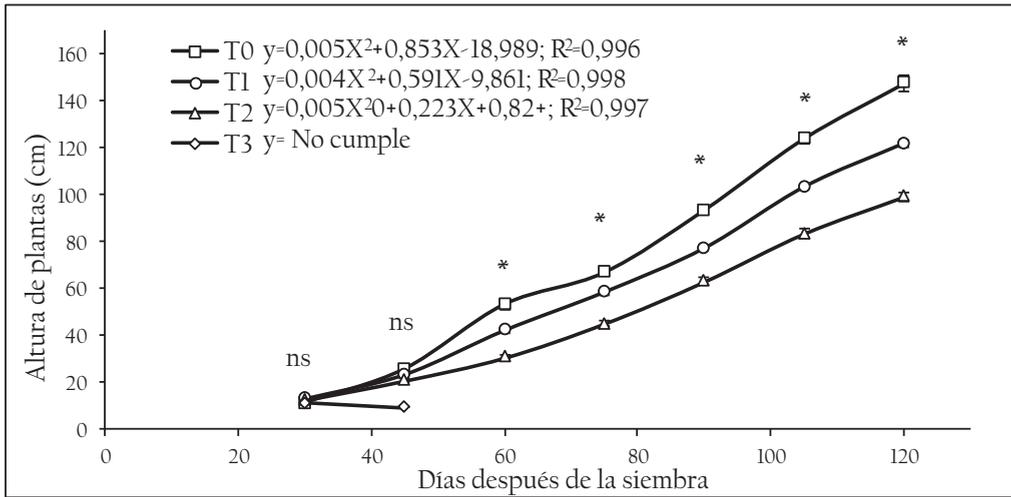
**Figura 1.** Respuesta al número de hojas de *C. quinoa* bajo diferentes aplicaciones de NaCl, respecto a los días después de la siembra. \*: Diferencias significativas entre tratamientos, ns: indica no diferencias significativas entre los tratamientos. Las barras representan el error estándar. Se muestra la ecuación del modelo cuadrático para cada uno de los tratamientos.

### 3.3 Longitud de tallo

El análisis de varianza mostró que los tratamientos aplicados expresaron diferencias significativas en el crecimiento de los tallos ( $p \leq 0.05$ ), especialmente a partir de la ramificación (Figura 2). Se halló que la media del tratamiento T0, exhibió el mayor valor durante su crecimiento, manteniéndose así hasta la formación del grano ( $147.4 \pm 9.6$  cm a los 120 días). Por el contrario, los tratamientos T1 y T2, los cuales tuvieron una altura a los 120 días después de la siembra de  $121,83 \pm 2,27$  cm y  $99,16 \pm 5,07$  cm respectivamente, fueron los de porte más bajo.

Por esta razón, el crecimiento de las plantas es un parámetro varietal que se encuentra íntimamente relacionado con aspectos genéticos

y ambientales. Resaltando lo reportado por Chilo y colaboradores [15], condiciones como la salinidad, disminuyen la velocidad de crecimiento de *C. quinoa*, manifestando en los tallos estructuras muy delgadas y quebradizas, dado que el contacto físico de los pelos radicales con el cloruro de sodio induce plasmólisis de las células del tejido y necrosis localizada, lo que dificulta aún más el transporte de nutrientes hacia los diferentes órganos [16], además según lo observado en el tratamiento T3, se evidencia reducción en las características de longitud de tallo, lo que según Taiz y Zaiger [12], se debe a que las sales que ingresan a nivel intercelular en la planta, generan reducción en la turgencia celular por ósmosis y por ende pérdida de agua, que se refleja en el tamaño de los tejidos.

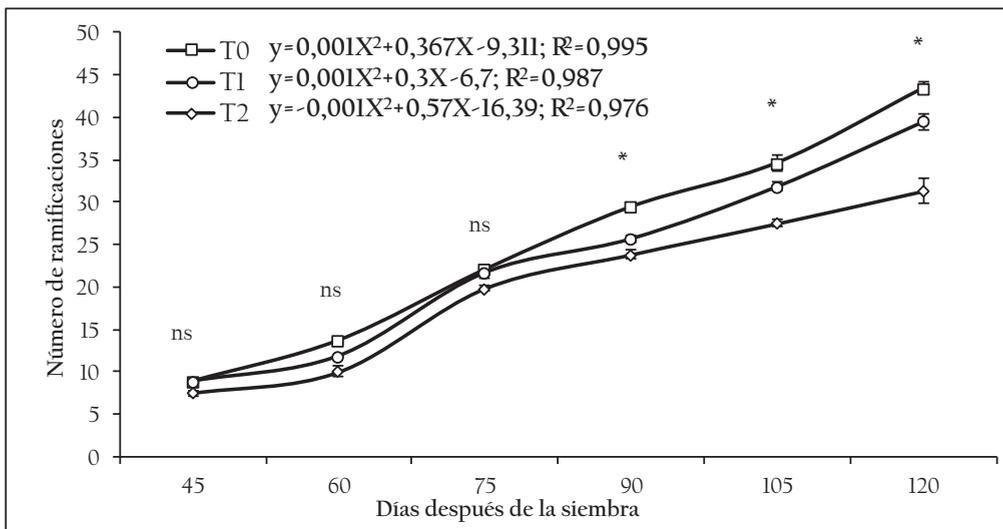


**Figura 2.** Comportamiento de la longitud del tallo de *C. quinoa* bajo diferentes aplicaciones de NaCl, respecto a los días después de la siembra \*: Diferencias significativas entre tratamientos, ns: indica no diferencias significativas entre los tratamientos. Las barras representan el error estándar. Se muestra la ecuación del modelo cuadrático para cada uno de los tratamientos.

### 3.4 Número de ramificaciones

En los tratamientos estudiados, el número de ramificaciones emitidas a lo largo del crecimiento vegetativo mostró diferencias significativas a partir de los noventa días posteriores a la siembra, manteniéndose el tratamiento T0 como el de mayor número de éstas durante el desarrollo,

superando al tratamiento T1 en un 8,81% y al tratamiento T2 en un 27,71% al final del ensayo. Además, como se observa en la Figura 3, el tratamiento T3 no logró desarrollar este tipo de estructuras, dado a que en días anteriores las plantas expresaron deshidratación seguida de necrosis general y muerte, atribuyéndose a que no soportaron la dosis de NaCl.



**Figura 3.** Respuesta al número de ramificaciones en *C. quinoa* bajo diferentes aplicaciones de NaCl, respecto a los días después de la siembra \*: Diferencias significativas entre tratamientos, ns: indica no diferencias significativas entre los tratamientos. Las barras representan el error estándar. Se muestra la ecuación del modelo cuadrático para cada uno de los tratamientos.

Un factor de interés morfológico en las variedades de quinua, es que no todas desarrollan ramificaciones [16], y por ende determina la estructura de la panoja. Según García-Parra y

colaboradores [1], la variedad de *C. quinoa*, manifiesta cambios en la arquitectura del panojamiento según las condiciones de clima y suelo, lo que indica que la variabilidad de esta

especie se encuentra no solamente influenciada por factores genéticos, sino también por factores externos. De acuerdo a lo observado en la Figura 3, el número de ramificaciones aumentó durante el desarrollo.

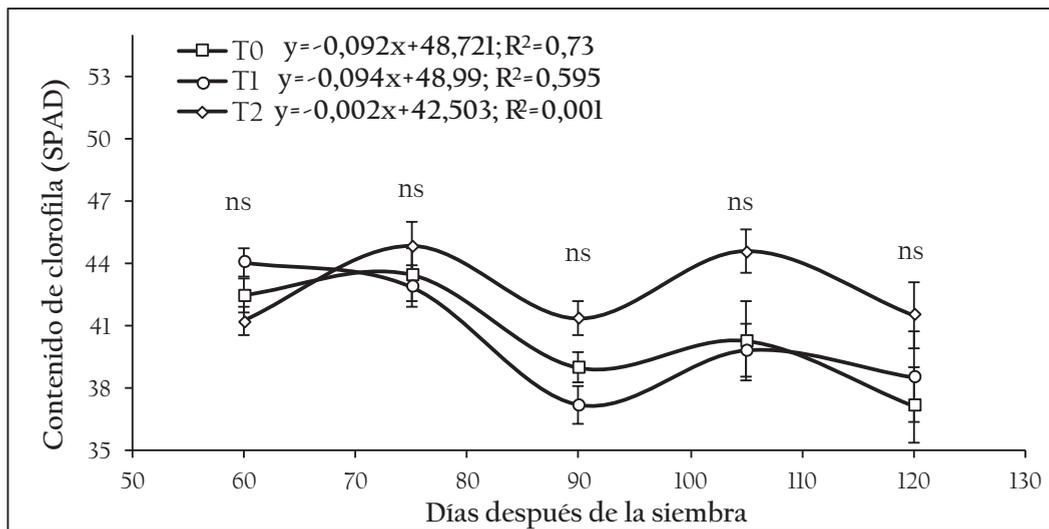
Además, se encontró que en las fases finales del ensayo, hubo diferencias significativas entre los tratamientos, concordando con Núñez [17], quien afirma que la aparición de este tipo de estructuras incrementa el gasto y la demanda energética de las plantas, lo que evidenciaría un problema en condiciones salinas, con las consecuencias anteriormente discutidas.

### 3.5 Contenido de clorofila

La Figura 4 ilustra la respuesta del contenido de clorofila en los tratamientos aplicados a las

plantas de *C. quinoa*, durante su desarrollo. Se halló que las medias no mostraron diferencias estadísticas significativas. Sin embargo, a partir de la ramificación, se encontró al tratamiento T2 como el de mayor incremento durante el desarrollo del ensayo.

De acuerdo a lo evaluado por García-Parra y colaboradores [1], la accesión Soracá presenta contenidos de clorofila en rangos de 35 y 85 unidades SPAD, que pueden variar en función de las condiciones de clima y suelo. Sin embargo, según Riccardi y colaboradores [18], la adaptabilidad de las plantas de quinua es mayor en comparación con los cereales, en tanto que a altos contenidos de salinidad, la quinua expresa fuertes cambios en los contenidos de clorofila, influyente en el metabolismo y la producción de semillas.



**Figura 4.** Comportamiento del contenido de clorofila en plantas de *C. quinoa* bajo diferentes aplicaciones de NaCl, respecto a los días después de la siembra \*: Diferencias significativas entre tratamientos, ns: indica no diferencias significativas entre los tratamientos. Las barras representan el error estándar. Se muestra la ecuación del modelo lineal para cada uno de los tratamientos.

### 3.6 Distribución de materia fresca y seca

Los valores de masa fresca y seca obtenidos en los diferentes tratamientos fueron variables (Figura 5).

El tratamiento T0 presentó masas superiores en materia fresca en comparación a los tratamientos T1 y T2; mientras que los valores obtenidos para materia seca, el tratamiento con mayor promedio fue el T2, mientras que el valor de la materia seca de tallo superó en 1,10% al del tratamiento T1 y en 8,03% al del tratamiento T0.

De acuerdo con los resultados de la materia fresca, se infiere que la acumulación de agua en los tejidos vegetales se debe a la constante división celular durante el crecimiento y desarrollo de las plantas, puesto que las vacuolas aumentan su potencial de reserva hídrica [19], lo que permite el aumento significativo con el transcurso del tiempo. Sin embargo según Casierra-Pasada y colaboradores [6], las plantas expuestas a salinidad presentan significativas lesiones necróticas que se dan a raíz de la exposición a esta particularidad, afectando la producción de biomasa, dado a que

la incorporación de las sales a nivel intercelular es difícilmente incorporada en el metabolismo de las plantas. Sin embargo, especies como *Tecticornia medusa* ha desarrollado estrategias morfológicas que le permiten modificar el tamaño de las hojas y mantener los tallos suculentos para comportarse como planta halófila, gracias a la existencia de concentraciones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  al interior de los

tejidos, facilitando la absorción de agua y la producción de biomasa [20], mientras que para el caso de algunas especies de *Amaranthaceae*, la producción de prolina facilita la condición de halófila facultativa y la homeostasis interior; reduciendo el efecto de la salinidad y la variación en la producción de materia seca y fresca [21].

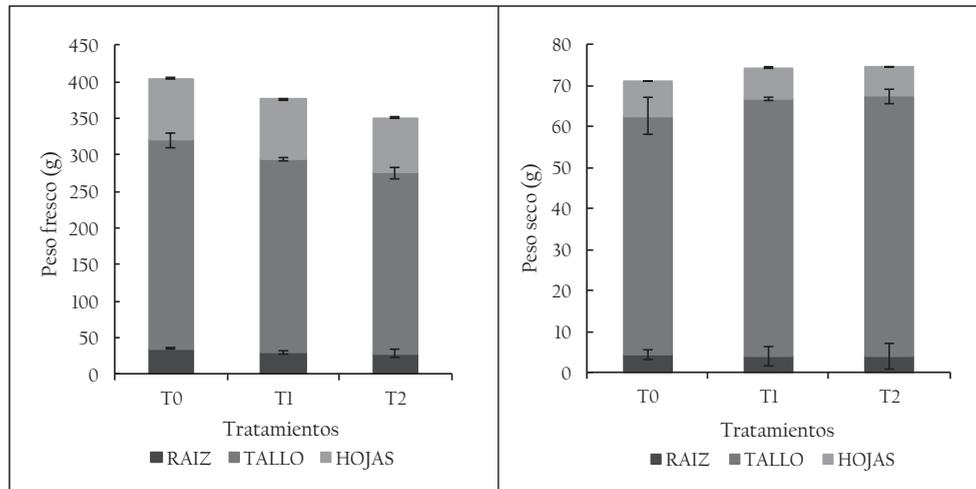


Figura 5. Respuesta del peso fresco y seco de la raíz, tallo y hojas de plantas de *C. quinoa* bajo diferentes aplicaciones de NaCl, Las barras representan el error estándar.

### 3.7 Conductividad eléctrica y pH

Factores como el potencial de hidrógeno y el contenido de sales en el suelo, son aspectos de importancia agrícola, principalmente por el efecto que tienen sobre la expresión de las plantas y los organismos edafícolas. De acuerdo con la Figura 6, el análisis de varianza mostró

diferencias significativas para el pH de los sustratos de cada uno de los tratamientos. La media del pH fue menor para el tratamiento T3 que la del T2, T1 y T0. Además, se observó que la conductividad eléctrica, muestra diferencias entre los tratamientos a medida que aumenta la dosis de cloruro de sodio (NaCl).

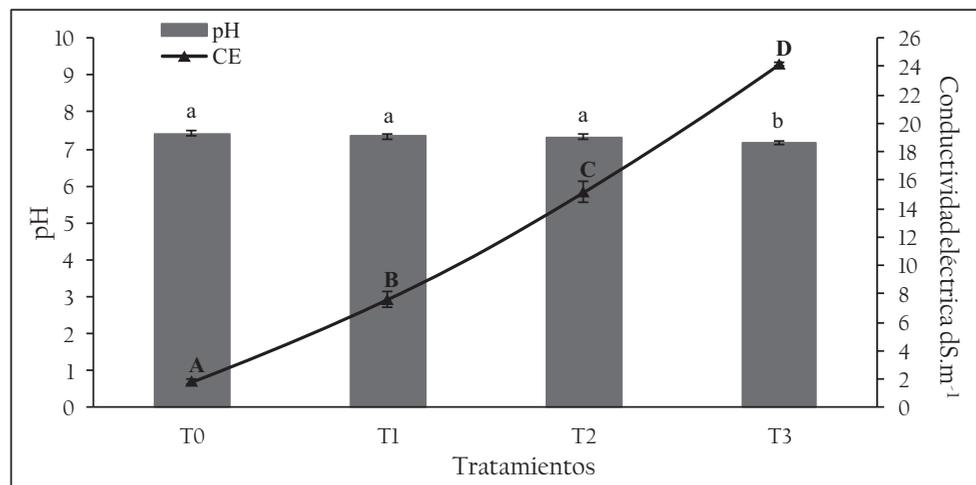


Figura 6. Comportamiento de la conductividad eléctrica y el pH en los sustratos de las especies *C. quinoa* sometidos diferentes aplicaciones de NaCl. Las barras indican el error estándar. Letras iguales indican ausencia de diferencias significativas.

De acuerdo con Eisa y colaboradores [22], la presencia de sales en el suelo es la principal condición de aumento de la conductividad eléctrica, en tanto que el potencial osmótico se ve afectado, y por ende la toma de agua y nutrientes por parte de plantas de la especie *Chenopodium album*. A pesar de ello, es de resaltar la capacidad de tolerancia a condiciones difíciles de suelo que ha desarrollado el género de plantas entre las que se encuentra la quinua [23]. Según Bazile y colaboradores [24], la capacidad de tolerancia a esta condición del suelo, se ha obtenido a través de cruzamiento natural con parentales que son halófitos; razón por la cual existen grupos agroecológicos de quinua que son específicos para los salares y para el nivel del mar, donde las concentraciones de sal en el suelo son mayores. Además, de acuerdo con lo descrito por Eisa y colaboradores [25], se reconoce el nivel máximo de tolerancia de salinidad para algunas variedades de quinua, mientras no supere los 20 dS. m<sup>-1</sup>, lo que es consistente con lo obtenido en el tratamiento T3 del ensayo, donde se registró la muerte de todos los individuos. De acuerdo con García [26], los cambios de pH pueden no ser afectados por las concentraciones de sal en el suelo, ya que intervienen otros factores. Sin embargo, también pueden manifestarse efectos de antagonismo y sinergismo de los elementos en el suelo afectando por ende la disponibilidad de los mismos para las plantas.

## CONCLUSIONES

La salinidad en suelos agrícolas ha venido aumentando significativamente, por tanto el cultivo de la quinua es una de las principales especies con mayor adaptabilidad a esta condición edáfica, tolerando niveles máximos de 15,2 dS.m<sup>-1</sup>.

La producción de materia seca y fresca no se vio afectada significativamente por la condición de salinidad en el suelo, lo que permite cultivar quinua bajo tales condiciones, útil en diferentes sistemas de producción agropecuaria.

Finalmente, aunque las aplicaciones de cloruro de sodio para los tratamientos T0, T1 y T2 fueron en incremento y se encontraron diferencias significativas, se puede afirmar que la

salinidad sí afecta el crecimiento y desarrollo de la quinua, siendo más notorio en el tratamiento T3, confirmando que conductividades eléctricas superiores a 20 dS. m<sup>-1</sup>, generan la muerte de plantas de *Chenopodium quinoa* Willd.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. A. García-Parra, J. F. Garcia, D.I. Melo y Y. Deaquiz. “Respuesta agronómica de la quinua (*Chenopodium quinoa* Willd) variedad dulce de soracá a la fertilización en Ventaquemada – Boyacá”. *Cultura científica*. 15: 66-77. 2017. Recuperado de: [https://www.jdc.edu.co/revistas/index.php/Cult\\_cient/article/view/28/134](https://www.jdc.edu.co/revistas/index.php/Cult_cient/article/view/28/134)
- [2] A. Hurtado-Salazar, D. Pereira da Silva, N. Ceballos-Aguirre & C. Horts-Bruckner. “Salinity tolerance of *Passiflora tarminiana* Coppens & Barney”. *Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas*. 12(1): 11-19. 2018. Doi: <https://dx.doi.org/10.17584/rch.2018v12i17335>
- [3] F. Casierra-Posada, A. Carreño-Patiño, y J. Cutler. “Growth, fiber and Nitrogen content in Sisal Plants (*Furcraea* sp) Under NaCl Salinity”. *Gesunde Pflanzen*. 69(2): 83-89. 2017. Doi: <https://dx.doi.org/10.1007/s10343-017-0390-z>
- [4] G. Wu, A. Peterson, C. Morris, K. Murphy. “Quinoa seed quality response to sodium chloride and sodium sulfate salinity”. *Frontier Plants Science*. 7:790. 2016. doi: <https://dx.doi.org/10.3389/fpls.2016.00790>
- [5] B. Gong, D. Wen, K. Vanden, M. Wei, F. Yang, Q. Shi, y X. Wang. “Comparative effects of NaCl and NaHCO<sub>3</sub> stress on photosynthetic parameters nutrient metabolism and the antioxidant system in tomato leaves”. *Scientia Horticulturae* 157:1–12. 2013. Doi: <https://dx.doi.org/10.1016/j.scienta.2013.03.032>
- [6] F. Casierra-Posada, C. Rodríguez y G. Fischer. Reducing negative effects of salinity in tomato (*Solanum lycopersicum* L.) plants by adding Leonardite to soil. *Acta Horticulturae*. 821: 133-140.

2009. Doi: <https://dx.doi.org/10.17660/ActaHortic.2009.821.14>
- [7] H. Sánchez, R. Lemeur, P. Damme y S-E. Jacobsen. “Ecophysiological Analysis of drought and salinity stress of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd)”. *Food Reviews International*. 10(1): 111-119. 2003. Doi: <https://dx.doi.org/10.1081/FRI-120018874>
- [8] IGAC Instituto Geográfico Agustín Codazzi. Estudios generales de suelos y zonificación de tierras del departamento de Boyacá. Tomo II. Bogotá (Colombia). 159p. 2005.
- [9] D. I. Melo. “Studio di Adattabilità della quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) in Italia settentrionale. Tesi di dottorato in Sistema Agroalimentare. Università Cattolica del Sacro Cuore. 171p. 2016.
- [10] V. Sosa-Zuniga, V. Brito, F. Fuentes y U. Steinfort. “Phenological growth stages of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd base on the BBCH scale”. *Annals of Applied Biology*. 2017. <https://dx.doi.org/10.1111/aab.12358>
- [11] J. Torres, H. Vargas, G. Corredor y M. Reyes. “Caracterización morfo agronómica de diecinueve cultivares de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd en la sabana de Bogotá. 17(3): 61-68. 2000.
- [12] L. Taiz y E. Zeiger. “Fisiología vegetal”. Ed. Universitat Jaume I. 1338p. 2007.
- [13] M. Maliro, V. Guwela, J. Nyaika y K. Murphy. “Preliminary studies of the performance of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) Genotypes under irrigated and rainfed conditions of central Malawi”. *Frontiers in Plant Science*. 8(227). 2017. Doi: <https://dx.doi.org/10.3389/fpls.2017.00227>
- [14] A. Zurita-Silva, F. Fuentes, P. Zamora, S-E. Jacobsen y A. Schwember. “Breeding quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd): potencial and perspectives”. *Molecular Breeding*. 34(1). 2014. Doi: <https://dx.doi.org/10.1007/s11032-014-0023-5>
- [15] G. Chilo, M. Vacca Molina, R. Carbajal, y M. Ochoa. “Efecto de la temperatura y la salinidad sobre la germinación y crecimiento de plántulas de dos variedades de *Chenopodium quinoa*”. *Agriscientia*. 16(1): 15-22. 2009. Recuperado de: <http://www.scielo.org.ar/pdf/agrisc/v26n1/v26n1a03.pdf>
- [16] D. Bazile, S-E. Jacobsen, y A. Verniau. The global expansion of quinoa: Trends and limits. *Frontiers in Plant Science*. 7(622). 2014. Doi: <https://dx.doi.org/10.3389/fpls.2016.00622>
- [17] N. Núñez. “La quinua (*Chenopodium quinoa* Willd) alternativa de seguridad alimentaria para zonas desérticas”. *Revista ciencia y Desarrollo*. 19: 19-24. 2015.
- [18] M. Riccardi, G. Mele, C. Pulvenio, A. Lavini, R. d’Andria y S-E. Jacobsen. “Non-destructive evaluation of chlorophyll content in quinoa and amaranth leaves by simple and multiple regression analysis of RGB image components”. *Photosynthesis Research*. 120(3): 263-272. 2014. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11120-014-9970-2>
- [19] L. Ochoa-Vargas, H. Balaguera-López, G. Ardila-Roa, E. Pinzón-Sandoval y J. Álvarez-Herrera. “Crecimiento y desarrollo de fruto de lulo (*Solanum quitoense* Lam) en el municipio de san Antonio del Tequendama (Colombia)”. *Corpoica Cienc. Tecnol. Agropecuaria*. 17(3): 347-359. 2016. Doi: [http://dx.doi.org/10.21930/rcta.vol17\\_num3\\_art:512](http://dx.doi.org/10.21930/rcta.vol17_num3_art:512)
- [20] A. Akcin y E. Yalcin. “Effect of salinity stress on chlorophyll, carotenoid content, and proline in *Salicornia prostrata* Pall and *Suaeda prostrata* Pall subsp. *Prostrata* (Amaranthaceae)”. *Botanical Society of Sao Paulo*. 39(1): 101-106. 2015. Doi: <https://dx.doi.org/10.1007/s40415-015-0218-y>
- [21] Hhrysargyris, A., Michailidi, E. & Tzortzakis, N. (2018). Physiological and

- Bioquimical Response of *Lavandula angustifolia* to Salinity Under Mineral Foliar Application. *Frontiers in plant Science*. 9(489). <https://dx.doi.org/10.3389/fpls.2018.00489>
- [22] S. Eisa, E. El-Samad, S. Hussin, E. Ali, M. Ebrahim, J. González, M. Ordano, L. Erazzú, N. El-Bordeny y A. Abdel-Ati. “Quinoa in Egypt-Plant density effects on seed yield and nutritional quality in marginal regions”. *Middle East Journal of Applied Science*. 8(2): 515-522. 2018.
- [23] M. A. Garcia-Parra, J. F. Garcia y D. C Carvajal. “Evaluación del efecto de la fertilización química y orgánica en la composición bromatológica de semillas de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd) en Boyacá – Colombia”. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*. 9(2). 2018. Recuperado en: <http://hemeroteca.unad.edu.co/index.php/riaa/article/view/2282/2569>
- [24] D. Bazile, D. Bertero, y C. Nieto. “Estado del arte de la quinua en el mundo 2013”. FAO (Santiago de Chile), CIRAD (Montpellier – Francia). 724p. ISBN: 978-92-5-308558-3. 2014.
- [25] S. Eisa, M. Eid, A. El-Samad, S. Hussin, A. Abdel-Ati, N. El-Bordeny, S. Ali, M. Al-Sayed, M. Lotfy, A. Masoud, A. El-Naggar y M. Ebrahim. “Chenopodium quinoa Willd. A new cash crop halophyte for saline regions of Egypt”. *Australian Journal of Crops Science*. 11(3): 343-351. 2017. Doi: <https://dx.doi.org/10.21475/ajcs.17.11.03.pne316>
- [26] J. F. García. “Principios generales de la agricultura orgánica”. Ed. Fundación Universitaria Juan de Castellanos. 123p. 2006.



# Estudio de las Funciones de Coherencia de la Luz en un Sistema Jaynes-Cummings no Lineal

## Study of the Coherence Functions of Light in a Jaynes-Cummings non-linear System

Yurimar Ruiz <sup>a\*</sup>  
Julio González <sup>b\*</sup>  
Pablo Villamil <sup>c\*</sup>

Fecha de Recepción: 08.11.2018

Fecha de Aceptación: 27.12.2018

DOI: <https://doi.org/10.19053/01217488.v10.n1.2019.8098>

### Resumen

En este trabajo se consideró un punto cuántico de dos niveles dentro de una cavidad con un medio no lineal tipo Kerr y un solo modo del campo electromagnético cuantizado. Se construyó la ecuación maestra considerando procesos disipativos, el término no lineal Kerr y se solucionó numéricamente para el estado estacionario teniendo en cuenta la temperatura. A partir de estos resultados se analizó la influencia que tiene el medio no lineal en la evolución temporal del número medio de fotones, la inversión de población, el espectro de fotoluminiscencia y se determinaron las características cuánticas-clásicas del estado de la luz mediante el cálculo de las funciones de coherencia de fotones de segundo orden.

**Palabras clave:** óptica no lineal, punto cuántico (QD), microcavidad, fotoluminiscencia (PL), ecuación maestra, funciones de correlación, Medio Kerr, estados cuánticos de luz.

### Abstract

In this work, a two-level quantum dot inside of a cavity with a non-linear Kerr-type medium and a single mode of the electromagnetic field quantized was considered. The master equation was constructed taking into account dissipative processes, with the non-linear Kerr term, and it was numerically solved for the stationary state, taking into account the temperature. On the basis of these results, observable aspects of the state of the light were calculated, such as the average number of photons and the spectrum of photoluminescence, and the quantum-classical characteristics of the state of the light were determined by means of the calculation of the coherence functions of the second-order photons.

**Key words:** Nonlinear optics, quantum dot (QD), microcavity, photoluminescence (PL), master equation, Kerr medium, Quantum states of light..

---

a Departamento de Física, Universidad de Sucre, Sincelejo, Colombia.

\* Autor de correspondencia: Yurimar86@gmail.com

b Departamento de Física, Universidad de Sucre, Sincelejo, Colombia.

\* juliocg@ifi.unicamp.br

c Departamento de Física, Universidad de Sucre, Sincelejo, Colombia.

\* pabloe1954@yahoo.es

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde un punto de vista teórico el problema más simple a considerar es un átomo aproximado a un sistema de dos niveles interactuando con un campo electromagnético cuantizado de un solo modo. El modelo de Jaynes-Cummings (MJC) es uno de los pocos modelos cuánticos exactamente solubles; este modelo ha atraído la atención de investigadores por más de 20 años y ha servido como un campo de pruebas para los modelos básicos de la interacción radiación-materia [1, 2]. Este modelo es generalizado en muchas direcciones, ya que predice muchos efectos cuánticos novedosos que pueden ser verificados en experimentos de la física moderna [3–5]. La introducción del medio Kerr (material que al interactuar con radiación electromagnética presenta un comportamiento no lineal) en el Hamiltoniano del sistema crea efectos no lineales. Una de las muchas aplicaciones de estos efectos no lineales es producir estados entrelazados, que se aplica ampliamente en información y comunicación cuántica [6–10]. En el trabajo de Joshi *et. al.*, [11] se estudió el efecto de un medio Kerr en los fenómenos de colapso y reavivamiento en la inversión de población para un sistema de dos niveles. Wei *et. al.* [12], investigaron el papel que juega el término no lineal en la modulación y preparación de estados cuánticos, proponiendo éste como un parámetro controlable en las investigaciones experimentales de este campo. E. del Valle *et. al.* [13], estudiaron las correlaciones entre  $N$  fotones usando la teoría de frecuencia filtrada y tiempo resuelto. Presentando un método para calcular de manera eficiente las correlaciones entre un número arbitrario de fotones de frecuencias dadas y retardos de tiempo. Por otra parte, investigaron la emisión de estados desde el punto de vista de las correlaciones de dos fotones resueltos en frecuencia. Esto lo derivaron de un filtrado espectral, que se puede lograr mediante el uso de una cavidad o mediante la colocación de una serie de filtros de interferencia antes de los detectores. También estudiaron los llamados “procesos de salto” donde el sistema experimenta una transición directa de dos fotones [14]. El objetivo de este trabajo es estudiar el estado cuántico de la luz en un sistema Jaynes-

Cummings no lineal y disipativo modelado con una aproximación markoviana usando funciones de coherencia de segundo orden. En los procesos disipativos es importante considerar los efectos de la temperatura, ya que, estos inciden en los diferentes procesos cuánticos del sistema [15–18]. Para calcular estas funciones de coherencia de segundo orden es necesario el cálculo de la función de correlación de primer y segundo orden.

## 2. HAMILTONIANO DEL SISTEMA Y ECUACIÓN MAESTRA

El modelo bajo consideración consta de un solo punto cuántico (QD) de dos niveles en un campo electromagnético cuantizado de un solo modo, rodeado por un medio Kerr (ver figura 1).

El Hamiltoniano que describe este sistema viene dado por [7] :

$$\hat{H}_K = \frac{1}{2}\hbar\omega_a\hat{\sigma}_z + \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hbar g(\hat{\sigma}_+\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-) + \chi\hat{a}^{\dagger 2}\hat{a}^2, \quad (1)$$

donde el primer término del Hamiltoniano  $\hat{H}_K$  está asociado al QD libre, el segundo término hace referencia al modo cuantizado de la cavidad, el tercero a la interacción Jaynes-Cummings del QD con el modo cuantizado de la cavidad y el cuarto término a la interacción del medio Kerr con el modo cuantizado de la cavidad.  $\hat{\sigma}_z$  es el operador de Pauli en la dirección  $z$ ,  $\hat{\sigma}_+$ ,  $\hat{\sigma}_-$  son los operadores de transición atómica de Pauli representados en una base  $|g\rangle$  y  $|e\rangle$  por matrices de Pauli,  $\hat{a}$  y  $\hat{a}^\dagger$  son los operadores aniquilación y creación del modo del campo de la cavidad,  $\omega_a$  y  $\omega$  son las frecuencias del QD y del modo de la cavidad respectivamente y  $g$  es la constante de acoplamiento Jaynes-Cummings.  $\chi$  da cuenta de la dispersión de la no linealidad del medio Kerr. El medio Kerr se describe considerando a la cavidad como dos átomos de Rydberg, uno de ellos se comporta como un átomo de dos niveles que realiza una transición de dos fotones y el otro como un oscilador anármonico de frecuencia  $\omega_a$  [11].

Los estados propios de  $\hat{H}_K$  son los estados vestidos que cumplen [19, 20] :

$$\begin{aligned}\hat{H}_K|0,g\rangle &= -\frac{1}{2}\hbar\omega_a|0,g\rangle, \\ \hat{H}_K|\Psi_n^\pm\rangle &= E_n^\pm|\Psi_n^\pm\rangle, \\ E_n^\pm &= \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right) + n^2\chi^2 \pm \frac{1}{2}\hbar\Omega_{n\Delta}, \\ \Omega_{n\Delta}^2 &= \left(\frac{\Delta}{2} + n\chi\right)^2 + g^2(n+1), \\ \Delta &= \omega_a - \omega, \quad n \in \mathbb{Z}^+\end{aligned}$$

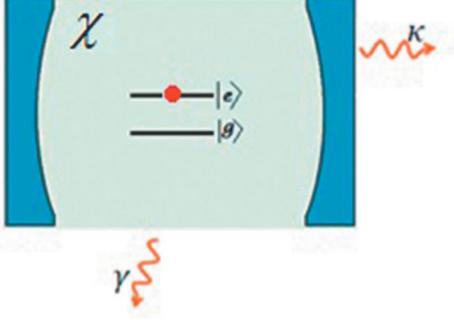


Figura 1. Representación esquemática el sistema estudiado

$$|\Psi_n^\pm\rangle = \begin{pmatrix} \text{sen}\theta_n \\ \text{cos}\theta_n \end{pmatrix} |n+1,g\rangle + \begin{pmatrix} \text{cos}\theta_n \\ -\text{sen}\theta_n \end{pmatrix} |n,e\rangle, \quad (2)$$

$$\tan\theta_n = \frac{g\sqrt{n+1}}{\Omega_{n\Delta} + \left(\frac{\Delta}{2} + n\chi\right)}$$

La evolución temporal de los estados puede expresarse como:

$$e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} |n,e\rangle = A_{ne}(t)|n,e\rangle + B_{ne}(t)|n+1,g\rangle,$$

$$e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} |n+1,g\rangle = A_{n+1,g}(t)|n+1,g\rangle + B_{n+1,g}(t)|n,e\rangle.$$

Las funciones de correlación excitónica y fotónica de primer y segundo orden en la imagen de Heisenberg están definidas como:

$$G^{(1)}(t,\tau) = \langle \hat{P}^\dagger(t+\tau)\hat{P}^-(t) \rangle, \quad \hat{P} = \hat{\sigma}, \hat{a}$$

$$G^{(2)}(t,\tau) = \langle \hat{P}^\dagger(t)\hat{P}^\dagger(t+\tau)\hat{P}^-(t+\tau)\hat{P}^-(t) \rangle$$

Considerando la evolución temporal de los estados para el MJC con medio Kerr y asumiendo inicialmente el QD en el estado excitado y el campo en un estado de Fock, es decir  $|n,e\rangle$  se encontró analíticamente [21 - 22]:

$$G_X^{(1)}(t,\tau) = A_{ne}^*(t+\tau)A_{ne}(t)A_{ng}(\tau) \quad (3)$$

$$G_X^{(2)}(t,\tau) = |A_{ne}(t)|^2 |B_{ng}(\tau)|^2 \quad (4)$$

$$\begin{aligned}G_C^{(1)}(t,\tau) &= A_{ne}^*(t+\tau)A_{n-1,e}(\tau)A_{ne}(t)n \\ &\quad + B_{ne}^*(t+\tau)B_{n-1,e}(\tau)A_{ne}(t)\sqrt{n(n+1)} \\ &\quad + B_{ne}^*(t+\tau)B_{ng}(\tau)B_{ne}(t)(n+1)\end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned}G_C^{(2)}(t,\tau) &= |A_{ne}(t)|^2 |A_{n-1,e}(\tau)|^2 n(n-1) \\ &\quad + A_{ne}^*(t)A_{n-1,e}^*(\tau)B_{ne}(t)B_{ng}(\tau)\sqrt{n(n+1)}(n-1) \\ &\quad + |A_{ne}(t)|^2 |B_{n-1,e}(\tau)|^2 n^2 + A_{ne}^*(t)B_{n-1,e}^*(\tau)B_{ne}(t) \\ &\quad + A_{ng}(\tau)n\sqrt{n(n+1)} + B_{ne}^*(t)A_{n,g}^*(\tau)A_{ne}(t)B_{n-1,e}(\tau) \\ &\quad + n\sqrt{n(n+1)} |B_{ne}(t)|^2 B_{n,g}^*(\tau)A_{ng}(\tau)n(n+1) \\ &\quad + B_{ne}^*(t)A_{n,g}^*(\tau)A_{ne}(t)B_{n-1,e}(\tau)n\sqrt{n(n+1)} \\ &\quad + |B_{ne}(t)|^2 B_{n,g}^*(\tau)A_{ng}(\tau)n(n+1)\end{aligned} \quad (6)$$

donde:

$$A_{ne}(t) = e^{-\frac{iE_n^+ t}{\hbar}} \cos\theta_n^2 + e^{-\frac{iE_n^- t}{\hbar}} \text{sen}\theta_n^2, \quad (7)$$

$$A_{n+1,g}(t) = e^{-\frac{iE_{n+1}^+ t}{\hbar}} \text{sen}\theta_n^2 + e^{-\frac{iE_{n+1}^- t}{\hbar}} \cos\theta_n^2, \quad (8)$$

$$B_{ne}(t) = \left( e^{-\frac{iE_n^+ t}{\hbar}} - e^{-\frac{iE_n^- t}{\hbar}} \right) \text{sen}\theta_n \cos\theta_n, \quad (9)$$

y

$$A_{0g}(t) = e^{\frac{iE_{0g} t}{2\hbar}}, \quad B_{0g}(t) = 0,$$

$$B_{ne}(t) = B_{n+1,g}(t).$$

Con la función de correlación de primer orden se puede calcular el espectro para estados estacionarios, los cuales serán considerados en este trabajo [23 - 25]:

$$S(w) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^\infty e^{iw\tau} G^{(1)}(t,\tau) d\tau$$

El cálculo de la función de correlación de segundo orden nos permite encontrar la función de coherencia de segundo orden. Para la luz cuántica, la función de coherencia de fotones de segundo orden está dada por:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{a}_1^\dagger(t)\hat{a}_2^\dagger(t+\tau)\hat{a}_2(t+\tau)\hat{a}_1(t) \rangle}{\langle \hat{a}_1^\dagger(t)\hat{a}_1(t) \rangle \langle \hat{a}_2^\dagger(t+\tau)\hat{a}_2(t+\tau) \rangle} \quad (10)$$

donde  $\hat{a}_i$  representa la aniquilación de un fotón por la detección del detector  $i = 1, 2$  además el orden normal de los operadores del campo debe preservarse.

### 3. METODOLOGÍA

Este trabajo consiste en investigar la dinámica de un sistema de dos niveles con un medio no lineal tipo kerr teniendo en cuenta efectos de temperatura. Este sistema se solucionó sin disipación para el modelo de Jaynes Cummings con medio kerr usando funciones de estado y numéricamente con disipación usando el formalismo de la ecuación maestra. La ecuación maestra que se utilizó para el cálculo numérico fue [26]:

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\rho}} = & \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_K, \hat{\rho}] + \frac{\kappa}{2} (1 + n_{th}) (2\hat{a}\hat{\rho}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{a}^\dagger\hat{a}) \\ & + \frac{\kappa}{2} n_{th} (2\hat{a}^\dagger\hat{\rho}\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{a}\hat{a}^\dagger) \\ & + \frac{\gamma}{2} (2\hat{\sigma}_-\hat{\rho}\hat{\sigma}_+ - \hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-) \quad (11) \end{aligned}$$

Ésta ecuación contiene cuatro términos: el primero describe la evolución unitaria del sistema QD-Cavidad, el segundo y tercer término describen el decaimiento de la cavidad y el cuarto término describe procesos de emisión espontánea del QD,  $n_{th}$  es el número medio de fotones del reservorio térmico,  $\kappa$  es la tasa a la cual escapan fotones a través de los espejos de la cavidad y  $\gamma$  es la tasa de decaimiento debido a emisión espontánea del QD.

Al cambiar los parámetros libres en el modelo de nuestro sistema de estudio,  $\kappa$  y  $\gamma$  se pueden obtener dos regímenes diferentes de la dinámica: acoplamiento débil y acoplamiento fuerte entre el modo cuantizado de la cavidad y el qubit. Las escalas de tiempo características asociadas con cada proceso son:  $\tau_g = \frac{1}{g}$ , es la escala de tiempo de la interacción,  $\tau_\gamma = \frac{1}{\gamma}$  es la escala de tiempo de emisión espontánea y  $\tau_\kappa = \frac{1}{\kappa}$  es la escala de tiempo de disipación. Si  $g \gg \kappa$ , los fotones se almacenan de manera eficiente en la cavidad un tiempo  $\tau_\kappa \gg \tau_g$ , así el campo y el átomo en la cavidad intercambian energía muchas veces antes de que el sistema entre en equilibrio. Cuando se cumple se dice que está en el régimen de acoplamiento fuerte. Si  $\tau_\kappa \ll \tau_g$  se dice que el sistema se encuentra en el régimen de acoplamiento débil y en este caso los fotones escapan de la cavidad antes de que puedan ser absorbidos por el qubit. El régimen donde se realizaron estos cálculos fue el régimen de acoplamiento fuerte y para

simplificar el problema asumimos que la cavidad se encuentra en resonancia con el qubit, es decir,  $\omega_a = \omega$  y además usamos  $\kappa < \gamma$ .

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

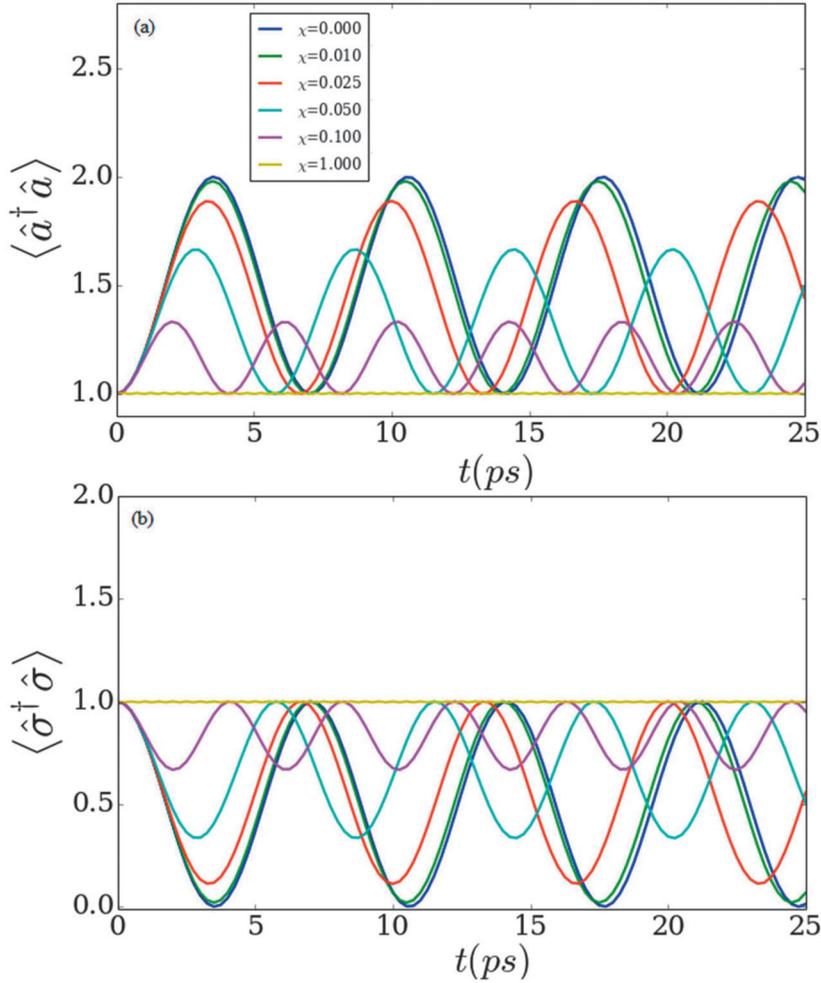
A continuación se muestran los resultados obtenidos de los cálculos realizados: número promedio de fotones, número medio de quantos de energía asociados al punto cuántico  $\langle \hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma} \rangle$  en función de  $t$ , espectro de fotoluminiscencia fotónico y función de coherencia de segundo orden para el MJC con y sin medio kerr. Para el número promedio de fotones  $\langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle$  y el valor esperado  $\langle \hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma} \rangle$  en función de  $t$  se hizo el estudio con y sin disipación. Para el espectro de fotoluminiscencia fotónico y función de coherencia de segundo orden se hizo con disipación, ya que se trabajó con estados estacionarios. La condición inicial que se consideró al momento de realizar los cálculos fue  $|e, 1\rangle$ , lo que indica que se asumió el QD en el estado 1 excitado y un fotón en la cavidad. En los sistemas donde se consideró la disipación las gráficas se realizaron para número medio de fotones en el reservorio  $n_{th} \geq 0$ .

