



Uptc[®]
Universidad Pedagógica y
Tecnológica de Colombia

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



**Dirección de
Investigaciones**



Sciencia en **Desarrollo**

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

revista.cienciaendesarrollo@uptc.edu.co

Ciencia en Desarrollo, Vol. 11 No. 2

ISSN 0121 - 7488 - julio a diciembre de 2020

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

revista.cienciaendesarrollo@uptc.edu.co

Ciencia en Desarrollo, es una publicación semestral editada por el Centro de Gestión 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. Víctor 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: Julio de 2020

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	5
BIOLOGÍA	
Especies pioneras, persistentes y ensayos de germinación en bosques montanos de la Cordillera Central, Colombia.....	7
Jorge A. Sierra-Escobar - Mario Alberto Quijano Abril - Daniela Marín-Henao Daniela Salazar Suaza - Mabel Vanessa García Garcés	
Daño celular y genético como determinantes de la toxicidad de los plaguicidas	25
Duvan Sebastián Valbuena - María Paula Meléndez-Flórez - Victoria Eugenia Villegas Magda Carolina Sánchez - Milena Rondón-Lagos	
Contribución a la micobiota liquénica del bosque seco tropical colombiano (Montes de María, Sucre).....	43
Steven García-Martínez - Jorge D. Mercado-Gómez	
Polinización efectiva de flores ornitófilas en un bosque de niebla de Colombia.....	53
Angie Lisseth Martínez-Meneses - Alba Marina Torres-González	
Contaminación del Lago de Tota y Modelos Biológicos para estudios de Genotoxicidad	65
Diego F. Jaramillo-García - Natalia Rodríguez-Sosa - Marleny Salazar-Salazar Carlos A. Hurtado-Montaño - Milena Rondón-Lagos	
Patrones de uso de las plantas medicinales en el Chocó y Cauca (Colombia).....	85
Diana Carolina Valoyes Milán - Leider Palacios Palacios	
Análisis del Desarrollo Innovador para el Aprovechamiento de la (<i>Guadua angustifolia Kunth</i>) en la Sustitución de Cultivos Ilícitos	97
Nubia Edith Céspedes Prieto - Juan Carda Castello - Luis Carlos Cervantes Estrada Jonathan Manuel Gil Noreña	
Energía solar térmica y electricidad. Un estado del arte	111
Debrayan Bravo Hidalgo - Alexander Báez Hernández	
Anillos totales de fracciones y anillos de Hermite.....	131
C. Granados Pinzón - W. Olaya León	
Fibras núcleo/coraza de Carboximetilcelulosa/Acido Poliláctico cargadas con Curcumina.....	141
Jadileyg Gabriela León Pérez - Gethzemani Mayeli Estrada Villegas - Juan Morales Corona Roberto Olayo -Roberto Olayo-Valles	
Optimization of the Transesterification Process of Palm Oil using Ultrasound-based Technique.....	151
Alfonso Enrique Ramírez Sanabria - Lizbeth Lorena López - Mara Isabel Orozco	

Síntesis de $z\beta$ a partir de cenizas volantes, utilizadas en liberación controlada de nitratos	159
Jenny Andrea García Barreroa - Mery Carolina Pazos Zarama - Javier Ramiro Chaparro-Barajasa Deisy Alejandra Fonseca Martínez - Esperanza Pavón González - María Dolores Alba Carranza	
Determinación espectrofotométrica del perfil del bisfenol a en el proceso de fotodegradación con oxígeno molecular singlete.....	177
Gloria Maria Doria Herrera - Gustavo Peñuela Meza - Gloria Cristina Valencia - Ingrid Natalia Gomez - Jafar Soltan	
Desempeño de reactores empacados con marlo de maíz (<i>Zea mays</i>) en la remoción de hierro contenido en drenajes ácidos de mina.....	191
Angie Lorena Hernández Botía - Olga Yaneth Vásquez Ochoa - Fabio Augusto Roldan García Jairo Antonio Cubillos Lobo - Gerardo Andrés Caicedo Pineda	

Editorial:

El desarrollo de la ciencia, en época de crisis

Contra viento y marea se presenta este nuevo número de nuestra revista “Ciencia en Desarrollo”, como una muestra del tesón con el que todos y cada uno de los miembros correspondientes, están empeñados en continuar adelante con sus compromisos hacia la sociedad, en la función permanente de la generación de conocimiento. Como es de esperarse, en esta ocasión, sin dejar atrás los problemas clásicos, se auscultan algunos nuevos y se elaboran respuestas de acuerdo con los nuevos tiempos y sus respectivas inquietudes. Cada vez el reto es mayor y los cambios a veces inesperados y contundentes como los que ocupan a la humanidad en la actualidad, nos llevan a plantear investigaciones exhaustivas y métodos nuevos para cumplir con la función social que desde nuestro campo se precisa en el momento presente.

Para este nuevo volumen, no es posible dejar a un lado la situación que se está viviendo en el mundo por causa de la pandemia generada por el nuevo Coronavirus, COVID 19. Pareciera que esto no debería afectar a las investigaciones y trabajos científicos –por lo menos a los de tipo teórico, no experimentales– dado que seguimos trabajando de diversas maneras, conectados con las publicaciones y revistas que sean necesarias, para estar a la altura de las circunstancias; pero desafortunadamente sí se afectan las condiciones para la producción de nuevo conocimiento, como se va a analizar por qué.

John Naisbitt ya había pronosticado –desde 1982, en su libro “Megatrends: Ten New Directions Transforming Our Lives”– que para nuestra época actual, las tecnologías de la comunicación e información estarían muy desarrolladas, tanto así que ya sería inoficioso en muchos trabajos ejercerlos fuera de casa (como lo estamos haciendo forzados por la necesidad en estos momentos). Pero también advirtió que hay un factor que prevalecería en nuestro cotidiano vivir y que sería un obstáculo para disfrutar de la “comodidad” del trabajo en casa: el sentido de socialización que es connatural en los seres humanos, y este sentido hace que no nos sintamos bien si no compartimos personalmente con nuestros familiares, amigos, colegas; o no podemos dar un paseo, o no podemos disfrutar de un almuerzo en un restaurante, o tener una agradable charla en un bar, entre otras muchas actividades que quisiéramos realizar. Pero la pandemia, el encierro y el pánico propiciado por el manejo de la situación y de la información, ha cambiado totalmente los hábitos y la manera de llevar la vida.

Estudios finalizados hace un par de meses (Brooks et al. en *The psychological impact of quarantine and how to reduce it: rapid review of the evidence*, [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(20\)30460-8](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(20)30460-8)) han mostrado que el confinamiento ha causado bastante estrés debido a temores de infección, frustración, aburrimiento, suministros inadecuados, información imprecisa, pérdidas financieras, estigmas, nuevas fobias o resurgimiento de algunas y otras probables situaciones que pueden tener efectos duraderos. Los investigadores son personas de carne y hueso y por ende les afecta este nuevo estilo de vida, que debe ser temporal, ¡pero no se sabe a ciencia cierta por cuánto tiempo! En todo caso, la ciencia no se detiene (así se frene un poco), pues la generación de conocimiento es tal vez la mayor impronta que caracteriza a la humanidad y la diferencia de las demás especies, por lo que pase lo que pase, en cualquier situación, la población universal requiere de los arquitectos de la construcción del saber para que lleven a la humanidad a los estados superiores que han sido el anhelo desde la antigüedad.

Por las razones antes expuestas y por la irregular situación actual, el Comité Editorial de la revista, agradece y felicita a todos nuestros colaboradores y árbitros, porque sobreponiéndose a todas estas dificultades, han continuado investigando y escribiendo con dedicación para la publicación de artículos de alta calidad, cómo se ha venido trabajando, para que prontamente logremos un ascenso en el ranking, y así llegar a presentar una revista mucho más robusta y sólida en el área de ciencias básicas y naturales. Por supuesto que, ¡también esperamos que pase esta pesadilla de la pandemia!