La Figura 2 corresponde a la gráfica del número promedio de fotones y el valor esperado  $\langle \hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma} \rangle$  en función del tiempo sin disipación para dos casos concretos. El primero corresponde al caso donde el medio es lineal, es decir, MJC sin efecto kerr ( $\chi = 0$ ). El segundo caso incluye la parte no lineal ( $\chi \neq 0$ ). De la figura se observa un comportamiento oscilatorio y periódico para ambos casos. De estas cantidades físicamente lo que está sucediendo en el sistema es que hay un fotón en la cavidad y el QD está en el estado excitado, al momento de que el QD pasa al estado más bajo, la cavidad gana un fotón quedando ésta con dos fotones como se ve en la figura y el QD en el estado base y así sucesivamente vuelve el QD absorbe un fotón y pasa al estado excitado. Se puede observar que al agregar la parte del medio kerr para diferentes valores del parámetro  $\chi$ , la amplitud de las oscilaciones se reduce a medida que el valor de  $\chi$  se hace más grande, de modo que la frecuencia de oscilación aumenta.

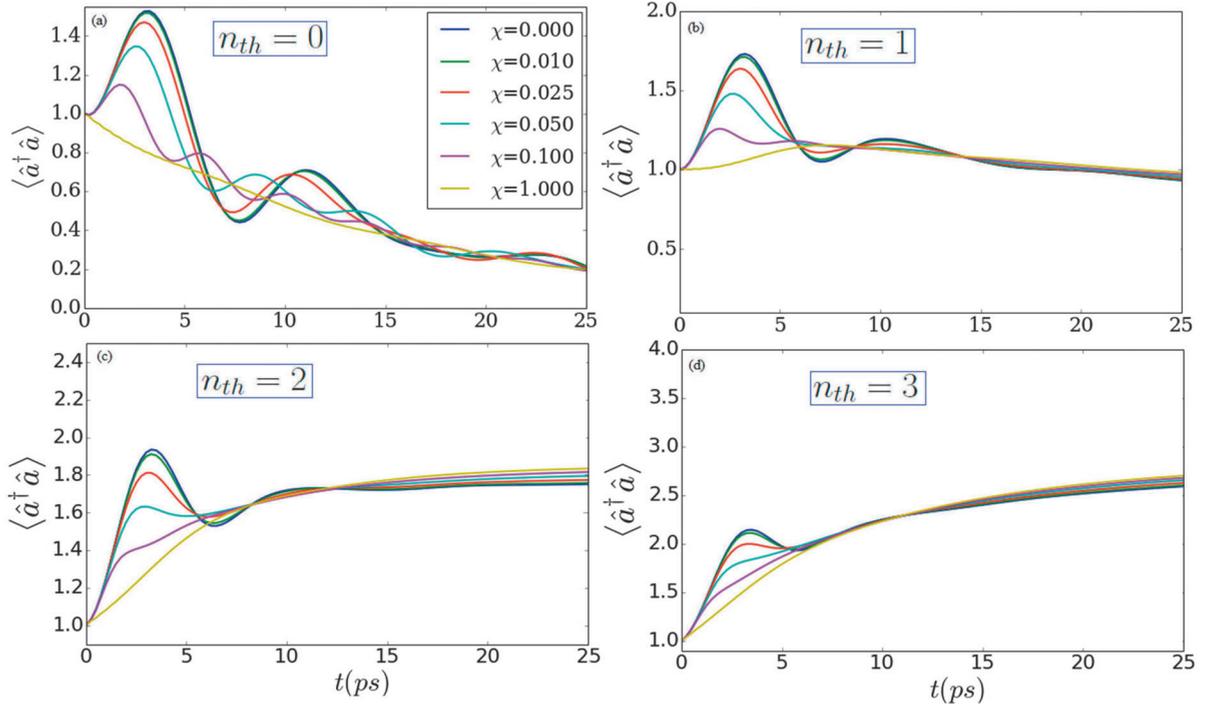
En la Figura 3 se puede observar la evolución temporal del número promedio de fotones, para

valores  $n_{th}=0$  (a),  $n_{th}=1$  (b),  $n_{th}=2$  (c), y  $n_{th}=3$  (d) y para diferentes valores de  $\chi$ . De la gráfica vemos un comportamiento oscilatorio de dicho parámetro, el cual presenta pérdidas. En cada gráfica se puede observar que al aumentar  $\chi$ , la amplitud de las oscilaciones se reduce, debido principalmente a la tasa de pérdidas a través de la cavidad. También se puede observar que las gráficas 3(b), 3(c) y 3(d) convergen aproximadamente al valor del número térmico de fotones, lo que significa que hay un intercambio de energía entre la cavidad y el reservorio hasta alcanzar el equilibrio térmico.

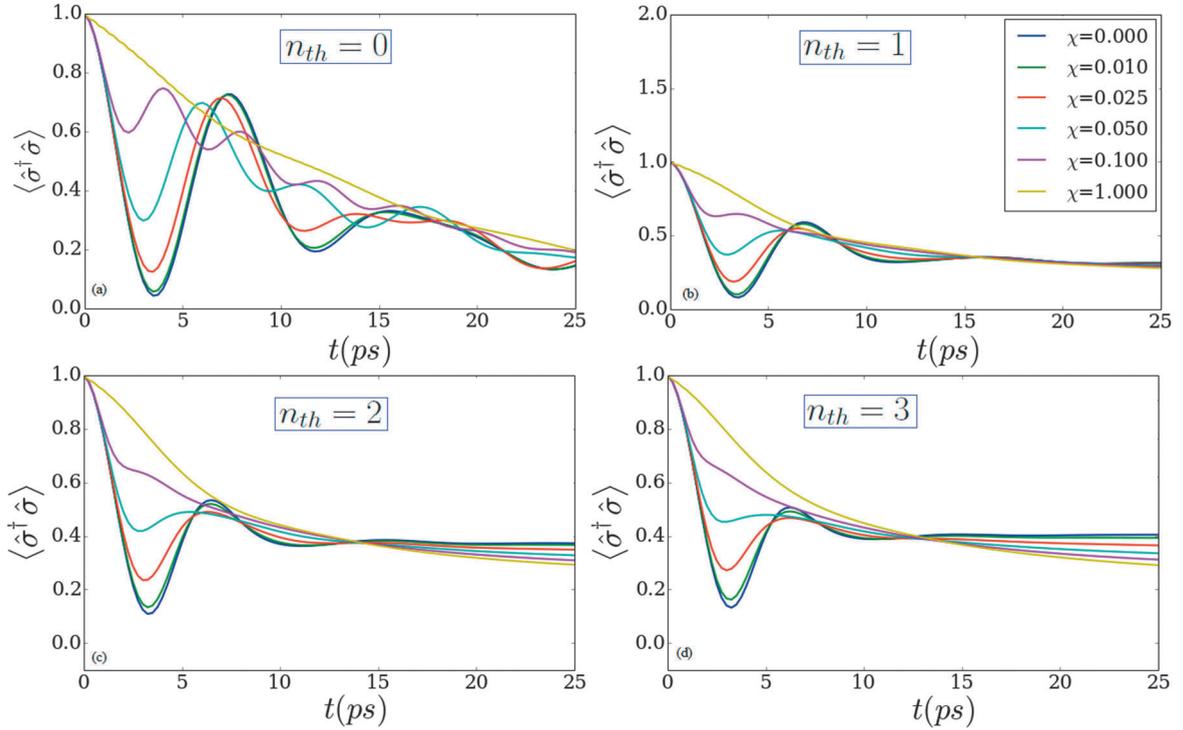
En las Figuras 4 se puede observar el valor esperado de  $\langle \hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma} \rangle$  en función de tiempo  $t$  del MJC, para  $n_{th}=0$ (a),  $n_{th}=1$ (b),  $n_{th}=2$ (c), y  $n_{th}=3$ (d) y para diferentes valores de  $\chi$ . Se evidencia un comportamiento oscilatorio y con pérdidas, reduciéndose la amplitud de las oscilaciones a medida que el valor de  $\chi$  se hace más grande. El decrecimiento de  $\langle \hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma} \rangle$  es debido principalmente a la emisión espontánea del QD. También se pueden observar oscilaciones de Rabi que tienden a amortiguarse o colapsar. Las figuras 4(b), 4(c) y 4(d) se interceptan en un punto, debido a que el QD trata de ponerse en equilibrio térmico con el ambiente.



**Figura 2.** Evolución temporal del número promedio de fotones y el valor esperado de  $\langle \hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma} \rangle$  sin disipación,  $\frac{\omega}{2\pi} = 1,0GHz$ ,  $\frac{\omega_c}{2\pi} = 1,0GHz$ ,  $\frac{g}{2\pi} = 0,05GHz$ , para diferentes valores de  $\chi$ .



**Figura 3.** Evolución temporal del número promedio de fotones con disipación,  $\frac{\omega}{2\pi} = 1,0GHz$ ,  $\frac{\omega_c}{2\pi} = 1,0GHz$ ,  $\frac{g}{2\pi} = 0,05GHz$ ,  $\kappa = 0,08GHz$ ,  $\gamma = 0,05GHz$ , (a)  $n_{th} = 0$ , (b)  $n_{th} = 1$ , (c)  $n_{th} = 2$ , (d)  $n_{th} = 3$ , para diferentes valores de  $\chi$ .



**Figura 4.** Valor esperado de  $\langle \hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma} \rangle$  en función de  $t$  con disipación  $\frac{\omega}{2\pi} = 1,0GHz$ ,  $\frac{\omega_c}{2\pi} = 1,0GHz$ ,  $\frac{g}{2\pi} = 0,05GHz$ ,  $\kappa = 0,08GHz$ ,  $\gamma = 0,05GHz$  (a)  $n_{th} = 0$ , (b)  $n_{th} = 1$ , (c)  $n_{th} = 2$ , (d)  $n_{th} = 3$ , para diferentes valores de  $\chi$ .

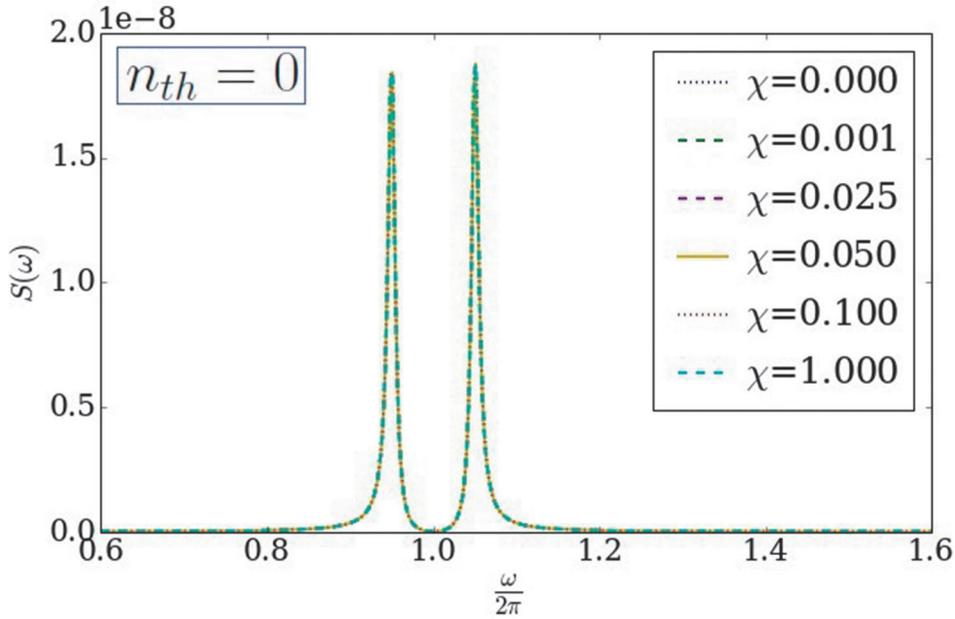
En la Figura 5 se muestra el espectro de energía en función de la frecuencia para  $n_{th} = 0$ . El espectro obtenido presenta dos máximos en

frecuencia y es simétrico con respecto al valor de la frecuencia de la cavidad. Vemos que no hay un cambio significativo a medida que el valor de  $\chi$

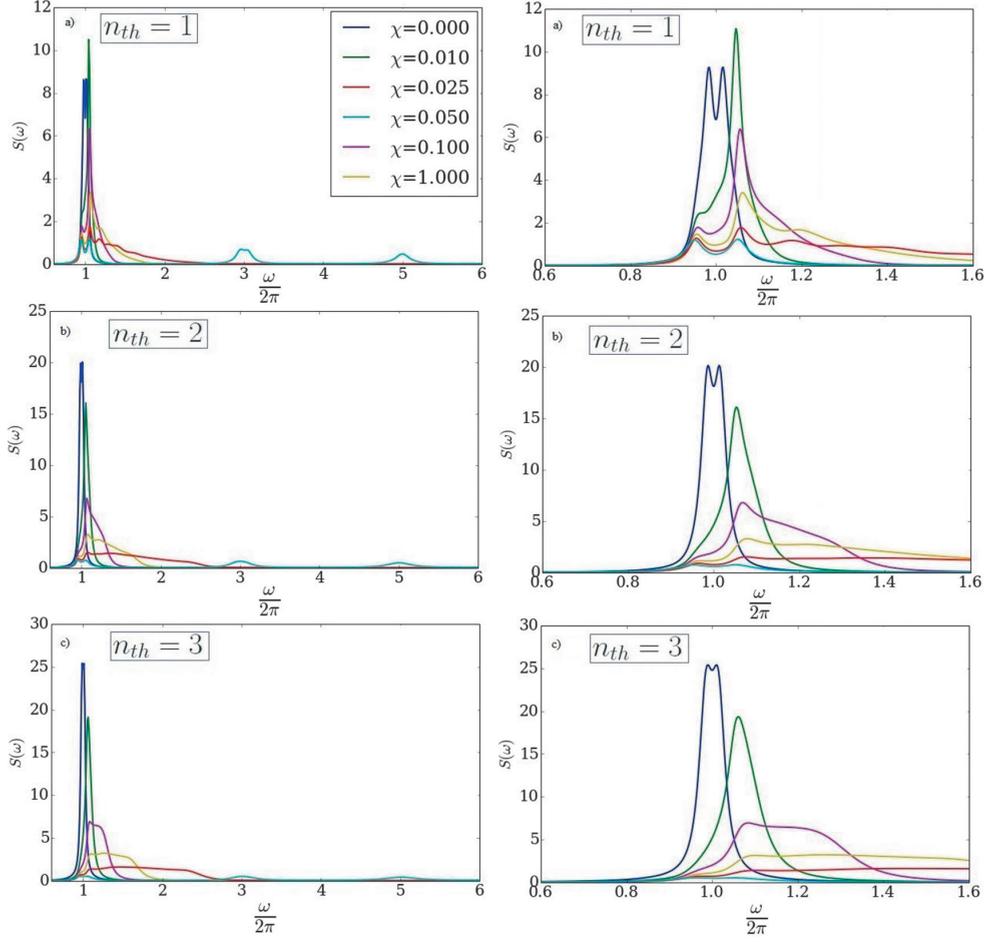
aumenta. En la figura 6 se muestra el espectro de energía en función de la frecuencia para  $n_{th}=1(a)$ ,  $n_{th}=2(b)$  y  $n_{th}=3(c)$ . A la derecha se muestra una gráfica ampliada de la misma para poder ver mejor la región donde  $S(\omega) \neq 0$ . La introducción de la no linealidad y el  $n_{th}$  causa cambios drásticos en el espectro. En las figuras 6(a), 6(b) y 6(c), para  $\chi = 0$ , el espectro sigue siendo simétrico para el valor de la frecuencia de la cavidad, pero para  $\chi \neq 0$  los espectros son asimétricos. También se observa que el efecto de la temperatura para  $\chi = 0$  lleva cambios en la forma de la línea. Los picos se mueven uno hacia el otro tratando de fusionarse en un solo pico. Se puede observar en la Figura 6(a) que a medida que  $\chi$  se hace más grande la amplitud de las oscilaciones disminuye y se tratan de formar más picos, sin embargo, en las Figuras 6(b) y 6(c) esos picos van desapareciendo a medida que el valor de  $n_{th}$  aumenta.

En la Figura 7 se muestra la función de coherencia de segundo orden como función  $\tau$  para (a)  $n_{th}=0$ , (b)  $n_{th}=1$ , (c)  $n_{th}=2$  y (d)  $n_{th}=3$  y para

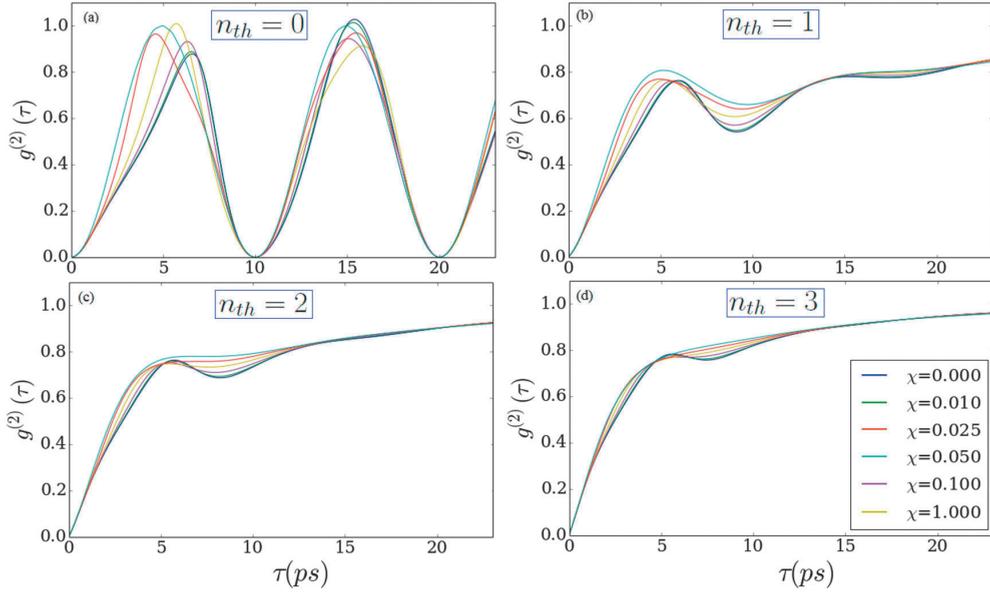
diferentes valores de  $\chi$ . La función  $g^{(2)}(\tau)$  mide la probabilidad de coincidencia de dos fotones que se detectan con una diferencia de tiempo. Típicamente esta función de coherencia de segundo orden se utiliza para encontrar el carácter estadístico de las fluctuaciones de la intensidad. Observamos que el mínimo de  $g^{(2)}(\tau)$  para (a)  $n_{th} = 0$ , ocurre en  $\tau = 0$  y es periódica cada  $\tau = 10$  ps, sin embargo, el mínimo de  $g^{(2)}(\tau)$  para (b)  $n_{th} = 1$ , (c)  $n_{th} = 2$ , (d)  $n_{th} = 3$ , solo se da en  $\tau = 0$ . Además  $g^{(2)}(\tau) > g^{(2)}(0)$  para  $\tau > 0$  para los cuatro casos dados anteriormente, indicando que la luz es antiagrupada. Por otra parte, la estadística de fotones de la luz es Poissoniana para todos los casos. Observamos que los dos fenómenos vistos son netamente cuánticos, es decir, no hay análogo clásico para este sistema en estudio. En cada gráfica se puede observar que al agregar la parte del medio kerr para diferentes  $\chi$ , la amplitud de las oscilaciones cambia a medida que el valor de  $\chi$  aumenta. También se puede observar que a medida que  $n_{th}$  aumenta  $g^{(2)}(\tau) \rightarrow 1$  cuando  $\tau \rightarrow \infty$ .



**Figura 5.** Espectro fotónico en estado estacionario para el modelo Jaynes-Cummings con un medio kerr  $\frac{\omega}{2\pi} = 1,0GHz$ ,  $\frac{\omega_a}{2\pi} = 1,0GHz$ ,  $\frac{g}{2\pi} = 0,05GHz$ ,  $\kappa = 0,08GHz$ ,  $\gamma = 0,05GHz$ ,  $n_{th} = 0$ , para diferentes valores de  $\chi$ .



**Figura 6.** Espectro fotónico en estado estacionario para el modelo Jaynes-Cummings con un medio kerr  $\omega = 1,0 \times 2\pi$ ,  $\frac{\omega}{2\pi} = 1,0GHz$ ,  $\frac{\omega_0}{2\pi} = 1,0GHz$ ,  $\frac{g}{2\pi} = 0,05GHz$ ,  $\kappa = 0,08GHz$ ,  $\gamma = 0,05GHz$ , (a)  $n_{th} = 1$ , (b)  $n_{th} = 2$ , (c)  $n_{th} = 3$ , para diferentes valores de  $\chi$ .



**Figura 7.** Función de coherencia de segundo orden para el modelo Jaynes-Cummings con un medio kerr  $\frac{\omega}{2\pi} = 1,0GHz$ ,  $\frac{\omega_0}{2\pi} = 1,0GHz$ ,  $\frac{g}{2\pi} = 0,05GHz$ ,  $\kappa = 0,08GHz$ ,  $\gamma = 0,05GHz$ , (a)  $n_{th} = 0$ , (b)  $n_{th} = 1$ , (c)  $n_{th} = 2$ , (d)  $n_{th} = 3$ , para diferentes valores de  $\chi$ .

## CONCLUSIONES

En este trabajo se han presentado los resultados de una investigación sobre la dinámica de un sistema QED de cavidad donde un solo átomo interactúa con un solo modo del campo electromagnético cuantizado. Para la condición inicial dada y el régimen considerado se encontró el número medio de fotones y la inversión de población  $\langle \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma} \rangle$  del sistema Qubit-Cavidad. En el caso donde no hay disipación se pudo observar que el medio kerr conduce a la disminución de la amplitud de las oscilaciones. Para el caso disipativo, el fuerte acoplamiento genera oscilaciones en el número medio de fotones, debido a que los fotones pasan mayor tiempo en la cavidad antes de ser disipados.

Analizamos analíticamente el comportamiento de la función de correlación excitónica y fotónica de primer y segundo orden sin disipación usando funciones de estados. Para la función de correlación excitónica de segundo orden calculada de forma analítica para los dos modelos, se observó que a medida que  $n$  tiende a cero la función de correlación también tiende a ese valor. Como se está trabajando con un medio kerr, hay un proceso de dos fotones y las mínimas condiciones iniciales que se deben usar es que haya por lo menos un fotón en la cavidad y el Qubit se encuentre en el estado excitado o que el Qubit se encuentre en el estado base y hayan dos fotones en la cavidad.

Para el espectro fotónico notamos en la gráfica que esta función a medida que el número térmico tiende a cero el espectro tiende a ese valor, lo que indica que para estudiar el espectro fotónico se debe tener en cuenta valores distintos de cero en el número térmico de fotones asociado con el reservorio, ya que juega un papel fundamental. También se observa que las gráficas de espectros para el modelo de Jaynes Cummings para todos los números térmicos son simétricas con respecto al valor de la frecuencia de la cavidad, lo que concuerda con algunos trabajos teóricos similares reportados. Por último observamos que las funciones de coherencia de segundo orden estudiadas tienen características netamente cuánticas. Por último, esperamos que nuestro estudio pueda proveer suficiente información para futuros estudios teóricos y/o experimentales.

## AGRADECIMIENTOS

Y.R. agradece al profesor Boris Rodríguez de la Universidad de Antioquia por todas las discusiones y sugerencias realizadas en torno a este trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] E. T. Jaynes and F. W. Cummings, Comparison of Quantum and Semiclassical Radiation Theories with Application to the Beam Maser. Proc. Inst. Elect. Eng. 51, 89 (1963).
- [2] J. Liu and Z.-Y. Li, Interaction of a two-level atom with single-mode optical field beyond the rotating wave approximation, Opt. Express, Volumen 22, pp. 28671-28682 (2014).
- [3] M. J. Werner and H. Risken, Quasiprobability distributions for the cavity-damped Jaynes-Cummings model with an additional Kerr medium. Phys. Rev. A 44, 4623 (1991)
- [4] O. de los Santos, C. González and J. Récamier, Non-linear Jaynes-Cummings model for two interacting two-level atoms, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. Volumen 49, 165503 (2016).
- [5] M. Ghorbani, M. J. Faghihi, and H. Safari, Wigner function and entanglement dynamics of a two-atom two-mode nonlinear Jaynes-Cummings model, Journal of the Optical Society of America B, Volumen 34, pp. 1884-1893 (2017).
- [6] S.-P. Bu, G.-F. Zhang, J. Liu, Z.-Y. Chen, Berry phase in a two-atom Jaynes-Cummings model with Kerr medium. Phys. Scr. 78, 065008 (2008).
- [7] A. Joshi and S.V. Lawande, Fluorescence spectrum of a two-level atom interacting with a quantized field in a Kerr-like medium. Phys. Rev. A 46, 5906 (1991).
- [8] H. R. Baghshahi, M. J. Faghihi, and M. K. Tavassoly, Entanglement analysis of a two-atom nonlinear Jaynes-Cummings model

- with nondegenerate two-photon transition, Kerr nonlinearity, and two-mode Stark shift. *Laser Phys.* Volumen 24, 125203 (2014).
- [9] B. Mojaveri, A. Dehghani, M. A. Fasihi and T. Mohammadpour, Thermal Entanglement Between Two Two-Level Atoms in a Two-Photon Jaynes-Cummings Model with an Added Kerr Medium, *International Journal of Theoretical Physics*, Volumen 57, pp. 3396-3409, (2018).
- [10] D. Vitali, M. Fortunato, and P. Tombesi, Complete Quantum Teleportation with a Kerr Nonlinearity *Phys. Rev. Lett.* 85, 445 (2000).
- [11] A. Joshi and R. R. Puri, Dynamical evolution of the two-photon Jaynes-Cummings model in a Kerr-like medium. *Phys. Rev. A* 45,5056 (1992).
- [12] W. Wei, G. Guang-Can; Preparation of Nonclassical States of a Cavity Field Based on a Nonlinear Jaynes-Cummings Model. *Phys. Rev.* Volumen 7, 175 (1998).
- [13] E. del Valle, A. Gonzalez-Tudela, F. P. Laussy, C. Tejedor, and M. J. Hartmann. Theory of Frequency-Filtered and Time-Resolved N-Photon Correlations, *Phys. Rev. Lett.* 109,183601 (2012).
- [14] E. del Valle, Distilling one, two and entangled pairs of photons from a quantum dot with cavity QED effects and spectral filtering, arXiv:1210.5272v2 [cond-mat.mes-hall] (2012).
- [15] H. J. Carmichael, *Statistical Methods in Quantum Optics*, Vol. 1, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- [16] J. C. Gonzalez-Henao, E. Plugliese, S. Euzzor, R. Meucci and F. T. Arecchi, Control of entanglement dynamics in a system of three coupled quantum oscillators, *Scientific Reports*, Volumen 7, 9957 (2017)
- [17] J. C. Gonzalez-Henao, E. Plugliese, S. Euzzor, S.F. Abdalah, R. Meucci and J. A. Roversi, Generation of entanglement in quantum parametric oscillators using phase control, *Scientific Reports*, Volumen 5, 13152 (2015)
- [18] J. C. Gonzalez and J. A. Roversi, Decrease of the decay rate of the entanglement of a system of two entangled qubits by increasing the temperature of the thermal bath, *Quantum Information Processing*, Volumen 14, 1377-1385 (2015).
- [19] G. S. Agarwal, Vacuum-field Rabi oscillations of atoms in a cavity, *J. opt. Soc. Am. B*, Volumen 2, No 3 (1985).
- [20] G. S. Agarwal, Probing the dressed states of an atom interacting with a quantized field, *Optics Communications*, 202-208 (1991).
- [21] M. Kronenwett, Photon Correlations in Two-Mode Cavity Quantum Electrodynamics, Trabajo de grado para optar el título en Msc en Ciencias físicas Nueva Zelanda, The University of Auckland, 110p, (2007).
- [22] S. James Whalen, Photon correlation functions and photon blockade in two-mode cavity QED, Trabajo de grado para optar el título en licenciatura en física, Nueva Zelanda, The University of Auckland, 48p, (2008).
- [23] F. P. Laussy, Elena del Valle, and Carlos Tejedor. Luminescence spectra of quantum dots in microcavities. *Phys. Rev. B* 79, 235325 (2009).
- [24] E. del Valle, F. P. Laussy, and C. Tejedor, Luminescence spectra of quantum dots in microcavities. II. Fermions *Phys. Rev. B* 79, 235326 (2009).
- [25] F. P. Laussy, E. del Valle, A. Laucht, J. J. Finley, M. Villas Boas. Luminescence spectra of quantum dots in microcavities. III. Multiple quantum dots, *Phys. Rev. B* 84, 195313 (2011).
- [26] G. S. Agarwal, R. K. Bullow, G. P. Hildred. Exact Finite Temperature quantum statistics of single atom electrodynamics in a cavity of arbitrary Q, *Optics Communications*, Volumen 59 (1986).

# Modelo estadístico de la distribución de materia de los discos protoplanetarios

## Statistical model of the distribution of matter of protoplanetary disks

N. Poveda Tejada <sup>a\*</sup>  
L.M. Rodríguez Cuevas <sup>a</sup>  
N. Vera Villamizar <sup>a</sup>

Fecha de Recepción: 02.11.2017

Fecha de aceptación: 12.12.2018

DOI: <https://doi.org/10.19053/01217488.v10.n1.2019.8812>

### Resumen

En la mayoría de modelos de discos protoplanetarios se tiene una distribución continua de gas y polvo, con una dinámica que da origen a los planetas, los cuales en el proceso de formación, hacen surcos en el disco al capturar gravitacionalmente la materia existente a su alrededor. Los discos de transición son una clase de disco protoplanetario que se caracterizan por tener una gran cavidad libre de gas y polvo en su interior. En este artículo se propone un modelo estadístico basado en los discos de transición, el cual se extiende a los discos protoplanetarios. Con este modelo se pueden realizar simulaciones dinámicas de formación planetaria usando pocos parámetros. Se muestra el proceso seguido para simular el disco de transición DoAr44 y el disco protoplanetario HI-Tauri. A diferencia de otros modelos, la formación de cuerpos planetarios es más rápida.

**Palabras clave:** Discos de transición, disco protoplanetario, simulación de discos protoplanetarios.

### Abstract

In the majority of models, the protoplanetary disks have a continuous distribution of gas and dust, with a dynamics that gives origin to the planets, which in the process of formation, make grooves on the disk by gravitationally capturing the existing matter around them. Transition disks are a class of protoplanetary disk that has a large cavity free of gas and dust inside. In this paper we propose a statistical model based on transitional disks, which extends to protoplanetary disks. With this model you can perform dynamic simulations of planetary formation using few parameters. The process followed to simulate the transition disk DoAr44 and the protoplanetary disk HI-Tauri is shown. Unlike other models, the formation of planetary bodies is faster.

Key words: Transition disks, protoplanetary disk, simulation of protoplanetary disks

---

<sup>a</sup> aGrupo de Astrofísica y Cosmología, Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

\* Autor de correspondencia: [nicanor.poveda@uptc.edu.co](mailto:nicanor.poveda@uptc.edu.co)

## 1. INTRODUCTION

The birth of one or more stars leaves as a remnant a circumstellar disk, inside which the planetary formation can be given, called the protoplanetary disk. The investigation of protoplanetary disks is essential to know the stages of evolution that lead to the formation of the exoplanets and planets of the solar system. The high resolution images of HL-tauri, obtained by ALMA [1] and VLA [2] have revolutionized and challenged the theories of planetary formation, being this subject of great interest and controversy. A class of circumstellar disk is the transitional disk, which, in general are symmetrical and have a toroidal shape around their star [3, 4]. The transitional disk DoAr44 is the simplest and most simplified protoplanetary disk that can be studied and modeled. And this model is the basis for describing more complex protoplanetary disks like HL-Tauri [1].

A transitional disc can be formed by one or more toroids and eventually the toroids can have different degrees of inclination [5]. Through an accretion process, this dust and gas toroid forms planetesimals, which when collapsed, give rise to a massive object (planet or dwarf planet) and a series of smaller objects (asteroids and comets). Therefore, planetary formation must occur inside the toroid [2]. Consequently, the planetary formation is faster, giving an explanation to the large number of exoplanets that have been found around the stars.

In this work, a statistical model is presented and the process followed to simulate the transitional disk with a single toroid like DoAr44 and the protoplanetary disk HL-Tauri, formed by several concentric toroids. It is assumed that each toroid has its own dynamics (in this case, two toroids remain separate) and the interaction between them is not ruled out (in this case, two toroids merge into one).

## 2. TRANSITION DISKS

The transition discs consist of a very small internal disk and a large external disk, separated by a cavity free of dust and gas (gap). It adopts the physical structure suggested by [3], implemented by [4] and applied for a similar analysis of Ophiucus IRS 48 by [6]. The disk

closest to the star, is usually made up of dust with low volumetric density; has an internal radius  $r_{sub}$  (sublimation radius) and an external radius  $r_{gap}$  (radio where the gap starts). The gap does not contain dust and generally does not have gas either, some authors consider that it is due to the formation of a planet which has captured all the existing matter around it [7]. The external disk is constituted by gas and high density dust, the gas disk has a thickness that goes from  $r_{cgas}$  (radius of the gas cavity) up to  $r_{cdust}$  (radius of the dust cavity) and dust disk from  $r_{cdust}$  to  $r_{ext}$  (external radius). As illustrated in the Figure 1.

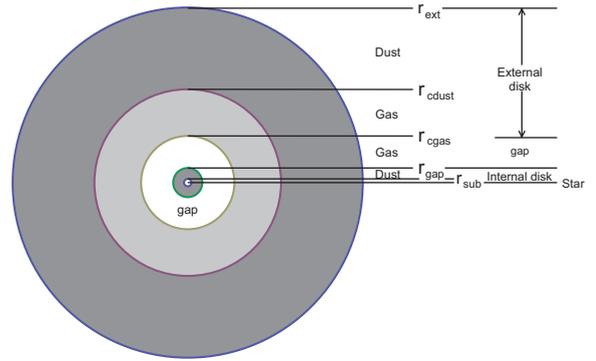


Figure 1. Structure of a transitional disk.

The disk may have a different orbital plane with respect to the others, or with respect to the plane of equatorial rotation of the star [5]. With radio telescopes only the radiation emitted by the dust that makes up the external disk is observed, in what follows, we will only model the external dust disk and the star composed of gas.

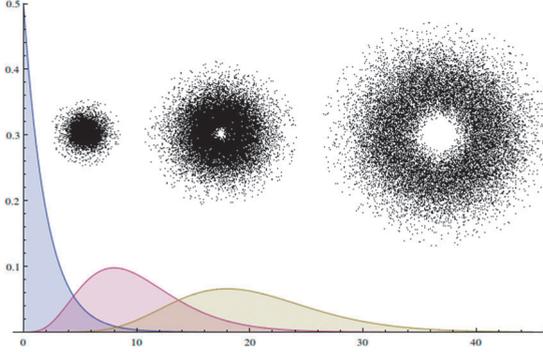
### 2.1 Formulation of the statistical model

As an example we take the transitional disk DoAr44, which is a completely symmetrical dust ring around its star [7]. To model it we ideally consider that it is constituted by a spherical gas star and a toroid, made up of planetesimals with equal masses. Through an accretion process, planetesimals will give rise to massive objects (planets, dwarf planets, asteroids or comets).

Initially the particle distribution,  $R(r)$ , must be obtained throughout  $0 < r < \infty$ . For the proto-star the number of particles grows exponentially as  $r \rightarrow 0$ , which explains why it finally collapses into

a point object with respect to the initial volume of the gas. The particles in the toroid are around the average distance  $\langle r \rangle$  with a positive asymmetry, that is, the number of particles is greater when  $r < \langle r \rangle$  and less when  $r > \langle r \rangle$ . Statistically, this corresponds to the Gamma density function:

$$R(r) = \begin{cases} \lambda \frac{1}{\Gamma(\alpha)} (\lambda r)^{\alpha-1} e^{-\lambda r}, & r > 0. \\ 0, & r \leq 0. \end{cases} \quad (1)$$



**Figure 2.** Gamma density function for  $\alpha = 1$  (star),  $\alpha = 5, 10$  (toroids), and  $\lambda = 0,5$ .

In the expression (1) you have the parameter  $\alpha > 0$  called form of distribution (if  $\alpha = 1$  a star is obtained and if  $\alpha > 1$  a toroid) and a parameter  $\lambda > 0$  called scale, which determines the scope of positive asymmetry from the right, as illustrated in Figure 2. The term  $\Gamma(\alpha)$  is the Gamma function (for this reason, this name is given to the density function), in this case it is an extension of the factorial concept to real numbers and is responsible for the convergence of the distribution.

To determine the parameters  $\alpha$  and  $\lambda$  we make use of the concept: Complete Spatial Randomness (CSR). It is assumed that the particles are randomly found in space (this is called an event), therefore, from an average occurrence frequency of events  $\lambda$ , the probability that a certain number of events will occur ( $k$ ) in a certain position  $r$ , obeys a Poisson distribution:

$$P(k, r, \lambda) = \frac{1}{k!} (\lambda r)^k e^{-\lambda r}. \quad (2)$$

In the region of the considered space, the probability of the encounter between two particles is very small, that is, statistically it is a “rare event”. Consequently, the probability is zero, if the encounter of more than two particles

is considered, in a moment of time. The encounter of two particles in a region is independent of the encounter of other particles in any other disjunct region of the previous one. And the encounter of the particles occurs with regularity and independence, being the number of encounters theoretically unlimited. This behavior validates the correspondence with the Poisson distribution (2).

If the toroids give rise to the planets orbiting the star, we can assign a number  $n$  to each orbit. Therefore, the semimajor axis of the orbit can be expressed as  $a = a_s n$ , where  $a_s$  is a free parameter (in astronomical units). It is not required that the orbit numbers  $n$  for the planets, be consecutive. As the dynamics is determined by the mass of the proto-star regardless of the mass of the object that the orbit, the parameter  $a_s$  as it must be proportional to the mass of the proto-star, at the time when the toroid was formed. The average occurrence of events is the encounter of two particles at a distance  $a$ , i.e.,  $\lambda = 2/a = 2/a_s n$ . If in the distance  $a$ , two are given events, it is expected that at the distance  $na$ ,  $2n$  events occur; therefore,  $k = 2n$ .

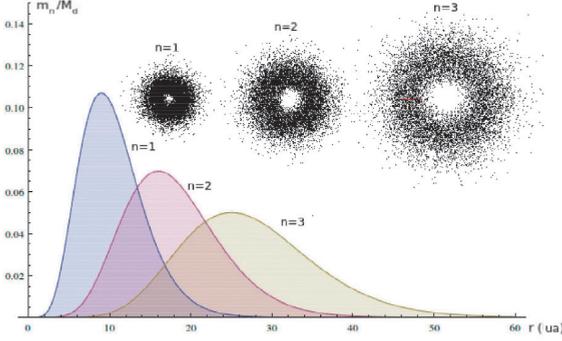
The Poisson distribution (2),  $0 \leq P(k, r, \lambda) \leq 1$ , by multiplying it by a factor  $\lambda$  it becomes the Gamma density function (1), where  $\alpha = 2n + 1$  and  $\lambda = 2/a_s n$ . As now  $\alpha$  it is a positive integer ( $\alpha \in \mathbb{N}$ ) the Gamma function  $\Gamma(\alpha) = (\alpha - 1)!$ , i.e.,  $\Gamma(2n + 1) = 2n!$ . The Gamma distribution, when  $\alpha$  is a positive integer, is known as the Erlang distribution. Consequently, the particle distribution for the toroid generated by a planet in the orbit  $n$  is,

$$R_n(r) = \frac{2}{a_s n} \frac{1}{2n!} \left( \frac{2r}{a_s n} \right)^{2n} e^{-2r/a_s n}, \quad (3)$$

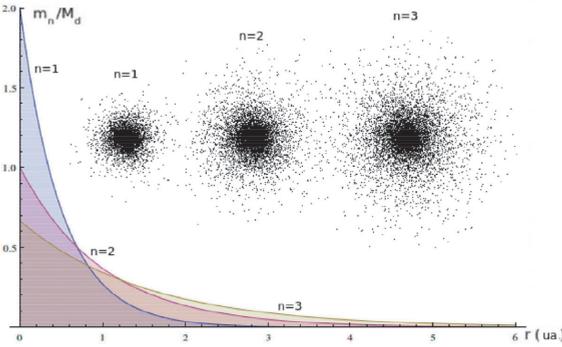
since this expression is a density function, the area under the curve is the unit:  $\int_0^\infty R_n(r) dr = 1$ . The density function (3) is reduced to a Gaussian distribution for  $n > 9$ .

As seen in the Figure 3 the maximum points are in  $a = a_s n^2$ , consequently, it is expected that one or more massive objects (planets or dwarf planets) will be formed in this position and smaller objects farther away from this position (satellites, asteroids or comets).

In the Solar System, the planets are located at certain distances from the Sun. A succession has been found that relates the distance of the planets from the Sun known as the law of Titius-Bode  $r = 0,4 + 0,3 \times 2^n$ , with  $n = -\infty, 0, 1, \dots, 7$  [8]. However, a better agreement is obtained considering



**Figure 3.** Density function  $R^n(r)$  for  $a_s = 1$  and  $n = 1, 2, 3$ , The maximum is found in:  $a = a_s n^2 = 1, 4, 9$ , respectively.



**Figure 4.** Density function  $S_n(r)$  for  $a_s = 1$  and  $n = 1, 2, 3$ .

the distance proportional to the square of a whole number:  $a = a_s n^2$  [9].

For the symmetry of the toroid the angular part is given by the spherical harmonics:

$$Y_n(\theta, \phi) = |Y_{n-1}^{n-1}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta. \quad (4)$$

This provides a Gaussian density function with respect to  $\theta$  and a rotational invariance O2. By integrating in the entire range of coordinates the unit is obtained:  $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_n(\theta, \phi) d\theta d\phi = 1$ .

For the star we have the distribution function:

$$S_n(r) = \frac{2}{a_s n} e^{-2r/a_s n}, \quad (5)$$

where  $\int_0^\infty S_n(r) dr = 1$ , and

$$Z(\theta, \phi) = \frac{\sin \theta}{4\pi}. \quad (6)$$

like wise  $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Z(\theta, \phi) d\theta d\phi = 1$ .

Therefore, to describe a protoplanetary disk like HI-Tauri, where it is evidenced that it is constituted by a series of concentric toroids [1], with a density  $\tau(r, \theta, \phi)$ . The star is made up of a series of concentric layers with density  $\sigma(r, \theta, \phi)$ :

$$\tau(r, \theta, \phi) = \sum_{n=1}^{N_\tau} m_n R_n(r) Y_n(\theta, \phi), \quad (7)$$

$$\sigma(r, \theta, \phi) = \sum_{n=1}^{N_\sigma} M_n S_n(r) Z(\theta, \phi), \quad (8)$$

where  $m_n$  the mass of each of the  $N_\tau$  toroids that make up the protoplanetary disk, and  $M_n$  is the mass of each of the  $N_\sigma$  layers that will give rise to the proto-star. Each of the mass terms depends on the distribution of matter, the absence of matter makes some of these terms zero, so that not all orbit numbers contribute in the summation. By integrating the expression (7) and (8) we will obtain the mass of the protoplanetary disk,  $M_d = \sum_{n=1}^{N_\tau} m_n$ , and the mass of the star,  $M_s = \sum_{n=1}^{N_\sigma} M_n$ :

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \tau(r, \theta, \phi) d\theta d\phi dr = M_d, \quad (9)$$

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sigma(r, \theta, \phi) d\theta d\phi dr = M_s. \quad (10)$$

## 2.2. Simulation process

To simulate the protoplanetary disk HI-Tauri, we start from the values of the major semi-axes of the bright rings:  $(a_o = 20.4, 38.1, 47, 55, 68.8, 81.3, 97)$  AU [1]. In the equation  $a_o = a_s n^2$  we do not know the free parameter  $a_s$  and the orbit numbers,  $n$ . As the value for the Solar System is  $a_\odot \simeq 0.031$  AU and it is considered that the HI-Tauri star has a mass of  $M_s = 1.7 M_\odot$  [10], we propose a series of possible values  $a_s$  ( $0.04 \leq ka_\odot \leq 0.06$ ) AU,

with a descending sweep of  $10^{-5}$  AU, where  $k = M_s/M_\odot$ .