ÁLVARO CALVACHE ARCHILA
Doctor en Matemáticas
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia

Especies pioneras, persistentes y ensayos de germinación en bosques montanos de la Cordillera Central, Colombia

Pioneer Species, persistents and germination tests in montane forests of Central Ridge, Colombia

Jorge A. Sierra-Escobar^a
Mario Alberto Quijano Abril^b
Daniela Marín-Henao^c
Daniela Salazar Suaza^c
Mabel Vanessa García Garcés^d

Fecha de Recepción: 19.02.2020

Fecha de Aceptación: 05.05.2020

Doi: <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.10645>

Resumen

La alta fragmentación y deterioro de los bosques montano bajo hace prioritaria su restauración ecológica, debido a esto, se requieren mecanismos que propendan a la recuperación del bosque, sobre todo en áreas prioritarias. El presente estudio pretende aportar herramientas que permitan a los restauradores tener información sobre especies nativas con potencial para la restauración. Para el efecto, se seleccionó un bosque húmedo montano bajo de 500 ha, el cual, se dividió en tres zonas de acuerdo a su intervención antrópica. En cada zona se realizaron análisis físico-químicos de suelos e inventarios florísticos analizados con diferentes índices de diversidad y perfiles de vegetación. Además, se clasificaron las especies arbóreas y arbustivas en pioneras y persistentes. Finalmente, se colectaron y analizaron frutos y semillas de las especies que se encontraban fructificadas al momento del muestreo, realizando pruebas de germinación en cada uno de ellos. Los resultados sugieren que en general las zonas presentaron diversidad alta (índice Shannon) con valores entre 2.804 y 3.414. Las especies con mayor IVI fueron *Miconia resima*, *Palicourea angustifolia*, *Palicourea garciae*, *Cavendishia pubescens*, y *Clusia multiflora*. La mayor cantidad de especies fructificadas se encontró en las áreas 1 y 2 (intervenida y moderadamente intervenida), el 40% de las semillas extraídas germinaron, finalmente, se clasificaron 42 especies en las categorías de pioneras y persistentes. En conclusión, se espera que la información obtenida en el presente proyecto sirva en parte como herramienta de apoyo para la restauración ecológica del bosque húmedo montano bajo.

Palabras clave: Bosque húmedo montano bajo, diversidad, grupos funcionales, restauración ecológica.

Abstract

High fragmentation and deterioration of the low montane humid forest makes its ecological restoration a priority, due to this, mechanisms that tend to recover the forest are required, especially in priority areas. This study aimed to provide tools that allow restorers to have information about native species with potential for restoration. For this purpose, a 500-hectare low montane humid forest was selected, which was divided into three zones according to its anthropic intervention. In each area physicochemical analyzes of soils and floristic inventories were carried out analyzed with different indexes of diversity and vegetation profiles. In addition, tree and shrub species were classified as pioneer and persistent. Finally, fruits and seeds of the species that were fructified at the time of sampling were collected and analyzed, carrying out

^a Docente Asociado, grupo de Estudios Florísticos, programa Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingenierías, Universidad Católica de Oriente. jsierra@uco.edu.co

^b Director del grupo de estudios florísticos, programa de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería. Universidad Católica de Oriente. maquijano@uco.edu.co

^c Estudiante de biología, Universidad de Antioquia.

^d Estudiante de Ingeniería Ambiental, Universidad Católica de Oriente.

germination tests in each of them. The results suggest that in general the zones presented high diversity (Shannon index) with values between 2.804 and 3.414. Species with the highest IVI were *Miconia resima*, *Palicourea angustifolia*, *Palicourea garciae*, *Cavendishia pubescens*, and *Clusia multiflora*. The largest number of fruiting species was found in areas 1 and 2 (intervened and moderately intervened), 40% of the seeds extracted germinated, finally, 42 species were classified in the pioneer and persistent categories. In conclusion, the information obtained in this project is expected to serve in part as a support tool for the ecological restoration of the low montane humid forest.

Key words: Low montane humid forest, diversity, functional groups, ecological restoration.

INTRODUCCIÓN

El planeta posee 3,682 millones de hectáreas de bosque natural, de las cuales el 4% pertenece a bosques de montaña, y el 60% de estas se ubican en centro y sur América. Los bosques montanos y montanos bajos se encuentran distribuidos a lo largo del territorio latinoamericano y del Caribe. Son muchos los motivos que corroboran la importancia de estos bosques, uno de los principales radica en la protección crucial de las cuencas hidrográficas, ya que captan y regulan grandes cantidades de agua. Estos bosques debido a su característica nubosa adicionan generalmente entre 5% y 20% del volumen normal de lluvias. Además, su alta diversidad y endemismos es otra característica que los resalta [1].

Desafortunadamente, todos estos bosques han sido transformados y fragmentados, esto es asociado con procesos progresivos de pérdida de hábitat causados por el mal uso del territorio. La transformación y la reducción en el tamaño de las coberturas de bosque dan lugar a diferentes efectos negativos como: la pérdida de hábitat y disminución del tamaño de las poblaciones de fauna y flora, aumento en la temperatura de la superficie del suelo, disminución en la evapotranspiración y precipitación, lo que conlleva a la alteración de múltiples procesos ecológicos [2], [3]. Adicional a esto, la mayoría de los fragmentos de bosque húmedo montano bajo (BHMB) que aún quedan, son sometidos a quemadas, extracción de leña, maderas y especies ornamentales nativas, lo que genera anomalías en su diversidad, y cambios en su composición [4].

En Colombia, los BHMB se encuentran ubicados en la región Andina donde se presenta el mayor asentamiento humano del país, y es ahí donde predominan muchas de las áreas degradadas con evidencias de los problemas antes mencionados [1], [5]. Para restaurar parte de estas áreas degradadas, el gobierno de Colombia firmó el *Desafío de Bonn*, con el compromiso de hacer restauración ecológica de un millón de hectáreas para el año 2020 [6]. Para

cumplir con este compromiso, es muy importante desarrollar herramientas que propendan por una restauración ecológica exitosa. Saber cuáles especies se deben seleccionar en la restauración ecológica, es una de las preguntas cruciales que se deben responder en este tipo de iniciativas. En algunos casos se han cometido muchos errores en este tipo de selección, lo cual conlleva a procesos de reforestación que no implican necesariamente restauración. Generar herramientas que ayuden en esta selección sería de gran importancia para los investigadores y técnicos. Es necesario, buscar opciones de restauración ecológica donde se hace uso de los recursos naturales o del ambiente, a fin de imitar la estructura, función, diversidad y dinámica del ecosistema específico [7]. Además de estas consideraciones, para la restauración ecológica, se deben tener en cuenta, los pisos térmicos, las características físico-químicas, ambientales, y múltiples zonas de vida que son propias de los diversos ecosistemas de Colombia [8].

Estos cambios de las condiciones naturales en los fragmentos de BHMB, afectan directamente los bancos y lluvias de semillas nativas, debido a la erosión del suelo, mayor depredación de semillas, condiciones climáticas extremas, baja viabilidad de propágulos, y mayor competencia con pastos [9]. Para algunos autores, la baja cantidad de bancos y lluvias de semillas, es una de las mayores limitaciones para la regeneración de los bosques [10], [11]. Estas son algunas de las razones por las cuales es importante conocer las dinámicas de frutos y semillas de los remanentes de BHMB que aún quedan. Infortunadamente, en la actualidad, en estos bosques, son pobremente entendidos los mecanismos que gobiernan la diversidad funcional de frutos y semillas, y la efectividad de la dispersión [12], [13]. De otro lado, la selección de especies nativas asociada a semillas y otros propágulos para la restauración es un proceso complejo, ya que debe ser acorde a cada lugar, y debe tener en cuenta los grupos funcionales y la sucesión vegetal, información que por lo general se

encuentra de forma imprecisa, lo que trae consigo, fracasos de la restauración [14], [15], [13].