For each value,  $a_k$ , the number of orbit is calculated from the rings,  $n = \left\lceil \sqrt{r_o/a_k} \right\rceil$ , obtaining a series of values  $(r_o, a_k n^2)$ , and a least-squares adjustment is made to the equation,  $r_o = a_s n^2$ , where  $a_s$  is the parameter to be determined. In this way, we obtain the value  $a_s = \bar{a}_s \pm e_s$ , where  $\bar{a}_s$  is the average and  $e_s$  is the dispersion (error). Additionally, the correlation coefficient  $0 \leq R^2 \leq 1$  is obtained, and the chi-square value by degree of freedom  $\chi_{Dof}^2$  and the goodness of fit (likelihood):  $0 \leq e^{\chi_{Dof}^2} \leq 1$ . The maximum likelihood is used as a criterion to select the best value of  $a_s$ . The results are shown in table 1.

**Table 1.** Values of  $n$  obtained for HI-Tauri

Toroid	$r_o$ (AU)	$n$	$m_n(m_\oplus)$
B1	20.4	20	48
B2	38.1	27	53
B3	47	30	30
B4	55	32	62
B5	68.8	36	7
B6	81.3	39	101
B7	97	43	123

$$a_s = (5,28761 \pm 0.02136) \times 10^{-2} \text{ (AU)}$$

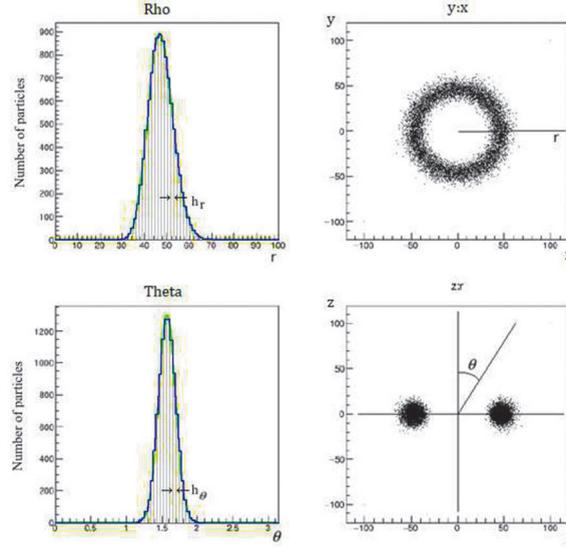
$$\chi_{Dof}^2 = 0.46729 \quad R^2 = 0.99934$$

For the transition disk DoAr44,  $M_s = 1.3 M_\odot$ ,  $R_s = 1.75 R_\odot$ ,  $M_d = 0.005 M_\odot$  and the toroid is between 32 and 60 AU [7]. The same procedure as above is followed, using as criteria, to select the best value as, the lowest percentage error:  $e_s = 100 |a_s - a_o|/a_o$ . The results obtained are:  $a_s = (3,94858 \pm 0,00006) \times 10^{-2}$  AU,  $n = 33$  and  $r_n = 43$  AU, with these values the Figure 5 was made.

Table 1 shows the mass  $m_n$  of each of the rings [10]. The number of particles in each ring  $Nr$  is proportional to its percentage. The particles are randomly distributed in the area under the curve of the function  $R_n(r)$  in the range  $0 \leq r \leq 130$  AU, and each particle is assigned a random angle:  $0 \leq \phi < 2\pi$ . A circular sector is obtained in the XY plane (See upper part of Figure 8), then each of these particles are randomly distributed

in the area under the curve  $Y_n(\theta, 0)$  in the interval  $0 < \theta \leq \pi$ , (See lower part of Figure 8). With these three values  $Y_n(r, \theta, \phi)$  the position of each particle in the Cartesian coordinate system is determined:  $x=r\sin\theta \cos\phi$ ,  $y=r \sin\theta\sin\phi$ ,  $z=r\cos\theta$ . Figure 9 shows the radial function, the cross-sectional and zenithal view of the particle system obtained. In Figure 9 we can observe the absence of a ring in 28 AU, which is consistent with the collapse of the ring to planet.

The function  $(m_n/M_d)R_n(r)Y_n(\theta,\phi)$  is computationally represented as  $e_n R_n(r) f_n Y_n(r)$  where  $e_n$  and  $f_n$  is a scale factor that corresponds to the maximum heights of each of the distributions; which, in turn, depend on the number of particles that are randomly distributed under the curve, as shown to the right of the Figure 5. The domain of the distribution function,  $R_n(r)$ , is  $0 < r < r_{ext}$  (AU), which we divide into  $Nr$  intervals:  $1 \leq i \leq Nr$ , each division has a width,  $h_r = r_{ext}/Nr$ . The height of the  $i$ -th division is calculated by averaging the two heights of the interval  $R(i) = 1/2 (R_n [(i-1)h_r] + R_n [ih_r])$ . A random radius is generated between  $0 < r \leq r_{ext}$  and it is located in the  $i$ -th division to which it belongs, as long as the points contained in the division are less than  $R(i)$ , in such a way that filling is completed under the curve of Figure 5 with a certain number of points. The points are located at an angle  $0 \leq \phi < 2\pi$  random, obtaining the toroid on the XY plane. The axial symmetry is given by the  $\phi$  angle that we already had in mind when projecting the toroid in the XY plane. This distribution function can be represented with a system of particles distributed in space as illustrated in Figure 5.



**Figure 5.** Distribution function  $R_n(r)Y_n(\theta, \phi)$  of DoAr44 and its representation as a particle system.

The domain of the angular distribution function  $Y_n(\theta, 0)$  is  $0 < \theta \leq \pi$ , which we divide into  $N_\theta = N_r \pi / r_{ext}$  intervals:  $1 \leq i \leq N_\theta$ , each division has a width,  $h_\theta = \pi / N_\theta$ . The height of the  $i$ -th division is calculated by:  $Y(i) = 1/2 (Y_n [(i-1)h_\theta] + Y_n [ih_\theta])$ . A random angle is generated between  $0 < \theta \leq \pi$  and it is located in the  $i$ -th division to which it belongs, as long as the points contained in the division are less than  $Y(i)$ , in such a way that filling is completed under the curve of Figure 5 with a certain number of points. The points are located along the  $z$ -axis from its  $XY$  position obtained previously with the radial distribution.

Finally, we have the radius  $0 < r \leq r_{ext}$ , the angles  $0 \leq \theta < \pi$  and  $0 \leq \phi < 2\pi$ , with which the position of the particles in the  $XYZ$  Cartesian coordinate system is determined:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta. \end{aligned} \quad (11)$$

The magnitude of the velocity of the particles,  $v_o$ , is determined from the opposing forces: the gravitational force against the centripetal force ( $-m d\Phi(r)/dr|_{r=a} \sin \theta - mv^2/a \sin \theta = 0$ ):

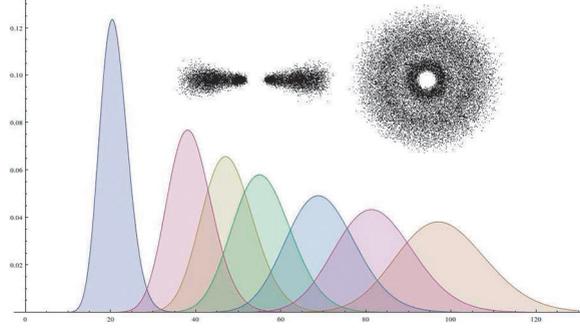
$$v_o = \sqrt{-a \frac{d\Phi(r)}{dr} \Big|_{r=a}} \sin \theta, \quad (12)$$

where  $\Phi(r)$  it is the potential under which the particles are subjected. The velocities in space are

obtained by deriving the positions of the particles, equation (11), they are:

$$\begin{aligned} v_x &= -v_o \sin \theta \sin \phi \\ v_y &= v_o \sin \theta \cos \phi \\ v_z &= 0. \end{aligned} \quad (13)$$

To simulate the collision between two particles, each one is considered as a sphere whose radius is half the minimum distance between the particles of the distribution. This was done with the purpose of inducing a first collision to accelerate the simulation. Initially, it is examined that there is no overlap between the spokes and the directions of the speeds must be opposite for the collision to exist; if these conditions are met, the second particle is suppressed, decreasing the number of particles of the simulation in one, this causes the speed of the simulation to increase depending on the frequency of the collisions. The resulting particle complies with the law of conservation of the mass, volume and momentum of the particles that collided. The HI-Tauri disk consists of a series of toroids with a mass that depends on the number of number of particles in each of the radial distributions. The masses of each toroid were obtained from [7]  $m_n = 47, 53, 30, 62, 7, 101, 123 M_\oplus$ , which affect the height of the distribution function. The radial distribution function and the corresponding particle distribution are illustrated in the Figure 6. Unlike other models, the formation of planetary bodies is faster and generates stable and closed orbits [11].



**Figure 6.** Distribution function  $R_n(r)$  of HI-Tauri and its representation as a system of particles.

## CONCLUSIONS

The radial particle distribution of a transitional disk is a particular case of the Gamma density function where the parameter  $\alpha = 1$  for the star and  $\alpha > 1$  for the toroid. Any protoplanetary disk can be formed by one or more toroids. This distribution causes the most massive objects to be formed at a predetermined distance given by  $a = a_s n^2$ , where  $a_s$  is a free parameter. Since the dynamics is determined by the mass of the proto-star regardless of the mass of the object that the orbit, the parameter  $a_s$  as it must be proportional to the mass of the proto-star. Physical behavior is subordinated to the observed statistical behavior.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We thank the Escuela de Física and Centro de Gestión de Investigación y Extensión de la Facultad de Ciencias (CIEC) of the Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC).

## REFERENCES

- [1] ALMA Partnership, C. L. Brogan, L. M. Pérez, T. R. Hunter, W. R. F. Dent, A. S. Hales, R. E. Hills, S. Corder, E. B. Fomalont, C. Vlahakis, Y. Asaki, D. Barkats, A. Hirota, J. A. Hodge, C. M. V. Impellizzeri, R. Kneissl, E. Luzzi, R. Lucas, N. Marcelino, S. Matsushita, K. Nakanishi, N. Phillips, A. M. S. Richards, I. Toledo, R. Aladro, D. Brogiere, J. R. Cortes, P. C. Cortes, D. Espada, F. Galarza, D. Garcia-Appadoo, L. Guzman-Ramirez, E. M. Humphreys, T. Jung, S. Kameno, R. A. Laing, S. Leon, G. Marconi, A. Mignano, B. Nikolic, L.-A. Nyman, M. Radiszcz, A. Remijan, J. A. Rodón, T. Sawada, S. Taka-hashi, R. P. J. Tilanus, B. Vila Vilaro, L. C. Watson, T. Wiklind, E. Akiyama, E. Chapillon, I. de Gregorio-Monsalvo, J. Di Francesco, F. Gueth, A. Kawamura, C.-F. Lee, Q. Nguyen Luong, J. Mangum, V. Pietu, P. Sanhueza, K. Saigo, S. Takakuwa, C. Ubach, T. van Kempen, A. Wootten, A. Castro-Carrizo, H. Francke, J. Gallardo, J. Garcia, S. Gonzalez, T. Hill, T. Kaminski, Y. Kurono, H.-Y. Liu, C. Lopez, F. Morales, K. Plarre, G. Schieven, L. Testi, L. Videla, E. Villard, P. Andreani, J. E. Hibbard, and K. Tatematsu, “The 2014 ALMA Long Baseline Campaign: First Results from High Angular Resolution Observations toward the HL Tau Region,” *ApJL*, vol. 808, p. L3, July 2015.
- [2] C. Carrasco-González, T. Henning, C. J. Chandler, H. Linz, L. Pérez, L. F. Rodríguez, R. Galván-Madrid, G. Anglada, T. Birnstiel, R. van Boekel, M. Flock, H. Klahr, E. Macias, K. Menten, M. Osorio, L. Testi, J. M. Torrelles, and Z. Zhu, “The VLA View of the HL Tau Disk: Disk Mass, Grain Evolution, and Early Planet Formation,” *ApJL*, vol. 821, p. L16, Apr. 2016.
- [3] S. M. Andrews, D. J. Wilner, C. Espaillat, A. M. Hughes, C. P. Dullemond, M. K. McClure, C. Qi, and J. M. Brown, “Resolved Images of Large Cavities in Protoplanetary Transition Disks,” *ApJL*, vol. 732, p. 42, May 2011.
- [4] S. Bruderer, “Survival of molecular gas in cavities of transition disks. I. CO,” *A&A*, vol. 559, p. A46, Nov. 2013.

- [5] S. Marino, S. Perez, and S. Casassus, “Shadows Cast by a Warp in the HD 142527 Proto-planetary Disk,” *ApJL*, vol. 798, p. L44, Jan. 2015.
- [6] S. Bruderer, N. van der Marel, E. F. van Dishoeck, and T. A. van Kempen, “Gas structure inside dust cavities of transition disks: Ophiuchus IRS 48 observed by ALMA,” *A&A*, vol. 562, p. A26, Feb. 2014.
- [7] N. van der Marel, E. F. van Dishoeck, S. Bruderer, S. M. Andrews, K. M. Pontoppidan, G. J. Herczeg, T. van Kempen, and A. Miotello, “Resolved gas cavities in transitional disks inferred from CO isotopologs with ALMA,” *A&A*, vol. 585, p. A58, Jan. 2016.
- [8] M. M. Nieto, “Conclusions about the titius bode law of planetary distances,” *A&A*, vol. 8, p. 105, Sept. 1970.
- [9] A. E. Caswell, *A Relation between the Mean Distances of the Planets from the Sun*, vol. 69. American Association for the Advancement of Science, Apr. 1929.
- [10] C. Pinte, W. R. F. Dent, F. Ménard, A. Hales, T. Hill, P. Cortes, and I. de Gregorio-Monsalvo, “Dust and Gas in the Disk of HL Tauri: Surface Density, Dust Settling, and Dust-to-gas Ratio,” *ApJ*, vol. 816, p. 25, Jan. 2016.
- [11] N. Buitrago, N. Poveda, and N. Vera-Villamizar, “Distribution of mass of the protoplanetary disk HL Tau,” *TECCIENCIA*, vol. 11, no. 20, pp. 67–70, 2016.

## Evolución de correlaciones cuánticas de dos qubits en una cavidad con disipación bifotónica

### Evolution of quantum correlations of two qubits in a cavity with biphotonic dissipation

H. Molinares <sup>a\*</sup>  
P. Villamil <sup>b\*</sup>  
V. Eremeev <sup>c\*</sup>

Fecha de Recepción: 13.09.2018

Fecha de aceptación: 14.12.2018

DOI: <https://doi.org/10.19053/01217488.v10.n1.2019.8411>

#### Resumen

En este trabajo se estudia la evolución de correlaciones cuánticas en un modelo Tavis-Cummings que consta de dos qubits y un único modo cuantizado del campo electromagnético. Se consideran procesos de emisión/absorción de un sólo fotón y de dos fotones correlacionados, para cada uno de los qubits. El modelo se estudia teniendo en cuenta disipaciones unifotónicas y bifotónicas, a través de una cavidad que interactúa con un reservorio térmico. La solución numérica de una ecuación maestra Lindblad nos permite realizar una descripción de la evolución de las correlaciones cuánticas, entrelazamiento cuántico y discordia cuántica, en función del tiempo para un estado atómico tipo superposición. Se muestra que los diferentes resultados de las correlaciones cuánticas, presentan comportamientos cualitativamente diferentes en su evolución.

**Palabras clave:** Correlaciones cuánticas, modelo Tavis-Cummings, ecuación maestra Lindblad, disipación unifotónica, disipación bifotónica.

---

a Universidad de Sucre, A. A. 406, Sincelejo, Colombia.

\* Correo electrónico: molinareshugo@gmail.com

b Universidad de Sucre, A. A. 406, Sincelejo, Colombia.

\* Correo electrónico: pablo.villamil@unisucra.edu.co

c Universidad Diego Portales, Sur 415, Santiago, Chile.

\* Correo electrónico: vitalie.ermeev@udp.cl

## Abstract

In this work we study the evolution of quantum correlations in a Tavis-Cummings model that consists of two qubits and a single quantized mode of the electromagnetic field. The processes of emission / absorption of a single photon and of two correlated photons are considered for each of the qubits. The model is studied taking into account uniphotonic and biphotonic dissipations, through a cavity that interacts with a thermal reservoir. The numerical solution of a Lindblad master equation allows us to make a description of the evolution of quantum correlations, quantum entanglement and quantum discord, as a function of time for an atomic state type superposition. It is shown that the different results of the quantum correlations present qualitatively different behaviors in their evolution.

**Key words:** Quantum correlations, Tavis-Cummings model, Lindblad master equation, uniphotonic dissipation, biphotonic dissipation.

## 1. INTRODUCCIÓN

La interacción de un átomo con algunos modos del campo electromagnético cuantizado dentro de una cavidad, ha sido estudiada bajo el formalismo de la electrodinámica cuántica de cavidades (QED). Esto ha permitido avances en el procesamiento de la información cuántica [1, 2, 3], la teleportación cuántica [4], criptografía cuántica y la computación cuántica [5, 6]. Sin embargo, parece muy difícil realizar una gran cantidad de operaciones debido a la interacción del sistema con el entorno [7, 8]. Debe destacarse que los experimentos QED han sido particularmente exitosos en la demostración de las características básicas de la mecánica cuántica, tales como, oscilaciones de Rabi y correlaciones cuánticas.

Cuando interactúan dos o más partes de un sistema cuántico, surge un tipo de correlaciones que no pueden ser explicadas clásicamente. A este fenómeno se le denomina entrelazamiento cuántico (EC) y fue introducido por E. Schrödinger en su intento por explicar el “experimento mental” propuesto por A. Einstein en la controversial publicación EPR [9]. Dos sistemas cuánticos  $A$  y  $B$  se entrelazan cuando ciertas propiedades del sistema  $A$  se correlacionan con las mismas propiedades del sistema  $B$ , incluso en el caso en que ambos objetos están espacialmente lejos. Éste concepto se consideró casual, pero sólo hasta cuando John S. Bell hace público su teorema, la comunidad internacional evidencia éste fenómeno [10].

El EC es hoy un recurso necesario para realizar algunos algoritmos de información cuántica y una gran cantidad de esfuerzo se ha

dedicado para estudiarlos y caracterizarlos. Sin embargo, se ha observado que el EC no cuantifica todas las correlaciones cuánticas. Entonces se ha introducido una serie de medidas de correlaciones cuánticas, la más popular es la discordia cuántica (DC) [11], que se define como la diferencia entre la información mutua del sistema y la información obtenida después de medir sobre una de las partes de dicho sistema.

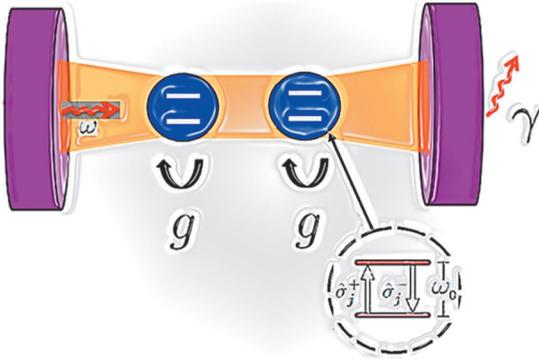
En la actualidad se han desarrollado numerosas investigaciones acerca de la evolución de las correlaciones cuánticas ya que se han convertido en una herramienta esencial para la ingeniería de las comunicaciones cuánticas [12]. Se ha demostrado que los estados separables proporcionan aumento de velocidad computacional en comparación con los estados clásicos en algunos modelos de computación cuántica [13]. Se han realizado estudios acerca de la dinámica del entrelazamiento átomo-campo para dos átomos de dos niveles con transiciones de dos fotones degenerados que interactúan con único modo del campo electromagnético, teniendo en cuenta el efecto Stark [14], dinámica de correlaciones cuánticas y coherencia para dos átomos junto con un baño de campo escalar sin masa fluctuante [15], entrelazamiento en sistemas de estados arbitrarios de dos qubits [16] y discordia cuántica de dos qubits en estados  $X$  [17].

En éste artículo se estudia la dinámica de la evolución de las correlaciones cuánticas, entrelazamiento y discordia cuántica en un modelo tipo Tavis-Cummings con procesos multifotónicos, usando el formalismo de la ecuación maestra Lindblad y considerando fugas

multifotónicas a través de la cavidad. Se examina la influencia del tipo de procesos de emisión/absorción de fotones para los dos qubits, en la evolución de las correlaciones cuánticas. El artículo se ha organizado de la siguiente manera: En la sección 2 se realiza una descripción del modelo. Se presenta la forma de los Hamiltonianos y la ecuación maestra Lindblad teniendo en cuenta procesos multi-fotónicos. En la sección 3 se presentan los resultados obtenidos sobre el comportamiento evolutivo del entrelazamiento y la discordia cuántica. Finalmente, en el capítulo 4 se presentan las conclusiones.

## 2. MODELO

Se considera un sistema acoplado de dos qubits-cavidad con un único modo cuantizado, de frecuencia  $\omega$ , con pérdidas  $\gamma$  por fuga de fotones a través de la cavidad, debido a la reflectividad imperfecta de los espejos. La frecuencia de transición  $\omega_0$  es igual para ambos qubits y la interacción directa entre qubits es despreciable (ver figura 1).



**Figure 1.** Representación del sistema acoplado qubits-cavidad con un único modo cuantizado del campo electromagnético de frecuencia  $\omega$ , con pérdidas  $\gamma$  por fuga de fotones a través de la cavidad hacia un baño térmico a temperatura  $T$ . Las flechas indican la transición entre los niveles del átomo  $j$  a través de los operadores  $\hat{\sigma}_j^\pm$  y  $\omega_0$  es la frecuencia de transición de cada átomo

En este trabajo se consideran dos tipos de procesos de emisión/absorción de fotones para los qubits, procesos unifotónicos y procesos bifotónicos. En los procesos unifotónicos, el Hamiltoniano del sistema en la RWA, sin considerar pérdidas de fotones a través de la cavidad, viene dado por la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_s^{(1\text{ph})} = & \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{\hbar\omega_0}{2} \sum_{j=1}^2 \hat{\sigma}_j^z \\ & + \hbar g \sum_{j=1}^2 (\hat{\sigma}_j^+\hat{a} + \hat{\sigma}_j^-\hat{a}^\dagger) \end{aligned} \quad (1)$$

Donde  $\hat{\sigma}_j^z$  es el operador inversión de población del átomo  $j$ ,  $\hat{\sigma}_j^\pm$  es el operador de transición entre los niveles del átomo  $j$ ,  $\hat{a}$  ( $\hat{a}^\dagger$ ) son los operadores de aniquilación (creación) del modo de la cavidad y  $g$  es la constante de acoplamiento, asociada a la intensidad de la interacción coherente entre cada qubit y el modo cuantizado del campo electromagnético.

En el caso de procesos de emisión/absorción de bifotones correlacionados en los dos qubits, el Hamiltoniano del sistema en la RWA, sin considerar pérdidas de fotones es

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_s^{(2\text{ph})} = & \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{\hbar\omega_0}{2} \sum_{j=1}^2 \hat{\sigma}_j^z \\ & + \hbar g \sum_{j=1}^2 (\hat{\sigma}_j^+\hat{a}^2 + \hat{\sigma}_j^-\hat{a}^{\dagger 2}) \end{aligned} \quad (2)$$

Se define para los dos procesos un estado para el sistema usando la notación  $|i\rangle = |A_1\rangle \otimes |A_2\rangle \otimes |C\rangle = |A_1A_2C\rangle$ , donde  $A_j=1,2$  corresponde a los estados atómicos, los cuales pueden ser  $|e\rangle$  para el estado excitado y  $|g\rangle$  para el estado base,  $C$  representa el modo de la cavidad.

Las pérdidas mencionadas anteriormente se modelan usando la ecuación maestra en la forma de Lindblad, la cual describe las interacciones sistema-reservorio. Nuestro sistema de interés, qubits y cavidad, son parte de un sistema más grande, compuesto de una colección de osciladores armónicos cuánticos en equilibrio térmico a temperatura  $T$ . La evolución del sistema cerrado total se rige por el Hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  dado por

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_s + \hat{\mathcal{H}}_r + \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} \quad (3)$$

donde  $\hat{\mathcal{H}}_s$  es el Hamiltoniano del sistema sin pérdidas (ecuaciones 1 y 2),  $\hat{\mathcal{H}}_r$  es el Hamiltoniano del reservorio a temperatura finita y  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}$  es el Hamiltoniano de interacción entre el sistema y el

reservorio. Siguiendo el procedimiento estándar [18], se obtiene la ecuación maestra para el operador densidad reducido  $\hat{\rho}_s$

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\rho}}_s = & -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_s, \hat{\rho}_s(t)] \\ & + \sum_k \left( \hat{C}_k \hat{\rho}_s \hat{C}_k^\dagger - \frac{1}{2} \{ \hat{C}_k^\dagger \hat{C}_k, \hat{\rho}_s \} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

Donde  $\hat{C}_k = \sqrt{\gamma_k} \hat{s}_k$  son los operadores colapso y  $\hat{s}_k$  son operadores del sistema [19]. Para el modelo bajo estudio, la ecuación maestra tiene la forma

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\rho}}_s = & -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_s, \hat{\rho}_s] \\ & + \frac{1}{2} \left( 2\hat{C}_1 \hat{\rho}_s \hat{C}_1^\dagger - \hat{C}_1^\dagger \hat{C}_1 \hat{\rho}_s - \hat{\rho}_s \hat{C}_1^\dagger \hat{C}_1 \right) \\ & + \frac{1}{2} \left( 2\hat{C}_2 \hat{\rho}_s \hat{C}_2^\dagger - \hat{C}_2^\dagger \hat{C}_2 \hat{\rho}_s - \hat{\rho}_s \hat{C}_2^\dagger \hat{C}_2 \right) \end{aligned} \quad (5)$$

La forma de  $\hat{C}_1$  y  $\hat{C}_2$  para el caso de pérdidas unifotónicas, vienen dados por  $\hat{C}_1 = \sqrt{\gamma(1 + \langle n_{th} \rangle)} \hat{a}$  y  $\hat{C}_2 = \sqrt{\gamma \langle n_{th} \rangle} \hat{a}^\dagger$ . Para pérdidas bifotónicas  $\hat{C}_2 = \sqrt{\gamma \langle n_{th} \rangle} \hat{a}^{\dagger 2}$  y  $\hat{C}_1 = \sqrt{\gamma \langle n_{th} \rangle} \hat{a}^{\dagger 2}$ .  $\gamma$  es la constante de acoplamiento entre el baño térmico y la cavidad,  $\langle n_{th} \rangle = 1/(e^{\hbar\omega/K_b T} - 1)$  es el número promedio de bosones del reservorio a temperatura  $T$ ,  $\omega$  es la frecuencia del modo del campo electromagnético,  $\hbar$  y  $K_b$  son las constantes de Planck y Boltzmann, respectivamente.

### 3. RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la evolución de las correlaciones cuánticas, concurrencia y discordia cuántica. Inicialmente se realiza una descripción del estado inicial del sistema global y se indican cada uno de los parámetros considerados.

Los átomos están en un estado inicial tipo superposición, el cual tiene la forma:

$$|\Psi_{\text{sup}}\rangle = |\Psi_{\text{sup}}\rangle_{A_1} \otimes |\Psi_{\text{sup}}\rangle_{A_2} \quad (6)$$

donde  $|\Psi_{\text{sup}}\rangle_{A_j} = 1/\sqrt{2}(|e\rangle_j + |g\rangle_j)$  con  $(j = 1, 2)$ , es un estado tipo superposición asociado a cada uno de los átomos.

La expresión explícita para el estado coherente del campo electromagnético, viene dado en términos de los estados de Fock, así [20]:

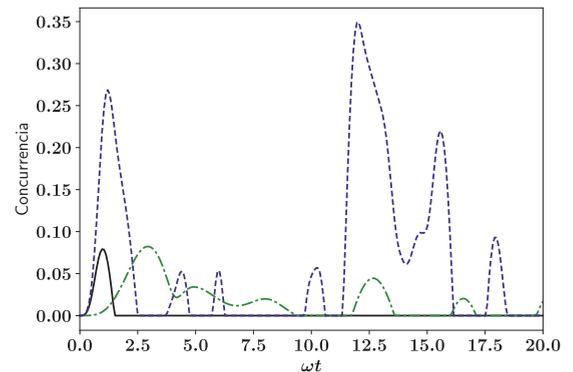
$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^n e^{i n \phi}}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (7)$$

Aquí, se ha considerado el valor propio del estado coherente como  $\alpha = \sqrt{2}$  y la dimensión para el espacio de Fock se ha acotado en  $n = 10$ . El estado inicial para el operador densidad del sistema global tiene la forma:

$$\hat{\rho}_s = |\Psi_{\text{sup}}\rangle \langle \Psi_{\text{sup}}| \otimes |\alpha\rangle \langle \alpha| \quad (8)$$

La expresión anterior indica que el estado inicial del sistema consta de dos átomos en un estado tipo superposición y el modo de la cavidad en un estado coherente. Se soluciona numéricamente la ecuación maestra y se obtiene el operador densidad atómico usando QuTiP [21]. A partir de allí, se determinan el entrelazamiento y la discordia cuántica.

La viabilidad experimental del sistema propuesto está relacionado con experimentos modernos en cavity-QED [22]. Los parámetros considerados en este estudio se normalizan a la frecuencia de la cavidad:  $\omega = 2\pi \times 1$  GHz. La desintonía entre la cavidad y los qubits  $\Delta/\omega = 0.1$ , la constante de acoplamiento entre la cavidad y los qubits  $g/\omega = 0.3$ , la constante de acoplamiento entre la cavidad y el baño térmico  $\gamma/\omega = 0.1$  y un número promedio de fotones térmicos  $\langle n_{th} \rangle = 5$ .

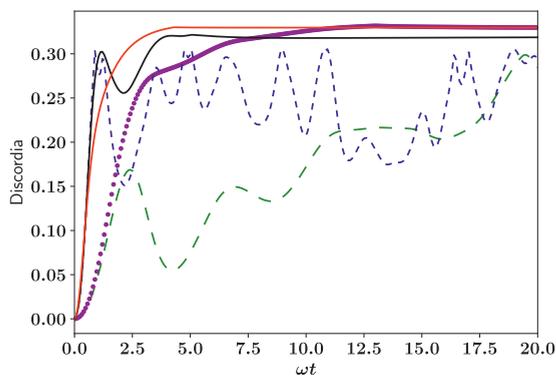


**Figure 1.** Evolución de la concurrencia para átomos en estado tipo superposición. Interacción unifotónica sin pérdidas (línea verde - línea - punto -), interacción bifotónica sin pérdidas (línea azul - punteada -) e interacción bifotónica con pérdidas unifotónicas (línea negro - continua -).

### 3.1. Evolución de la concurrencia

El grado de entrelazamiento entre los átomos puede ser determinado a través de la concurrencia [16, 23]. En la figura 2 se muestra la evolución de la concurrencia de los dos qubits. La línea verde (línea-punto) y la línea azul (punteada) corresponden a la evolución de la concurrencia sin pérdidas de fotones a través de la cavidad, mediante interacción unifotónica y bifotónica, respectivamente. La línea en color negro (continua) corresponde a la evolución de la concurrencia mediante interacción bifotónica con pérdidas unifotónicas, es decir, la pareja de fotones correlacionados pierde a uno de ellos que se escapa de la cavidad.

La evolución temporal de la concurrencia refleja la evolución temporal del entrelazamiento de los qubits. Para el caso sin pérdidas de fotones, las curvas corresponden al proceso de emisión de fotones por los átomos, las cuales se destruyen cuando los átomos absorben fotones. Como consecuencia de esto, hay entrelazamiento en algunos tiempos y de repente en algún momento finito comienza a acumularse un entrelazamiento.



**Figure 1.** Evolución de la discordia cuántica para átomos en estado tipo superposición. Interacción unifotónica sin pérdidas (línea verde - línea - punto -), interacción unifotónica con pérdidas (línea morada - círculos -), interacción bifotónica sin pérdidas (línea azul - punteada -), interacción bifotónica con pérdidas unifotónicas (línea negro - continua -) e interacción bifotónica con pérdidas bifotónicas (línea rojo - continua -).

Este efecto se conoce como “nacimiento repentino de entrelazamiento” (“entanglement sudden birth”) [23]. Para el caso de interacción bifotónica sin pérdidas, se puede observar que los átomos facilitan su entrelazamiento conforme evoluciona el tiempo hacia valores mayores con

respecto a los procesos de un sólo fotón. En el caso de pérdidas unifotónicas, se logra el mayor grado de entrelazamiento de los dos qubits para un tiempo  $\omega t \approx 1$  y posteriormente desaparece. Éste comportamiento se debe físicamente al hecho de que el entrelazamiento es una correlación muy sensible a la decoherencia, por lo tanto, el reservorio térmico la destruye rápidamente.

### 3.2. Evolución de la discordia cuántica

Otra forma de cuantificar las correlaciones cuánticas, es la discordia cuántica [11]. La figura 3 muestra la evolución de la discordia cuántica de los qubits. La línea verde (línea-punto) y la línea morada (círculos) corresponden a la evolución de la discordia cuántica del sistema, bajo interacción unifotónica sin pérdidas y con pérdidas unifotónicas, respectivamente. La línea azul (punteada) muestra el comportamiento de la discordia bajo interacción bifotónica sin pérdidas y las líneas negro (continua) y rojo (continua), corresponden a la evolución de la discordia cuántica del sistema bajo interacción bifotónica, con pérdidas unifotónicas y pérdidas bifotónicas, respectivamente.

Las curvas asociadas a la evolución de la discordia sin pérdidas, reflejan un comportamiento oscilatorio de mayor frecuencia en el caso de interacción bifotónica. Esta característica se debe a que los átomos y los bifotones correlacionados intercambian energía con una periodicidad mucho menor con respecto al caso de procesos unifotónicos. En la línea roja (continua), correspondiente a interacción bifotónica con pérdidas bifotónicas, se observa que para el modelo bajo estudio, la discordia cuántica alcanza su estabilidad de forma mucho más efectiva a diferencia de las disipaciones unifotónicas, tal como se puede ver en las curvas asociadas a las pérdidas (línea morada (círculos) y línea negro (continua)).

## CONCLUSIONES

En éste trabajo hemos estudiado la evolución de correlaciones cuánticas en un modelo Tavis-Cummings que interactúa con reservorio a temperatura finita. Examinamos la influencia

del tipo de procesos de emisión/absorción de fotones para los dos qubits, en la evolución de las correlaciones cuánticas.

Los resultados indican que la discordia cuántica, a diferencia de la concurrencia, ha logrado la generación de un recurso de alta eficiencia a partir de este modelo, el cual se logra a través de la ecuación maestra Lindblad con interacción y pérdidas bifotónicas, tal como se puede apreciar en la curva roja (continua) de la figura 3, la facilidad que tienen los qubits de alcanzar una estabilidad mucho más rápida.

## AGRADECIMIENTOS

H. Molinares, agradece a la Universidad de Sucre, Colombia, por el apoyo financiero durante la realización de éste estudio.

## REFERENCIAS

- [1] H. J. Kimble. The quantum internet. *Nature*, 2008.
- [2] A. Romanelli, F. de Lima, R. Portugal y R. Donangelo. “The energy cost of quantum information losses”, *Nature*, vol. 497, 2018.
- [3] Z. Hu, X. Liang, J. Wang y Y. Zhang. “Quantum coherence and quantum correlation of two qubits mediated by a one-dimensional plasmonic waveguide”. *Opt. Express*, vol. 24, no. 10, 2016.
- [4] K.G. Paulson y S.V.M. Satyanarayana. “Bounds on mixedness and entanglement of quantum teleportation resources”, *Physics Letters A*, vol. 381, 2017.
- [5] M. Nielsen y I. Chuang. Quantum Computation and Quantum Information: 10th Anniversary Edition. *Cambridge University Press*, 2010.
- [6] J. P. Aumasson. “The impact of quantum computing on cryptography”. *Computer Fraud and Security*, vol. 2017, no. 6, 2017.
- [7] I. de Vega y D. Alonso. “Dynamics of Non-Markovian open quantum systems”. *Rev. Mod. Phys.*, vol. 89, 2017.
- [8] H. P. Breuer, E. Laine, J. Piilo, and B. Vacchini. “Colloquium: Non-Markovian dynamics in open quantum systems”. *Rev. Mod. Phys.*, vol. 88, 2016.
- [9] A. Einstein, B. Podolsky y N. Rosen, “Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?”, *Physical Review A*, no. 47, 1935.
- [10] J. S. Bell, “On the Einstein-Podolsky-Rosen paradox”, *Physics* 1, 195-200, 1964.
- [11] H. Ollivier and W. H. Zurek, “Quantum discord: a measure of the quantumness of correlations”, *Physical Review Letters*, vol. 88, no. 1, 2001.
- [12] M. A. Nielsen y I. L. Chuang, Quantum Computation and Quantum Information, *Cambridge University Press*, Cambridge, 2000.
- [13] Y. Zhang, X. Zou, Y. Xia y G. Guo, “Quantum discord dynamics in the presence of initial system cavity correlations”, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 44, 2011.
- [14] E. K. Bashkurov y M. S. Rusakovan, “Entanglement for two-atom Tavis-Cummings model with degenerate two-photon transitions in the presence of the Stark shift”, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 123, no. 19, 1694 - 1699, 2012.
- [15] Z. Huang y H. Situ. “Dynamics of quantum correlation and coherence for two atoms coupled with a bath of fluctuating massless scalar field”, *Annals of Physics*, vol. 377, 2017.
- [16] W. Wootters, “Entanglement of Formation of an Arbitrary State of Two Qubits”, *Physical Review Letters*, vol. 80, no. 10, 1998.

- [17] S. Luo, “Quantum discord for two-qubit systems”, *Physical Review A*, vol. 77, 2008.
- [18] H. J. Carmichael, “Statistical Methods in Quantum Optics 1: Master Equation and Fokker-Planck Equations”, *Springer*, New York, 1999.
- [19] M. Weissbluth, *Photon-Atom Interactions*, Academic Press, INC, Stanford, California, 1989.
- [20] M.O. Scully y M.S. Zubairy, “Quantum Optics”, *Cambridge University Press*, 2001.
- [21] J. R. Johansson, P. D. Nation, F. Nori, “QuTiP2: A Python framework for the dynamics of open quantum systems”, *Communication in Theoretical Physics*, vol. 184, 2012.
- [22] S. Haroche y J. M. Raimond, “Exploring the Quantum: Atoms, Cavities and Photons”, *Oxford University*, 2006.
- [23] K. Zyczkowski, P. Horodecki, M. Horodecki y R. Horodecki, “Dynamics of quantum entanglement”, *Physical Review A*, vol. 65, 2001.



# Secuencia Sonar Bose y algunas aplicaciones

## Bose Sonar sequence and some applications

Héctor Andrés Granada Díaz <sup>a\*</sup>  
Nidia Yadira Caicedo Bravo <sup>b\*</sup>

Fecha de Recepción: 05.10.2018

Fecha de aceptación: 06.12.2018

DOI:<https://doi.org/10.19053/01217488.v10.n1.2019.8714>

### Resumen

Se presenta la secuencia sonar *Bose* y se muestra que satisfacen algunas de las características de las secuencias sonar conocidas, las cuales se relacionan mediante algunas propiedades geométricas y algebraicas de los conjuntos de Sidon. Se especifica una metodología para la obtención de la secuencia Bose utilizando el software Matlab, estas secuencias pueden ser aplicadas a diversos campos de la ingeniería que involucren técnicas Radar y/o Sonar.

**Palabras clave:** Secuencias Sonar, Conjuntos de Sidon, Campos finitos, Teoría de Galois.

### Abstract

This article presents the *Bose* sonar sequence and we will show that it satisfy some of the characteristics of know sonar sequences, which are related by some geometric and algebraic properties of the Sidon sets. We specify a methodology for obtaining the Bose sequence using the Matlab software, this sequeces can be applied to various fields of engineering that involve Radar and Sonar techniques.

**Key words:** Sonar sequences, Sidon sets, Finite fields, Galois theory.

---

a Universidad del Tolima, A.A. 546, Ibagué, Colombia.

\* Correo electrónico: [hagranadad@ut.edu.co](mailto:hagranadad@ut.edu.co)

b Universidad del Tolima, A.A. 546, Ibagué, Colombia.

\* Correo electrónico: [nycaicedob@ut.edu.co](mailto:nycaicedob@ut.edu.co)

## 1. INTRODUCCIÓN

Las secuencias sonar fueron introducidas por Golomb y Taylor [4] como ejemplos de patrones de sincronización dos dimensional de mínima ambigüedad. Una *secuencia sonar*  $m \times n$  es un arreglo de puntos y espacios que tienen  $m$  filas y exactamente un punto en cada una de sus  $n$  columnas, sujeto a la restricción que cada par de puntos determinan vectores distintos.

El problema de estudio actualmente de las secuencias sonar es el siguiente: *para  $m$  fijo encontrar el mayor  $n$  para el cual existe una secuencia sonar  $m \times n$ ;*

Un *arreglo Costas de orden  $n$*  se puede considerar geoméricamente como un conjunto de  $n$  puntos situados en los cuadrados de un tablero de ajedrez de tamaño  $n \times n$ , tales que cada fila o columna contiene un sólo punto y los  $\binom{n}{2} = \frac{n(n-1)}{2}$  vectores de desplazamiento, entre cada par de puntos, son distintos.

Los arreglos Costas aparecen por primera vez en 1965 en el contexto de la detección sonar [1] cuando J. P. Costas decepcionado por los malos resultados de los sistemas sonar, los usó para describir un nuevo patrón de saltos de frecuencia [10] para los sistemas sonar con óptimas propiedades de autocorrelación. J. Costas encontró arreglos Costas hasta de orden 12 utilizando lápiz y papel, pero no pudo continuar, mucho menos pudo encontrar una técnica general de construcción de los mismos. Golomb desarrolló dos técnicas de generación de arreglos Costas, ambas basadas en la teoría de Campos Finitos, conocidos hoy en día como Método Welch y Método Golomb [11, 3, 2]. Además, éstas construcciones son las únicas que se conocen en la actualidad, pese a los esfuerzos de muchos investigadores.

Los arreglos Costas se han estudiado durante varios años y muchas de las preguntas básicas referentes a su construcción aún permanecen abiertas. Por ejemplo, la generación de algunos métodos produce arreglos Costas para infinitos  $n$ , pero no para todo  $n$ . La primera pregunta planteada por J. Costas, que aún sigue abierta, es la siguiente:

*¿Existen arreglos Costas de orden  $n$ , para todo  $n$ ?*

Los dos primeros  $n$  para los cuales no se conoce nada son  $n = 32$  y  $n = 33$ .

## 2. FUNCIÓN SIDON, SECUENCIAS SONAR Y ARREGLOS COSTAS.

Un conjunto de enteros positivos se llama conjunto de Sidon si las sumas de dos elementos del conjunto son todas distintas, excepto por la conmutatividad. Esta definición se puede extender a cualquier grupo aditivo, en particular podemos definir conjuntos de Sidon en dimensión dos; por ejemplo las secuencias sonar y los arreglos Costas son un tipo de conjuntos de Sidon en dimensión dos. Para dar la definición formal de éstos conceptos, vamos a definir lo que es una función Sidon. En lo que sigue, consideremos  $G_1$  y  $G_2$  dos grupos conmutativos finitos notados aditivamente,  $A \subseteq G_1$ ,  $B \subseteq G_2$ ,  $f: A \rightarrow B$ , una función. Recordemos que el grafo de  $f$  es el conjunto

$$\mathcal{G}_f := \{(a, f(a)) : a \in A\}.$$

**Definición 2.1.**  $f: A \rightarrow B$ , es una función Sidon si  $\mathcal{G}_f$  es un conjunto de Sidon en el grupo  $G_1 \times G_2$ .

**Definición 2.2.** Una secuencia sonar de orden  $m \times n$ , es una función Sidon  $f: A \rightarrow B$ , donde  $|A| = n$  y  $|B| = m$ .

Debido a que las secuencias sonar tienen diversas aplicaciones, también presentamos la definición clásica de secuencia sonar [5], pero antes definimos los siguientes conceptos.

**Definición 2.3.** Sean  $n, m \in \mathbb{N}$  y  $f: [1, n] \rightarrow [1, m]$  una función. Se dice que  $f$  tiene la propiedad de diferencias distintas si para todo  $i, j, k$  tales que  $1 \leq k \leq n - 1$ ,  $1 \leq i, j \leq n - k$ , se cumple que:

$$f(i + k) - f(i) = f(j + k) - f(j) \Rightarrow i = j.$$

Equivalentemente, se tiene el siguiente resultado, el cual no es difícil de verificar.

**Proposición 2.4.**  $f$  tiene la propiedad de diferencias distintas si y sólo si el grafo de  $f$ ,  $\mathcal{G}_f := \{(x, f(x)) : x \in [1, n]\}$ , es un conjunto de Sidon en el grupo aditivo  $\mathbb{Z} \times \mathbb{Z}$ .

*Demostración.* ( $\Rightarrow$ ) Sean  $x, y, z, w \in [1, n]$  tales que

$$(x, f(x)) - (y, f(y)) = (z, f(z)) - (w, f(w)),$$

esto implica que

$$x - y = z - w, \quad (1)$$

$$f(x) - f(y) = f(z) - f(w). \quad (2)$$

Entonces sin pérdida de generalidad podemos considerar  $x - y = z - w > 0$ , pues el caso negativo se analiza de manera similar, así tenemos que  $x > y, z > w$ , luego existen enteros positivos  $a, b$  tales que  $x = y + a, z = w + b$ , luego como  $x - y = z - w$  entonces  $a = b$ , por lo tanto reemplazando  $x = y + a$  y  $z = w + b$  en (2) tenemos

$$f(y + a) - f(y) = f(w + b) - f(w),$$

y como por hipótesis  $f$  satisface la propiedad de diferencias distintas entonces  $y = w$  y en consecuencia  $x = z$ . Así,

$$\{(x, f(x)), (y, f(y))\} = \{(z, f(z)), (w, f(w))\}.$$

( $\Leftarrow$ ) Supongamos que  $G_f$  es un conjunto de Sidon entonces para todo  $x, y, z, w \in [1, n]$ , si  $(x, f(x)) - (y, f(y)) = (z, f(z)) - (w, f(w))$ , implica que  $\{x, y\} = \{z, w\}$ . Luego si consideramos  $1 \leq h \leq n - 1$  y  $1 \leq i, j \leq n - h$  entonces  $i + h$  y  $j + h$  son elementos de  $[1, n]$ , luego por la hipótesis que  $G_f$  es un conjunto de Sidon, tenemos que

$$(i + h, f(i + h)) - (i, f(i)) = (j + h, f(j + h)) - (j, f(j)),$$

lo que implica que  $\{i + h, i\} = \{j + h, j\}$ . Por lo tanto,  $i = j$  o  $h = 0$ .

En consecuencia, para  $1 \leq h \leq n - 1$  y  $1 \leq i, j \leq n - h$  tales que

$$f(i + h) - f(i) = f(j + h) - f(j),$$

implica que  $i = j$  y por lo tanto  $f$  satisface la propiedad de diferencias distintas.

En el caso cuando se cambia  $[1, n]$  por  $\mathbb{Z}_m$  se dice que la función  $f$  satisface la propiedad de diferencias distintas modulares.

**Definición 2.5.** Una función Sidon modular, es una función  $f: [1, n] \rightarrow \mathbb{Z}_m$  tal que tiene la propiedad de diferencias modulares distintas; esto es, si para todo  $h, i, j$  con  $1 \leq h \leq n - 1$  y  $1 \leq i, j \leq n - h$ , se cumple que:

$$f(i + h) - f(i) \equiv f(j + h) - f(j) \pmod{m} \Rightarrow i = j.$$

**Definición 2.6.** Una secuencia sonar de orden  $m \times n$  es una función  $f: [1, n] \rightarrow [1, m]$  que tiene la propiedad de diferencias distintas.

**Definición 2.7.** Una secuencia sonar modular  $m \times n$  es una función  $f: [1, n] \rightarrow \mathbb{Z}_m$  con la propiedad de diferencias modulares distintas.

El problema principal en el caso entero de las secuencias sonar es el siguiente: dado  $m$  fijo, encontrar

$$S(m) = \max \{n: \text{existe una secuencia sonar } m \times n\},$$

y para el caso modular el problema es determinar si existen secuencias sonar modulares  $m \times m$ , para todo  $m$  entero positivo.

**Definición 2.8.** Un arreglo Costas de orden  $n$ , es una función Sidon biyectiva  $f: A \rightarrow B$ , donde  $|A| = |B| = n$ .

De manera equivalente, un arreglo Costas lo podemos definir en términos de función que satisface la propiedad de diferencias distintas, así:

**Definición 2.9.** Un arreglo Costas de orden  $n$  es una permutación  $f: [1, n] \rightarrow [1, n]$  que tiene la propiedad de diferencias distintas.

Si  $\mathcal{C}(n)$  cuenta el número de arreglos Costas de orden  $n$ , entonces el problema principal de estudio en los enteros para el caso de los arreglos Costas es determinar si  $\mathcal{C}(n) > 0$ , para todo  $n$ . El primer  $n$  para el cual no se conoce es  $n = 32$ .

## 2.1. Construcciones de Secuencias Sonar

Ahora vamos a describir algunas construcciones conocidas de secuencias sonar [5], consideremos  $p$  un número primo,  $r$  un entero positivo y  $q = p^r$ , sea además  $\mathbb{F}_q$  el campo finito con  $q$  elementos.

**Teorema 2.10** (Construcción cuadrática). Sean  $p$  un primo impar, y  $a, b, c$  enteros tales que  $a \not\equiv 0 \pmod{p}$ . La función  $f: [1, p+1] \rightarrow \mathbb{Z}_p$  definida por  $f(i) = ai^2 + bi + c$  es una secuencia sonar modular  $p \times (p+1)$ .

**Teorema 2.11** (Construcción Shift). Sean  $q = p'$  una potencia prima,  $\alpha$  un elemento primitivo de  $\mathbb{F}_{q^2}$  y  $\beta$  un elemento primitivo de  $\mathbb{F}_q$ . La función  $f: [1, q] \rightarrow \mathbb{Z}_{p-1}$  definida por  $f(i) = \log_{\beta}(\alpha^{iq} + \alpha^i)$  es una secuencia sonar modular  $(q-1) \times q$ .

**Teorema 2.12** (Construcción Welch Exponencial). Sean  $\alpha$  un elemento primitivo modulo  $p$ . La función  $f: [0, p-1] \rightarrow \mathbb{Z}_p$  definida por  $f(i) = \alpha^i$  es una secuencia sonar modular  $p \times (p-1)$ .

**Teorema 2.13** (Construcción Welch Exponencial Extendida). Sean  $\alpha$  un elemento primitivo modulo  $p$  y  $s$  un entero. La función  $f: [0, p-1] \rightarrow \mathbb{Z}_p$  definida por  $f(i) = \alpha^{i+s}$  es una secuencia sonar modular  $p \times p$ .

**Teorema 2.14** (Construcción Welch Logarítmica). Sea  $\alpha$  un elemento primitivo modulo  $p$ . La función  $f: [1, p-1] \rightarrow \mathbb{Z}_{p-1}$  definida por  $f(i) = \log_{\alpha} i$  es una secuencia sonar modular  $(p-1) \times (p-1)$ .

**Teorema 2.15** (Construcción Golomb-Lempel). Sea  $q$  una potencia prima mayor que 2, y sean  $\alpha, \beta$  elementos primitivos de  $\mathbb{F}_q$ . La función  $f: [1, q-2] \rightarrow \mathbb{Z}_{p-1}$  definida por  $f(i) = j$  si y sólo si  $\alpha^i + \beta^j = 1$  es una secuencia sonar modular  $(q-1) \times (q-2)$ . Si  $\alpha = \beta$  esta construcción se conoce con el nombre de construcción Lempel.

En el artículo [7], se presentan nuevas construcciones de secuencias sonar que provienen del análisis de ciertas propiedades que satisfacen los conjuntos de Sidon de tipo Bose y Ruzsa.

**Teorema 2.16.** Sean  $m, b \in \mathbb{N}$  y  $\mathcal{A} = \{a_1, \dots, a_n\}$  un conjunto de Sidon en el grupo aditivo  $\mathbb{Z}_{mb}$ . Si  $\mathcal{A} \bmod b := \{a \bmod b : a \in \mathcal{A}\} = [1, n]$ , entonces la función  $f: [1, n] \rightarrow \mathbb{Z}_m$  definida por  $f(i) = \lfloor \frac{a_i}{b} \rfloor$ , es una secuencia sonar  $m \times n$ , donde  $a_i$  es el único elemento en  $\mathcal{A}$  tal que  $a_i \equiv i \pmod{b}$ .

El siguiente corolario viene de la construcción tipo Bose de conjuntos de Sidon.

**Corolario 2.17.** Sean  $q$  una potencia prima,  $\theta$  un elemento primitivo del cuerpo finito  $\mathbb{F}_q$  y  $B(q, \theta) = \{\log_{\theta}(\theta + a) : a \in \mathbb{F}_q\}$ , un conjunto de Sidon tipo Bose en el grupo aditivo  $\mathbb{Z}_{q^2-1}$ . La función  $f: [1, q] \rightarrow \mathbb{Z}_{q-1}$  definida por

$$f(i) := \left\lfloor \frac{b_i}{q+1} \right\rfloor,$$

es una secuencia sonar modular  $(q-1) \times q$ , donde  $b_i$  es el único elemento en  $B(q, \theta)$  tal que  $b_i \equiv i \pmod{q+1}$ .

**Corolario 2.18.** Sean  $p$  un número primo,  $\theta$  un elemento primitivo del cuerpo finito  $\mathbb{F}_p$  y  $R(p, \theta) = \{ip - \theta^i(p-1) / 1 \leq i \leq p-1\}$  un conjunto de Sidon tipo Ruzsa en el grupo aditivo  $\mathbb{Z}_{p^2-p}$ . La función  $f: [1, p-1] \rightarrow \mathbb{Z}_{p-1}$  definida por

$$f(i) := \left\lfloor \frac{r_i}{p} \right\rfloor,$$

es una secuencia sonar modular  $(p-1) \times (p-1)$ , donde  $r_i$  es el único elemento en  $R(p, \theta)$  tal que  $r_i \equiv i \pmod{p}$ .

**Corolario 2.19.** Sean  $p$  un número primo,  $\theta$  un elemento primitivo del cuerpo finito  $\mathbb{F}_p$  y  $R(p, \theta) = \{ip - \theta^i(p-1) / 1 \leq i \leq p-1\}$  un conjunto de Sidon tipo Ruzsa en el grupo aditivo  $\mathbb{Z}_{p^2-p}$ . La función  $f: [1, p-1] \rightarrow \mathbb{Z}_p$  definida por

$$f(i) := \left\lfloor \frac{r_i}{p-1} \right\rfloor,$$

es una secuencia sonar modular  $p \times (p-1)$ , donde  $r_i$  es el único elemento en  $R(p, \theta)$  tal que  $r_i \equiv i \pmod{p-1}$ .

**Ejemplo 2.20.** Sean  $q=9, q^2-1=80=10 \times 8$ . Un conjunto de Sidon de tipo Bose con 9 elementos es

$$B(9, \theta) = \{1, 4, 37, 38, 49, 53, 55, 62, 76\}.$$

Usando la función  $f: [1, 9] \rightarrow \mathbb{Z}_8$ , definida por  $f(i) = \lfloor b_i/8 \rfloor$ , donde  $b_i \in B(9, \theta)$ , del Corolario 2.17 tenemos una secuencia sonar modular  $8 \times 9$  dada por  $\{(1, 0), (2, 6), (3, 5), (4, 0), (5, 5), (6, 7), (7, 3), (8, 3), (9, 4)\}$ .

**Ejemplo 2.21.** Sean  $p = 7$ ,  $p^2 - p = 42 = 6 \times 7$ . Un conjunto de Sidon de tipo Ruzsa con 6 elementos es

$$R_1 = \{2, 4, 5, 27, 31, 36\}.$$

Usando la función  $f: [1, 6] \rightarrow \mathbb{Z}_6$  definida por  $f(i) = \lfloor r_i/7 \rfloor$ , donde  $r_i \in R_1$ , del Corolario 2.18 tenemos una secuencia sonar modular  $6 \times 6$  dada por

$$\{(1, 5), (2, 0), (3, 4), (4, 0), (5, 0), (6, 3)\}$$

**Ejemplo 2.22.** Sean  $p = 13$ ,  $p^2 - p = 156 = 13 \times 12$ . Un conjunto de Sidon de tipo Ruzsa con 12 elementos es  $R_2 = \{10, 16, 57, 59, 90, 99, 115, 134, 144, 145, 149, 152\}$ .

Usando la función  $f: [1, 12] \rightarrow \mathbb{Z}_{13}$ , definida por  $f(i) = \lfloor r_i/12 \rfloor$ , donde  $r_i \in R_2$ , del Corolario 2.19 tenemos una secuencia sonar modular  $13 \times 12$  dada por  $\{(1, 12), (2, 12), (3, 11), (4, 8), (5, 1), (6, 12), (7, 7), (8, 9), (9, 12), (10, 4), (11, 0), (12, 4)\}$ .

### 3. EJEMPLO DE UNA CONSTRUCCIÓN DE LA SECUENCIA BOSE CON AYUDA DEL SOFTWARE MATLAB

Para entender la construcción de la secuencia sonar Bose presentada a continuación, lo primero que debemos notar es un polinomio en forma vectorial. A manera de ejemplo, el polinomio  $P(x) = 1 + 2x^2 + 3x^4$  será interpretado vectorialmente como  $[1 \ 0 \ 2 \ 0 \ 3]$ .

Mostraremos una secuencia sonar tipo Bose para  $p = 2$  y  $r = 3$  por medio de los siguientes pasos:

1. Para calcular todos los polinomios primitivos del cuerpo  $\mathbb{F}_{p^k}$  empleando Matlab se puede hacer con el comando  $\mathbf{Pk=gfprimfd(k,'all',p)}$ . Escogemos un polinomio primitivo sobre cada cuerpo de Galois  $\mathbb{F}_{p^{2r}}$  y  $\mathbb{F}_{p^r}$  arbitrarios. En el caso del cuerpo  $\mathbb{F}_{2^3}$  los dos polinomios primitivos están conformados por las filas de la matriz:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

y seleccionamos uno arbitrario, por ejemplo tomamos la segunda fila  $P = [1 \ 0 \ 1 \ 1]$ . Análogamente, calculamos los polinomios primitivos en  $\mathbb{F}_{2^6}$ :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

y escogemos uno arbitrario, por ejemplo el de la primera fila:

$$Q = [1 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1]$$

2. Para calcular las raíces del polinomio  $\mathbf{P}$  sobre el cuerpo  $\mathbb{F}_{p^k}$  se puede hacer mediante la siguiente función  $\mathbf{[potencia,raiz]=groots(P,k,p)}$ . El polinomio  $Q = [1 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1]$  tendrá  $2 \times 3$  raíces como se muestran en las filas de la matriz:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Posteriormente escogemos un elemento primitivo arbitrario sobre  $\mathbb{F}_{p^{2r}}$ . Por ejemplo la quinta fila,  $\alpha = [1 \ 1 \ 0 \ 0 \ 1 \ 0]$ .

3. Calculamos todas las potencias de  $\alpha$  desde  $k = 0, 1, 2, \dots, p^{2r} - 2$ , lo que nos genera un grupo cíclico de orden  $k = p^{2r} - 1$  como se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Potencias de  $\alpha$

$k$	1	$x$	$x^2$	$x^3$	$x^4$	$x^5$
0	1	0	0	0	0	0
1	1	1	0	0	1	0
2	1	0	0	1	0	0
3	1	0	1	1	0	0
4	0	1	0	0	0	0
5	0	1	1	0	0	1

6	0	1	0	0	1	0
7	0	1	0	1	1	0
8	0	0	1	0	0	0
9	1	1	1	1	0	0
10	0	0	1	0	0	1
11	0	0	1	0	1	1
12	0	0	0	1	0	0
13	0	1	1	1	1	0
14	1	1	0	1	0	0
15	1	1	0	1	0	1
16	0	0	0	0	1	0
17	0	0	1	1	1	1
18	0	1	1	0	1	0
19	1	0	1	0	1	0
20	0	0	0	0	0	1
21	1	1	0	1	1	1
22	0	0	1	1	0	1
23	0	1	0	1	0	1
24	1	1	0	0	0	0
25	1	0	1	0	1	1
26	1	1	0	1	1	0
27	1	1	1	0	1	0
28	0	1	1	0	0	0
29	1	0	0	1	0	1
30	0	1	1	0	1	1
31	0	1	1	1	0	1
32	0	0	1	1	0	0
33	1	0	0	0	1	0
34	1	1	1	1	0	1
35	1	1	1	1	1	0
36	0	0	0	1	1	0
37	0	1	0	0	0	1
38	1	0	1	1	1	0
39	0	1	1	1	1	1
40	0	0	0	0	1	1
41	1	1	1	0	0	0
42	0	1	0	1	1	1
43	1	1	1	1	1	1

44	1	1	0	0	0	1
45	0	1	1	1	0	0
46	1	1	1	0	1	1
47	1	0	1	1	1	1
48	1	0	1	0	0	0
49	0	0	1	1	1	0
50	1	0	1	1	0	1
51	1	0	0	1	1	1
52	0	1	0	1	0	0
53	0	0	0	1	1	1
54	1	0	0	1	1	0
55	1	0	0	0	1	1
56	0	0	1	0	1	0
57	1	1	0	0	1	1
58	0	1	0	0	1	1
59	1	0	0	0	0	1
60	0	0	0	1	0	1
61	1	0	1	0	0	1
62	1	1	1	0	0	1

4. Resolvemos la ecuación  $P(\alpha^k) = 0$  sobre  $\mathbb{F}_{p^{2r}}$ , donde  $P$  es el polinomio primitivo en  $\mathbb{F}_{p^r}$  y obtenemos las siguientes potencias:

$$\begin{bmatrix} k & 1 & x & x^2 & x^3 & x^4 & x^5 \\ 9 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 18 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 36 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Escogemos arbitrariamente un elemento primitivo  $\beta$  sobre  $\mathbb{F}_{p^r}$ . A manera de ejemplo tomamos  $\beta = \alpha^9 = [1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 0 \ 0]$  y calculamos las potencias de  $\beta$  para formar el grupo cíclico  $\langle \beta \rangle$  de orden  $k = 23 - 1$

$$\langle \beta \rangle = \begin{bmatrix} k & 1 & x & x^2 & x^3 & x^4 & x^5 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 3 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 5 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 6 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 7 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

5. Se construye el conjunto  $\mathcal{A}$  dado en el Teorema 2.16 como:

$$\mathcal{A} = \text{mód}(\alpha + \langle \beta \rangle, p) \cup \alpha$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

6. Buscamos las potencias de  $\alpha$  en la Tabla 1 del paso 3 que coinciden con los elementos del paso 6 para construir el conjunto

$$B = \{b_i\} = \{49 \ 48 \ 8 \ 14 \ 38 \ 52 \ 6 \ 1\}$$

7. Se calculan los valores de  $x$  e  $y$  como en el Corolario 2.17:

$$x = \text{mód}(B, p^r + 1)$$

$$= \{4 \ 3 \ 8 \ 5 \ 2 \ 7 \ 6 \ 1\}$$

$$y = \text{mód}\left(\left[\left[\frac{b_i}{p^r + 1}\right]\right], p^r - 1\right)$$

$$= \{5 \ 5 \ 0 \ 1 \ 4 \ 5 \ 0 \ 0\}$$

y finalmente se organiza la secuencia mediante el orden de  $x$  para obtener la secuencia sonar

$$\text{Bose: } SB = \begin{bmatrix} x & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ y & 0 & 4 & 5 & 5 & 1 & 0 & 5 & 0 \end{bmatrix}$$

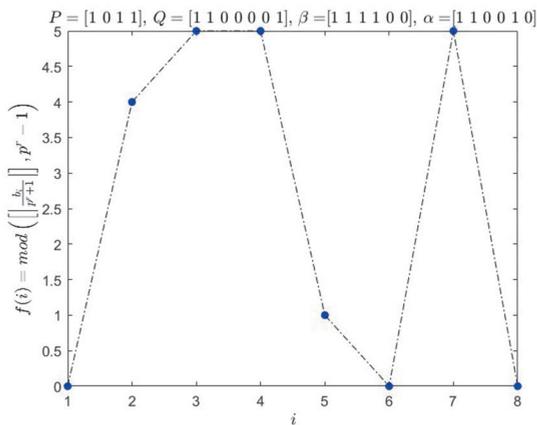


Figura 1. Secuencia sonar Bose

Podemos notar en el gráfico que los vectores diferencia entre cada par de puntos de la

secuencia son distintos en magnitud y dirección, lo que hace que no se generen paralelogramos; propiedad que cumplen los conjuntos de Sidon en dimensión dos. Para observar esto calculamos el conjunto diferencia  $SB-SB = \{(x_1 - x_2, y_1 - y_2) : (x_i, y_i) \in SB, i = 1, 2\}$  y verificamos que el tamaño del conjunto diferencia sea  $|SB - SB| = 2 \binom{|SB|}{2} + 1 = 2 \binom{8}{2} + 1 = 57$ . En efecto, calculamos las matrices antisimétricas  $X$  y  $Y$  de diferencias en  $x$  e  $y$  respectivamente:

$$X = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\ -1 & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ -2 & -1 & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ -3 & -2 & -1 & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ -4 & -3 & -2 & -1 & 0 & 1 & 2 & 3 \\ -5 & -4 & -3 & -2 & -1 & 0 & 1 & 2 \\ -6 & -5 & -4 & -3 & -2 & -1 & 0 & 1 \\ -7 & -6 & -5 & -4 & -3 & -2 & -1 & 0 \end{bmatrix},$$

$$Y = \begin{bmatrix} 0 & 4 & 5 & 5 & 1 & 0 & 5 & 0 \\ -4 & 0 & 1 & 1 & -3 & -4 & 1 & -4 \\ -5 & -1 & 0 & 0 & -4 & -5 & 0 & -5 \\ -5 & -1 & 0 & 0 & -4 & -5 & 0 & -5 \\ -1 & 3 & 4 & 4 & 0 & -1 & 4 & -1 \\ 0 & 4 & 5 & 5 & 1 & 0 & 5 & 0 \\ -5 & -1 & 0 & 0 & -4 & -5 & 0 & -5 \\ 0 & 4 & 5 & 5 & 1 & 0 & 5 & 0 \end{bmatrix}$$

y conformamos el conjunto de todas las parejas  $(X_i, Y_i)$ , contando solamente una vez a la pareja  $(0, 0)$ . De esta forma se generan 57 puntos como se muestran en la Figura 2

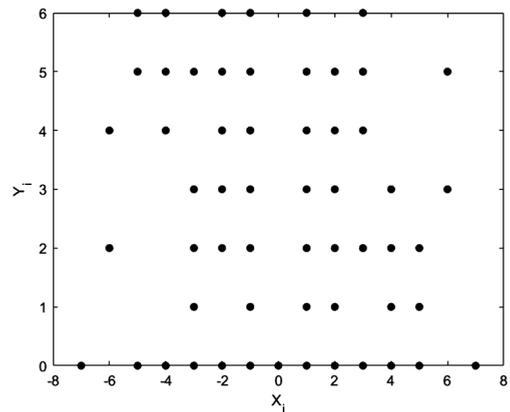


Figura 2. Diagrama de diferencia

Se puede evidenciar que manteniendo los polinomios primitivos  $P$  y  $Q$  fijos y seleccionando

dos elementos primitivos diferentes en los cuerpos  $\mathbb{F}_{p^r}$  y en  $\mathbb{F}_{p^{2r}}$ , la secuencia sonar Bose será la misma, por ejemplo al tomar  $\alpha = [0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0]$  y  $\beta = [0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 1 \ 0]$ , se obtiene la misma secuencia sonar presentada en la Figura 1. Ahora al cambiar los polinomios primitivos, podemos obtener otra secuencia sonar tipo Bose como se muestra en la Figura 3, lo cual evidencia que se puede obtener más de una secuencia sonar para cada valor de  $p$  y  $r$ .

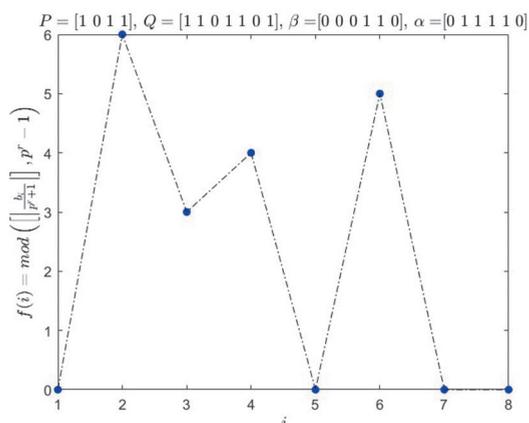
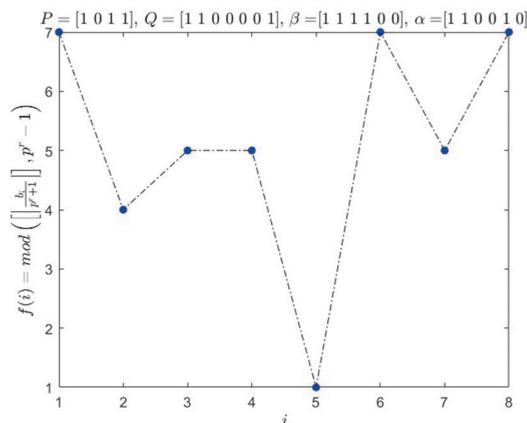


Figura 3. Secuencia Sonar cambiando polinomios primitivos

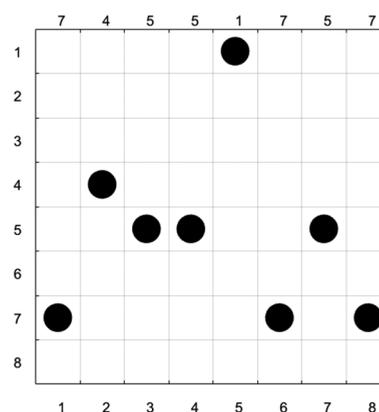
### 3.1 Representación de la secuencia Sonar Bose

La secuencia Sonar Bose es el conjunto de puntos de la forma  $(i, f(i))$  donde  $i \in \{1, 2, \dots, p^r\}$  y  $f(i)$  es la correspondiente imagen de la secuencia en el punto  $i$ . Para efectos computacionales es conveniente cambiar el cero de la secuencia por su correspondiente valor  $p^r - 1$ , esto se aplica en el cálculo de la matriz de energía y posteriormente realizar correlaciones de secuencias. En la Figura 4(a) se presenta la secuencia de la Figura 1 reemplazando el 0 por el 7 y en la Figura 4(b) se presenta el diagrama de puntos de blancos y negros como se hace en [6], la numeración inferior representa los valores de  $i$  mientras la numeración lateral izquierda representa las imágenes  $f(i)$  de la secuencia, la numeración superior representa la secuencia simplificada, la cual significa que el primer valor es  $f(1)$ , el segundo  $f(2)$  y así hasta el valor  $f(p^r)$ . En el diagrama de puntos de blancos y negros se puede evidenciar que no se forman paralelogramos entre los puntos, en este diagrama se puede verificar fácilmente si la secuencia es biyectiva, basta con observar si en cada fila o columna aparece un sólo punto. En

el caso en que sea biyectiva se obtienen arreglos Costas. La construcción de la secuencia sonar Bose no es biyectiva pues es de orden  $(p^r-1) \times p^r$  lo que garantiza que se va a repetir en alguna fila un punto.



(a) Secuencia reemplazando 0 por  $p^r - 1$



(b) Diagrama de puntos de blancos y negros

Figura 4. Representación de la secuencia sonar

De la secuencia sonar Bose de orden  $(p^r-1) \times p^r$  se puede extraer la matriz de energía  $A$  del mismo orden, definida como  $A(f(i), i) = 1$  y el resto de las componentes en cero. La matriz de energía de la secuencia presentada en la Figura 4(b) viene dada por:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Se considera la función de correlación de dos matrices de energía  $A$  y  $B$  como se define en [11],  $\Psi_{A,B}(u, v) = |\{A(i, j) = B(i + u, j + v)\}|$ , que representa el número de coincidencias de puntos de la matriz  $A$  con la matriz  $B$  trasladada por  $u$  filas y  $v$  columnas. Para el caso de la secuencia sonar se analiza la función de autocorrelación, es decir  $B = A$  que genera una superficie de autocorrelación donde la característica principal es que al sobreponer una matriz con la otra al trasladarla  $u$  filas y  $v$  columnas el número de coincidencias es a lo más uno, salvo cuando las dos matrices coinciden para cierta traslación como se puede observar en la Figura 5.

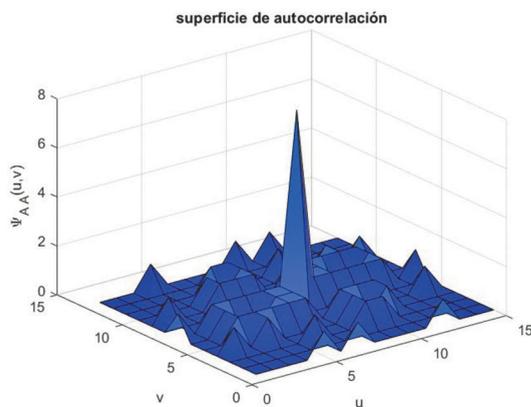


Figura 5. Superficie de autocorrelación

#### 4. DISCUSIÓN

La metodología presentada en este artículo puede ser implementada para la obtención de otros tipo de secuencia sonar generadas por otras construcciones, ya que provienen de la teoría de cuerpos finitos. Del trabajo presentado se evidencia que al cambiar la elección del polinomio primitivo la secuencia sonar cambia, pero al cambiar el elemento primitivo se mantiene, esto sugiere realizar un análisis más detallado de la construcción del conjunto tipo Bose y su secuencia sonar correspondiente.

Por otra parte, los gráficos de superficie de autocorrelación permiten identificar si dada una secuencia arbitraria cumple la propiedad de ser secuencia sonar, para de esta manera obtener otros tipos de secuencias que no provienen de las secuencias conocidas. Respecto al costo computacional se pudo evidenciar que es elevado

cuando  $p$  y  $r$  lo son, es interesante proponer otra metodología que permita reducir los costos computacionales.

Un problema interesante surge a partir de que la secuencia sonar tipo Bose no es biyectiva, ¿será posible conseguir un arreglo Costas de menor tamaño al eliminar un punto de la secuencia sonar tipo Bose para que sea una secuencia sonar biyectiva?, estas preguntas sugieren investigar más sobre nuevas técnicas sonar y sus propiedades.

#### REFERENCIAS

- [1] J. P. Costas (1984). *A study of a class of detection waveforms having nearly ideal range-doppler ambiguity properties*, Proceedings of the IEEE, Vol. 72, No. 8, 996-1009.
- [2] S. W. Golomb (1984). *Algebraic constructions for Costas arrays*, Journal of Combinatorial Theory, Series A, Volume 37, Issue 1, 13-21.
- [3] S. W. Golomb and H. Taylor (1984). *Constructions and properties of Costas arrays*, Proceedings of the IEEE, vol. 72, No. 9, 1143-1163.
- [4] S. Golomb and H. Taylor (1982). *Two-dimensional synchronization patterns for minimum ambiguity*, IEEE Trans. on Information Theory, vol IT-28, Issue 4, 600-604.
- [5] O. Moreno, R. A. Games and H. Taylor (1993). *Sonar Sequences from Costas Arrays and the Best Known Sonar Sequences with up to 100 Symbols*, IEEE Transactions on Information Theory, Vol 39, No. 6.
- [6] O. Moreno, D. Bollman and L. Yuchun (2003), *Exhaustive search for Costas-type sequences for multi-target recognition*, Proceedings of the The Ninth IEEE Workshop on Future Trends of Distributed Computing Systems (FTDCS'03), 354 - 358.

- [7] D. Ruiz, C. Trujillo and Y. Caicedo (2014). *New Constructions of Sonar Sequences*. IJBAS: International Journal of Basic & Applied Sciences. Vol. 14 Issue 01, 12-16.
- [8] I. Ruzsa (1993). *Solving a linear equation in a set of integers I*. Acta Arithmetica. Vol. LXV, No. 3, 259-282.
- [9] J. Singer (1938). *A theorem infinite projective geometry and some applications to number theory*, Transactions of the American Mathematical Society, Vol. 43, No. 3, 377-385.
- [10] S. Haykin (2009). *Communication Systems*, 5th ed. New York, Wiley, 440 p.
- [11] K. Taylor, S. Rickard, K. Drakakis (2011), *Costas arrays: Survey, standardization, and MATLAB toolbox*, ACM Trans. Math. Softw., Vol. 37 No. 4, 1-31.

# Uso del Método “Combinación de Riesgos” para estimar la función de supervivencia en presencia de riesgos competitivos dependientes: Un estudio de simulación

## Using the “Risk Combination” method to estimate the survival function in the presence of competing risks dependent: A simulation study

Osnamir E. Bru-Cordero <sup>a\*</sup>  
Mario C. Jaramillo-Elorza <sup>b\*</sup>

Fecha de recepción: 23.10.2017

Fecha de aceptación: 19.12.2018

DOI: <https://doi.org/10.19053/01217488.v10.n1.2019.7261>

### Resumen

En este trabajo se comparan distintas estructuras de dependencia para los riesgos que compiten en un modelo de riesgos competitivos dependientes trivariado, haciendo uso de las técnicas C-Vines y D-Vines cópulas, vía simulación estadística. Los Vines permiten obtener flexibilidad multivariada y son capaces de capturar todo el rango posible de dependencias entre los riesgos competitivos, las cuales son de gran interés en los mercados financieros, problemas sociales, genéticos, entre otros. Seguidamente, se estima la función de supervivencia para el tiempo mínimo, tanto para el caso independiente, por medio del estimador Kaplan Meier, como para el caso dependiente, en el que usaremos el método de combinación de riesgos, el cual es una extensión del estimador cópula gráfico. Los C-D Vines cópulas, trabajan con una variedad de cópulas bivariadas, las cuales se pueden seleccionar de manera independiente y permiten tener una amplia gama de posibilidades para la caracterización de la dependencia de los riesgos que compiten, se estudian casos particulares donde dos de los tres riesgos tienen igual dependencia y el riesgo restante es independiente a los anteriores. También se estudia el caso donde dos riesgos presentan igual dependencia y el otro con dependencia alta. Además se analiza un caso particular donde los tres riesgos presentan distinta dependencia. En todos los casos estudiados, el método de combinación de riesgos es una buena alternativa para estimar las funciones de distribución marginal y la función de supervivencia cuando se tiene dependencia entre los riesgos de un modelo de riesgos competitivos dependientes.

**Palabras clave:** C-Vines, D-Vines, Combinación de Riesgos, Cópula Gráfico.

---

a Estudiante de Doctorado, Escuela de Estadística, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín.

\* Correo electrónico: oebruc@umal.edu.co

b Profesor asociado, Escuela de Estadística, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín.

\* Correo electrónico: mcjarami@unal.edu.co

**Abstract**

In this paper we compare different structures of dependence for the risks that compete in a trivariate competing risk model, using the C-Vines and D-Vines copula techniques, through statistical simulation. The vines can obtain multivariate flexibility and are able to capture all the possible range of dependencies between the competing risks, which are of great interest in financial markets, social, genetic among others problems. Then, we estimated survival function for the minimum time, both for the independent case, through the Kaplan Meier estimator and for the dependent case, in which we will use the risk combination method, which is an extension of the copula graphic estimator. The C-DVines copulas work with a cascade of bivariate copulas, which can be selected independently and allow a wide range of possibilities for characterizing the dependence of competing risks, we study particular cases where two of the three risks have equal dependence and the remaining risk is independent to the previous ones. We also study the case where two risks are equally dependent and the other is highly dependent. In addition, a particular case where the three risks have different dependence is analyzed. In all the cases studied, the risk combination method is a good alternative to estimate the marginal distribution functions and the survival function when there is a dependence between the risks of a dependent competing risks model.

**Key words:** C-Vines, D-Vines, Risk pooling method, Copula Graphic.

**1. INTRODUCCIÓN**

Un sistema con tres modos de falla puede ser modelado usando un modelo de riesgos competitivos, el sistema fallará cuando se presente cualquiera de los tres modos de falla, es decir, el tiempo de falla observado del sistema es el mínimo de los posibles tiempos de falla de los respectivos modos de falla, además un modo de falla censura a los otros dos modos. La metodología tradicional asume independencia entre los tiempos de falla para la estimación de la función de supervivencia marginal, pero comúnmente este supuesto no se cumple. Para riesgos competitivos la estructura de los datos obtenidos no permite estimar la función de supervivencia ni las densidades marginales, esto es el llamado problema de identificabilidad. En el caso de dos riesgos competitivos, el estimador cópula gráfico permite estimar la función de supervivencia marginal bajo una cópula conocida y la dependencia entre los dos riesgos que compiten. Cuando se tienen modelos de riesgos competitivos con más de dos riesgos, se considera el método denominado combinación de riesgos, propuesto por [1], el cual es una extensión del estimador cópula gráfico, propuesto por [2], y es usado para la estimación de la función de supervivencia. En este trabajo se analiza la función de supervivencia para un modelo con tres riesgos bajo distintas dependencias entre los modos de falla que compiten, por medio del método antes mencionado. Para encontrar la estimación de la función de supervivencia se supone independencia entre los modos de

falla. En teoría de probabilidad las funciones llamadas cópulas son en realidad funciones de distribución que representan las relaciones de dependencia entre las variables aleatorias. Las funciones cópula bidimensionales son funciones bivariadas que unen o bien copulan dos funciones de distribución univariadas para construir funciones de distribución bivariadas. La cópula representa una forma paramétrica conveniente para modelar la estructura de dependencia en distribuciones conjuntas de variables aleatorias. Este concepto de cópula permite construir modelos que van más allá de los estándares en el análisis de dependencia entre variables estocásticas. La metodología de cópula es capaz de capturar relaciones no lineales y en particular permite relacionar eventos extremos que ocurren en la naturaleza [3].

En el caso no paramétrico la función de supervivencia conjunta, en un problema con múltiples modos de falla, no puede ser completamente identificada en la situación usual cuando sólo se conocen los tiempos mínimos de falla [4]. Incluso en el caso paramétrico los datos pueden contener poca información sobre el coeficiente de asociación entre las variables y resulta necesario hacer algunos supuestos al respecto [5]. Para el caso no paramétrico el estimador cópula gráfico de [2], resuelve el problema bajo el supuesto del conocimiento de la forma funcional de la cópula que proporciona la estructura de asociación entre los riesgos competitivos. Es de anotar que bajo independencia el problema de identificabilidad no existe. Para

la estimación de la función de supervivencia; [1] proponen el método denominado combinación de riesgos para un modelo con más de dos riesgos competitivos cuando la cópula es Arquimediana. En éste método la variable combinada es sólo creada conceptualmente para verificar lo relacionado con la identificación. [6] realizaron estudio de dependencia entre los riesgos, el cual es un procedimiento para una iteración serial de cópulas Arquimedianas las cuales tienen la misma estructura de dependencia, además estas cópulas que utilizaron para ese estudio satisfacen las propiedades de simetría y asociatividad, las cuales son requeridas para que el método de combinación de riesgos funcione en forma adecuada. [1] realizaron una aplicación del método de combinación de riesgos en un estudio de desempleo en Alemania, donde consideraron tres riesgos competitivos con igual dependencia, en este trabajo se estudia el caso en el cual los tres riesgos que compiten presentan diferentes dependencias. [7] estudiaron una extensión del estimador cópula gráfico para un modelo con más de dos riesgos competitivos e ilustraron la metodología con datos de la confiabilidad de interruptores tipo *FL245* en Interconexión Eléctrica S.A. E.S.P. (ISA) y mostraron la utilidad de la temática en confiabilidad industrial.

En este trabajo, se estudian distintas dependencias entre los riesgos, se usa la técnica de los C-D Vines cópulas, los cuales trabajan con una variedad de cópulas bivariadas, dichas cópulas se pueden seleccionar de manera independiente y permiten tener una amplia gama de posibilidades para la caracterización de la dependencia de los riesgos que compiten. Se estudiaron tres casos de dependencia. En el primer caso dos de los tres riesgos tienen igual dependencia y el riesgo restante es independiente a los anteriores. En el segundo caso se tomaron dos riesgos con igual dependencia y el otro riesgo con una dependencia alta. En el tercer caso se tomaron los tres riesgos con distintas dependencias.

## 2. RIESGOS COMPETITIVOS

El tiempo de falla de un sistema con múltiples modos de falla puede ser modelado como un sistema en serie o un modelo de riesgos competitivos. El tiempo de falla observado es el

mínimo de esos tiempos potenciales individuales, donde cada unidad tiene un tiempo potencial de falla [8].

Los datos para un modelo de riesgos competitivos trivariado se presentan como una variable aleatoria bivariada de la forma  $(T, \delta)$ , con  $T$  el tiempo mínimo de falla  $T = \min(X, Y, Z)$ , con tiempos de falla potenciales  $X, Y, Z$  y donde  $\delta$  es una variable discreta, la cual toma valores de 0 si la observación es una censura, 1 cuando la falla se presenta por el primer modo de falla, 2 cuando la falla se presenta por el segundo modo de falla y 3 cuando la falla se presenta por el tercer modo de falla.

## 3. CONCEPTOS FUNDAMENTALES

[8] presenta algunos conceptos fundamentales para el desarrollo del presente trabajo.

La función de *subdistribución* o función de incidencia acumulada (FIA) para el modo de falla  $i, i = 1, 2, 3$ , viene dada por:

$$G_i = P(T \leq t, \delta = i)$$

La función de distribución total es la probabilidad que un evento de cualquier tipo ocurra en o antes del tiempo  $t$ , es decir, es la suma de las FIA para todos los tipos de eventos;

$$G(t) = P(T \leq t) = \sum_{i=1}^3 P(T \leq t, \delta = i) = \sum_{i=1}^3 G_i(t).$$

En ausencia de riesgos competitivos la función de distribución total se encuentra en el intervalo  $[0, 1]$ . Luego en presencia de riesgos competitivos la función de subdistribución sólo puede tomar valores hasta  $P(\delta = i)$  puesto que:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G_i(t) = P(\delta = i)$$

Por lo tanto, la función  $G_i(t)$  no es una función de distribución propia.

La función de subsobrevivencia es la probabilidad de que el modo de falla  $i$  no ocurra antes del tiempo  $t$

$$\overline{G}_i = P(T > t, \delta = i)$$

La función de subdensidad para el modo de falla  $i$  y  $T$  continuo, se define de la siguiente manera

$$g_i(t) = \frac{dG_i(t)}{dt} = -\frac{d\bar{G}_i(t)}{dt}$$

#### 4. PROBLEMA DE IDENTIFICABILIDAD

Para el caso no paramétrico, la distribución conjunta en un problema con múltiples modos de falla no puede ser completamente identificada, en la situación usual, cuando sólo se conocen los tiempos mínimos de falla, para un problema de este tipo la aproximación usada para especificar el modelo de riesgos competitivos es vía tiempos latentes. Para el caso trivariado se tienen tiempos de falla potenciales  $X$ ,  $Y$ , y  $Z$  asociados a cada modo de falla, donde si el sistema falla a causa del primer modo de falla, el segundo y el tercero no pueden ser observados. Así  $T = \min(X, Y, Z)$  determina el tiempo de falla del sistema completo.

Dada la tripleta  $(X, Y, Z)$  con distribución multivariada:

$$F(x, y, z) = P(X \leq x, Y \leq y, Z \leq z)$$

y funciones de distribución marginales para cada modo de falla, los cuales tienen la siguiente forma  $F_1(t) = P(X \leq t)$ ,  $F_2(t) = P(Y \leq t)$  y  $F_3(t) = P(Z \leq t)$ . Uno de los intereses en riesgos competitivos es identificar las distribuciones marginales de las variables a partir de los datos de riesgos competitivos. En el caso donde los tiempos de falla son independientes, las distribuciones marginales son identificables, y corresponden a las funciones de distribución. Si este supuesto no se tiene, entonces a partir únicamente de los datos, en riesgos competitivos, no es posible identificar las distribuciones marginales y la distribución conjunta de los tiempos, existen muchas funciones de distribución conjunta diferentes que comparten las mismas funciones de subdistribución, lo cual es llamado el problema de identificabilidad [4].

Para este problema en particular existen varias soluciones:

1. Asumir independencia.

2. Asumir una estructura de dependencia conocida usando una cópula particular para la distribución conjunta de los modos de falla, [2] proponen el algoritmo cópula gráfico.
3. Especificar un modelo paramétrico.