Una de las problemáticas frecuentemente escuchadas por parte de los restauradores, consiste en la dificultad de hacer clasificación ecológica de las especies, es decir agrupar las especies de plantas en grupos ecológicos y funcionales, esto incluye el manejo y comportamiento de las especies [16]. Por ejemplo, para Garwood [17] las clasificaciones de plántulas no son 100% precisas, pero han sido muy útiles para proveer información sobre la importancia ecológica y funcional de los rasgos morfológicos iniciales de las plantas. Aunque no existe un consenso entre los investigadores respecto a la clasificación ideal, es frecuente encontrar en la literatura clasificaciones o agrupaciones útiles y funcionales. Por ejemplo, algunos autores, clasifican especies de plantas dependiendo de su dispersión (autocoria, anemocoria, y zoocoria) [18], [19], otros lo hacen con base a los requerimientos de luz de las plantas [20], al tamaño del claro [21], incluso los términos utilizados para denominar el grupo ecológico puede variar, para Martínez- Ramos [22] las especies pueden agruparse como pioneras, nómadas y tolerantes, mientras que para Kageyama y Viana [23] las especies se agrupan entre pioneras, secundarias iniciales, secundarias tardías y clímax.

Desde el punto de vista de la restauración ecológica, una clasificación muy detallada de las especies puede ser confusa para los investigadores. Algunas propuestas simplifican y agrupan las

especies en dos tipos: pioneras y no pioneras, estas últimas llamadas también persistentes [21], [24]. Esta clasificación está basada en la autoecología de las especies y su ocupación dentro de la regeneración natural del bosque [24].

En el presente trabajo se quiere aportar información general sobre frutos y semillas encontrados en el BHMB, la capacidad de germinación de algunas de estas especies y su agrupación ecológica básica (pioneras y no pioneras). Se espera que esta información sirva como herramienta para la selección y posterior uso de especies de BHMB en procesos de restauración ecológica y/o compensación ambiental.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

El presente estudio se realizó en un bosque alto andino de 500 ha, ubicado en la vereda La Honda al occidente de la cabecera municipal de El Carmen de Viboral, en límites con el municipio de La Unión, departamento de Antioquia. Las coordenadas son: 5° 56.293' al norte y 75° 17.107' al occidente. El área de muestreo presenta una altitud de 2,587 m.s.n.m, una temperatura promedio de 14°C y una precipitación anual promedio de 2,402 mm. De acuerdo con Holdrige [25] el área se encuentra en la zona de vida Bosque muy húmedo Montano Bajo (figura, 1).

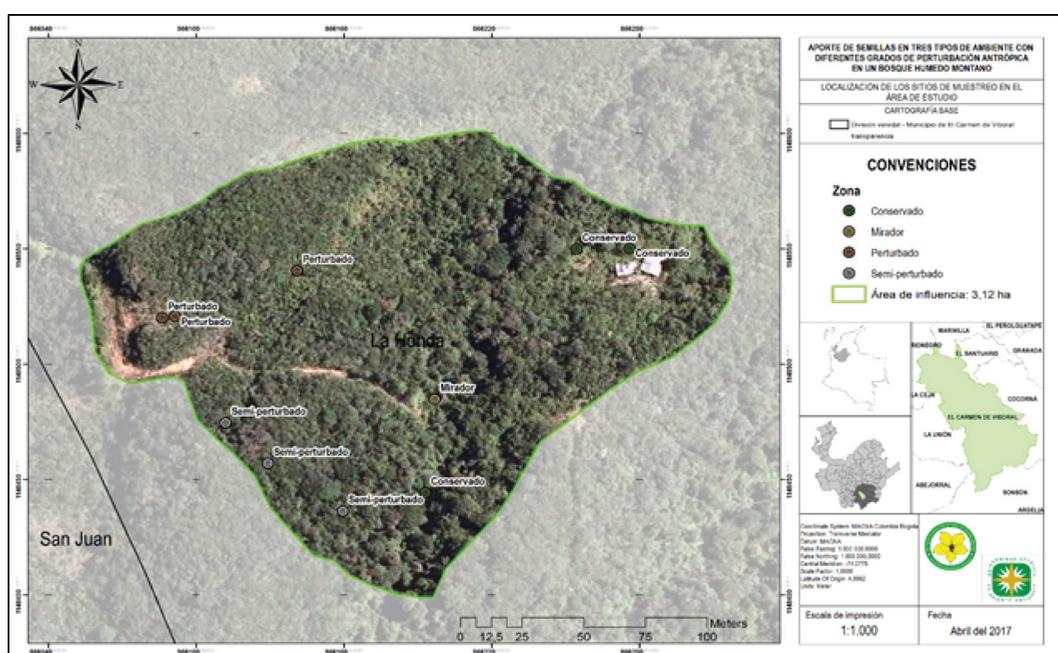


Figura 1. Ubicación geográfica del área y zonas de estudio.