#### 5. ESTIMACIÓN DE LA FUNCIÓN DE SOBREVIVENCIA BAJO INDEPENDENCIA

Según [9] para un sistema en serie con tres componentes independientes, la función de distribución para el tiempo mínimo  $T$  está dada por:

$$F(t) = 1 - [1 - F_1(t)][1 - F_2(t)][1 - F_3(t)]$$

donde  $(X, Y, Z)$  son los tiempos de vida asociados a cada una de las tres componentes,  $T = \min(X, Y, Z)$  es el tiempo observado y  $F_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , las respectivas funciones de distribución para los componentes. La función de sobrevivencia  $S(t) = 1 - F(t)$ , para el caso de modos de falla independientes es:

$$S(t) = S_1(t)S_2(t)S_3(t).$$

donde  $S_i(t)$ ,  $i = 1, 2, 3$  son las funciones de sobrevivencia de las tres componentes. Para un sistema con tres componentes en serie y tiempos de falla dependientes,  $F(t)$  tiene la siguiente forma:

$$F(t) = 1 - P(X > t, Y > t, Z > t)$$

Para este caso, la evaluación se debe hacer con respecto a la distribución conjunta de  $X$ ,  $Y$  y  $Z$ , en la cual se debe incluir el parámetro de dependencia. La función de sobrevivencia para este caso es:

$$S(t) = P(X > t, Y > t, Z > t).$$

El estimador de la sobrevivencia del tiempo mínimo de falla de un sistema con tres modos de falla independientes que compiten  $S(t)$ , se denotará  $\hat{S}^*(t)$ , Para obtener este estimador basta multiplicar las funciones de sobrevivencia estimadas bajo una distribución específica, donde para cada función marginal se estiman los parámetros, considerando los tiempos del

otro modo de falla como tiempos de censura o censurados.

$$\widehat{S}^*(t) = \widehat{S}_1(t)\widehat{S}_2(t)\widehat{S}_3(t)$$

donde  $\widehat{S}_1(t)$ ,  $\widehat{S}_2(t)$  y  $\widehat{S}_3(t)$ , corresponden a las funciones de supervivencia marginales estimadas para cada modo de falla.

## 6. CÓPULAS

Una cópula se define como una distribución multivariada, con distribuciones marginales uniformes en  $[0, 1]$ . Las cópulas permiten representar de manera separada la estructura de dependencia y las distribuciones marginales de una distribución multivariada. La metodología de cópulas se ha convertido en una herramienta importante a la hora de modelar o generar datos multivariados.

[3] contiene una gran cantidad de información acerca del modelado de dependencias con cópulas. Combinando varias distribuciones marginales con diferentes cópulas, es posible modelar distribuciones multivariadas con una amplia gama de marginales y tipos de dependencia. A continuación se muestra el teorema fundamental para cópulas conocido como el Teorema de Sklar.

**Teorema 1** (Teorema de Sklar). Sean  $Y_1, \dots, Y_p$  variables aleatorias con función de distribución conjunta  $F$ , con marginales  $F_1, \dots, F_p$  respectivamente. Entonces existe una cópula  $C$  tal que satisface:

$$F(y_1, \dots, y_p) = C(F_1(y_1), \dots, F_p(y_p))$$

Si  $F_1, \dots, F_p$  son continuas, entonces  $C$  es única. Inversamente, si  $C$  es una cópula y  $F_1, \dots, F_p$  y funciones de distribución, entonces  $F$  es una función de distribución conjunta con marginales  $F_1, \dots, F_p$ .

Para nuestro caso hacemos uso del teorema para los casos bivariado y trivariados.

### 6.1 Cópulas Arquimedianas

Un importante caso particular de cópulas son las cópulas Arquimedianas, se caracterizan por la facilidad con que pueden ser construidas y por la

gran variedad de estructuras de dependencia que pueden reproducir. En este trabajo se utilizó la cópula Frank debido a que en la implementación del algoritmo de [1], ellos la utilizaron en un estudio de desempleo en Alemania y los resultados fueron óptimos.

### 6.2 La cópula Frank

$$C_\theta(x, y) = -\frac{1}{\theta} \ln \left[ 1 + \frac{\{\exp(-\theta x) - 1\} \{\exp(-\theta y) - 1\}}{\{\exp(-\theta) - 1\}} \right], \theta \neq 0$$

La cópula Frank tiene grandes propiedades, captura el rango completo de dependencias, incluye las cópulas de cota superior de Fréchet cuando  $\theta \rightarrow -\infty$ , de cota inferior de Fréchet cuando  $\theta \rightarrow \infty$  y de independencia cuando  $\theta \rightarrow 0$ . La cópula Frank proporciona cantidades cerradas y permite mayor facilidad al momento de programar [10].

### 6.3 $\tau$ de Kendall

El  $\tau$  de Kendall, mide el grado de asociación entre dos variables aleatorias, en particular para las marginales dos a dos de un modelo de riesgos trivariado dependiente generado en nuestro caso. Está dado como sigue:

$$\tau_\theta = 1 - \frac{4}{\theta} [1 - D_1(\theta)]$$

donde  $D_k(x)$  es la función Debye, la cual está definida para cualquier entero  $k$  por:

$$D_k(x) = \frac{k}{x^k} \int_0^x \frac{t^k}{\exp(t) - 1} dt$$

El  $\tau$  de Kendall, cumple con la siguientes propiedades  $\lim_{\theta \rightarrow -\infty} \tau_\theta = -1$ ,  $\lim_{\theta \rightarrow \infty} \tau_\theta = 1$  y  $\lim_{\theta \rightarrow 0} \tau_\theta = 0$  (independencia).

### 6.4 La cópula Frank trivariada

$$C_{\theta_{123}}^3(\mathbf{X}) = -\frac{1}{\theta_1} \left[ 1 + \prod_{i=1}^3 \frac{\exp(-\theta_i x_i) - 1}{\{\exp(-\theta_1) - 1\}^2} \right]$$

donde  $\theta_1$  es el parámetro de la cópula  $C_{12}$ ,  $\theta_2$  es el parámetro de la cópula  $C_{13}$  y  $\theta_3$  es el parámetro de la cópula  $C_{23|1}$ , donde la cópula  $C_{23|1}$  es una cópula condicional.

## 7. ESTIMADOR CÓPULA GRÁFICO

[2] aplican cópulas Arquimedianas en modelos de riesgos en competencia con datos censurados dependientes, proponiendo un estimador no paramétrico para las distribuciones marginales llamado estimador cópula gráfico, el cual da solución al problema de identificabilidad, dicho problema es resuelto con datos de riesgos competitivos y bajo el supuesto de que la cópula y su parámetro de asociación son conocidos de antemano.

En el marco de riesgos competitivos se observa  $T_j = \min(X_j, Y_j)$  y  $\delta_j = I_{(X_j \leq Y_j)}$  ( $j = 1, \dots, n$ ). Suponiendo que  $P(X_j = Y_j) = 0$ . Haciendo uso de esta información se puede estimar directamente:

$$k(t) = P(X > t, Y > t), p_1(t) = P(X \leq t, X < Y), \\ p_2(t) = P(Y \leq t, Y < X), \text{ para } 0 \leq t < \infty$$

donde  $p_1(t)$  y  $p_2(t)$  corresponden a las funciones de subdistribución.

[2] afirman que bajo el supuesto de independencia entre  $X$  y  $Y$ , las distribuciones marginales son determinadas de manera única por esas probabilidades, muestran en general, que si la cópula de  $(X, Y)$  es conocida, entonces las distribuciones marginales son determinadas de manera única por los datos de riesgos competitivos.

El estimador cópula gráfico está basado en el algoritmo de búsqueda de raíces, el cual trabaja dividiendo el intervalo a la mitad y seleccionando el subintervalo que contiene la raíz de la función de variable real. Este método es sencillo y fácil para resolver ecuaciones, se basa en el teorema del valor intermedio, el cual establece que toda función continua  $f$  en el intervalo  $[a, b]$  y  $f(a)$  y  $f(b)$  tienen signos opuestos, entonces  $f$  tiene al menos una raíz en el intervalo  $(a, b)$ .

### 7.1 Extensión del Estimador Cópula Gráfico: Método de Combinación de Riesgos

[1] presentaron una extensión del estimador cópula gráfico propuesto por [2], la propuesta es llamada el método de combinación de riesgos, la cual se aplica a modelos con más de dos riesgos competitivos cuando la cópula es Arquimediana.

A continuación se presentan detalles del método cuando se tienen tres riesgos en competencia.

Sean  $(T_1, T_2, T_3) \in R_+^3$  tiempos de falla latentes, de un modelo de riesgos competitivos *tridimensional*. En éste caso se tienen tres tiempos potenciales  $X, Y$  y  $Z$ , asociados a tres modos de falla, de manera que cuando la falla se presenta por el primer modo, los otros dos modos de falla no pueden ser observados.

### 7.2 La dependencia modelada con C-Vine y D-Vine cópulas

[11] proponen los C-Vines y D-Vines para simular distribuciones multivariadas flexibles las cuales son necesarias en distintas áreas. La distribución Gaussiana es muy restrictiva y no puede detectar características como asimetría y colas pesadas, las cuales en los análisis financieros son muy comunes. El uso de las cópulas es un reto en dimensiones superiores donde las cópulas multivariadas estándar tienen o poseen estructuras inflexibles. Los vines cópulas superan estas limitaciones y son capaces de modelar patrones de dependencia complejos al tener una gran variedad de cópulas bivariadas como componentes básicos. Los vines son modelos gráficos flexibles para describir cópulas multivariadas usando una cascada de cópulas multivariadas llamadas pair-copulas. Tales construcciones, descomponen una densidad de probabilidad multivariada en cópulas bivariadas, donde cada pair-copula puede ser elegido de manera independiente de los otros. Esto permite una enorme flexibilidad en el modelamiento de la dependencia. En particular, las asimetrías y la dependencia de las colas pueden ser tenidas en cuenta, así como la independencia condicional para construir modelos más parsimoniosos. Los vines combinan las ventajas de modelización con cópulas multivariadas, es decir, separan del modelo marginal, la dependencia y la flexibilidad de la cópula bivariada.

El número de cópulas disponibles para modelar la estructura de dependencia entre más de dos variables es limitado. De hecho, la gran mayoría de las cópulas paramétricas disponibles son bivariadas. Además, el enfoque basado en una cópula multivariada puede no resultar apropiado cuando los pares de variables

presentan estructuras de dependencia diferentes. Finalmente, en muchos casos en que sí se cuenta con una extensión multivariada de la cópula, se utiliza un solo parámetro para describir la estructura de dependencia entre todos los pares de variables, lo cual es una limitación importante si las relaciones entre pares de variables son diferentes. Las construcciones con cópulas bivariadas y los vines constituyen una alternativa al enfoque basado en cópulas multivariadas. Estos modelos permiten extender las cópulas bivariadas a dimensiones superiores utilizando solamente cópulas bivariadas y densidades univariadas como bloques constructivos. El creciente interés en estos modelos se debe a la gran flexibilidad que brindan para modelar una amplia variedad de dependencias combinando cópulas bivariadas de familias diferentes.

### 7.3 Metodología de los vines

Los vines son una representación gráfica para especificar las llamadas construcciones pair-copulas (PCCs) introducidas por [12]. En particular, las PCC en tres dimensiones, estarían dadas como sigue:

Sea  $X = (x_1, x_2, x_3)^T \sim F$  con funciones de distribución marginales  $F_1, F_2$  y  $F_3$  y la respectivas funciones de densidad  $f_1, f_2$  y  $f_3$ , luego la función de densidad trivariada se define como:

$$f(x_1, x_2, x_3) = f_1(x_1)f(x_2|x_1)f(x_3|x_1, x_2)$$

Para realizar la selección de la estructura de los C-Vines y D-Vines; se deben seleccionar los pares de variables que serán modeladas explícitamente con cópulas. Un C-Vine resulta apropiado si una variables domina las interacciones entre las variables. Un D-Vine permite una selección más flexible de dependencias.

## 8. ESTUDIO DE SIMULACIÓN

Se presentan los resultados obtenidos al comparar la función de sobrevivencia verdadera del tiempo mínimo de falla  $S(t)$ , con la función de sobrevivencia estimada asumiendo independencia entre los modos de falla ( $SI(t)$ ) y la función de sobrevivencia bajo dependencia ( $SD(t)$ ) del tiempo mínimo de falla, la cual fue estimada haciendo uso del método de combinación de riesgos, para un modelo de riesgos competitivos

trivariado. Se analizan distintas dependencias entre los riesgos, dichas estructuras son generadas mediante la técnica C-DVines.

### 8.1 Metodología y Escenarios de simulación

En esta sección se describen los escenarios y la metodología de simulación utilizados para el análisis de la función de sobrevivencia en un modelo de riesgos competitivos dependientes trivariados bajo distintas estructuras de dependencia entre los modos de falla.

Inicialmente, se generan muestras de tamaño  $n = 50$  y  $n = 100$  de tiempos de falla trivariados, con la dependencia deseada entre los riesgos del modelo en riesgos competitivos dependientes y marginales Weibull se tomaron estos tamaños de muestra, puesto que en confiabilidad siempre es de gran interés estudiar problemas con tamaños de muestra pequeños debido a los costos y no es común estudiar problemas con tamaños de muestra demasiado grande.

Las dependencias estudiadas entre los modos de falla se relacionan en la siguiente tabla:

Dependencia	$\tau_{12}$	$\tau_{13}$	$\tau_{23 1}$
Escenario 1	0.5	0.5	0.05
Escenario 2	0.5	0.5	0.9
Escenario 3	0.2	0.5	0.8

**Tabla 1.** Estructuras de dependencia del modelo de riesgos competitivos dependientes trivariado

Las dependencias propuestas se generaron mediante las técnicas: C-Vines; la cual es apropiada para dependencias donde una de las variables domina toda la estructura de dependencia y D-Vines; permiten una selección más flexible de las dependencias. En el escenario 1 se tomaron dos riesgos con igual dependencia y el otro riesgo independiente a los otros dos. En el escenario 2 se tomaron dos riesgos con igual dependencia y el otro riesgo con una dependencia alta. En el escenario 3 se tomaron los tres riesgos con distintas dependencias.

Seguidamente se encuentra el tiempo mínimo, es decir,  $T = \min(T_1, T_2, T_3)$ . Se rotulan con 1 si la falla ocurre por el modo de falla 1; 2 si la falla ocurre por el modo 2 y 3 si la falla se presenta por el modo 3.

Para obtener los tiempos de falla Weibull, se hace uso de lo propuesto por [13] en el caso bivariado. Sean  $T_1$  y  $T_2$  tiempos de falla Weibull, una función de sobrevivencia conjunta para la Weibull bivariada se define como sigue:

$$S(t_1, t_2) = e^{-\left[\left(\frac{t_1}{\eta_1}\right)^{\beta_1/(1-\tau)} + \left(\frac{t_2}{\eta_2}\right)^{\beta_2/(1-\tau)}\right]^{(1-\tau)}}$$

donde  $\beta_1, \beta_2$  son los parámetros de forma y  $\eta_1, \eta_2$  son los parámetros de escala asociados a  $T_1$  y  $T_2$  respectivamente, además  $0 \leq \tau \leq 1$ , es el parámetro de dependencia entre  $T_1$  y  $T_2$ .

En los escenarios Weibull estudiados se consideraron diferentes formas de la función *Hazard* de los tiempos de falla. Cuando el parámetro  $\beta < 1$ , la tasa de falla es decreciente, cuando  $\beta > 1$ , la tasa es creciente y cuando  $\beta = 1$ , la tasa de falla es constante.

Parametros	n	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$
Caso 1	50	2	2	2	1	1	1
Caso 2	50	1.5	1	1	1	1	1
Caso 3	50	0.5	1	1	1	1	1
Caso 4	50	1.2	1	0.5	1	1	1
Caso 5	100	2	2	2	1	1	1
Caso 6	100	1.5	1	1	1	1	1
Caso 7	100	0.5	1	1	1	1	1
Caso 8	100	1.2	1	0.5	1	1	1

**Tabla 2.** Parámetros de la distribución Weibull y tamaños de muestra

Seguidamente, se estimaron los parámetros para las distribuciones del tiempo de falla para cada riesgo, con estos estimadores se obtienen las funciones de sobrevivencia del tiempo mínimo de falla asumiendo independencia. Luego se estiman las distribuciones marginales para cada modo de falla mediante el método de combinación de riesgos, el cual nos permite estimar la función de sobrevivencia bajo dependencia entre los riesgos del modelo trivariado.

Mediante simulación de Monte Carlo se construyen intervalos de confianza empíricos aproximados al 95 % para los percentiles  $t_p$ , con  $p=0.05, 0.25, 0.50, 0.75, 0.95$ , tanto para la función de sobrevivencia estimada bajo independencia y bajo dependencia.

Finalmente, se compararon los dos estimadores en cuestión, calculando la eficiencia relativa  $ER_p$  de  $(\widehat{S}_I(t))$  con referencia a  $(\widehat{S}_D(t))$  en los percentiles  $p = 0.05, 0.25, 0.50, 0.75, 0.95$

$$ER_p = \frac{ECM(\widehat{S}_D(t_p))}{ECM(\widehat{S}_I(t_p))} = \frac{E[(\widehat{S}_D(t_p) - S(t_p))^2]}{E[(\widehat{S}_I(t_p) - S(t_p))^2]}$$

Si  $ER_p < 1$  entonces  $S_I(t_p)$  es menos eficiente en relación a  $S_D(t_p)$  para la estimación de la función de sobrevivencia verdadera en los percentiles estudiados.

## 9. RESULTADOS

A continuación se muestran los resultados obtenidos en todos los escenarios de simulación analizados:

### 9.1 Escenario 1 de dependencia

En este escenario se simularon dos riesgos con igual dependencia y el otro riesgo se tomó independiente a los anteriores con tamaños de muestrales de 50 y 100. Los riesgos tienen dependencia  $\tau_{12} = 0.5, \tau_{13} = 0.5, \tau_{23|1} = 0.05$  y cuyo parámetro de cada cópula son respectivamente;  $\theta_{12} = 5.7, \theta_{13} = 5.7$  y  $\theta_{23|1} = 0.45$  y se usó el método de C-Vines, el cual genera la dependencia teniendo en cuenta el primer riesgo.

n	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	Modo1	Modo2	Modo3
50	2	2	2	46%	28%	26%
	1.5	1	1	46%	24%	30%
	0.5	1	1	56%	26%	18%
	1.2	1	0.5	28%	24%	48%
100	2	2	2	42%	33%	25%
	1.5	1	1	39%	31%	30%
	0.5	1	1	52%	21%	27%
	1.2	1	0.5	25%	29%	46%

**Tabla 3.** Porcentaje de falla para el modelo Weibull con tamaños de muestra  $n = 50, 100$  y parámetros de dependencia;  $\tau_{12} = 0.5, \tau_{13} = 0.5$  y  $\tau_{23|1} = 0.05$  y C-Vines.

En la Tabla 3, se observa que el porcentaje de falla para cada uno de los modos de falla son mayores o iguales al 15 %, lo que nos garantiza tener buenas estimaciones de la función de sobrevivencia para el tiempo mínimo cuando se realizan las estimaciones bajo dependencia e independencia entre los modos de falla del modelo de riesgos competitivos trivariado dependiente. Los porcentajes de falla en la gran mayoría de

los casos son distintos, por tanto garantiza que los modelos estudiados no se dejan influenciar por las dependencias. Lo anterior permite ilustrar claramente el problema de identificabilidad y es claro que no se están trabajando con funciones de distribución marginales sino con funciones de sub-distribución [7].

En la Tablas 4, 5, 6, 7, 8, 9,10, 11 se muestran los límites inferior y superior de la función de sobrevivencia estimada bajo dependencia  $LI.S_D(t)$  y  $LS.S_D(t)$  respectivamente. Los límites inferior y superior de la función de sobrevivencia estimada bajo independencia denotados por  $LI.S_I(t)$ ,  $LS.S_I(t)$ , y la precisión de cada intervalo de confianza empírico aproximado para la sobrevivencia verdadera en los percentiles  $p = 0.05, 0.25, 0.50, 0.75, 0.95$  y tamaño de muestral 50.

Percentil	$LI.S_D(t)$	$LS.S_D(t)$	Precisión
0.05	0.92194	0.95360	0.03166
0.25	0.74373	0.77831	0.03458
0.50	0.49458	0.52236	0.02778
0.75	0.24129	0.27104	0.02975
0.95	0.05746	0.08293	0.02547

**Tabla 4.** Intervalos de confianzas empíricos aproximados del 95 % para  $S(tp)$  bajo dependencias. Modelo Weibull con parámetros  $\beta_1=2, \beta_2=2, \beta_3=2, \eta_1=1, \eta_2=1, \eta_3=1, n=50$  y  $\tau_{12}=0.5, \tau_{13}=0.5$  y  $\tau_{231}=0.05$

Percentil	$LI.S_I(t)$	$LS.S_I(t)$	Precisión
0.05	0.92051	0.96526	0.04475
0.25	0.72263	0.79506	0.07243
0.50	0.48063	0.52442	0.04379
0.75	0.23449	0.28312	0.04864
0.95	0.05262	0.08731	0.03466

**Tabla 5.** Intervalos de confianzas empíricos aproximados del 95 % para  $S(tp)$  bajo independencia. Modelo Weibull con parámetros  $\beta_1=2, \beta_2=2, \beta_3=2, \eta_1=1, \eta_2=1, \eta_3=1, n=50$  y  $\tau_{12}=0.5, \tau_{13}=0.5$  y  $\tau_{231}=0.05$

Percentil	$LI.S_D(t)$	$LS.S_D(t)$	Precisión
0.05	0.91630	0.95091	0.03461
0.25	0.73801	0.76825	0.03025
0.50	0.50586	0.56409	0.05823
0.75	0.24050	0.31619	0.07570
0.95	0.04427	0.06895	0.02468

**Tabla 6.** Intervalos de confianzas empíricos aproximados del 95 % para  $S(tp)$  bajo dependencia. Modelo Weibull con parámetros  $\beta_1=1.5, \beta_2=1, \beta_3=1, \eta_1=1, \eta_2=1, \eta_3=1, n=50$  y  $\tau_{12}=0.5, \tau_{13}=0.5$  y  $\tau_{231}=0.05$

Percentil	$LI.S_I(t)$	$LS.S_I(t)$	Precisión
0.05	0.90648	0.95629	0.04981
0.25	0.72281	0.80682	0.08401
0.50	0.45817	0.57274	0.11457
0.75	0.19825	0.30360	0.10534
0.95	0.04236	0.08662	0.04426

**Tabla 7.** Intervalos de confianzas empíricos aproximados del 95 % para  $S(tp)$  bajo independencia. Modelo Weibull con parámetros  $\beta_1=1.5, \beta_2=1, \beta_3=1, \eta_1=1, \eta_2=1, \eta_3=1, n=50$  y  $\tau_{12}=0.5, \tau_{13}=0.5$  y  $\tau_{231}=0.05$

Percentil	$LI.S_D(t)$	$LS.S_D(t)$	Precisión
0.05	0.91749	0.95199	0.03450
0.25	0.74329	0.77265	0.02936
0.50	0.49172	0.55792	0.06620
0.75	0.24294	0.28412	0.04118
0.95	0.04805	0.06686	0.01881

**Tabla 8.** Intervalos de confianzas empíricos aproximados del 95 % para  $S(tp)$  bajo dependencia. Modelo Weibull con parámetros  $\beta_1=0.5, \beta_2=1, \beta_3=1, \eta_1=1, \eta_2=1, \eta_3=1, n=50$  y  $\tau_{12}=0.5, \tau_{13}=0.5$  y  $\tau_{231}=0.05$

Percentil	$LI.S_I(t)$	$LS.S_I(t)$	Precisión
0.05	0.91824	0.95595	0.03771
0.25	0.72363	0.75330	0.02967
0.50	0.48593	0.55701	0.07108
0.75	0.22911	0.28969	0.06057
0.95	0.04975	0.07602	0.02627

**Tabla 9.** Intervalos de confianzas empíricos aproximados del 95 % para  $S(tp)$  bajo independencia. Modelo Weibull con parámetros  $\beta_1=0.5, \beta_2=1, \beta_3=1, \eta_1=1, \eta_2=1, \eta_3=1, n=50$  y  $\tau_{12}=0.5, \tau_{13}=0.5$  y  $\tau_{231}=0.05$

Percentil	$LI.S_D(t)$	$LS.S_D(t)$	Precisión
0.05	0.92666	0.95999	0.03333
0.25	0.73058	0.75438	0.02380
0.50	0.50191	0.53937	0.03746
0.75	0.24899	0.26009	0.01110
0.95	0.04619	0.06875	0.02256

**Tabla 10.** Intervalos de confianzas empíricos aproximados del 95 % para  $S(tp)$  bajo dependencia. Modelo Weibull con parámetros  $\beta_1=1.2, \beta_2=1, \beta_3=0.5, \eta_1=1, \eta_2=1, \eta_3=1, n=50$  y  $\tau_{12}=0.5, \tau_{13}=0.5$  y  $\tau_{231}=0.05$

Percentil	$LI.S_I(t)$	$LS.S_I(t)$	Precisión
0.05	0.91185	0.95107	0.03922
0.25	0.73049	0.76006	0.02957
0.50	0.48191	0.52224	0.04033
0.75	0.24449	0.26162	0.01714
0.95	0.03906	0.06842	0.02936

**Tabla 11.** Intervalos de confianzas empíricos aproximados del 95 % para  $S(tp)$  bajo independencia. Modelo Weibull con parámetros  $\beta_1=1.2, \beta_2=1, \beta_3=0.5, \eta_1=1, \eta_2=1, \eta_3=1, n=50$  y  $\tau_{12}=0.5, \tau_{13}=0.5$  y  $\tau_{231}=0.05$

Se evidencia que los intervalos de confianza bajo dependencia en los modos de falla resultan ser más precisos que los intervalos de confianza bajo independencia entre los modos de falla del modelo.

En las tablas se observa que los intervalos de confianza bajo dependencia entre los modos de falla del modelo trivariado siempre se encuentran contenidos en los intervalos de confianza bajo independencia de dicho modelo. En algunos casos el límite inferior o superior se encuentran cercanos al valor verdadero pero lo importante es que contengan al valor de la sobrevivencia verdadera.

Finalmente, se compararon los dos estimadores en cuestión calculando la eficiencia relativa ER<sub>p</sub> de ( $\widehat{S}_I(t)$ ) con referencia a ( $\widehat{S}_D(t)$ ) en los percentiles  $p = 0.05, 0.25, 0.50, 0.75, 0.95$

$$ER_p = \frac{ECM(\widehat{S}_D(t_p))}{ECM(\widehat{S}_I(t_p))} = \frac{E[(\widehat{S}_D(t_p) - S(t_p))^2]}{E[(\widehat{S}_I(t_p) - S(t_p))^2]}$$

Si  $ER_p < 1$  entonces  $S_I(t_p)$  es menos eficiente en relación a  $S_D(t_p)$  para la estimación de la función de sobrevivencia verdadera en los percentiles estudiados.

		Percentiles				
<i>n</i>	<i>caso</i>	0.05	0.25	0.50	0.75	0.95
50	1	0.851	0.718	0.851	0.438	0.998
	2	0.851	0.782	0.732	0.405	0.992
	3	0.959	0.949	0.434	0.104	0.231
	4	0.995	0.801	0.420	0.341	0.417
100	5	0.086	0.049	0.244	0.729	0.121
	6	0.851	0.782	0.732	0.405	0.992
	7	0.959	0.949	0.434	0.104	0.231
	8	0.995	0.801	0.420	0.341	0.417

**Tabla 12.** Eficiencia relativa para el escenario 1; modelo Weibull con tamaños muestrales  $n = 50, 100$  y parámetros de dependencia;  $\tau_{12} = 0.5, \tau_{13} = 0.5$  y  $\tau_{23|1} = 0.05$  y C-Vines

		Percentiles				
<i>n</i>	<i>caso</i>	0.05	0.25	0.50	0.75	0.95
50	1	0.673	0.210	0.081	0.252	0.989
	2	0.960	0.593	0.199	0.151	0.029
	3	0.165	0.794	0.107	0.187	0.280
	4	0.990	0.991	0.697	0.576	0.980
100	5	0.349	0.716	0.100	0.883	0.196
	6	0.065	0.123	0.290	0.228	0.130
	7	0.311	0.404	0.865	0.522	0.245
	8	0.134	0.680	0.262	0.139	0.294

**Tabla 13.** Eficiencia relativa para el escenario 2; modelo Weibull con tamaños muestrales  $n = 50, 100$  y parámetros de dependencia;  $\tau_{12} = 0.5, \tau_{13} = 0.5$  y  $\tau_{23|1} = 0.9$  y C-Vines

		Percentiles				
<i>n</i>	<i>caso</i>	0.05	0.25	0.50	0.75	0.95
50	1	0.400	0.088	0.786	0.555	0.034
	2	0.023	0.021	0.603	0.979	0.999
	3	0.994	0.981	0.181	0.977	0.647
	4	0.853	0.454	0.751	0.505	0.922
100	5	0.490	0.834	0.632	0.499	0.195
	6	0.952	0.768	0.564	0.483	0.265
	7	0.487	0.218	0.291	0.466	0.462
	8	0.497	0.610	0.104	0.310	0.304

**Tabla 14.** Eficiencia relativa para el escenario 3; modelo Weibull con tamaños muestrales  $n = 50, 100$  y parámetros de dependencia;  $\tau_{12} = 0.2, \tau_{13} = 0.5$  y  $\tau_{23|1} = 0.8$  y C-Vines

En las Tablas 12, 13 y 14. Se evidencia que el estimador bajo independencia es menos eficiente que el estimador bajo dependencia, puesto que los valores calculados son menores que 1, vale la pena resaltar que en algunos percentiles el valor calculado es cercano a 1 y en general no se evidencia ningún patrón en particular.

Para efectos prácticos, sólo se muestran los resultados del primer escenario, teniendo en cuenta que se trabajaron los otros dos y dichos resultados fueron similares con respecto a que el estimador bajo dependencia se comporta mejor, que el estimador bajo independencia.

## CONCLUSIONES

En gran mayoría de los casos estudiados el estimador bajo dependencia  $S_D(t)$  presentó mayor eficiencia frente al estimador bajo independencia

$S_{\lambda}(t)$  de  $S(t)$ . Por lo tanto se recomienda utilizar el estimador  $S_D(t)$  cuando no se tiene certeza de que los tiempos de falla sean independientes.

Los intervalos de confianza para la función de sobrevivencia cuando se asume dependencia entre los modos de falla son más estrechos que los intervalos de confianza para la función de sobrevivencia cuando se asume independencia entre los modos de falla del modelo de riesgos trivariados con marginales Weibull.

Para un modelo de riesgos competitivos trivariados, el método de combinación riesgos (extensión del estimador cópula gráfico) es una buena técnica para estimar las funciones de distribución marginal y la función de sobrevivencia del tiempo mínimo en un modelo en riesgos competitivos, cuando se tiene dos riesgos con igual dependencia y el otro independiente a los anteriores, también cuando se tienen dos riesgos con igual dependencia y el otro riesgo presenta una alta dependencia, y por último cuando los riesgos para un caso particular, presentan distintas dependencias (generados por medio de C-DVines).

## REFERENCIAS

- [1] Lo, S. and Wilke, R. A, “A copula model for dependent competing risks”, *Journal of the Royal Statistical Society*, vol. 59, no. 2, pp. 359-376, 2010.
- [2] M. Zheng, J. P. Klein, “Estimates of marginal survival for dependent competing risks based on an assumed copula” *Biometrika*, vol. 82, no 1, pp. 127-138, 1995.
- [3] Nelsen, R B, “An introduction to copulas”, *Springer*, second edn, New York, 2006.
- [4] Tsiatis, A, “A nonidentifiability aspect of the problem of competing risks”, *Proc. Natl. Acad. Sci, USA*. 72(1), pp. 20-22, 1975.
- [5] Meeker, W. Q. and Escobar, L. A. and Hong, Y, “Using Accelerated Life Tests Results to Predict Product Field Reliability”, *Technometrics*, vol. 51, no. 2, pp. 146-161, 2009.
- [6] B. Schweizer, A. Sklar, “Probabilistic Metric Spaces”, *Dover Publications*, New York, 1983.
- [7] Paz-Sabogal., M. C., Lopera-Gómez., C. M. and Yañez-Canal., S. , “Extensión del estimador cópula gráfico para un modelo con más de dos riesgos competitivos dependientes”, *Revista Ingeniería y Competitividad-Univalle* 16(1), 2014.
- [8] M. Pintilie, “Competing Risks: A practical Perspective”, *John Wiley and Sons*, 2006.
- [9] Meeker, W. Q. and Escobar, L. A, “Statistical methods for reliability data”, *New York: John Wiley and Sons*, 1998.
- [10] Escarela, G. and Carriere, J., “Fitting competing risks with an assumed copula”, *Statistical Methods in Medical Research* 12, 33-349, 2003.
- [11] Brechman, E. C. and Shepsmeier, U., “Modeling dependence with C- and D-vine copula: The r package cdvine”, *Journal of statistical software* 52, 2013.
- [12] Aas, K., Czado, C., Frigessi, A. and Bakken, H., “Pair-copula constructions of multiple dependence”, *Mathematics and Economics* 44(2), 182-198, 2009.
- [13] Lu, J. C., and Bhattacharyya, G. K., “Some new constructions of bivariate Weibull models”, *Annals of the Institute of Statistical Mathematics*, 42(3), 543-559, 1990.



# Catalizadores magnéticos basados en Óxidos de Hierro: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones

## Magnetic catalysts based on Iron Oxides: Synthesis, Properties and Applications

Angélica M. Escobaro <sup>a\*</sup>  
Luis R. Pizzio <sup>a\*</sup>  
Gustavo P. Romanelli <sup>a\*</sup>

Fecha de Recepción: 03.06.2018

Fecha de Aceptación: 12.12.2018

DOI: <https://doi.org/10.19053/01217488.v10.n1.2019.88111>

### Resumen

Esta revisión se centra en las propiedades magnéticas, estructura, síntesis y aplicación como catalizadores de las nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro. En los últimos años son muchos los avances logrados respecto a su síntesis, control del tamaño y forma, donde se destacan métodos como la co-precipitación, microemulsión, síntesis hidrotermal y solvotermal, entre muchas otras. Pero debido a que las nanopartículas de óxidos de hierro son fácilmente oxidables por el medio ambiente y por medios ácidos, se ve la necesidad de recubrirlas o protegerlas con materiales no magnéticos que en muchos casos funcionan también como sustancias funcionalizadoras a las cuales se une la fase activa. Así, es amplio el abanico de posibilidades de sustancias y compuestos protectores, tales como óxidos inorgánicos, polímeros y metales, al igual las técnicas para su funcionalización. Las nanopartículas magnéticas una vez funcionalizadas pueden usarse como bloques de construcción para la fabricación de una gran variedad de sistemas catalíticos, y en este trabajo se revisará brevemente algunos de estos sistemas y su aplicación en diferentes procesos como reacciones de Síntesis Orgánica, fotocatalisis y eliminación de metales y otras sustancias en aguas residuales, por citar algunos ejemplos. Finalmente, se delinearán algunas tendencias y perspectivas futuras en estas áreas de investigación.

**Palabras claves:** Nanopartículas magnéticas, óxidos de hierro, catálisis heterogénea.

---

a Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 No 257, B1900AJK La Plata, Argentina.

\* Correo electrónico: [gpr@quimica.unlp.edu.ar](mailto:gpr@quimica.unlp.edu.ar) (G.P.Romanelli)

## Abstract

This review focuses on the magnetic properties, structure, synthesis and application as catalysts of magnetic nanoparticles of iron oxides. In recent years there have been many advances in its synthesis, control of size and shape, which highlights methods such as co-precipitation, microemulsion, hydrothermal and solvothermal synthesis, among many others. But because the nanoparticles of iron oxides are easily oxidizable by the environment and by acidic means, it is necessary to coat them or protect them with non-magnetic materials that in many cases also function as functionalizing substances to which the phase is attached active. Thus, the range of possibilities for protective substances and compounds, such as inorganic oxides, polymers and metals, is broad, as are the techniques for their functionalization. Magnetic nanoparticles, once functionalized, can be used as building blocks for the manufacture of a wide variety of catalytic systems, and in this work we will briefly review some of these systems and their application in different processes such as Organic Synthesis reactions, photocatalysis and elimination of metals and other substances in wastewater, to name a few examples. Finally, some trends and future perspectives in these research areas will be delineated.

**Keywords:** Magnetic nanoparticles, iron oxides, heterogeneous catalysis.

## 1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la síntesis de nanopartículas magnéticas (NPMs) de óxidos de hierro se ha desarrollado intensamente, no solo por su interés científico fundamental, sino también por sus múltiples aplicaciones tecnológicas, dentro de las cuales se destacan: medios de almacenamiento magnéticos tanto analógicos como digitales [1], aplicaciones de biosensores [2], dispositivos médicos como agentes de contraste de Resonancia Magnética por Imágenes (RMI), terapia magnética y administración controlada de fármacos [3, 4], aplicaciones medio ambientales como remediación y tratamientos de agua mediante eliminación de contaminantes [5, 6], en la ciencia de los materiales [7] y en nanocatálisis [8–10], entre otros.

Centrándonos en el campo de la catálisis, los procesos a gran escala con catálisis heterogénea a menudo requieren que la separación y recuperación del catalizador, del medio de reacción, sea muy eficiente, tanto para minimizar la pérdida del catalizador, como para evitar la contaminación de los productos y reducir costos de producción. En el caso de partículas grandes de catalizador, normalmente se pueden retener en reactores o ser separados de los productos por filtración convencional o por centrifugación, pero cuando son nanomateriales, la recuperación utilizando los métodos convencionales es ineficiente y costosa, lo que impide su uso en la industria. Esto hizo que las NPMs sean tan interesantes para ser usadas en el campo de la catálisis, ya que su alto valor

de magnetización, permite controlar de forma reversible su dispersión en el medio de reacción mediante la aplicación de un campo magnético, solucionando los problemas de separación y recuperación [11]. Así, la separación magnética de estos materiales, aunado a otras propiedades fisicoquímicas como su gran área superficial, baja toxicidad, facilidad de síntesis y viabilidad económica, hace que sea un procedimiento simple, limpio, ambientalmente amigable, económico y prometedor para aplicaciones tanto en la industria química como farmacéutica [12].

Por otra parte, en el rango de tamaños entre 1 y 100 nm, en el cual se definen los materiales nanométricos, se producen fenómenos únicos que alteran sus propiedades físicas y químicas y los habilitan para nuevas aplicaciones. Dichos fenómenos dependen fuertemente del tamaño y morfología de las nanopartículas. Un ejemplo de ello es que cuanto más pequeña es una nanopartícula, mayor es su *área superficial relativa*, y *propiedades como la conductividad eléctrica y mecánica cambian*, pero lo más interesante, es que cada partícula se comporta como un monodominio magnético, presentando un fenómeno tan inusual como es el superparamagnetismo [13]. Lo anteriormente mencionado ha hecho que en la actualidad un gran número de investigaciones se centran en desarrollar métodos simples y efectivos para la síntesis de NPMs de forma controlada.

Aunque el interés por las NPMs como soportes de catalizadores ha ganado importancia en los

últimos años, su uso se remonta a la década de 1970, cuando P.J. Robinson y colaboradores reportaron la síntesis de biocatalizadores enzimáticos, soportadas sobre precipitados de óxido de hierro recubiertos con amino-silano y celulosa [14]. En este estudio, las enzimas inmovilizadas en el soporte magnético mostraron una actividad catalítica constante independientemente de si el soporte se había magnetizado o no. Posteriormente, en la misma década, C. L. Hill y col [15] prepararon catalizadores de paladio soportado sobre carbono, sílica o *alúmina con bajas cargas de magnetita, sintetizados mediante la deposición* de una suspensión preformada de magnetita sobre los soportes y estudiaron una forma eficiente de separar los catalizadores mediante la técnica que denominaron separación magnética de alto gradiente (HGMS por sus siglas en inglés), logrando una separación completa (<95%). La actividad del catalizador se estudió en la *reacción de hidrogenación del ciclohexeno* con un rendimiento del 80 % y el rendimiento de la recuperación del catalizador se mantuvo constante durante 4 ciclos de reacción.

Desde entonces y hasta la actualidad, numerosos estudios se vienen realizando en el campo de los catalizadores magnéticos y aunque las sustancias magnéticas *más utilizadas* como soporte en sistemas nanocatalíticos han sido las nanopartículas superparamagnéticas de óxido de hierro, otros metales y aleaciones, como Ni, Co, FePt y FePd, también se han utilizado como soporte magnético en estudios recientes [16].

Como desventaja, en general, las nanopartículas tienen una inclinación a agregarse para reducir su energía de superficie debido a su gran área superficial, y en el caso de las NPMs, la interacción dipolar magnética, junto con las interacciones de Van der Waals, aumenta las posibilidades de aglomeración de las partículas [17]. Estas interacciones entre las NPMs se pueden suprimir recubriendo las nanopartículas con una matriz no magnética orgánica/inorgánica o con surfactantes adecuados como los ácidos grasos. Dicha modificación minimiza la aglomeración al suprimir o reducir el efecto de Van der Waals, así como las interacciones magnéticas entre las nanopartículas. Estos recubrimientos, también

protegen a las NPMs de oxidarse por el oxígeno del ambiente o de descomponerse en medios ácidos y adicionalmente, funciona como puntos de anclaje, permitiendo introducir especies catalíticas [18].

Hasta ahora se han diseñado un gran número de catalizadores magnéticos que involucran recubrimientos con polímeros [19], sustancias organometálicas [20] y surfactantes [21] y variadas especies activas como metales [22], enzimas [23] y *ácidos orgánicos/inorgánicos* [24]. Así mismo, se han estudiado diferentes métodos para inmovilizar el catalizador considerando las características químicas de cada especie. Por ejemplo, mientras que los catalizadores organometálicos y orgánicos normalmente se inmovilizan en una superficie de nanopartículas utilizando un protocolo de conjugación con un reactivo de reticulación, el método de impregnación se utiliza frecuentemente para especies metálicas, y en el caso de los biocatalizadores, el principal inconveniente es lograr que el sitio activo de las enzimas no quede oculto, o que pierda su estructura terciaria, por lo que se estudian métodos de inmovilización que permitan mantener su actividad y selectividad [25]

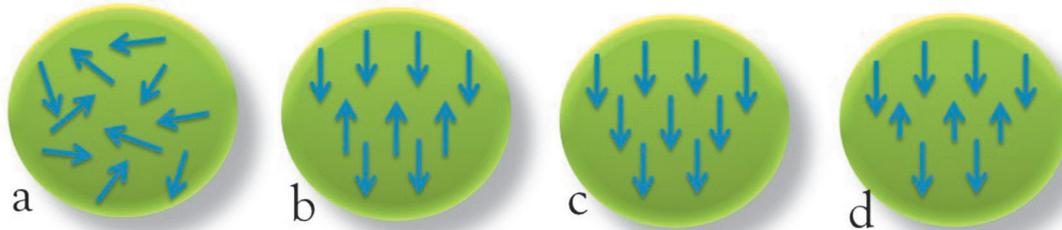
La gran variedad de catalizadores magnéticos que se pueden obtener variando el material de recubrimiento y la fase activa, permite que sea amplia la gama de reacciones orgánicas en los que se puedan utilizar, esto incluye reacciones de acoplamiento C-C, hidrogenación, oxidación, condensación aldólica y polimerización. La mayoría de las evaluaciones se realizaron con el foco en la reciclabilidad de los catalizadores. Además, en muchos casos, los catalizadores magnéticos se recuperaron mediante un simple proceso de separación magnética y las reacciones se repitieron con éxito sin ninguna pérdida de actividad catalítica [26].

En esta revisión, resumimos las rutas químicas para la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas, los diferentes materiales de recubrimiento, la variedad de fases activas soportadas y las principales aplicaciones catalíticas.

## 2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS

Existen cinco tipos de respuestas a un campo magnético aplicado según las cuales

se pueden clasificar todos los materiales, estos son: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo (Figura 1) [27].



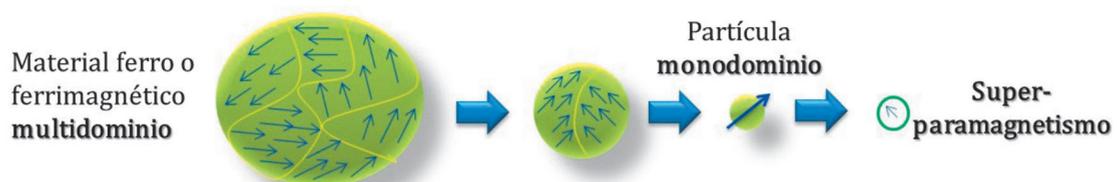
**Figura 1.** Diferentes tipos de comportamiento magnético. a) Paramagnetismo, b) Antiferromagnetismo, c) Ferromagnetismo y d) Ferrimagnetismo (Imagen adaptada de Daliya S. Mathew y col [27]).

En términos de la configuración electrónica, los materiales clasificados como ferromagnéticos, alinean todos sus momentos magnéticos en la misma dirección y sentido al aplicarles un campo magnético. Esto ocurre con los elementos como Fe, Ni y Co. Además, esta alineación puede conferir una espontánea magnetización en ausencia de un campo magnético aplicado.

las fuerzas de acoplamiento de los momentos magnéticos y se comportan como materiales paramagnéticos, con los momentos magnéticos desalineados [27].

De igual forma, los materiales clasificados como ferrimagnéticos son aquellos cuyos átomos o iones tienden a asumir una posición ordenada en la misma dirección, pero no en el mismo sentido, de modo que se anulan entre sí parcial o completamente, sin embargo, al estar distribuidos de forma aleatoria y al no ser equivalentes, la magnetización no llega a ser cero, presentando así, al igual que los materiales ferromagnéticos, magnetizaciones permanentes y punto de saturación, aunque con valores menores. Los ejemplos más importantes dentro de esta clasificación son los óxidos de hierro como la magnetita  $Fe_3O_4$ . Por encima de una determinada temperatura (temperatura de Curie,  $T_c$ , en los ferromagnéticos y ferrimagnéticos,) se vencen

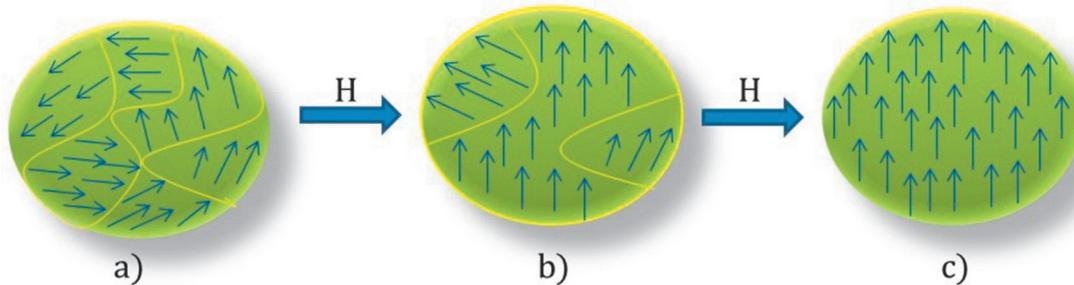
Los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos están divididos en *dominios magnéticos*, los cuales fueron postulados por primera vez por Pierre Weiss en 1907 [28] y que se refieren a regiones que engloban momentos magnéticos con una misma orientación, esto significa que los momentos magnéticos de los átomos individuales están alineados uno con el otro y que apuntan en la misma dirección. Dichas regiones están separadas unas de otras por *paredes de dominio* (Figura 2). En el caso de materiales nanométricos, las partículas de los materiales magnéticos actúan como monodominios dando lugar al efecto conocido como superparamagnetismo, donde cada partícula se comporta como un átomo paramagnético, pero con un gigantesco momento magnético, ya que todavía hay un orden magnético bien definido en cada nanopartícula [29].



**Figura 2.** Esquema de los multidominios magnéticos según el tamaño de la partícula del material magnético. Imagen adaptada de R. Pujales [30].

En ausencia de un campo magnético, los diferentes dominios están alineados aleatoriamente, tendiendo a anularse entre sí. Como se muestra en la Figura 3.a) la separación entre dos dominios no es abrupta ya que energéticamente no es favorable, sino que la transición está formada por las paredes de

dominios, donde la magnetización va girando progresivamente. Al aplicar un campo magnético (Figura 3.b y c), los momentos magnéticos rotan gradualmente, haciendo que las paredes de dominio se muevan y se produzca un crecimiento de uno de los dominios a expensas de sus vecinos.



**Figura 3.** Representación del movimiento de la pared de dominio bajo la aplicación de un campo magnético externo (H). a) Esquema de un material separado en multidominios magnéticos; b) a campo distinto de cero, se desplazan las paredes y los dominios se empiezan a orientar paralelos al campo aplicado y c) rotación de los dominios hasta orientar totalmente su magnetización paralela al campo aplicado. Imagen adaptada de M. Castellanos [31].

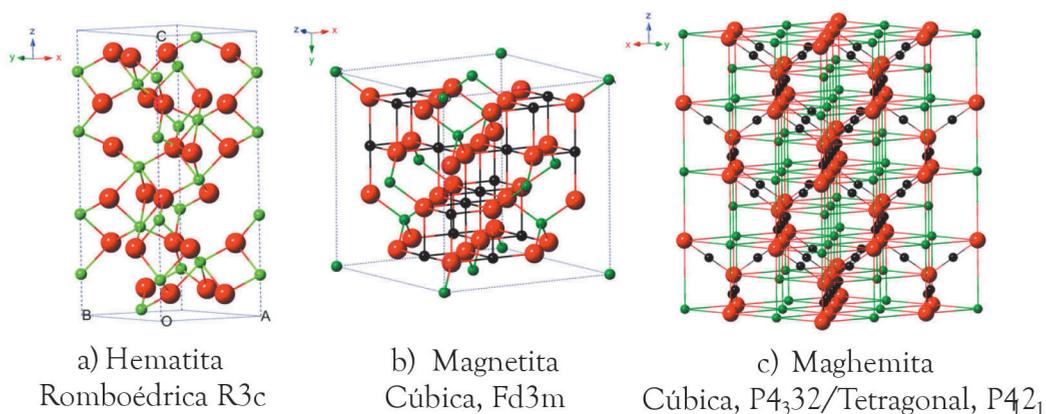
## 2.1 Estructura y propiedades de los óxidos de hierro

Como se ha mencionado, en la actualidad, las NPMs más estudiadas son las correspondientes a óxidos de hierro, las cuales contienen únicamente hierro como catión metálico y se destacan tres tipos, magnetita [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ], maghemita [ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ] y hematita [ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ].

La hematita [32] es el óxido de hierro más estable y un semiconductor tipo *n* en condiciones ambientales, donde la banda de conducción está compuesta por orbitales *d* de  $\text{Fe}^{3+}$  y la banda de valencia (VB) por orbitales *3d* de  $\text{Fe}^{3+}$  con algunas mezclas de los orbitales *2p* del O no vinculante. Como se muestra en la Figura 4.a, presenta una estructura romboédrica donde los iones  $\text{Fe}^{3+}$  ocupan dos tercios de los sitios octaédricos que están confinados por la rejilla hexagonal. Es ampliamente utilizado en catalizadores, pigmentos y sensores de gas debido a su bajo costo y alta resistencia a la corrosión. También puede ser utilizada como material de partida para la síntesis de magnetita y maghemita, las cuales tienen un mayor interés científico.

La magnetita y maghemita presentan una estructura diferente a la hematita, ya que son

miembros del grupo espinela cúbica (óxidos de fórmula ideal  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , donde A es un catión divalente y B un catión trivalente). El óxido  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , llamado Espinela, da nombre a este tipo de estructuras, que se pueden describir como un empaquetamiento cúbico compacto donde la celdilla elemental cristalográfica (que contienen 8  $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) está constituida de la siguiente forma: los 8 átomos de A están rodeados tetraédricamente por 4 átomos de oxígeno y los 16 átomos de B están rodeados octaédricamente por 6 átomos de oxígeno. En algunos casos, los átomos A y B están dispuestos de forma diferente, donde la mitad de los átomos de B están ocupando el lugar de A, cuando es así, se formulan como  $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$  para diferenciarlos del primer grupo y se denominan espinelas “*inversas*” [33]). La magnetita es una espinela inversa (Figura 4.b), su fórmula estándar se puede representar como  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , donde el átomo A es  $\text{Fe}^{2+}$  y el átomo B es  $\text{Fe}^{3+}$ . La maghemita (Figura 4.c) tiene la misma estructura, y puede considerarse como una magnetita deficiente en Fe (II) y se forma por la oxidación topotáctica (sin cambio estructural) de la magnetita [34].



**Figura 4.** Estructura cristalina de los óxidos de hierro. a) hematita, b) magnetita y c) maghemita. (Imagen tomada de Wei Wi y col [35])

Las propiedades magnéticas de los tres óxidos de hierro son bastante similares, aunque la magnetita presenta valores algo más elevados de magnetización. A simple vista, se pueden diferenciar fácilmente por el color, ya que la magnetita es de color negro, la maghemita es marrón y la hematita es roja. A pesar de que estas partículas magnéticas de óxidos de hierro exhiben una menor magnetización de saturación, se prefieren frente a otras nanopartículas metálicas, como el níquel, el cobalto y el hierro, debido al bajo costo, relativa facilidad de síntesis y a la menor toxicidad que presentan las primeras.

Debido a la gran similitud que presentan la maghemita y la magnetita, al sintetizar magnetita suele estar contaminada con maghemita por la tendencia del Fe<sup>2+</sup> a oxidarse. Esto se puede evitar realizando la síntesis bajo burbujeo con nitrógeno o algún gas inerte, o realizándola en agua hervida durante una hora previo a la síntesis para eliminar el oxígeno disuelto y manteniendo la condición de ebullición durante la reacción [36].

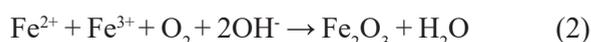
### 3. SÍNTESIS DE LAS NPMS DE ÓXIDOS DE HIERRO

Un desafío en el campo de la nanociencia y la nanotecnología es lograr rutas de síntesis eficientes para alcanzar un tamaño controlado, altamente estable y estrecha distribución de fases y composición. Esto ha hecho que sean numerosos los métodos de síntesis descritos, los cuales se pueden clasificar en tres grupo [37, 38]:

- *Síntesis en fase líquida:* es el grupo de síntesis más utilizado y por tanto las técnicas más comunes serán detalladas en mayor medida en la presente revisión. Estos procesos se basan en la precipitación del material de interés en fase acuosa, donde una etapa de nucleación es seguida por una etapa de crecimiento, y proporciona un control bastante bueno sobre el tamaño de las partículas. Dentro de este grupo se destacan técnicas como co-precipitación, microemulsión, síntesis hidrotermal y solvotermal, descomposición térmica, sonoquímica, reducción química, métodos con microondas, entre otros, con los que siguiendo algunos principios, se logra una monodispersión con una desviación estándar menor al 5%.
- *Síntesis en fase gaseosa:* dentro de este grupo se destacan técnicas como deposición química en fase vapor, descarga de arco y pirolisis laser.
- *Síntesis en fase sólida:* este método de síntesis es utilizado para obtener NPM recubiertas con carbono, sin embargo, el tamaño y por tanto las propiedades magnéticas de las partículas finales difícilmente pueden controlarse, y partículas superparamagnéticas no se pueden obtener ya que el tamaño de partícula inicial es generalmente mucho mayor del necesario. Dentro de este grupo se destaca la técnica de síntesis por combustión.

### 3.1 Método de co-precipitación

El método de co-precipitación es uno de los más utilizados para la síntesis de NPMs, donde típicamente la magnetita se sintetiza a partir de una solución de sales de hierro  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  en medio básico (generalmente se agrega hidróxido de sodio o de amonio) e inerte [39]. Para la maghemita el procedimiento es el mismo, pero en presencia de oxígeno. La base desprotona los ligandos hidratados que rodean los cationes de hierro y forma ligandos hidroxilo, para posteriormente producirse la condensación y formación del óxido. La reacción de formación puede escribirse según la ecuación 1 para la magnetita y en la reacción 2 para la maghemita:



Este método es tan común debido a que es un procedimiento en el que la temperatura y el tiempo de reacción son menores comparados con otros métodos como el hidrotermal o descomposición térmica. Además, utiliza un solvente respetuoso del medio ambiente (agua) y se consigue un rendimiento de reacción alto y escalable, lo que hace que sea una manera fácil y conveniente de sintetizar NPMs [40].

Debido a que de los parámetros de síntesis de las NPMs, dependen las propiedades físicas y químicas como el tamaño, cristalización y composición final de las mismas, muchos estudios se han realizado para identificar cuáles son las condiciones que más influyen y de qué modo lo hacen, donde se destacan la naturaleza de las sales utilizadas (por ejemplo, cloruros, sulfatos, o nitratos), relación molar  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , condiciones de reacción como la temperatura y el pH, tipo y cantidad de base, velocidad de mezcla, fuerza iónica de los medios, secuencia de adición y burbujeo de gas inerte [39]. A continuación analizaremos algunos de estos parámetros según lo reportado.

Un estudio realizado por Lucia Babes y col [41] en el que analizan la influencia de diferentes parámetros en el tamaño y composición de nanopartículas de óxido de hierro determinó que uno de los factores más importantes es la relación

molar entre  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , ya que la formación del núcleo se produce sólo en una relación molar cercana a 0,5, así, en presencia de una sola clase iónica o de una relación inferior a 0,4 se da la formación de coloidales, por ejemplo, si se usa solo  $Fe^{3+}$ , conduce a preparaciones parecidas al hierro paramagnético y para valores de esta relación superiores a 0,6, el tamaño medio de las partículas aumenta significativamente.

De igual forma, reportaron que otros factores bastante determinantes en el tamaño de partícula son el pH y la fuerza iónica del medio de precipitación, ya que el tamaño disminuye de forma significativa con el aumento del pH, siendo ideal trabajar a pH entre 11 y 13 y una fuerza iónica en un área entre 1 y 3 M provocando una casi estabilidad de los tamaños, explicada por la alta carga inducida que genera una caída superficial de la energía.

El pH también es un factor determinante en la especie magnética sintetizada y el mecanismo de reacción, esto lo concluyeron Faiyas y col [42]. Ellos analizaron muestras sintetizadas a diferentes pH por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), encontrando que si se tienen valores de pH entre 6 y 9, la especie predominante es maghemita y a un valor de pH 11 y libre de oxígeno, se produce solo magnetita. La magnetita no es muy estable bajo condiciones ambientales y se oxida fácilmente, igualmente ocurre en un medio ácido, donde pasa a ser maghemita, aunque dado que la maghemita también tiene propiedades magnéticas, dependiendo de la aplicación para la que se requiera, este puede ser un problema menor. De igual forma, el pH adecuado para la rápida formación de  $Fe_3O_4$  se logra mediante la adición en exceso de la base. Shen y col [43] observaron que el producto presentaba un color parduzco, indicación de la presencia de  $Fe_2O_3$ , si el  $NH_4OH$  añadido era insuficiente.

Así mismo, el  $NH_4OH$  favorece una mejor cristalinidad y un tamaño más pequeño, con la consecuente mayor magnetización de saturación en comparación a cuando se utiliza NaOH como base. Otros estudios han demostrado que los valores de magnetización de saturación de las muestras sintetizadas con sales ferrosas y férricas de sulfato y cloruro fueron de 46,7 y 55,4 emu  $g^{-1}$  respectivamente, demostrando que la naturaleza

de las sales influencia las propiedades del material final. Por otro lado, en la síntesis de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la precipitación a temperaturas por debajo de  $60\text{ }^\circ\text{C}$  produce típicamente un oxihidróxido hidratado amorfo que puede ser fácilmente convertido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mientras que a temperaturas de reacción más altas ( $>80\text{ }^\circ\text{C}$ ) se favorece la formación de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , como ya se mencionó antes, esto se debe a la eliminación de oxígeno disuelto en el agua evitando la oxidación del hierro.

En la actualidad se estudia el uso de ultrasonido como factor controlador del tamaño de las partículas. Thanh Quang Bui y col [44] emplearon ultrasonido durante todo el proceso de síntesis de las NMPs de magnetita y determinaron que los materiales exhibieron nanocristalitas de dominio único con una morfología esférica uniforme, una distribución de tamaños estrecha (aprox. 10 nm) y despreciable campo coercitivo ( $\sim 5\text{ Oe}$ ). Esto se debe, según sus conclusiones, a que a las frecuencias típicas de las irradiaciones por ultrasonidos de 20 KHz a 15 MHz, se generan burbujas acústicas que funcionan como puntos para la formación, crecimiento y colapso implosivo de las nanopartículas, creando una condición de reacción especial cerca del límite de la interfaz líquido/sólido, presentando el uso del ultrasonido como otro factor a tener en cuenta en la síntesis controlada de NMPs.

### 3.2 Método de microemulsión

El procedimiento de microemulsión ha sido utilizado ampliamente en los últimos 20 años para sintetizar materiales como carboxilatos metálicos y sus óxidos metálicos correspondientes, nanopartículas de aleación metal/metal de alta calidad, nanopartículas semiconductoras y estructuras núcleo-cáscara (núcleo@cáscara), entre otras, con una distribución de tamaños pequeña y controlada [45].

La técnica consiste en mezclar agua, aceite y un surfactante. Cuando la fase oleaginosa está en mayor cantidad y la fase acuosa se dispersa como microesferas rodeadas por las moléculas del surfactante, el método se conoce como micelas inversas o como agua en aceite (w/o). Cuando es la fase acuosa la que está en mayor medida, se conoce como micelas normales o aceite en agua (o/w). En ambos casos la concentración del surfactante debe ser superior a la concentración

crítica de las micelas y el tamaño de la micela va a depender de la relación molar surfactante/agua o surfactante/aceite, según sea el tipo de método utilizado. Las nanopartículas son producidas por la microemulsión, que desempeña un papel de molde o nano creador y su tamaño va a depender de la presencia de agentes estabilizantes adicionales y la concentración de los reactivos [46, 47].

El pH también cumple una función importante en este método de síntesis, donde tiene una implicación directa sobre la forma de las partículas, a esta conclusión llegaron Z. H. Zhou y col [48] quienes informaron el uso de una emulsión de aceite en agua para sintetizar NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con ciclohexano como fase oleosa, polioxietileno (5) nonilfenil éter (NP5) y Polioxietileno (9) nonilfenil éter (NP9) como surfactantes y soluciones de las sales  $\text{FeSO}_4/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  como precursores en fase acuosa. Encontraron que a  $\text{pH} = 8,5$  se forman partículas con forma de varillas afiladas, a  $\text{pH} = 10,5$  se forma una mezcla de las partículas con formas esféricas y varillas afiladas y a  $\text{pH} = 13,5$  se forman solo partículas esféricas. Esto podría estar relacionado con la forma que adopta la micela según el valor de pH del medio. El rendimiento de la síntesis fue de 88% y un tamaño de partícula promedio de  $<10\text{ nm}$ . Finalmente concluyeron que una fase fuertemente alcalina favorece la formación de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mientras que una alcalinidad baja favorece la formación de  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

Por otra parte, la elección del surfactante es importante, ya que podría influenciar en la estabilidad y variación del tamaño de micelas, y por lo tanto, en el rango de tamaño de las NPMs de óxido de hierro formadas. Bumajdad y col [49] investigaron el uso de un sistema de surfactantes mixto de di-n-didodecildimetilamonio bromuro (DDAB) con una pequeña cantidad de Brij35 no iónico, y encontraron que se podía lograr una alta proporción de agua a surfactante de 50, en comparación con las micelas inversas. Ellos razonaron que la carga positiva del grupo de la cabeza del surfactante catiónico aseguraba la solubilidad en masa del catión del metal inorgánico, mientras que la larga cadena del óxido de polietileno del surfactante no iónico facilitaba una mayor estabilidad estérica, dando como resultado un sistema de micelas de alta estabilidad y baja sensibilidad térmica. El DDAB también

mejoró la estabilidad de la microemulsión, y se prepararon NPMs de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tan pequeñas como 3 nm.

### 3.3 Síntesis hidrotérmal

La síntesis hidrotérmica se refiere a la obtención por reacciones químicas de monocristales de minerales en una solución caliente y altas presiones en autoclave. Básicamente, el mecanismo de las reacciones hidrotérmicas sigue un modelo de nucleación líquida, donde la alta temperatura es beneficiosa para mejorar la velocidad de nucleación y acelerar el crecimiento de las nuevas partículas, lo que da resultado a su pequeño tamaño [50]. La hidrólisis y oxidación son unas de las principales vías para obtener nanopartículas en condiciones hidrotérmicas, y otra vía es la neutralización de hidróxidos de metales híbridos. Generalmente se usa un precursor ferroso como material de partida contrario a la mezcla estequiométrica utilizada en el método de co-precipitación y en general, las partículas tienen un tamaño relativamente mayor en comparación con la co-precipitación. Este método es relativamente poco explorado para la síntesis de nanopartículas magnéticas, aunque permite la síntesis de nanopartículas de alta calidad [38, 46].

Aun así, mediante el control de los parámetros, incluida la temperatura, el tiempo de reacción, la concentración de los reactivos y las características del disolvente, se puede optimizar el parámetro geométrico de las nanopartículas. En un estudio realizado por Ahlam Nemati y col [51] sintetizaron y caracterizaron nanopartículas de magnetita en presencia de 2,2',2'',2'''- (etano-1,2-diilbis(azanetriil)) tetra acetohidracida como agente reductor en la reacción hidrotérmal, encontrando que las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tenían un rango de diámetros entre 15-21 nm y que las diferentes condiciones de reacción, como la concentración de ligando, la temperatura y el tiempo de reacción tuvieron un efecto leve sobre el tamaño de las nanopartículas sintetizadas.

Recientemente, se han reportado estudios donde fabrican películas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mediante síntesis hidrotérmal a baja temperatura. Dichas películas son utilizadas en la absorción selectiva de luz solar. En el estudio determinaron que la morfología de la superficie y el espesor de

las películas pueden ajustarse por los factores de concentración alcalina y tiempo de reacción [52]. También por esta técnica se han sintetizado nanocompuestos de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> soportadas en aerogel de celulosa, dicho material presentó una capacidad de respuesta magnética alta que permite una separación fácil del medio de reacción mediante la aplicación de un campo magnético externo [53].

### 3.4 Síntesis solvotérmal

El principio de la síntesis solvotérmica es similar a la síntesis hidrotérmica, pero se utiliza un disolvente orgánico como medio de dispersión en lugar de agua. El uso de solventes orgánicos no solo expandió el alcance de la selección de materiales, sino que también permitió realizar reacciones que no son adecuadas para el método hidrotérmal. Al igual que las técnicas anteriormente mencionadas, la elección del solvente, precursor, temperatura y tiempo de reacción y período de envejecimiento son cruciales en el tamaño de partícula, morfología y distribución. Como ventaja adicional, la síntesis solvotérmica puede evitar efectivamente la adsorción de aniones y cationes en la superficie de las nanopartículas, evitando así la contaminación típica en otros métodos como lo son hidrotérmal y co-precipitación [54].

Una síntesis común de ferritas microesféricas cristalinas por esta técnica, consiste en la mezcla de cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>), etilenglicol (agente reductor), acetato de sodio (inhibidor de aglomeración) y polietilenglicol (agente tensioactivo), obteniendo una solución transparente que se calienta dentro de un autoclave a 200 °C durante 8–72 h [55]. Como desventaja, este método tiene una velocidad de reacción muy baja, por lo que generalmente se acompaña de otra técnica como microondas para aumentar la velocidad de la formación de cristales, ya que la radiación rápida de las microondas induce una ráfaga de “puntos calientes” en la solución precursora, acelerando así la formación de nanocristales de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En un estudio reportado por Cuiyan Li y col [56], las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparadas por el método microondas-solvotérmico mostraron una mayor magnetización de saturación que la muestra sintetizada por el método solvotérmico convencional, que se puede atribuir al hecho de que la primera tiene tamaños

de partículas más pequeños que la segunda, además esta técnica combinada permite incluso, disminuir la temperatura de síntesis y el tiempo de reacción.

#### 4. MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LAS NPMs DE ÓXIDOS DE HIERRO

Dado que la superficie de las NPMs de óxidos de hierro está cubierta con grupos hidróxido, normalmente son dispersables solo en suspensiones polares. Además, son muy sensibles a la oxidación si se dejan expuestas al aire del ambiente, cambiando drásticamente sus propiedades, esto debido a su tamaño ultra fino, su gran área de superficie específica y su alta reactividad química. Así mismo, no son estables en las duras condiciones necesarias para las reacciones catalíticas que en muchos casos ocurren en medio ácido [57]. Por lo tanto, la modificación de la superficie de las NPMs es un paso esencial para su uso como soportes para catalizadores. Esto ha hecho que existan muchos estudios sobre materiales y metodologías para modificar su superficie de tal forma que se les confiera estabilidad y les permita dispersarse con facilidad en diferentes medios, incluso a altas temperaturas y en la que se pueda inmovilizar la fase activa del catalizador, pero que además conserve sus propiedades magnéticas y se pueda aplicar a escala industrial. Los materiales más usados y que cumplen con estas condiciones a menudo son el óxido de silicio, ligandos de coordinación y polímeros orgánicos o inorgánicos que encapsulan las NPMs [58].

#### 4.1 Materiales inorgánicos.

##### 4.1.1 Encapsulación de NPMs de óxidos de hierro con óxido de silicio

Dentro de los materiales utilizados para encapsular NPMs, el  $\text{SiO}_2$  ha atraído una atención especial en primer lugar, porque las capas de sílice sobre la superficie de las NPMs disminuyen la atracción dipolar magnética, lo que favorece su dispersión en medios líquidos y los protege de la lixiviación en un ambiente ácido. En segundo lugar, debido a la existencia de abundantes grupos silanoles, la capa de sílice, sirve de anclaje de diferentes materiales y grupos funcionales y así, inmovilizar, por ejemplo, catalizadores homogéneos. Finalmente, la capa de sílice proporciona una superficie químicamente inerte para ser utilizada en sistemas biológicos. Estas características se pueden modificar a través de la variación del espesor de la capa [12, 57, 59].

Se han explorado en mayor medida dos técnicas diferentes para recubrir con sílice las superficies de partículas de óxido de hierro. El primero es el método Stöber, reportado por Werner Stöber y Arthur Fink en 1968 [60], siendo aún el método de síntesis de sílice más utilizado porque permite un tamaño monodisperso de partículas, su bajo costo, condiciones suaves de reacción y libre de surfactantes, entre otras ventajas. Este método es un ejemplo de un proceso sol-gel en el cual la sílice se forma in situ a través de la hidrólisis y condensación de un precursor (típicamente TEOS) en una solución alcohólica (generalmente metanol o etanol) y amoníaco como catalizador (Figura 5).

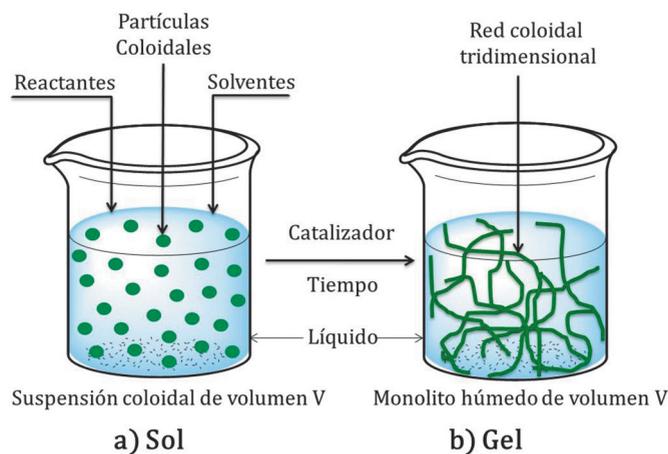
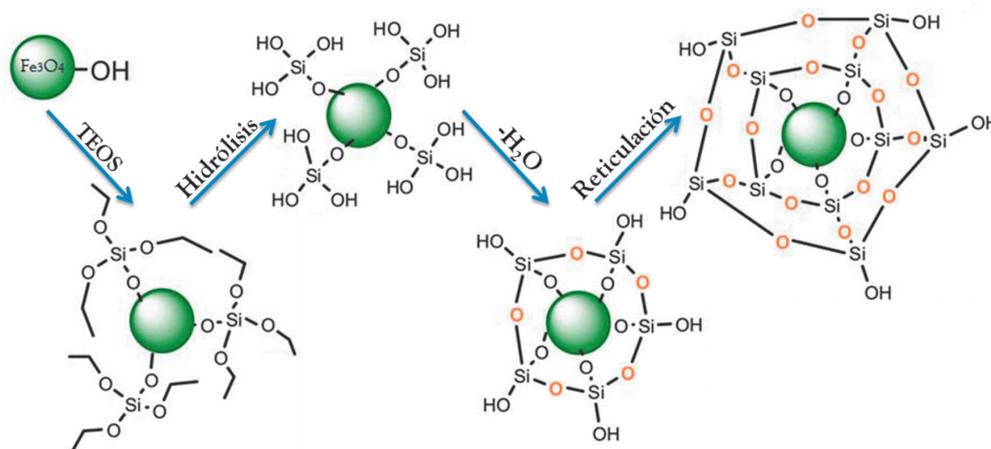


Figura 5. Representación gráfica del método sol-gel.

Una representación de esta reacción se muestra en la Figura 6. Las moléculas resultantes se unen para formar estructuras más grandes, donde el tamaño se puede controlar dependiendo

de las condiciones de reacción (relación molar de reactivos, cantidad de base, velocidad de mezcla, etc) [61].



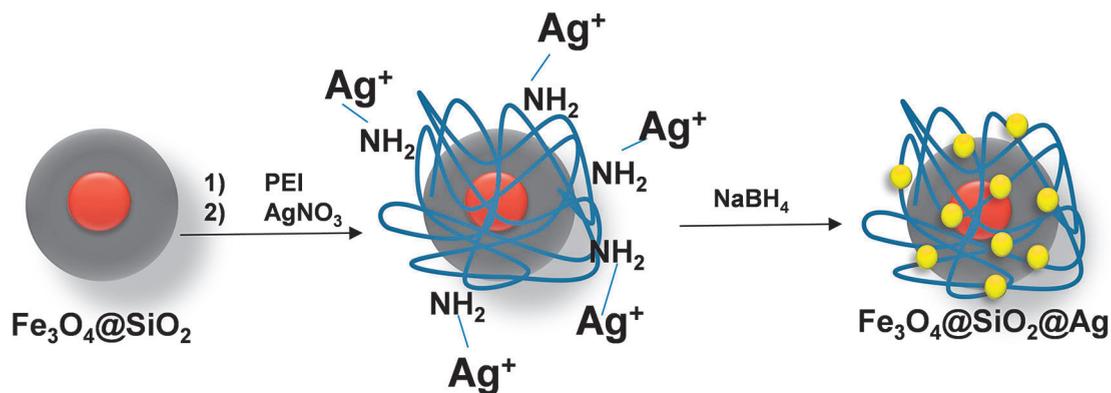
**Figura 6.** Representación simplificada de la hidrólisis y condensación de TEOS sobre las NPMs en el proceso Stöber. (Imagen modificada de G.H. Du et al 2006 [18]).

La reacción consiste en la obtención de soles mediante la hidrólisis de los precursores catalizada por una base para formar especies  $=\text{SiOH}$  sumamente reactivas. Estas especies continúan reaccionando mediante la alcoxolación (reacción donde se forman puentes oxo  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  a través de la eliminación de una molécula de alcohol), o la oxolación (reacción análoga a la alcoxolación, excepto por que la molécula saliente en lugar de alcohol es agua), estas reacciones también se conocen como condensación. La hidrólisis de los grupos etóxidos y la posterior condensación conduce a la reticulación, el cual es un proceso de una etapa ya que estas dos reacciones ocurren juntas en un único recipiente de reacción [62]

de los parámetros experimentales como la concentración de TEOS, cantidad de agua, tiempo de reacción, tipo de surfactante, entre otros. Como desventaja, este método requiere de un mayor esfuerzo para separar las esferas de sílice, de la gran cantidad de tensoactivos asociados con el sistema de microemulsión.

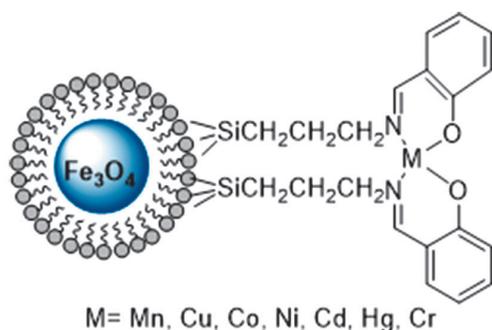
El segundo método es la microemulsión [63], del que ya se habló anteriormente. Para el caso de los recubrimientos de las NPMs con el óxido de silicio, comúnmente, las NPMs son previamente recubiertas por un ligando hidrofóbico, dispersados en un medio orgánico. Posteriormente se agrega una solución acuosa alcalina, que contiene el surfactante y la mezcla es tratada generalmente con ultrasonido formando así la microemulsión. Finalmente un precursor de sílice es agregado, generalmente TEOS y se deja reaccionar durante un determinado tiempo. Así, microsferas de sílice mesoporosa con núcleo magnético son obtenidas, donde el crecimiento, grosor y regularidad de la capa de sílice depende

Por otro lado, la fase activa se puede soportar de dos formas: 1) directamente sobre el óxido de silicio, como es el caso de los estudio realizado por Ding Hong y col [64] que sintetizaron NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  funcionalizadas con óxido de cerio mesoporoso ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{CeO}_2$ ) y Li Lai y col [65] que inmovilizaron óxido de lantano sobre  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ . Los dos materiales fueron evaluados en la adsorción eficiente de fosfato en muestras acuosas. 2) El óxido de silicio puede tener modificaciones sobre su superficie como agregados de otras partículas tales como aminas, y ligandos organometálicos [66–68] a los cuales se une la fase activa. En un estudio reportado por L. Tzounis y col [69], sintetizaron un material denominado  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Ag}$ , donde las partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  se modificaron con polietilenimina (PEI) para introducir grupos amina, los cuales fueron coordinados con los iones  $\text{Ag}^+$  suministrados por una solución acuosa de nitrato de plata. Un esquema de la obtención del catalizado se muestra en la Figura 7.



**Figura 7.** Ilustración esquemática para la funcionalización de partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  con nanopartículas de Ag utilizando PEI como ligando de iones de plata.

Como ejemplos de ligandos organometálicos, M. Esmailpour y col [70] funcionalizaron la superficie de la sílice con complejos de bases de Schiff con diferentes iones metálicos mediante varios pasos. En primer lugar, sintetizaron nanoesferas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  con TEOS como fuente de sílice y PVA como surfactante. Luego, sintetizaron los complejos de bases de Schiff a partir de la reacción entre la base y los diferentes acetatos metálicos [ $\text{Co}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OAc})_3$  y  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ ] y finalmente se inmovilizaron sobre la superficie de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  (Figura 8). La capacidad catalítica de los materiales fue evaluada en la conversión de aldehídos en sus correspondientes compuestos 1,1-diacetatos, encontrando que son eficientes, incluso en condiciones suaves y sin disolventes a temperatura ambiente, según el siguiente orden de rendimiento:  $\text{Cr}(\text{III}) > \text{Ni}(\text{II}) > \text{Zn}(\text{II}) > \text{Cu}(\text{II}) > \text{Mn}(\text{II}) > \text{Co}(\text{II}) > \text{Cd}(\text{II}) > \text{Hg}(\text{II})$ .



**Figura 8.** Esquema del catalizador  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  funcionalizado con el complejo de base de Schiff de diferentes iones metálicos sobre.

Este grupo de investigación también sintetizó catalizadores magnéticos funcionalizados con

bases de Schiff, en esta ocasión con paladio como centro activo y los estudiaron en reacciones de acoplamiento de Sonogashira-Hagihara, la cual es una de las reacciones de formación de enlaces carbono/carbono más utilizadas en Química Orgánica. En este caso, estudiaron la reacción de acoplamiento directo de haluros de arilo con fenilacetileno, encontrando que el catalizador muestra ventajas notables como la simplicidad de operación, excelentes rendimientos, cortos tiempos de reacción, fácil separación magnética y reciclabilidad [71].

Los líquidos iónicos son otro tipo de fase activa que ha sido soportada sobre  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ . Hui Wan y col [72] desarrollaron catalizadores verdes y reutilizables para la preparación de biodiesel, conformados por 3-sulfopropil-1-(3-propil trimetoxisilano) hidrógeno de sulfato imidazolio ( $[\text{SO}_3\text{H-PIM-TMSP}]\text{HSO}_4$ ) sobre nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  modificadas con sílice mesoporosa. El catalizador presentó una conversión de 93,5% en la esterificación del ácido oleico, fácil separación y varios ciclos de reutilización.

#### 4.1.2 Funcionalización NPMs de óxidos de hierro con metales y óxidos metálicos

Los catalizadores de metales y óxidos metálicos inmovilizados sobre NPMs se dividen en catalizadores de complejos metálicos y catalizadores de nanopartículas metálicas. Estos catalizadores se preparan generalmente a través de dos procedimientos: (1) reacción directa de complejos metálicos con NPMs; (2) coordinación de precursores de complejos metálicos con NPMs modificados con ligandos quelantes [58].

Uno de los óxidos metálicos más usados es el óxido de magnesio  $\text{MnO}_2$  ya que tiene un área de superficie alta, una fuerte capacidad de oxidación/adsorción y una buena estabilidad en condiciones ácidas. Así, al recubrir NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con  $\text{MnO}_2$ , el material resultante presenta aplicaciones como adsorbentes de iones metálicos y colorantes en tratamientos de aguas residuales [73, 74], con la facilidad de separación que otorga la magnetita. Qingxiang Yang y col [75] sintetizaron compuestos magnéticos recubiertos con  $\text{MnO}_2$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ ) mediante un proceso hidrotermal simple. El tamaño de partícula de los compuestos obtenidos está en el rango de 300 a 400 nm y presentó actividad en la eliminación selectiva del colorante rojo Congo de una solución acuosa que contenía varios tintes (rojo Congo (CR), azul de metileno (MB), metil naranja (MO), violeta cristal (CV) y rodamina B(RB)), esto, debido a las interacciones entre la superficie cargada positiva del compuesto  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  y las moléculas del colorante aniónico.

Otro ejemplo de óxidos utilizados es el óxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), también conocido como niobia, que al recubrir las NPMs, cumple una doble función, primero, protege las nanopartículas y segundo, genera la función ácida necesaria para depositar la fase activa del catalizador. Dentro de las ventajas de este óxido se destaca su acidez, actividad, estabilidad e insolubilidad, requeridas para catalizar reacciones en medios acuosos. Además, contiene fuertes sitios ácidos de Lewis y Brønsted, y como soporte, el óxido de niobio puede provocar fuertes interacciones con metales que cumplen la función de centros activos para diferentes reacciones [76]. Así, Cristina Opris y col [77] sintetizaron catalizadores de magnetita recubierta con óxido de niobio y cobalto como fase activa ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{Co}$ ) para catalizar la división del enlace C-C en la fragmentación de lignina. Como resultado, se logró una fragmentación completa de la lignina donde los fragmentos dominantes eran aquellos que contenían moléculas C20-C28. Este comportamiento catalítico se explica sobre la capacidad del óxido de niobio para catalizar la hidrólisis ácida de los extremos  $\beta\text{-O-4}'$  y del Co para romper los enlaces C-C a través de la hidrogenólisis. La optimización de la composición del catalizador indicó una carga del 4 % en peso de Co como óptima y una temperatura de reacción de 180 °C.

También se han realizado estudios de magnetita funcionalizada con metales como paladio, níquel, cobalto, aluminio y cesio y se han evaluado en diferentes reacciones orgánicas. Así, Jun Liu y col [78] sintetizaron un catalizador de  $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  por el método de coprecipitación y lo evaluaron en la reacción de reformado en fase acuosa de etilenglicol (EG) a  $\text{H}_2$ , el cual mostró un rendimiento catalítico superior en términos de actividad, selectividad y estabilidad que los catalizadores de Pd soportado en diferentes óxidos metálicos preparados por impregnación de humedad incipiente. El excelente rendimiento catalítico del catalizador se atribuyó al efecto sinérgico mejorado entre las pequeñas nanopartículas de Pd y la magnetita para promover la reacción de cambio de agua y gas, que es el paso determinante de la velocidad en la reacción sobre catalizadores basados en Pd.

Este tipo de catalizadores también han sido evaluados en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki y en la reducción de nitroarenos en condiciones suaves (presión de  $\text{H}_2$  en el balón y temperatura ambiente), encontrando altos rendimientos, recuperación eficaz y que son reutilizables varias veces con actividad catalítica sostenida [79]. Por su parte, Jianpeng Shang y col [80] prepararon una serie de catalizadores de óxido de hierro magnético que contenían diferentes concentraciones de níquel, mediante el método de coprecipitación y se probaron en la síntesis de carbamatos N-sustituidos empleando aminas y carbamatos de alquilo. Bajo las condiciones de reacción optimizadas, varios carbamatos N-sustituidos fueron sintetizados exitosamente con un rendimiento de 90-98%. Bing Yang y col [81] prepararon una serie de materiales de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopados con cobalto, también por el método de coprecipitación química en solución acuosa. El catalizador permitió que la hidrogenación de cloronitrobenzenos a cloroanilinas (CA) procediera a bajas temperaturas en agua y a presión atmosférica, dando como resultado aproximadamente un 100% de rendimiento y selectividad. Finalmente, Mostafa Feyzi y col [82] sintetizaron catalizadores de magnetita, aluminio y cesio ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}/\text{Cs}$ ), e investigaron los efectos de las diferentes relaciones molares Cs/Al y Cs/Fe, y las condiciones de calcinación sobre el rendimiento catalítico de los materiales para la producción de FAME (éster metílico de

ácidos grasos) de biodiesel. Encontrando que el catalizador con una relación molar Cs/Al = 2.5/1 y Cs/Fe = 4/1 era el óptimo para la producción de biodiesel.

#### 4.1.3 Encapsulación de NPMs de óxido de hierro con polímeros inorgánicos

Los polímeros son materiales importantes con propiedades ajustables que se pueden usar para modificar la superficie de los nanomateriales. Por esto, se han utilizado ampliamente para funcionalizar y estabilizar las NPMs de óxido de hierro a través de diversas técnicas [83]. Se destacan la polimerización por radicales controlada (CRP) que permite preparar materiales poliméricos con pesos moleculares controlados y la polimerización por transferencia reversible de cadena de adición-fragmentación (RAFT) que permite sintetizar una variedad de polímeros funcionales con diferentes arquitecturas de manera controlada (pesos moleculares predecibles y bajas polidispersidades). Ambas técnicas presentan ventajas significativas, como la aplicabilidad a muchos monómeros polimerizables por radicales, baja contaminación de metales en el polímero final y condiciones de polimerización suaves [84]. Otros métodos incluyen polimerización en suspensión, polimerización en dispersión y polimerización en emulsión [85]. De igual forma, se ha utilizado una gran variedad de polímeros con diferentes grupos funcionales como carboxilato, carboxilo, estireno y alcohol vinílico para preparar y recubrir NPMs [86].

Bin Liu y col [87] desarrollaron un método general para la síntesis de microesferas de polímero con núcleo  $Fe_3O_4$  bien definido, diferentes grupos funcionales y una fuerte magnetización. En este enfoque, las microesferas de  $Fe_3O_4$  preparadas se recubrieron directamente con una capa de polímero a través de la interacción de enlaces de hidrógeno entre las microesferas de magnetita y el oligómero. Además, propiedades como la hidrófilicidad o hidrófobicidad se pudieron modificar variando los grupos funcionales tales como carboxilo, hidroxilo, amida y éster encapsulados sobre la superficie de las microesferas de magnetita. El grosor de la capa del polímero se ajustó según la cantidad de monómero agregado y como fase activase se estudió una serie de nanopartículas metálicas

como Ag, Pt y Au. Guangyu Liu y col [88] sintetizaron microesferas huecas que contienen NPMs móviles en su cavidad, lo que resulta en una estructura interesante con propiedades novedosas diferentes de las microesferas con núcleo compacto.

#### 4.1.4 Encapsulación de NPMs de óxidos de hierro con polímeros orgánicos

El recubrimiento de NPMs con polímeros orgánicos les confiere varias propiedades deseables tales como excelente estabilidad térmica, cantidad de carga de extensión del catalizador inmovilizado, inercia química, ausencia de lixiviación del catalizador y facilidad para la posterior funcionalización de funcionalización sucesiva.

Un ejemplo de un polímero orgánico es el quitosano (QS), el cual es un amino polisacárido lineal natural, obtenido por desacetilación alcalina de la quitina. La quitina es el segundo polisacárido más abundante después de la celulosa y es el componente principal del exoesqueleto protector de los crustáceos como cangrejos, camarones, langostinos, langostas y paredes celulares de algunos hongos como el *aspergillus* y el *mucor* [89]. El quitosano se destaca por un conjunto especial de propiedades que incluyen disponibilidad, seguridad, no toxicidad, biocompatibilidad, biodegradabilidad y baja inmunogenicidad. Se compone de copolímeros de glucosamina y N-acetil-glucosamina, donde hay un grupo amino primario y dos grupos hidroxilo libres para cada unidad de construcción C6 que sirven como sitios de coordinación para una variedad de modificaciones químicas. Como resultado, los catalizadores a base de quitosano han recibido mucha atención para llevar a cabo diferentes tipos de reacciones orgánicas, como oxidación, acoplamiento C-C, reacciones multicomponente, entre muchas otras [90].

A. Naghipour y col[91] sintetizaron un catalizador ecológico basado en paladio soportado sobre nanopartículas de magnetita recubiertas con quitosano. La actividad catalítica se evaluó en la reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura, en haluros de arilo y ácido fenilborónico. Además, se encontró que el catalizador mostró una alta actividad para la reacción de Mizoroki-Heck de

haluros de arilo y acrilato de n-butilo. Se aisló fácilmente de la mezcla de reacción y se usó en cinco ciclos consecutivos sin pérdida significativa en la actividad.

Por otra parte, la celulosa es otro biopolímero utilizado para funcionalizar NPMs. Es un polisacárido insoluble en agua relativamente homogéneo, constituido por varios miles de moléculas de D-glucosa ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> unidas por enlaces β-1,4-glucosídicos no ramificados, que junto con la hemicelulosa, cumplen la función de dar dureza y soporte a las plantas, siendo el componente principal de la pared celular vegetal correspondiente a una fracción cercana al 50%, además, como ya se mencionó anteriormente, es el biopolímero más abundante sintetizado por la naturaleza [92]. Debido a su biodegradabilidad, ser un recurso abundante, su bajo costo, su hidrofiliidad, su alta resistencia, su capacidad de renovación y sus propiedades mecánicas únicas, es muy utilizada en diferentes estudios de investigación [93]. Saeid Zarei y col [94] extrajeron celulosa de las algas *Cystoseria myricaas* y sintetizaron compuestos Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanocelulosa por los métodos de hidrólisis ácida, co-precipitación y sol-gel y los evaluaron en la captación de Hg (II) en aguas residuales donde determinaron la cinética de la reacción, la energía de activación por adsorción, la termodinámica del proceso y la energía libre de Gibbs. Determinaron que la celulosa es un absorbente más estable y apropiado que otros polímeros similares como agar, quitina o el oligosacárido *manano*.

## 5. HETEROPOLIÁCIDOS COMO FASE ACTIVA SOPORTADOS SOBRE NPMS DE ÓXIDOS DE HIERRO

La catálisis por heteropoliácidos (HPAs) y compuestos relacionados de polioxometalatos (POMs, especies heteropolianiónicas) es un campo de gran importancia debido a sus ventajas tales como baja volatilidad, baja corrosividad, alta actividad, flexibilidad y estabilidad térmica, además, los HPAs presentan una acidez Bronsted muy fuerte, acercándose a la región de un superácido, y son eficientes oxidantes, que exhiben rápidas transformaciones redox bajo condiciones bastante suaves que los postulan como catalizadores económicos y ecológicos utilizados en diversas reacciones en fase líquida homogénea

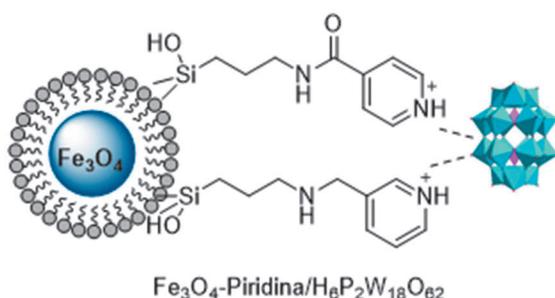
y como remplazo de catalizadores convencionales como el ácido sulfúrico y clorhídrico [95–97]. Sin embargo, se ve la necesidad de ampliar dicha área soportándolos, obteniendo catalizadores activos para una mayor cantidad de aplicaciones y facilitando su separación del medio de reacción, permitiendo su reutilización [98].

Con los avances en nanociencia y nanotecnología y el auge de los sistemas de nanocatalizadores magnéticamente reciclables en la catálisis heterogénea, se busca soportar HPAs sobre diferentes sistemas de NPMs. Los HPA más estudiados son los que tienen estructura tipo Keggin. Así, Aiguo Kong y col [99] sintetizaron un nanocatalizador ácido recuperable magnéticamente, basado en ácido tungstosilícico (HSiW) soportado sobre magnetita recubierta con quitosano (HSiW-CS@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), y fue evaluado en la reacción de acetalización de benzaldehído con etilenglicol, alcanzando un rendimiento del 99% para el acetal en condiciones de reacción suaves. Lo aislaron fácilmente del medio de reacción, lo reutilizaron 5 veces sin pérdida significativa de su actividad y se confirmó que no se modificaron drásticamente las características fisicoquímicas del catalizador luego de recuperado. Fatemeh Nikbakht y col [100] inmovilizaron ácido tungstofosfórico (HPW) sobre γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encapsulado con sílice como catalizador eficiente para la oxidación directa de aminas secundarias a nitronas con peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Jiongliang Yuan y col [101] prepararon catalizadores de HPW soportados sobre Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> mediante una técnica de incorporación del ácido durante la síntesis sol-gel del recubrimiento de sílice en lugar del método de impregnación. El rendimiento catalítico de los catalizadores resultantes es comparable al de los heteropoliácidos puros en la reacción de esterificación de etanol con ácido acético.

Por otro lado, aunque en la mayoría de los materiales sintetizados, la fase activa se inmoviliza directamente sobre el óxido de silicio, se presentan muchos estudios que incorporan una modificación adicional. Liang Zhao y col [102] prepararon catalizadores de HPW sobre Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> funcionalizada con (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES) como agente de acoplamiento con el HPA. Durante la síntesis el catalizador se secó a 150 °C durante

12 h, lo que hizo que la interacción entre el HPW y el soporte fuera más fuerte. Como resultado, las microesferas preparadas exhibieron un rendimiento mejorado en la degradación de tintes bajo irradiación con UV en comparación con el HPW puro. M. Masteri-Farahani y col [103] prepararon catalizadores con dos HPA, ácido tungstosfórico y fosfomolibdico (HMoW) mediante la modificación de la superficie de sílice con trimetoxi silano de aminopropilo (APTS) que produce aminopropilo. Estos materiales presentaron una alta transferencia de protones desde los HPA a los grupos amina que genera una fuerte interacción entre ellos debido a una compensación de carga que permite la inmovilización de los HPA.

También se han inmovilizado HPA con estructuras más complejas que las de tipo Keggin, como lo son los heteropoliácidos tipo Wells-Dawson. Mohammad Ghanbari y col [104] prepararon un híbrido conformado por  $H_6P_2W_{18}O_{62}$  soportado sobre  $Fe_3O_4@SiO_2$  funcionalizado con 2,4-bis(3,5-dimetilpirazol)-triazina (ADMPT) y lo utilizaron como un catalizador verde, eficiente, ecológico y altamente reciclable para la síntesis eficiente de 1,4-dihidopiridinas, logrando buenos a excelentes rendimientos y en un corto tiempo. Reza Tayebbe y col [105] obtuvieron catalizadores de mayor complejidad a base de heteropoliácidos de estructura Wells-Dawson, como puede verse en la Figura 9 y se evaluó en la síntesis multicomponente y en ausencia de solvente de diversos 1-aminoalquil-2-naftoles sustituidos de la reacción de  $\beta$ -naftol, un aldehído y benzamida con rendimientos de buenos a excelentes (47–94%) y en un corto lapso de tiempo (25-60 min).



**Figura 9.** Esquema del catalizador  $Fe_3O_4@SiO_2$  funcionalizado con piridina para soportar HPAs tipo Wells Dawson.

En nuestro grupo de investigación se sintetizaron catalizadores magnéticos basados en HPW inmovilizado en sílice mesoporosa depositada sobre partículas de magnetita ( $Fe_3O_4@SiO_2$ ). En el proceso de síntesis se formaron dos capas de sílice, la primera mediante hidrólisis básica del TEOS para proteger las NPMs y la segunda capa por hidrólisis ácida catalizada por el mismo HPW de tal forma que quedara inmovilizado en medio de esta capa. El catalizador presentó rendimientos del 90% en la reacción de esterificación del ácido levulínico con n-butanol para obtener levulinato de n-butilo, un subproducto de biomasa interesante por sus aplicaciones como aditivo en biocombustibles. Se estudió su cinética y se evaluaron procesos de transferencia de masa externa así como de difusión intra-partícula. Los resultados aún no están publicados.

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

El campo de la catálisis heterogénea de NPMs de óxidos de hierro es amplio, debido a las múltiples posibilidades de combinar compuestos de recubrimiento y funcionalización con fases activas. Aunque se ha avanzado bastante en la síntesis de NPMs de alta calidad, tamaños y formas controladas, aún hay bastantes retos por afrontar como por ejemplo: comprender detalladamente los mecanismos de síntesis y los fenómenos que ocurren en la escala de los nanómetros; rediseñar los métodos de síntesis existentes que a menudo requieren el uso de precursores tóxicos y/o costosos, simplificar los procesos y lograr cada vez condiciones de reacción más suaves; realizar aportes a la ciencia de los materiales a través del avance en las técnicas de caracterización que permitan correlacionar la naturaleza química del recubrimiento y la fase activa con las propiedades magnéticas y la estabilidad de los catalizadores. Pero sobre todo, lo más importante es lograr métodos que sean reproducibles a escala industrial y ampliar sus aplicaciones tanto en Química Fina y Síntesis Orgánica como en fotocatalisis y remediación ambiental, ya que los catalizadores son herramientas indispensables para la industria química, sólo si sus aplicaciones son prácticas. En otras palabras, puede ser una tecnología sostenible clave solamente si se demuestra su utilidad en la sociedad mediante las mejoras del bienestar humano y del medio ambiente.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Tudu B, Tiwari A (2017) Recent Developments in Perpendicular Magnetic Anisotropy Thin Films for Data Storage Applications. *Vacuum* 146:329–341. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.01.031>
2. Kurlyandskaya GV, Novoselova IP, Schupletsova VV, et al (2017) Nanoparticles for magnetic biosensing systems. *J Magn Magn Mater* 431:249–254. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.056>
3. Yusuf SM (2012) Functional Magnetic Materials: Fundamental and Technological Aspects. In: *Functional Materials*. Elsevier, pp 111–154
4. Nerimetla R, Premaratne G, Liu H, Krishnan S (2018) Improved electrocatalytic metabolite production and drug biosensing by human liver microsomes immobilized on amine-functionalized magnetic nanoparticles. *Electrochim Acta* 280:101–107. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.085>
5. Tan KA, Morad N, Teng TT, et al (2012) Removal of Cationic Dye by Magnetic Nanoparticle (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Impregnated onto Activated Maize Cob Powder and Kinetic Study of Dye Waste Adsorption. *APCBEE Procedia* 1:83–89. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2012.03.015>
6. Tang SCN, Lo IMC (2013) Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Res* 47:2613–2632. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.039>
7. Carmona-Carmona AJ, Palomino-Ovando MA, Hernández-Cristobal O, et al (2017) Synthesis and characterization of magnetic opal/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> colloidal crystal. *J Cryst Growth* 462:6–11. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.12.105>
8. Song S, Yang H, Rao R, et al (2010) High catalytic activity and selectivity for hydroxylation of benzene to phenol over multi-walled carbon nanotubes supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst. *Appl Catal A Gen* 375:265–271. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.008>
9. Rafiee E, Khodayari M (2016) Starch as a green source for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@carbon core-shell nanoparticles synthesis: A support for 12-tungstophosphoric acid, synthesis, characterization, and application as an efficient catalyst. *Res Chem Intermed* 42:3523–3536. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2229-5>
10. Zhang Z, Zhang F, Zhu Q, et al (2011) Magnetically separable polyoxometalate catalyst for the oxidation of dibenzothiophene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J Colloid Interface Sci* 360:189–194. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.045>
11. Eshghi H, Khojastehnezhad A, Moeinpour F, et al (2014) Synthesis, characterization and first application of keggin-type heteropoly acids supported on silica coated NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as novel magnetically catalysts for the synthesis of tetrahydropyridines. *RSC Adv* 4:39782. <https://doi.org/10.1039/C4RA05133E>
12. Khosroshahi ME, Ghazanfari L (2010) Preparation and characterization of silica-coated iron-oxide bionanoparticles under N<sub>2</sub> gas. *Phys E Low-Dimensional Syst Nanostructures* 42:1824–1829. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2010.01.042>
13. Sohn BH, Cohen RE (1997) Processible Optically Transparent Block Copolymer Films Containing Superparamagnetic Iron Oxide Nanoclusters. *Chem Mater* 9:264–269. <https://doi.org/10.1021/cm960339d>
14. Robinson PJ, Dunnill P, Lilly MD (1973) The properties of magnetic supports in relation to immobilized enzyme reactors. *Biotechnol Bioeng* 15:603–606. <https://doi.org/10.1002/bit.260150318>
15. Whitesides GM, Hill CL, Brunie JC (1976) Magnetic Filtration of Small Heterogeneous Catalyst Particles. Preparation of Ferrimagnetic Catalyst Supports. *Ind Eng Chem Process Des Dev* 15:226–227. <https://doi.org/10.1021/i260057a040>

16. Maleki B, Eshghi H, Khojastehnezhad A, et al (2015) Silica coated magnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle supported phosphomolybdic acid; Synthesis, preparation and its application as a heterogeneous and recyclable catalyst for the one-pot synthesis of tri- and tetra-substituted imidazoles unde. RSC Adv 5:64850–64857. <https://doi.org/10.1039/C5RA10534J>
17. Dadwal A, Joy PA (2018) Influence of chain length of long-chain fatty acid surfactant on the thermal conductivity of magnetite nanofluids in a magnetic field. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp 555:525–531. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.07.034>
18. Du GH, Liu ZL, Xia X, et al (2006) Characterization and application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. J Sol-Gel Sci Technol 39:285–291. <https://doi.org/10.1007/s10971-006-7780-5>
19. Guo W, Wang G, Wang Q, et al (2013) Journal of Molecular Catalysis A : Chemical A hierarchical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P<sub>4</sub>VP@MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> nanocomposite : Controlled synthesis and green catalytic application. “Journal Mol Catal A, Chem 378:344–349. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.04.019>
20. Sadeghzadeh SM (2015) A heteropolyacid-based ionic liquid immobilized onto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Salen/Mn as an environmentally friendly catalyst for synthesis of cyclic carbonate. Res Chem Intermed. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2151-x>
21. Warner CL, Carter TG, Wiacek RJ, Fryxell GE (2007) Removal of Heavy Metals from Aqueous Systems with Thiol Functionalized Superparamagnetic Nanoparticles. 41:5114–5119
22. Chi Y, Yuan Q, Li Y, et al (2012) Journal of Colloid and Interface Science Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-Ag magnetic nanocomposite based on small-sized and highly dispersed silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol. J Colloid Interface Sci 383:96–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.06.027>
23. Amin R, Khorshidi A, Shojaei AF, et al (2018) Immobilization of laccase on modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Kit-6 magnetite nanoparticles for enhanced delignification of olive pomace bio-waste. Int J Biol Macromol 114:106–113. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.086>
24. Martínez JJ, Nope E, Rojas H, et al (2014) Dehydration of xylose to furfural and its valorization via different multicomponent reactions using sulfonated silica with magnetic properties as recyclable catalyst. Catal Letters 144:1322–1331. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1267-8>
25. Lim CW, Lee IS (2010) Magnetically recyclable nanocatalyst systems for the organic reactions. Nano Today 5:412–434. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.08.008>
26. Baig RBN, Nadagouda MN, Varma RS (2015) Magnetically retrievable catalysts for asymmetric synthesis. Coord Chem Rev 287:137–156. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.12.017>
27. Mathew DS, Juang RS (2007) An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. Chem Eng J 129:51–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.11.001>
28. Weiss P (1907) L’hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. J Phys Théorique Appliquée 6:661–690. <https://doi.org/10.1051/jphystap:019070060066100>
29. Sorensen CM (2001) Magnetism. In: Klabunde KJ (ed) Nanoscale Materials in Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, p 169
30. Paradela RP (2013) Preparación y caracterización de nanopartículas magnéticas biocompatibles. Universidad de Coruña
31. Castellanos MJR Procesos de imanación en la nanoescala mediante microscopía de

- fuerzas magnéticas. Universidad Autónoma de Madrid
32. Jahagirdar AA, Dhananjaya N, Monika DL, et al (2013) Structural, EPR, optical and magnetic properties of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc* 104:512–518. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.069>
  33. Wells AF (1978) *Química inorgánica estructural*. Reverté, Barcelona
  34. Gupta AK, Naregalkar RR, Vaidya VD, Gupta M (2007) Recent advances on surface engineering of magnetic iron oxide nanoparticles and their biomedical applications. *Nanomedicine* 2:23–39. <https://doi.org/10.2217/17435889.2.1.23>
  35. Wu W, Wu Z, Yu T, et al (2015) Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Sci Technol Adv Mater* 16:023501. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/023501>
  36. Bandhu A, Mukherjee S, Acharya S, et al (2009) Dynamic magnetic behaviour and Mossbauer effect measurements of magnetite nanoparticles prepared by a new technique in the co-precipitation method. *Solid State Commun* 149:1790–1794. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.07.018>
  37. Faraji M, Yamini Y, Rezaee M (2010) Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications. *Iran Chem Soc* 7:1–37
  38. Li X, Xu G, Liu Y, He T (2011) Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles: Synthesis and Application in Water Treatment. 14–24
  39. Majewski P, Thierry B (2007) Functionalized Magnetite Nanoparticles - Synthesis, Properties, and Bio-Applications. *Crit Rev Solid State Mater Sci* 32:203–215. <https://doi.org/10.1080/10408430701776680>
  40. Perez De Berti IO, Cagnoli M V, Pecchi G, et al (2013) Alternative low-cost approach to the synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles by thermal decomposition of organic precursors. *Nanotechnology* 24:175601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/17/175601>
  41. Babes L, Jacques J, Jeune L, Jallet P (1999) Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Used as MRI Contrast Agents: A Parametric Study. *J Colloid Interface Sci* 212:474–482
  42. Faiyas APA, Vinod EM, Joseph J, et al (2010) Dependence of pH and surfactant effect in the synthesis of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles and its properties. *J Magn Magn Mater* 322:400–404. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.09.064>
  43. Shen YF, Tang J, Nie ZH, et al (2009) Preparation and application of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for wastewater purification. *Sep Purif Technol* 68:312–319. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.05.020>
  44. Bui TQ, Thi H, Ngo M, Tran HT (2018) Journal of Science: Advanced Materials and Devices Surface-protective assistance of ultrasound in synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles and in preparation of. *J Sci Adv Mater Devices* 3:323–330. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.07.002>
  45. Vaidya S, Science N (2018) Microemulsion Methods for Synthesis of Nanostructured Materials □. Elsevier Ltd.
  46. Chen AZ, Wu C, Zhang Z, Chen Z (2018) Synthesis, functionalization, and nanomedical applications of functional magnetic nanoparticles. *Chinese Chem Lett*. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.08.007>
  47. Tan TTY, Liu S, Zhang Y, et al (2011) Microemulsion Preparative Methods (Overview). In: *Comprehensive Nanoscience and Technology*. Elsevier, pp 399–441

48. Zhou ZH, Wang J, Liu X, Chan HSO (2001) Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles from emulsions. <https://doi.org/10.1039/b100758k>
49. Bumajdad A, Eastoe J, Zaki MI, et al (2007) Generation of metal oxide nanoparticles in optimised microemulsions. *J Colloid Interface Sci* 312:68–75. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.09.007>
50. Feng S, Xu R (2001) New Materials in Hydrothermal Synthesis. *Acc Chem Res* 34:239–247. <https://doi.org/10.1021/ar0000105>
51. Nemati A, Shadpour S, Khalafbeygi H, Barkhi M (2014) Hydrothermal Synthesis and Size Control of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles in the Presence of 2,2',2'',2'''-(ethane-1,2-diylbis(azanetriyl))tetraacetohydrazide. *Synth React Inorganic, Met Nano-Metal Chem* 44:1161–1165. <https://doi.org/10.1080/15533174.2013.797443>
52. Fu R, Wu X, Wang X, et al (2018) Low-temperature hydrothermal fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructured solar selective absorption films. *Appl Surf Sci* 458:629–637. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.063>
53. Jiao Y, Wan C, Bao W, et al (2018) Facile hydrothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@cellulose aerogel nanocomposite and its application in Fenton-like degradation of Rhodamine B. *Carbohydr Polym* 189:371–378. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.028>
54. Hernández-Hernández AA, Álvarez-Romero GA, Castañeda-Ovando A, et al (2018) Optimization of microwave-solvothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. Coating, modification, and characterization. *Mater Chem Phys* 205:113–119. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.009>
55. Deng H, Li X, Peng Q, et al (2005) Monodisperse Magnetic Single-Crystal Ferrite Microspheres. *Angew Chemie Int Ed* 44:2782–2785. <https://doi.org/10.1002/anie.200462551>
56. Li C, Wei Y, Liivat A, et al (2013) Microwave-solvothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *Mater Lett* 107:23–26. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.117>
57. Laurent S, Forge D, Port M, et al (2008) Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. 2064–2110
58. Wang D, Astruc D (2014) Fast-Growing Field of Magnetically Recyclable Nanocatalysts. <https://doi.org/10.1021/cr500134h>
59. Zhang P, Wang B, Williams GR, et al (2013) Self-assembled core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles from electrospun fibers. *Mater Res Bull* 48:3058–3064. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.052>
60. Stöber W, Fink A, Bohn E (1968) Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J Colloid Interface Sci* 26:62–69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)
61. Chae SS, Hwang BH, Jang WS, et al (2012) Homogeneous liquid crystal alignment on inorganic–organic hybrid silica thin films derived by the sol–gel method. *Soft Matter* 8:1437. <https://doi.org/10.1039/c1sm06592k>
62. Goksu EI, Hoopes MI, Nellis BA, et al (2010) Silica xerogel/aerogel-supported lipid bilayers: Consequences of surface corrugation. *Biochim Biophys Acta - Biomembr* 1798:719–729. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2009.09.007>
63. Mariela A. Agotegaray VLL (2017) Microemulsion method. In: *Silica-coated Magnetic Nanoparticles: An Insight into Targeted Drug Delivery and Toxicology*. SpringerBriefs, p 42
64. DING H, ZHAO Y, DUAN Q, et al (2017) Efficient removal of phosphate from aqueous solution using novel magnetic

- nanocomposites with  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  core and mesoporous  $\text{CeO}_2$  shell. *J Rare Earths* 35:984–994. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)61003-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)61003-2)
65. Lai L, Xie Q, Chi L, et al (2016) Adsorption of phosphate from water by easily separable  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  core/shell magnetic nanoparticles functionalized with hydrous lanthanum oxide. *J Colloid Interface Sci* 465:76–82. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.043>
  66. Ghotbinejad M, Khosropour AR, Mohammadpoor-Baltork I, et al (2014) Ultrasound-assisted C–C coupling reactions catalyzed by unique SPION-A-Pd(EDTA) as a robust nanocatalyst. *RSC Adv* 4:8590. <https://doi.org/10.1039/c3ra45790g>
  67. Wang D, Salmon L, Ruiz J, Astruc D (2013) A recyclable ruthenium(ii) complex supported on magnetic nanoparticles: a regioselective catalyst for alkyne–azide cycloaddition. *Chem Commun* 49:6956. <https://doi.org/10.1039/c3cc43048k>
  68. Heidari F, Hekmati M, Veisi H (2017) Magnetically separable and recyclable  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ /isoniazide/Pd nanocatalyst for highly efficient synthesis of biaryls by Suzuki coupling reactions. *J Colloid Interface Sci* 501:175–184. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.054>
  69. Tzounis L, Logothetidis S (2017)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  core shell particles as platforms for the decoration of Ag nanoparticles. *Mater Today Proc* 4:7076–7082. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.07.041>
  70. Esmailpour M, Sardarian AR, Javidi J (2012) Schiff base complex of metal ions supported on superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  nanoparticles: An efficient, selective and recyclable catalyst for synthesis of 1,1-diacetates from aldehydes under solvent-free conditions. *Appl Catal A Gen* 445–446:359–367. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.010>
  71. Esmailpour M, Sardarian AR, Javidi J (2014) Synthesis and characterization of Schiff base complex of Pd(II) supported on superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  nanoparticles and its application as an efficient copper- and phosphine ligand-free recyclable catalyst for Sonogashira-Hagihara coupling reactions. *J Organomet Chem* 749:233–240. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.10.011>
  72. Wan H, Wu Z, Chen W, et al (2015) Heterogenization of ionic liquid based on mesoporous material as magnetically recyclable catalyst for biodiesel production. *J Mol Catal A Chem* 398:127–132. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.12.002>
  73. Kim E-J, Lee C-S, Chang Y-Y, Chang Y-S (2013) Hierarchically Structured Manganese Oxide-Coated Magnetic Nanocomposites for the Efficient Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Systems. *ACS Appl Mater Interfaces* 5:9628–9634. <https://doi.org/10.1021/am402615m>
  74. Zhao Z, Geng C, Yang C, et al (2018) A novel flake-ball-like magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-MnO}_2$  meso-porous nano-composite: Adsorption of fluorine and effect of water chemistry. *Chemosphere* 209:173–181. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.104>
  75. Yang Q, Song H, Li Y, et al (2017) Flower-like core-shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  microspheres: Synthesis and selective removal of Congo red dye from aqueous solution. *J Mol Liq* 234:18–23. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.028>
  76. Tanabe K (2003) Catalytic application of niobium compounds. *Catal Today* 78:65–77. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00343-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00343-7)
  77. Opris C, Cojocaru B, Gheorghe N, et al (2016) Lignin fragmentation over magnetically recyclable composite  $\text{Co}@\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{Fe}_3\text{O}_4$  catalysts. *J Catal* 339:209–227. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.04.002>
  78. Liu J, Sun B, Hu J, et al (2010) Aqueous-phase reforming of ethylene glycol to hydrogen on Pd/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  catalyst prepared by

- co-precipitation: Metal–support interaction and excellent intrinsic activity. *J Catal* 274:287–295. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.07.014>
79. Zhang R, Liu J, Li F, et al (2011) Magnetically Separable and Versatile Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalyst for Efficient Suzuki Cross-Coupling Reaction and Selective Hydrogenation of Nitroarenes. *Chinese J Chem* 29:525–530. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201190117>
  80. Shang J, Guo X, Shi F, et al (2011) N-substituted carbamates syntheses with alkyl carbamates as carbonyl source over Ni-promoted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst. *J Catal* 279:328–336. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.030>
  81. Yang B, Zhang Q, Ma X, et al (2016) Preparation of a magnetically recoverable nanocatalyst via cobalt-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and its application in the hydrogenation of nitroarenes. *Nano Res* 9:1879–1890. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1080-3>
  82. Feyzi M, Hassankhani A, Rafiee HR (2013) Preparation and characterization of Cs/Al/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocatalysts for biodiesel production. *Energy Convers Manag* 71:62–68. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.03.022>
  83. Zhan J, Tian G, Jiang L, et al (2008) Superparamagnetic polyimide/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite films: Preparation and characterization. 516:6315–6320. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.12.090>
  84. Wang L, Cole M, Li J, et al (2015) Polymer grafted recyclable magnetic nanoparticles. *Polym Chem* 6:248–255. <https://doi.org/10.1039/C4PY01134A>
  85. Liu ZL, Ding ZH, Yao KL, et al (2003) Preparation and characterization of polymer-coated core – shell structured magnetic microbeads. 265:98–105. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(03\)00230-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00230-0)
  86. Utkan G, Sayar F, Batat P, et al (2011) Synthesis and characterization of nanomagnetite particles and their polymer coated forms. *J Colloid Interface Sci* 353:372–379. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.081>
  87. Liu B, Zhang W, Yang F, et al (2011) Facile Method for Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Polymer Microspheres and Their Application As Magnetic Support for Loading Metal Nanoparticles. *J Phys Chem C* 115:15875–15884. <https://doi.org/10.1021/jp204976y>
  88. Liu G, Wang H, Yang X (2009) Synthesis of pH-sensitive hollow polymer microspheres with movable magnetic core. *Polymer (Guildf)* 50:2578–2586. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.04.002>
  89. Karaca E, Şatır M, Kazan S, et al (2015) Synthesis, characterization and magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> doped chitosan polymer. *J Magn Magn Mater* 373:53–59. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.02.016>
  90. Sinha V., Singla A., Wadhawan S, et al (2004) Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs. *Int J Pharm* 274:1–33. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2003.12.026>
  91. Naghipour A, Fakhri A (2016) Heterogeneous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@chitosan-Schiff base Pd nanocatalyst: Fabrication, characterization and application as highly efficient and magnetically-recoverable catalyst for Suzuki-Miyaura and Heck-Mizoroki C-C coupling reactions. *Catal Commun* 73:39–45. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.10.002>
  92. Jonoobi M, Oladi R, Davoudpour Y, et al (2015) Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. *Cellulose* 22:935–969. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0551-0>
  93. Hokkanen S, Bhatnagar A, Sillanpää M (2016) A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to

- improve adsorption capacity. *Water Res* 91:156–173. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>
94. Zarei S, Niad M, Raanaei H (2018) The removal of mercury ion pollution by using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-nanocellulose: Synthesis, characterizations and DFT studies. *J Hazard Mater* 344:258–273. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.009>
  95. Izumi Y, Matsuo K, Urabe K (1983) Efficient homogeneous acid catalysis of heteropoly acid and its characterization through ether cleavage reactions. *J Mol Catal* 18:299–314. [https://doi.org/10.1016/S0304-5102\(83\)80004-2](https://doi.org/10.1016/S0304-5102(83)80004-2)
  96. Kozhevnikov I V., Matveev KI (1983) Homogeneous catalysts based on heteropoly acids (review). *Appl Catal* 5:135–150. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(83\)80128-6](https://doi.org/10.1016/0166-9834(83)80128-6)
  97. Morin P, Hamad B, Sapaly G, et al (2007) Transesterification of rapeseed oil with ethanol. I. Catalysis with homogeneous Keggin heteropolyacids. *Appl Catal A Gen* 330:69–76. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.07.011>
  98. Kamiya Y, Okuhara T, Misono M, et al (2008) Catalytic chemistry of supported heteropolyacids and their applications as solid acids to industrial processes. *Catal Surv from Asia* 12:101–113. <https://doi.org/10.1007/s10563-008-9043-7>
  99. Kong A, Wang P, Zhang H, et al (2012) Applied Catalysis A: General One-pot fabrication of magnetically recoverable acid nanocatalyst, heteropolyacids/chitosan/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and its catalytic performance. *Applied Catal A, Gen* 417–418:183–189. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.12.040>
  100. Nikbakht F, Heydari A, Saberi D, Azizi K (2013) Oxidation of secondary amines to nitrones using magnetically separable tungstophosphoric acid supported on silica-encapsulated  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Tetrahedron Lett* 54:6520–6523. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.09.090>
  101. Yuan J, Yue P, Wang L (2010) A study on the magnetically supported heteropolyacid nanophase catalysts. *Powder Technol* 202:190–193. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.04.020>
  102. Zhao L, Chi Y, Yuan Q, et al (2013) Phosphotungstic acid anchored to amino-functionalized core-shell magnetic mesoporous silica microspheres: A magnetically recoverable nanocomposite with enhanced photocatalytic activity. *J Colloid Interface Sci* 390:70–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.08.059>
  103. Masteri-Farahani M, Movassagh J, Taghavi F, et al (2012) Magnetite-polyoxometalate hybrid nanomaterials: Synthesis and characterization. *Chem Eng J* 184:342–346. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.094>
  104. Mohammad Ghanbari SM and MS (2018) Green Chemistry Letters and Reviews Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@ADMPT/H<sub>6</sub>P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>: a novel Wells–Dawson heteropolyacid-based magnetic inorganic–organic nanohybrid material as potent Lewis acid catalyst for the efficient synthesis of. *Green Chem Lett Rev* 8253:111–124. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1445781>
  105. Tayebee R, Amini MM, Rostamian H, Aliakbari A (2014) Preparation and characterization of a novel Wells-Dawson heteropolyacid-based magnetic inorganic-organic nanohybrid catalyst H<sub>6</sub>P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>/pyridino-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for the efficient synthesis of 1-ami. *Dalt Trans* 43:1550–1563. <https://doi.org/10.1039/c3dt51594j>



## Equilibrio líquido-vapor para el sistema cuaternario Agua-Acetona-Butanol-Etanol a Presiones Bajas

## Liquid-vapor equilibrium for the Water-Acetone-Butanol-Ethanol quaternary system at Low Pressures

Jairo Antonio Cubillos Lobo <sup>a</sup>  
Jorge Arturo Moreno Cascante <sup>b</sup>

Fecha de Recepción: 09.06.2018

Fecha de Aceptación: 10.10.2018

DOI: <https://doi.org/10.19053/01217488.v10.n1.2019.8063>

### Resumen

Debido a la existencia de un comportamiento o interacción no ideal del etanol, butanol y acetona en soluciones acuosas, se presenta en este trabajo un método para predecir aquellas propiedades en mezcla que dependen de la composición, temperatura y presión, especialmente la actividad y la fugacidad. Estas propiedades son importantes para estimar constantes de equilibrio, constantes de velocidad de transferencia y reacción química, dimensionamiento y diseño de equipos de proceso. Actualmente, el biobutanol se considera un sustituto del bioetanol como biocombustible al presentar ventajas como mayor capacidad calorífica y menor presión de vapor. Su obtención se realiza a partir de la fermentación Acetona-Butanol-Etanol (ABE), donde sus productos mayoritarios son acetona, butanol y etanol en una relación molar 3:6:1, respectivamente. Por ello, se calculó el equilibrio líquido-vapor para el sistema cuaternario agua-acetona-butanol-etanol a presiones reducidas de 0.1, 0.5 y 1 kPa, con el propósito de evaluar el comportamiento de los azeótropos (agua-butanol y agua-etanol), los cuales como bien se conocen limitan la aplicación de un proceso de separación. Se utilizó el modelo Non Random Two Liquid (NRTL) para calcular el coeficiente de actividad de los componentes en fase líquida, las ecuaciones del virial para calcular el coeficiente de fugacidad de los componentes en fase de vapor y el algoritmo Rachford y Rice para el punto de rocío. De esta manera, se pudo demostrar que a presiones bajas el azeótropo que se forma entre agua y butanol desaparece paulatinamente mientras se reduce la presión. Por tanto, se recomienda utilizar una presión de 0.1 kPa para la destilación al vacío y 0,5 kPa para la pervaporación. Estos valores están condicionados a la estabilidad del medio de separación (membrana en el caso de la pervaporación) y a la evaluación económica del proceso.

**Palabras clave:** Butanol, actividad, fugacidad, azeótropo, sistema cuaternario.

---

<sup>a b</sup> Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

**Abstract**

Due to the occurrence of a non ideal behavior of ethanol, butanol and acetone in aqueous solutions, a method to predict those properties in mixture that depend on the composition, temperature and pressure, especially the activity and the fugacity, is outlined in this work. These properties are very important for estimating equilibrium constants, constants of transfer speed and chemical reaction, sizing and design of process equipment. Currently, biobutanol is considered a substitute for bioethanol as a biofuel, presenting advantages, such as: higher heat capacity and lower vapor pressure. It is obtained from the fermentation of Acetone-Butanol-Ethanol (ABE), where its major products are acetone, butanol and ethanol in a molar ratio of 3: 6: 1, respectively. Therefore, the liquid-vapor equilibrium for the quaternary system water-acetone-butanol-ethanol was calculated at reduced pressures of 0.1, 0.5 and 1 kPa, with the purpose of evaluating the behavior of the azeotropes (water-butanol and water-ethanol), which is a key issue in the application of a separation process. The Non Random Two Liquid model (NRTL) was used to calculate the activity coefficient of the components in the liquid phase, the virial equations to calculate the fugacity coefficient of the components in the vapor phase and the Rachford and Rice algorithm for the dew temperature. In this way, it could be demonstrated that at low pressures the azeotrope formed between water and butanol slightly disappears while the pressure is going down. Therefore, it is recommended by using a pressure of 0.1 kPa for vacuum distillation, while 0.5 kPa for pervaporation. These values depend on the separation system stability (membranes in case of pervaporation) and the process economical balance.

**Keywords:** Butanol, activity, fugacity, azeotrope, quaternary system.

**1. INTRODUCCIÓN**

Actualmente, el butanol es un compuesto de gran interés en la industria química, debido a sus múltiples aplicaciones. Entre estas se destaca su uso como biocombustible alternativo al etanol dado su mayor contenido energético (2,510.2 kJ/mol para el butanol y 1,278.6 kJ/mol para el etanol); menor calor de vaporización (7.85 kJ/mol para el butanol y 19.62 kJ/mol para el etanol) lo que hace que el butanol presente menos pérdidas por evaporación al ambiente [1][2], mayor solubilidad en la gasolina y diésel debido a sus dos grupos metilenos adicionales, lo que hace al butanol más apolar y por ello más afin con estos combustibles [3] y por último el butanol presenta mayor viscosidad que el etanol (2.544 mPa para el butanol y 1.088 mPa para el etanol), lo que representa un menor desgaste de los pistones y por consiguiente aumenta la vida útil del motor. Igualmente, debido a su alta solubilidad en disolventes orgánicos (cetonas, aldehídos, ésteres e hidrocarburos alifáticos y aromáticos), el butanol es ampliamente utilizado en el sector de pinturas, farmacéutico, automotriz, textil, entre otros.

Desde mediados del siglo XIX, el butanol se produce a través de procesos petroquímicos, sin embargo, existe interés en nuevas tecnologías limpias que usen recursos renovables, como es caso de un proceso biológico a base de microorganismos (*Clostridium anaerobios*) [4].

En los procesos fermentativos se obtienen otros metabólicos diferentes al butanol, tales como: acetona y etanol (heterofermentación) [5]; por tanto, el caldo de fermentación queda compuesto principalmente por acetona, butanol, etanol y agua. Debido a que el butanol no puede separarse de esta mezcla con métodos de separación físico-mecánicos [6] comúnmente se emplean diferentes operaciones unitarias, tales como: destilación, pervaporación, absorción y extracción líquido-líquido [7] [8].

Para el diseño de las operaciones unitarias donde hay cambio de fase de líquido a vapor, como son la pervaporación y la destilación, se requiere el cálculo de propiedades de mezcla y la simulación del equilibrio líquido-vapor [9]. En este trabajo se calcularon los coeficientes de actividad en la fase líquida y los coeficientes de fugacidad en la fase vapor, que son datos fundamentales para la modelación del equilibrio líquido-vapor, el diseño de equipos de separación y el establecimiento de las condiciones óptimas de operación. En particular, se reporta una forma para modelar el equilibrio líquido-vapor de un sistema no ideal de cuatro componentes acetona-butanol-etanol-agua. Esta mezcla presenta azeótropos entre los pares de componentes Agua-Butanol y Agua-Etanol [10].

La simulación se realizó a presiones bajas (0.1, 0.5 y 1 kPa), debido a que se pretende

evaluar el comportamiento que presentan los azeótropos y para determinar si son factibles procesos de separación como la destilación al vacío y la pervaporación. Se utilizó el modelo *NRTL* para calcular el *coeficiente de actividad* de los componentes en fase líquida, mientras que el modelo del *Virial* se utilizó para calcular el coeficiente de fugacidad para los componentes en fase vapor junto con el algoritmo Rachford y Rice para la determinación de los puntos de rocío.

## 2. METODOLOGÍA

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó el modelo *NRTL* para calcular el *coeficiente de actividad* de los componentes *i* en la mezcla líquida, el modelo del *Virial* para calcular el *coeficiente de fugacidad* para los componentes *i* en la fase vapor y el algoritmo de Rachford y Rice para la estimación del punto de rocío. La simulación se realizó a presión constante y para este caso se eligieron 4 presiones diferentes. Así, 3 de estos se realizaron a presión de vacío que sirven para el funcionamiento de un sistema de pervaporación y destilación al vacío (0.1, 0.5, 1 kPa); la cuarta presión usada se realizó a una presión cercana al ambiente (100 kPa) para

observar el comportamiento de este sistema a medida que disminuye la presión; además para cada presión se establecieron 4 concentraciones de etanol y acetona (2%, 5%, 10% y 15% *p/p*).

Se utilizó la extensión Macros del software Microsoft Excel para programar el modelo de actividad, el modelo de fugacidad y el algoritmo para el equilibrio líquido-vapor.

### 2.1 Modelo de *NRTL*

La aplicación del modelo *NRTL* es útil para estimar el comportamiento de soluciones completamente miscibles, mezcla de hidrocarburos y alcoholes. Los parámetros binarios que maneja este modelo depende de la temperatura, haciéndolo un modelo flexible y utilizable en un rango amplio [11]. El modelo *NRTL* surge a partir del modelo de Wilson y se combina con las ventajas de la ecuación de Van Laar, el cual es un modelo muy útil para equilibrios de fases L-V, L-L y L-L-V y se basa en el concepto de celdas líquidas y mecánica estadística para representar la estructura líquida [10]. El modelo *NRTL* viene dado por la ecuación 1 [12]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n x_j T_{ji} G_{ji}}{\sum_{K=1}^n x_K G_{Ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{K=1}^n x_K G_{Kj}} T_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n x_m T_{mj} G_{mj}}{\sum_{K=1}^n x_K G_{Kj}} \quad (1)$$

Donde  $\gamma_i$  es la actividad del componente *i* en la mezcla líquida y  $x_i$  es la fracción molar del componente *i* en la fase líquida.

$$G_{ij} = \exp(-c_{ij} \tau_{ij}) \quad (2)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (3)$$

$$a_{ii} b_{ii} c_{ii} = 0 \quad T_{ii} = 0 \quad G_{ii} = 1$$

Considerando el cambio de la energía libre de Gibbs de mezcla ( $\Delta g_{ij}$ ) en  $\left(\frac{J}{mol}\right)$ , la temperatura (*T*) en *K*, la constante de los gases ideales (*R*) en  $\left(\frac{J}{mol K}\right)$ ,  $b_{ij}$  en  $K^{-1}$  y los coeficientes  $G_{ij}$ ,  $a_{ij}$ ,  $\tau_{ij}$  y  $c_{ij}$ , adimensionales, los parámetros de interacción binaria para el modelo, son:

**Tabla 1.** Coeficientes  $a_{ij}$  para el modelo de *NRTL* [13].

i	Butanol	j Agua	Acetona	Etanol
Butanol	0	-2.0405	10.2979	0
Agua	213.1102	0	0.0544	3.4578
Acetona	-8.8875	6,3981	0	-0.3471
Etanol	0	-0.8009	-1.0787	0

**Tabla 2.** Coeficientes  $b_{ij}$  para el modelo de NRTL [13].

i	Butanol	j Agua	Acetona	Etanol
Butanol	0	763.8692	-3,326.5381	128.5015
Agua	-3,338.9536	0	419.9716	-586.0809
Acetona	3,077.281	-1,808.991	0	206.5973
Etanol	-85.2188	246.18	479.05	0

**Tabla 3.** Coeficientes  $c_{ij}$  para el modelo de NRTL[13].

i	Butanol	j Agua	Acetona	Etanol
Butanol	0	0.3	0.3	0.3
Agua	0.3	0	0.3	0.3
Acetona	0.3	0.3	0	0.3
Etanol	0.3	0.3	0.3	0

## 2.2 Ecuaciones del Virial

La ecuación del virial nace directamente de la mecánica estadística, considerando en cuenta las fuerzas intermoleculares. Con este modelo se describe el comportamiento de un gas real a partir de una serie de potencias que describen magnitudes molares. En contraste, para los líquidos se utilizó el producto entre la presión y el volumen (PV). En el caso de los gases es más constante el producto PV que la fracción molar, debido a que esta varía con el cambio de presión ejercida en el sistema según la ley de las presiones parciales de Dalton, la cuál considera que la fracción molar es directamente proporcional a su presión parcial, lo que hace a la presión parcial una medida de concentración para los gases que se comportan idealmente, y se encuentren en condiciones de baja a moderadas presiones (menos de 10 atm).

Las ecuaciones utilizadas fueron las siguientes [14]:

$$T_{Cij} = \sqrt{T_{Ci} + T_{Cj}} \quad (4)$$

$$Z_{Cij} = \frac{Z_{Ci} + Z_{Cj}}{2} \quad (5)$$

$$W_{ij} = \frac{W_i + W_j}{2} \quad (6)$$

$$V_{Cij} = \left( \frac{V_{Ci}^{1/2} + V_{Cj}^{1/2}}{2} \right)^3 \quad (7)$$

$$P_{Cij} = \frac{R * T_{Cij} + Z_{Cij}}{V_{Cij}} \quad (8)$$

$$T_{rij} = \frac{T}{T_{Cij}} \quad (9)$$

$$b_{0ij} = 0.0833 - \frac{0.422}{(T_{rij})^{1.6}} \quad (10)$$

$$\hat{B}_{ij} = 0.139 - \frac{0.172}{(T_{rij})^{4.2}} \quad (11)$$

$$B_{ij} = \frac{R * T_{Cij}}{P_{Cij}} (b_{0ij} + B_{ij} + W_{ij}) \quad (12)$$

$$\delta_{ij} = 2(B_{ij} + B_{ii} + B_{jj}) \quad (13)$$

$$\ln \theta_k = \frac{P}{RT} \left( B_{KK} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (2\delta_{ik} - \delta_{ij}) \right) \quad (14)$$

$$\varphi_i^{sat} = \exp \left( \frac{P_r^{sat}}{Tr} (\hat{B}_{ii} * W_{ii} + b_{0ii}) \right) \quad (15)$$

$$\varphi_i = \frac{\theta_i}{\varphi_i^{sat}} \quad (16)$$

Donde  $\varphi_i$  es la fugacidad del componente  $i$ .

$$\ln P = a - \frac{b}{C + T} \quad (17)$$

Donde la temperatura está expresada en Kelvin (K) y la presión en kPa.

Donde los parámetros para el modelo se muestran en la tabla 4:

**Tabla 4.** Constantes Críticas de los gases [15]

Especie	Tc (k)	Pc (bar)	Vc cm <sup>3</sup> /mol)	Zc	w	a	b	C
Butanol	536.00	41.90	268.0	0.252	0.576	14.6961	2,902.96	-102.9116
Agua	647.60	224.02	56.0	0.229	0.344	16.53620	3,985.440	-38.997
Acetona	508.10	47.01	209.0	0.232	0.309	14.71710	2,975.950	-34.523
Etanol	516.2	63	167	0.248	0.635	16.1952	3,423.53	-55.7152

Donde Tc es la temperatura crítica del componente, Pc es la presión crítica del componente, Vc es el volumen crítico del componente, Zc es el factor de compresibilidad crítico del componente, W es el factor acéntrico del componente y a, b, c son los parámetros de cada componente para la ecuación de Antoine.

### 2.3 Algoritmo de Punto de Rocío y Punto de Burbuja

Para realizar el proceso iterativo se utilizó el algoritmo de Rachford y Rice [16], para el cual se fijó una presión P y se calculó una temperatura T. Lo anterior se puede realizar de dos maneras. En la primera se estima el punto de rocío donde se especifican las fracciones en la fase vapor ( $y_i$ ) y se hallan las fracciones en la fase líquida ( $x_i$ ) y en la segunda se estima el punto de burbuja, donde se especifican las fracciones en la fase líquida y se hallan las fracciones en la fase vapor [17]. Para el primer caso se debe especificar la presión P y las fracciones en la fase vapor  $Y_m$ , esto con el fin de estimar una solución inicial utilizando la Ec. (18) para encontrar una temperatura  $T_0$  y la Ec.(19) para la fracción en la fase líquida.

$$T_0 = \sum_m y_m T_m^{sat} \quad (18)$$

$$x_m = \frac{y_m P}{P_m^{sat}} \quad (19)$$

Donde  $T_0$  es nuestra temperatura inicial para el proceso de iteración,  $T_m^{sat}$  es la temperatura de

saturación para cada compuesto a una presión P,  $P_m^{sat}$  es la presión de saturación estimada a una temperatura  $T_0$  y  $X_m$  es la fracción en la fase líquida. Debido a que es una solución estimada, la sumatoria de las fracciones en la fase líquida no es exactamente igual a la unidad y por tanto se debe realizar un proceso de normalización con la Ec. (20).

$$\overline{X}_m = \frac{x_m}{\sum_m x_m} \quad (20)$$

Una vez obtenida la solución estimada, se calculan el coeficiente de fugacidad para la fase vapor ( $\varphi_m$ ) y el coeficiente de actividad para la fase líquida ( $\gamma_m$ ), con el fin de calcular el coeficiente de distribución ( $K_m$ ) (Ec. (21)) y unas nuevas fracciones corregidas en la fase líquida (Ec. (22) y (23)).

$$K_m = \frac{\gamma_m(T_0, P, \{\overline{X}_m\})}{\varphi_m(T_0, P, \{y_m\})} \quad (21)$$

$$x_{m,1} = \frac{y_m}{K_m} \quad (22)$$

$$\overline{X}_{m,1} = \frac{x_{m,1}}{\sum_m x_{m,1}} \quad (23)$$

Al obtener  $\overline{X}_{m,1}$  y  $\overline{X}_m$  podemos calcular un error  $e_1$  correspondiente a la fracción en la fase líquida (Ec. (24)). La tolerancia para este error fue tomada como  $e_1 \leq 1 \cdot 10^{-6}$ .

$$e1 \leq \sum_m |\overline{X_{m,1}} - \overline{X_m}| \quad (24)$$

Una vez calculado el error se procede a asignar el valor de  $\overline{X_{m,1}}$  a  $\overline{X_m}$ . En el caso de que el error no cumpla el condicional del error (Ec. (24)); procedemos a calcular nuevamente los coeficientes de distribución hasta que el error sea menor al valor fijado. Una vez terminado este proceso iterativo para las fracciones de la fase líquida, se comienza el proceso para hallar la temperatura correcta, iniciando con el cálculo de una función error para la temperatura, la cual viene dada en la Ec. (25), y el valor absoluto de esta función será el error 2 ( $e2$ ). Para este caso se fijó un error de  $e2 \leq 1 \cdot 10^{-6}$ .

$$f(T_0) = 1 - \sum \frac{Y_m}{K_m(T_0, P, \{\overline{X_m}\}, \{Y_m\})} \quad (25)$$

$$e2 \leq |f(T_0)| \quad (26)$$

Si el error se cumple (Ec. (26)), la iteración ha terminado, en caso contrario se procede a calcular una nueva temperatura. Para el cálculo de esta nueva temperatura, se debe derivar la función error de la temperatura ( $f'(T_0)$ ). Para simplificar el proceso de derivación se utilizó un método numérico (derivación numérica por diferencias centradas), el cual consiste en calcular la función error con un cambio de temperatura ( $\Delta T$ ), como se muestra en la Ec. (27) (se aconseja utilizar un  $\Delta T$  pequeño para que la solución sea más exacta) [18].

$$f'(T_0) = \frac{f(T_0 + \Delta T) - f(T_0 - \Delta T)}{2\Delta T} \quad (27)$$

El cálculo de la nueva temperatura  $T_1$  viene dada por la Ec. (27).

$$T_1 = T_0 - \frac{f(T_0)}{f'(T_0)} \quad (28)$$

Una vez calculada  $T_1$  le asignamos el valor de  $T_0$  y una vez realizado esto, calculamos nuevamente los coeficientes de distribución para el cálculo de las fracciones en la fase líquida. Se realiza este proceso iterativo hasta cumplir que  $e2$  sea menor al estipulado.

Para el caso del cálculo del punto de burbuja, se debe especificar la presión  $P$  y las fracciones en la fase líquida  $x_m$ . Con el fin de calcular una temperatura inicial de iteración, se utilizó la Ec. (29) para encontrar una temperatura  $T_0$  y la Ec. (30) para la fracción en la fase vapor.

$$T_0 = \sum_m x_m T_m^{sat} \quad (29)$$

$$y_m = \frac{x_m P_m^{sat}}{P} \quad (30)$$

Al igual que en el caso anterior se debe normalizar las fracciones  $y_m$  y al realizar el cálculo de  $K_m$ , en este caso debemos utilizar la Ec. (31) para hallar  $y_{m,1}$ , las cuales deben ser normalizadas.

$$y_{m,1} = x_m K_m \quad (31)$$

Se calcula el  $e1$ , pero en este caso vendrá dado por:

$$|\overline{Y_{m,1}} - \overline{Y_m}| \leq e1 \quad (32)$$

Y se realiza el proceso iterativo hasta cumplir esta condición. Para el caso del punto de burbuja se utilizó la siguiente función objetivo (Ec. (33)).

$$f(T_0) = 1 - \sum x_m K_m(T_0, P, \{\overline{Y_m}\}, \{x_m\}) \quad (33)$$

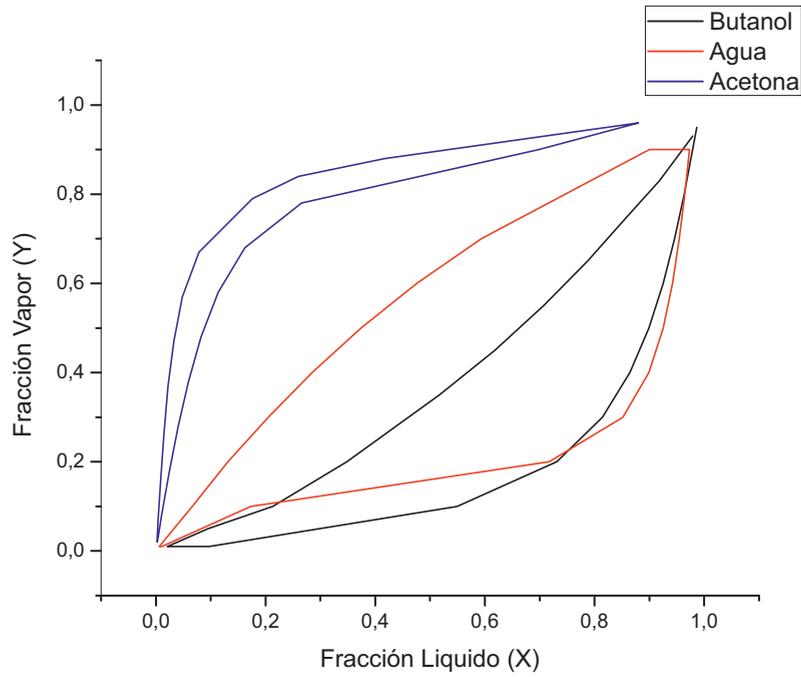
Una vez calculada la función error utilizamos la Ec. (27) para calcular la nueva temperatura y poder continuar con el proceso iterativo al igual que en el caso anterior.

### 3. RESULTADOS

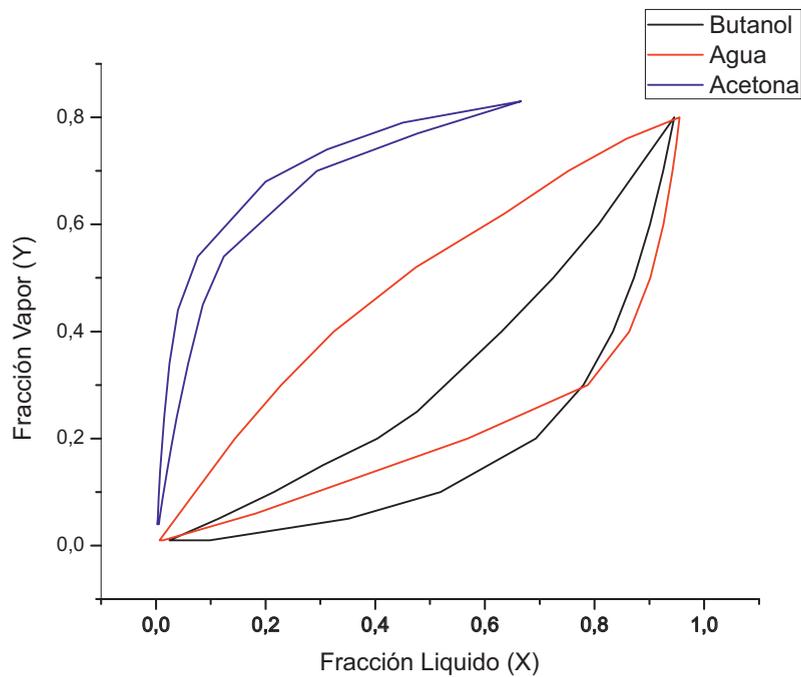
El análisis se centra en el comportamiento del azeótropo entre el agua y el butanol, ya que este último es el compuesto de interés, y se separa fácilmente del etanol y la acetona utilizando una destilación simple. Por tanto, se realizó primero simulaciones a una presión de 100 kPa, para observar el comportamiento de este a una presión cercana a la atmosférica. Como se puede ver en las figuras 1 y 2, el solapamiento de la gráfica XY entre el butanol y el agua nos revela la existencia del azeótropo a presión atmosférica. También se

puede apreciar la reducción del solapamiento con la disminución de la concentración del etanol, como se aprecia en la figura 1 el solapamiento

entre el agua y el butanol se inicia alrededor de 0,22 en su fracción líquida y en la figura 2 este inicia aproximadamente en 0,05.



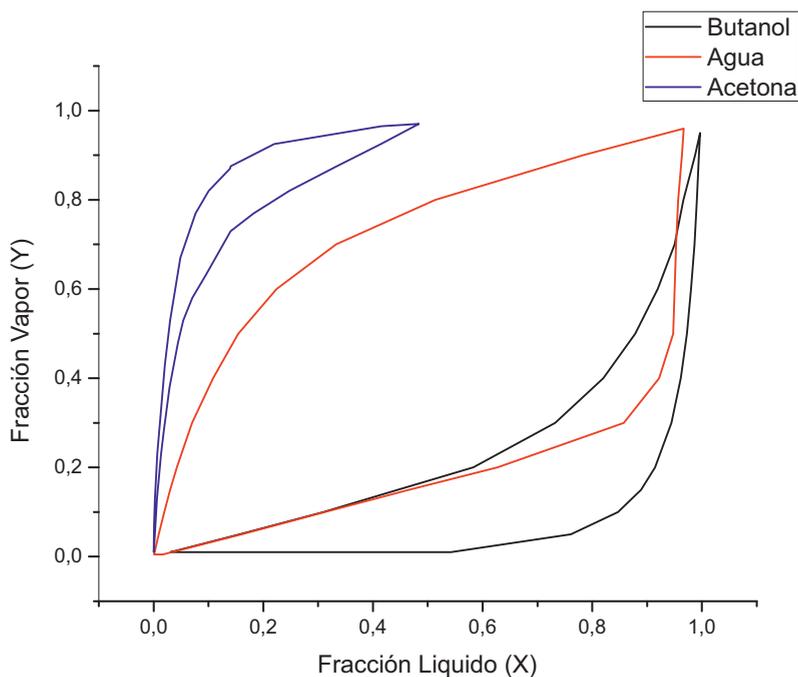
**Figura 1.** Simulación a 100kPa y a  $YC_2H_6O = 2\%$



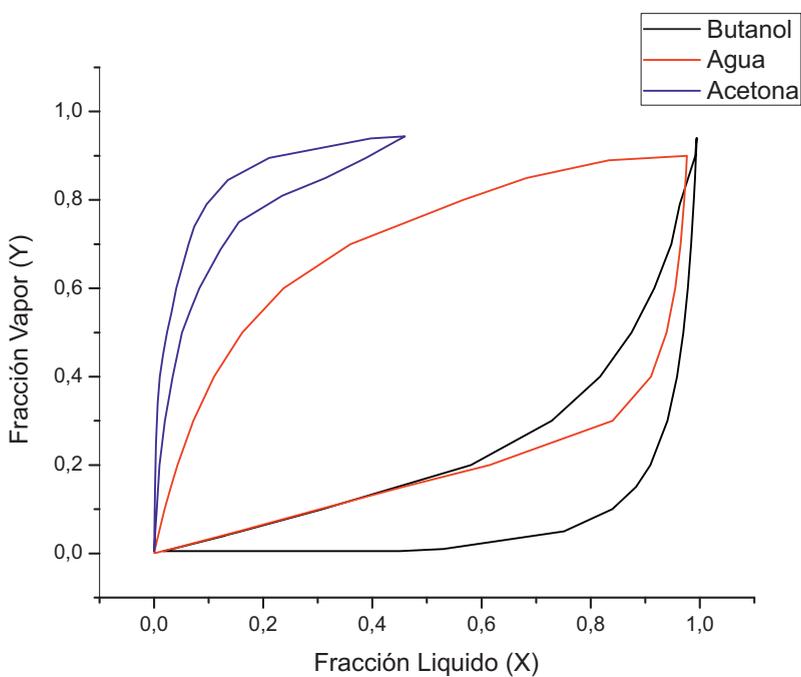
**Figura 2.** Simulación a 100 kPa y a  $YC_2H_6O = 15\%$

También se puede ver que la fase vapor está compuesta principalmente de acetona, ya que este es el compuesto más volátil de la mezcla. Al

reducir la presión se empieza a ver la reducción del azeótropo que se forma entre el agua y el butanol como apreciamos en las figuras 3 y 4.



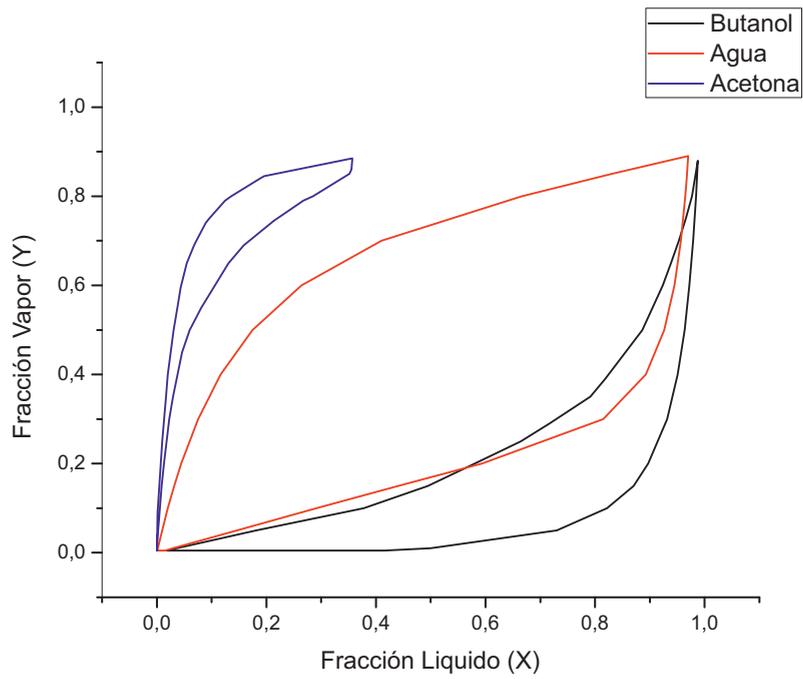
**Figura 3.** Simulación a 1 kPa y a  $YC_2H_6O = 2\%$



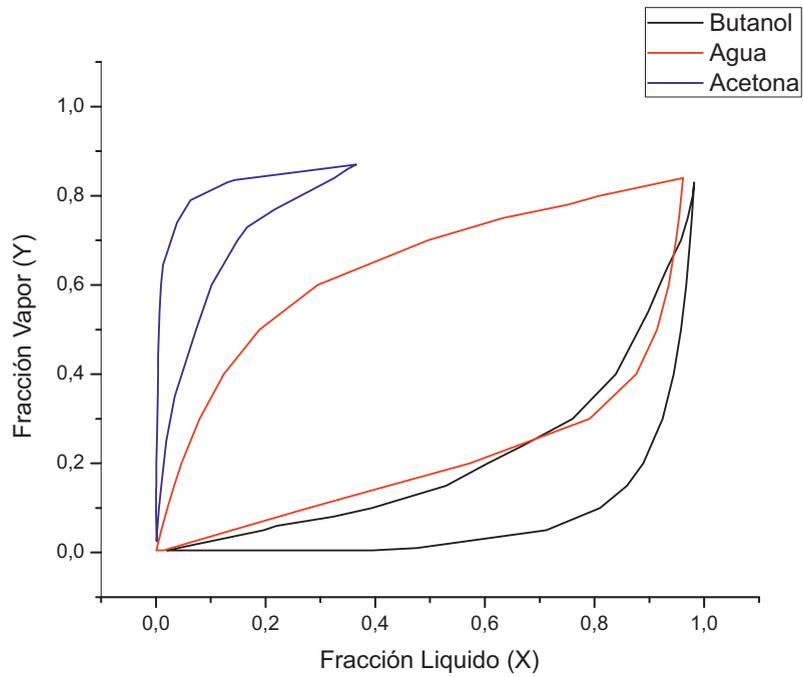
**Figura 4.** Simulación a 1kPa y a  $YC_2H_6O = 5\%$

Las concentraciones del etanol, 2% y 5%, siguen favoreciendo el azeotropo entre el agua y el butanol a 1 kPa, pero aumentando esta concentración a 10% y 15% se puede observar que la interacción con el etanol elimina el azeótropo (figuras 5 y 6). En cuanto a la concentración de acetona en la fase líquida se aprecia la reducción

de su fracción molar con relación a la presión de 100 kPa, debido a que es el compuesto más volátil, mientras que la fase líquida empieza a concentrarse con butanol, debido a que el valor de su fugacidad empieza a disminuir hasta valores de 0.85.



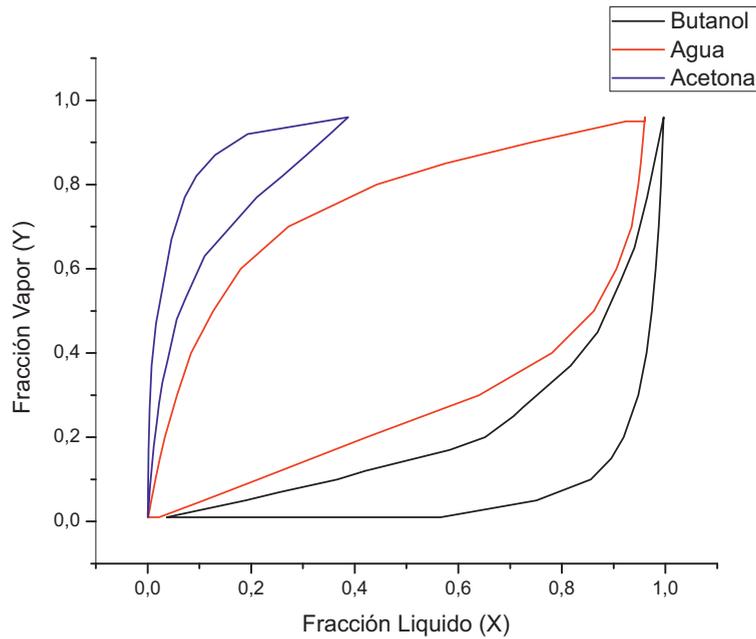
**Figura 5.** Simulación a 1 kPa y a  $YC_2H_6O = 10\%$



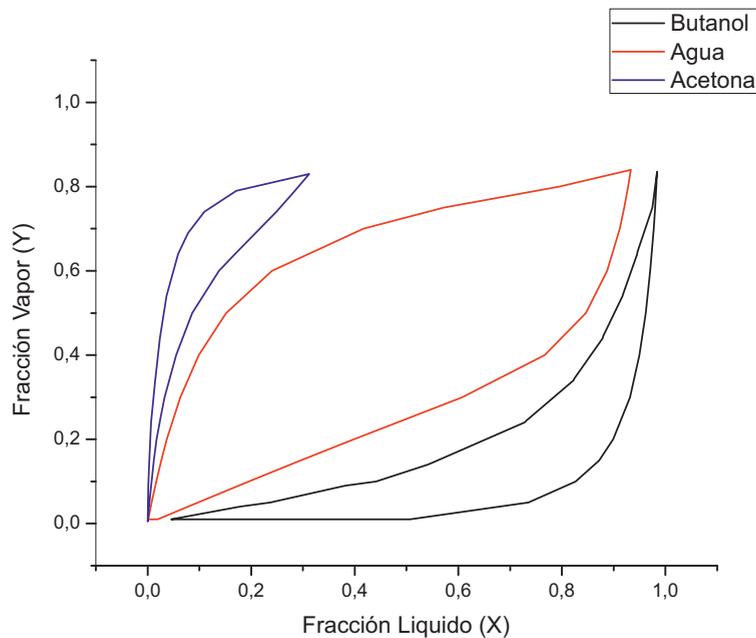
**Figura 6.** Simulación a 1 kPa y a  $YC_2H_6O = 15\%$

A una presión de 0.5 kPa se observa la eliminación del azeótropo entre el butanol y el agua (ver Figuras 7 y 8). Al aumentar la concentración de etanol, la concentración de butanol en la fase

líquida empieza a disminuir, tal como se aprecia en la figura 7, donde además vemos el aumento de la concentración del agua y del butanol en la fase líquida a diferencia de la figura 6.



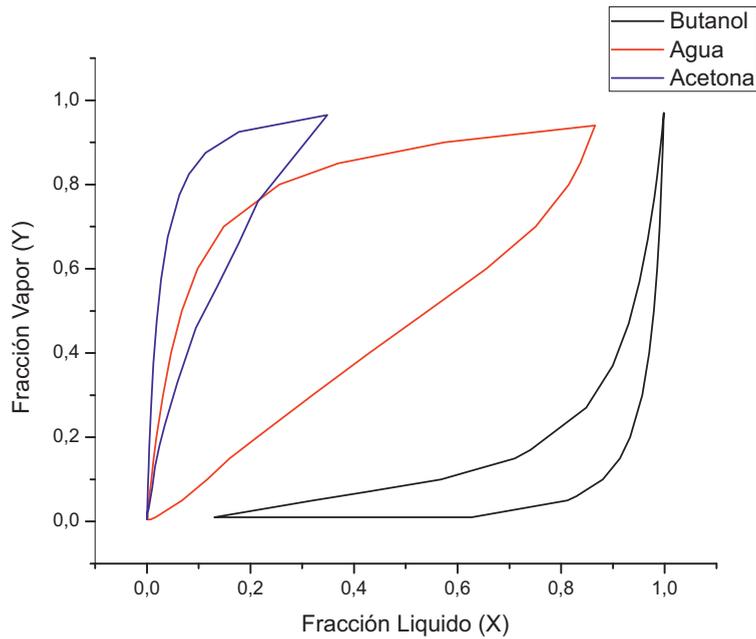
**Figura 7.** Simulación a 0.5 kPa y a  $YC_2H_6O = 2\%$



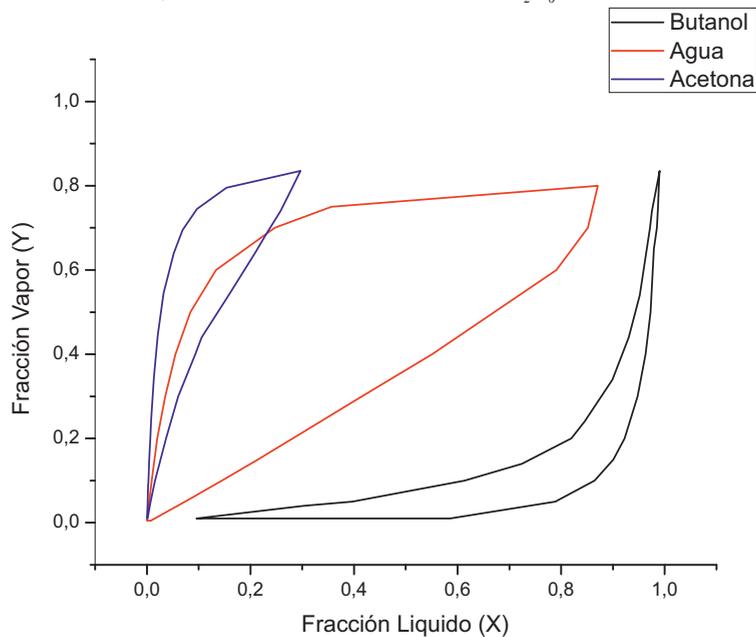
**Figura 8.** Simulación a 0.5 kPa y a  $YC_2H_6O = 15\%$

El solapamiento que se produce a 0.1 kPa es debido a la formación de algún tipo de interacción entre el agua y la acetona. El comportamiento del diagrama de fase que existe entre el agua y el butanol se aleja evitando la formación de un azeotropo (figura 9), haciendo a esta presión ideal para la separación del butanol y el agua por variación de temperatura. El inconveniente que presenta el aumento de la concentración de butanol en la fase líquida es indeseable en procesos como

la pervaporación, pero es deseable para procesos como la destilación, puesto que el butanol reside en la corriente de fondo y el agua en la corriente del destilado. De igual manera, al realizar la simulación a 0.5 kPa la fracción de butanol en la fase líquida empieza a disminuir con el aumento de la concentración de etanol (figura 10), dado que se empieza a reducir la concentración de la acetona tanto en la fase líquida como en la fase de vapor.



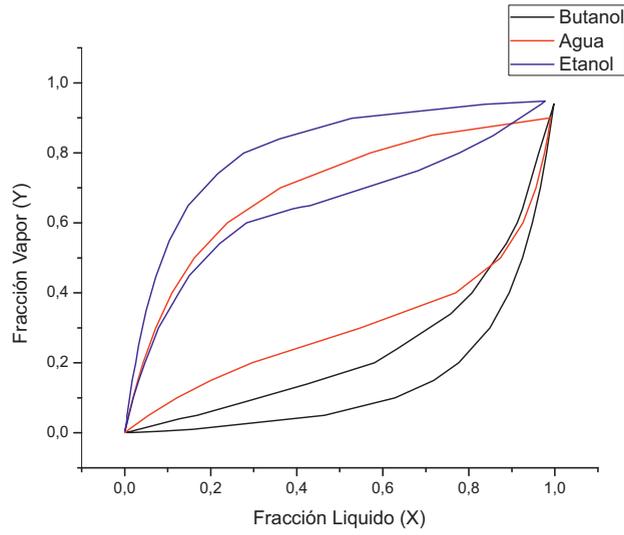
**Figura 9.** Simulación a 0.1 kPa y a  $YC_2H_6O = 2\%$



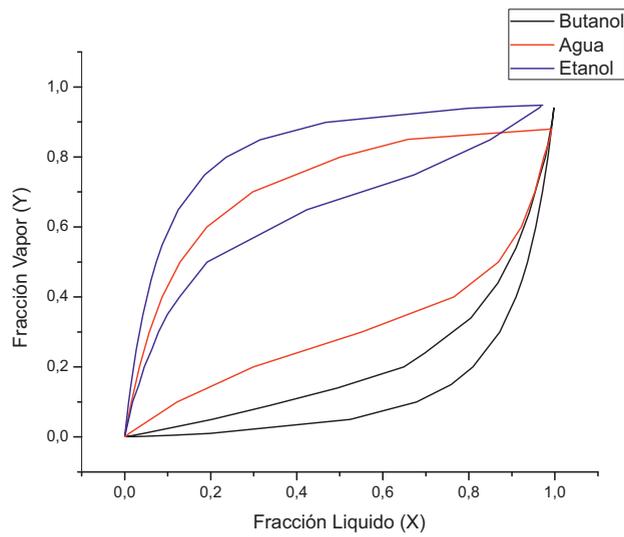
**Figura 10.** Simulación a 0.1 kPa y a  $YC_2H_6O = 15\%$

Al variar la concentración de etanol a concentración fija de acetona se puede apreciar que a 1 kPa existe un doble azeótropo agua-etanol y agua-butanol (figura 11), el cual también se presenta a presión atmosférica. De igual manera, reduciendo la presión, el azeótropo entre el agua y el butanol se va desapareciendo, aunque en comparación con el caso anterior cuando la presión fue de 0,5 kPa todavía existen pequeños puntos donde prevalece el azeótropo entre el agua y el butanol, debido a la diferencia que se presentó en cuanto al

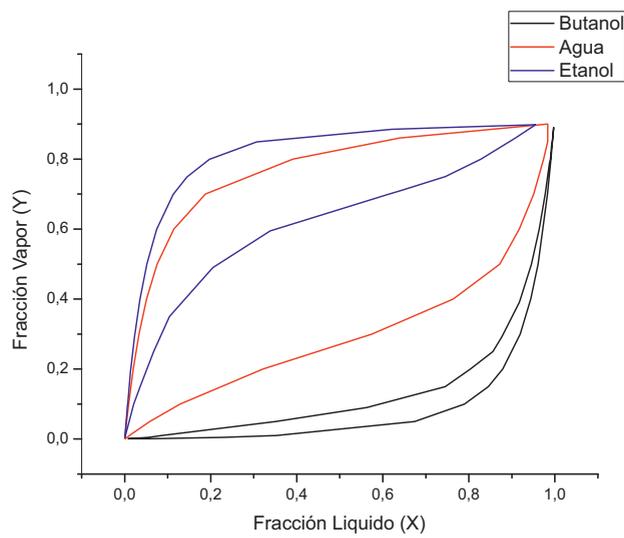
cambio de actividad del agua y el butanol, lo cuál genera la variación de la concentración del etanol (figura 12) a diferencia de la acetona (figura 4). Por último, en la simulación a 0,1 kPa vemos que se elimina el azeótropo butanol-agua (figura 13). En resumen, el azeótropo entre el agua y el etanol no se eliminó con el cambio de presión debido a que se generaron interacciones de ambos componentes con el butanol y la acetona; lo cual modificó sus actividades con respecto a aquellas que presentan en estado puro.



**Figura 11.** Simulación a 1 kPa y a  $YC_3H_6O = 5\%$



**Figura 12.** Simulación a 0.5 kPa y a  $YC_3H_6O = 5\%$



**Figura 13.** Simulación a 0.1 kPa y a  $YC_3H_6O = 10\%$

La variación de la actividad es un factor clave para el cálculo y la explicación a los cambios en las formas de las curvas de equilibrio L-V. Se encontraron valores entre 0.2 y 9 para acetona, 1 y 4 para etanol, 1 y 3 para el agua, y desde 0.6 hasta 2 para el butanol. Las actividades cambian su valor, especialmente cuando la concentración del componente se acerca a su dilución infinita y cuando la presión disminuye, experimentando un aumento con este parámetro.

Por tener los valores de actividad más altos, la acetona es el componente que más interactúa con otros compuestos de la mezcla y tiene un comportamiento menos estable a diferencia del butanol que presentó los valores más bajos de actividad. La más baja actividad del etanol con respecto a la acetona indica la poca variación de las gráficas XY (figura 11, 12 y 13) cuando la concentración de la acetona se mantuvo constante y la concentración del etanol se variaba.

La fugacidad mantuvo valores en un rango pequeño de 0.8 a 1 para todos los componentes, debido a que las presiones utilizadas fueron bajas y por eso la desviación con respecto a la curva ideal fue pequeña. Para las simulaciones a 100 kPa y 1 kPa la fugacidad se mantuvo entre 0.9 y 1, a excepción del butanol que presentó valores entre 0.86 y 1, valores que se explican debido a que es el componente menos volátil de la mezcla.

El coeficiente de distribución ( $\gamma$ ) es la relación que existe entre el coeficiente de actividad y de fugacidad de un componente en mezcla (ecuación 21). Para este parámetro, los valores más bajos corresponden al butanol, debido a que es el componente menos volátil de la mezcla, con valores que van desde 0.8 hasta 2.2. Por otro lado, los valores más altos se presentaron con acetona alcanzando valores entre 0,2 y 10. En el caso del agua se encontraron valores entre 0.95 y 2.5 y para el etanol entre 1 y 3.7. Estos valores están marcadamente influenciados por la actividad del componente debido a que los valores obtenidos por la fugacidad son valores cercanos a 1.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó una simulación del equilibrio líquido-vapor de 4 componentes (agua, acetona, butanol y etanol) variando las presiones,

con el propósito de evaluar el comportamiento del azeótropo entre el agua y el butanol. Se confirmó que a presiones cercanas a la atmosférica (100 kPa) ocurre el azeótropo, pero al reducir la presión por debajo de 0.5 kPa este empieza a desaparecer, lo que hace posible la aplicación de una destilación simple a bajas presiones para la recuperación del butanol a partir de una mezcla de fermentación ABE. También se estableció que el aumento en la concentración de etanol favoreció la reducción del azeótropo agua-butanol y la concentración de butanol en la fase de vapor.

Al reducir significativamente la presión, la concentración de butanol en la fase líquida aumenta notoriamente, lo que no es favorable a procesos como la pervaporación, debido a que reduce la posibilidad de vaporización instantánea del butanol al hacer contacto con la membrana que se utiliza en este proceso, pero favorece procesos como la destilación simple al enriquecer la fase líquida con butanol y la fase vapor con agua; otro factor que afecta la concentración del butanol en la fase líquida es la concentración del etanol en la fase vapor, ya que es directamente proporcional a la fracción de butanol en el líquido.

La condición que afectó más la actividad de los componentes (acetona, agua, butanol y etanol) fue la variación de la concentración de estos, aunque en menor medida también intervinieron otros factores como la presión y la temperatura. La acetona es el componente de más interacción en la solución ya que presenta los valores de actividad más altos (hasta 9). Al mantener presiones bajas los componentes en fase vapor se comportan como gases ideales, lo cual se confirmó con sus valores de fugacidad cercanos a 1.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] P.H. Pfromm, V. Amanor-Boadu, R. Nelson, P. Vadlani, R. Madl, "Bio-butanol vs. bio-ethanol: A technical and economic assessment for corn and switchgrass fermented by yeast or *Clostridium acetobutylicum*", *Biomass Bioenerg.*, vol. 34, pp. 515-524, 2010. 10.1016/j.biombioe.2009.12.017.
- [2] J.A. Moreno, J.A. Cubillos, "Biobutanol Como Combustible: Una Alternativa

- Alternativa Sustentable”, Investigación Joven, vol.4, pp. 45–50, 2017
- [3] C. Jin, M. Yao, H. Liu, C.F.F. Lee, J. Ji, “Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel”, *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, vol. 15, pp. 4080-4106. 2011. 10.1016/j.rser.2011.06.001.
- [4] J. Zhang, L. Yu, M. Lin, Q. Yan, S.T. Yang, “n-Butanol production from sucrose and sugarcane juice by engineered *Clostridium tyrobutyricum* overexpressing sucrose catabolism genes and adhE2”, *Bioresour. Technol.*, vol. 233, pp. 51–57, 2017. 10.1016/j.biortech.2017.02.079.
- [5] X. Kong, A. He, J. Zhao, H. Wu, J. Ma, C. Wei, W. Jin, M. Jiang, “Efficient acetone-butanol-ethanol (ABE) production by a butanol-tolerant mutant of *Clostridium beijerinckii* in a fermentation-pervaporation coupled process”, *Biochem. Eng. J.*, vol. 105, pp. 90–96, 2016. 10.1016/j.bej.2015.09.013.
- [6] N. Abdehagh, F.H. Tezel, J. Thibault, “Separation techniques in butanol production: Challenges and developments”, *Biomass Bioenerg.*, vol. 60, pp. 222–246, 2014. 10.1016/j.biombioe.2013.10.003.
- [7] I. Patraşcu, C.S. Bîldea, A.A. Kiss, “Eco-efficient butanol separation in the ABE fermentation process”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 177, pp. 49–61, 2017. 10.1016/j.seppur.2016.12.008.
- [8] J.A. Cubillos, F. Bustamante, A. Acosta, “Modelación y simulación de un pervaporador acoplado a un proceso de sacarificación-fermentación para la producción de etanol”, *Rev. Fac. Ing.* vol. 24, pp. 51-68, 2015. 10.19053/01211129.3848.
- [9] R.H. Perry, “Perry’s Chemical Engineers’ Handbook”, McGraw-Hill: New York, 1997, tomo IV, sección 17.
- [10] G. Dalle Ave, T.A. Adams, “Techno-economic comparison of Acetone-Butanol-Ethanol fermentation using various extractants”, *Energy Conv. Manag.*, vol. 156, pp. 288–300, 2018. 10.1016/j.enconman.2017.11.020.
- [11] E.A. Crespo, L.P. Silva, M.A.R. Martins, L. Fernandez, J. Ortega, O. Ferreira, G. Sadowski, C. Held, S.P. Pinho, J.A.P. Coutinho, “Characterization and Modeling of the Liquid Phase of Deep Eutectic Solvents Based on Fatty Acids/Alcohols and Choline Chloride”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, pp. 12192–12202, 2017. 10.1021/acs.iecr.7b02382.
- [12] E.J. Henley, J.D. Seader, “*Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*”, John Wiley & Sons, New York, 1981, pp. 212-215.
- [13] W. Kaminski, A. Górak, A. Kubiczek, “Modeling of liquid-liquid equilibrium in the quinary system of water, acetone, n-butanol, ethanol, and ionic liquid”, *Fluid Phase Equilib.*, vol. 384, pp. 114–121, 2014. 10.1016/j.fluid.2014.10.017.
- [14] J.P.M. Trusler, “The virial equation of state”, *Exp. Thermodyn.*, vol. 5, pp. 35–74, 2000. 10.1016/S1874-5644(00)80014-4.
- [15] G. Reklaitis, “*Balance De Materia Y Energia*”, Interameri, Mexico, D.F., 1986. Pp 619-622.
- [16] H.B. Callen, “*Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*”, John Wiley & Sons, New York, 1995, pp. 11-212
- [17] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O’Connell, “*The properties of gases & liquids*”, McGraw-Hill, 1988. Pp 8.1-8.204.
- [18] S.C. Chapra, R.P. Canale, “*Métodos Matemáticos Para Ingenieros*”, McGraw-Hill, 2006, pp. 90-95.

## CIENCIA EN DESARROLLO

Printed ISSN 0121-7488  
Electronic ISSN: 2462-7658

Ciencia en Desarrollo (abbreviated as Cienc en Desarrol.) is a Journal edited by Research and Extension Center of Sciences Faculty of the Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. This journal is an open Access Multidisciplinary Journal which publishes research articles in the field of basic sciences. The principal fields are related with: Biology-ecology, environmental, materials and energy, foods, biotechnology, theoretical and experimental physics, statistical and mathematic models of direct interest and impact in the basic sciences.

Ciencia en Desarrollo is submitted through a double-blind review from judges of all received articles written in Spanish and also in english.

Ciencia en Desarrollo publishes two Journals every year in February and August.

### Instructions to Authors

The document must be send to the website Open Journal System from our Journal, entering <http://www.uptc.edu.co/enlaces/rcienciaed>, where you can find the characteristics of our publication. There you register as an user filling out the request and deciding if your participation on the Journal will be as a reader or as an Author, stablishing your language and topic.

To submit your article, select Author in the link home and follow the instructions that are stablish in there. To submit the article you need to have a certifying letter with the originality of the work, declarating that you are transferring to the Journal copyright and reproduction patrimonial rights according to the templates and suggesting list up to four possible referees (experts in thematic field) with his respective e-mails adresses. Its letter must be attached to complementary file at the time you send the manuscript.

### Author Templates

Ciencia en Desarrollo will receive 25 pages maximum articles with A4 size, the titles and subtitles needs to be in Calibri 12 and bold. The content should have a font size 11. Biological and Chemical sciences articles are receive in Word or Latex format; Physical and mathematical sciences articles will be receive only in Latex format. The Authors can download the respective template in the section of guidelines for preparing your article in our website.

**Title:** It needs to be informative, precise, short (no more than 12 words), without any initials and without shortcuts. It would be in the middle of the top part of the page, in Capital letter, Font size 14 and bolt. In separate line will be the english version of title and if it is the case the subtitle.

**Abstract:** it will establish short and concise words with all fundamental basic points of the work, which it would be from 150 up to 200 words, with its respective English translation, its translation needs to be correct and accurate according with the original language abstract.

**Keywords:** must be selected up to seven keywords, separated by comma.

Corresponding author. Clearly indicate who will handle correspondence at all stages of refereeing and publication, also post-publication. Contact details must be kept up to date by the corresponding author.

Body of the manuscript: The principal manuscript components need to be separated by sections with an accurate use of titles and subtitles, as required by organization and logical development of material. The manuscript must be written in the following order:

### **Introduction**

1. Materials and methods
2. Results and discussion
3. Conclusions
4. Acknowledgments
5. References

**Equations:** The equations must be presented with their corresponding Arabic numerals consecutively in parenthesis, aligned to the right side and in the middle. In the main text will be cited using the shortcut Word Eq. (X), followed by the Arabic numeral in parenthesis. The symbols used in the equations must be described immediately after the equation used for the first time.

**Quantities and units:** in numerical quantities reported in the text, as equations, tables or figures, will be used comma (,) to separate thousands, and dot (.) to indicate decimals. The units of measure will be expressed using the metric system and point after each abbreviation (g. m. km., etc.). When numbers are used will remain a space (10 g., 100 m.). Symbols or abbreviations shall be in lowercase, except the Kelvin unit of temperature (K), centigrade degrees symbol ( $^{\circ}\text{C}$ ), the ampere unit of electric current (A), the unit of molar concentration (M) and the unit of liter (L), or any unit that requires that.

**Tables and figures:** must contain enough information for explain themselves. The look includes 3 or 4 data groups by figure; well selected scales, axis labels of adequate size, visually clear symbols, and data groups easy to differentiate.

They must be cited in the text, listed by order of appearance. The tables must be headed by a brief and informative title, including the word Table (in italic and bold) followed by the corresponding consecutive Arabic numeral. The columns in the table should have headers; only horizontal lines should be used to separate the entries of tables and not vertical lines should be used to separate the columns in the table, moreover, should not duplicate information given in figures.

In the case of figures, in foot or label of each one will include the Word Figure (in italic and bold), followed by the corresponding consecutive Arabic number, with a brief description of the content of the figure. They should be prepared to be printed in black and White using different symbols or lines in the charts and figures that are used.

In the event that any figure is taken from another author and, therefore, protected by copyright, all data for the respective credit, along with the written authorization of the author or Publisher of the original publication must be attached.

## Notes

Footnotes relating to the main text should appear here. These might include comments relevant to but not central to the matter under discussion, limited experimental and spectral data, and crystallographic data, etc., the list of the references must be carried out following the style IEEE.

## References

Text: The references must be numbered in square brackets in line with the text, For example: “..... as demonstrated [3,6]. Barnaby and Jones [8] obtained a different result .....”

List: Number the references (numbers in square brackets) in the list in the order in which they appear in the text.

Examples:

Reference to a journal publication:

[1] J. van der Geer, J.A.J. Hanraads, R.A. Lupton, the art of writing a scientific article, J. Sci. Commun. 163 (210) 51-59.

Reference to a book:

[2] W. Strunk Jr., E.B. White, The Elements of Style, fourth ed., Longman, New York, 2000.

Reference to a chapter in an edited book:

[3] G.R. Mettam, L.B. Adams, How to prepare an electronic version of your article, in: B.S. Jones, R.Z. Smith (Eds.), Introduction to the Electronic Age, E-Publishing Inc., New York, 2009, pp. 281-304.

Reference to a website:

[4] Cancer Research UK, Cancer statistics reports for the UK. <http://www.cancerresearchuk.org/aboutcancer/statistics/cancerstatsreport/>, 2003 (accessed 13 March 2003).

Journal abbreviations source

Journal names should be abbreviated according to the List of Title Word Abbreviations.

### **Supplementary material**

Supplementary material such as applications, images and sound clips, can be published with your article to enhance it. Submitted supplementary items are published exactly as they are received (Excel or PowerPoint files will appear as such online). Please submit your material together with the article and supply a concise, descriptive caption for each supplementary file. If you wish to make changes to supplementary material during any stage of the process, please make sure to provide an updated file. Do not annotate any corrections on a previous version. Please switch off the 'Track Changes' option in Microsoft Office files as they will appear in the published version.