Selección de las zonas en el área de estudio

De acuerdo con la de intervención antrópica se seleccionaron tres clases de áreas dentro del bosque que presentaban atributos contrastantes

y fácilmente diferenciables (tabla 1.). Se aclara que en cada zona fueron implementados varios transectos con fines de muestreo, los cuales no necesariamente presentaban una ubicación continua.

Tabla 1. Selección de zonas dentro del bosque para su evaluación

Clasificación del Área	Descripción
1	El tipo de área 1 fue la más intervenida, presentando discontinuidad en su dosel, con evidentes cambios de estructura y composición de la vegetación. Esta área estuvo constituida principalmente por pastos y arbustos de poca altura fustal y parches de suelo sin ningún tipo de cobertura. Además, los suelos presentaron cambios debido a actividades antrópicas anteriores en el borde del bosque, principalmente por la construcción de una carretera, viviendas y áreas agrícolas. Estas actividades fueron realizadas hace aproximadamente 20 años.
2	El área 2 presentó una intervención moderada, debido a que el bosque ha venido siendo utilizado para la extracción de madera. Dicha extracción ha afectado la composición de especies y su riqueza, en especial las maderables. La extracción de madera en este bosque terminó en los años 80, debido a la presencia de grupos armados.
3	El área 3, es la más conservada del bosque remanente, debido posiblemente a las dificultades de acceso, lo que evitó la extracción de madera. Es la zona con presencia de árboles de buen porte, dosel cerrado, y presencia de palmas y epífitas en su sotobosque. Está zona sirvió como referencia ya que su composición y estructura ha sido poco alterada. De acuerdo con pobladores de la región, esta zona ha permanecido intacta en los últimos 200 años.

Análisis de suelos

En todas las áreas se tomaron muestras de suelo para su posterior análisis. Los análisis de las variables físicas fueron realizados en el laboratorio de suelos de la Universidad Católica de Oriente. Para dichos efectos se utilizó la metodología propuesta por Jaramillo [26] en donde se evaluó: perfil, estructura, color, densidad aparente, porcentaje de materia orgánica y pH de cada muestra (tabla 6). Los parámetros químicos fueron realizados por un laboratorio comercial, el cual utilizó las metodologías propuestas por Soil Survey Laboratory, en donde se analizó: pH del suelo: 1:1 (v) pH-metro; Materia Orgánica (M.O.): Walkley & Black; Al extractable: 1M KCl; Ca, Mg, K: 1M Acetato de amonio pH 7; capacidad de intercambio catiónico efectiva (C.E.C). Fe: Olsen-EDTA. Los resultados y las metodologías para las variables químicas se encuentran en las tablas 5 y 6.

Análisis florístico

En cada una de las zonas se realizó un inventario florístico, representado por nueve transectos de acuerdo a la metodología propuesta por [27] ISA-JAUM (2001). A cada individuo colectado al lado derecho del transecto se le midieron variables como DAP, Altura total (HT) y Fustal (HF), hábito de crecimiento de la especie y toda la información dendrológica necesaria para su identificación, como presencia de exudados, olores, entre otros [28], [29]. Al lado izquierdo solo se colectaron muestras botánicas de las especies que tuvieran un DAP mayor a 2,5 cm (figura 2).

Para el proceso de herborización (colecta, secado, identificación, e inclusión en el herbario) del material colectado, se aplicó la metodología propuesta por Lisner [30]. Todas las muestras fueron llevadas y depositadas en el herbario de la Universidad Católica de Oriente (HUCO).

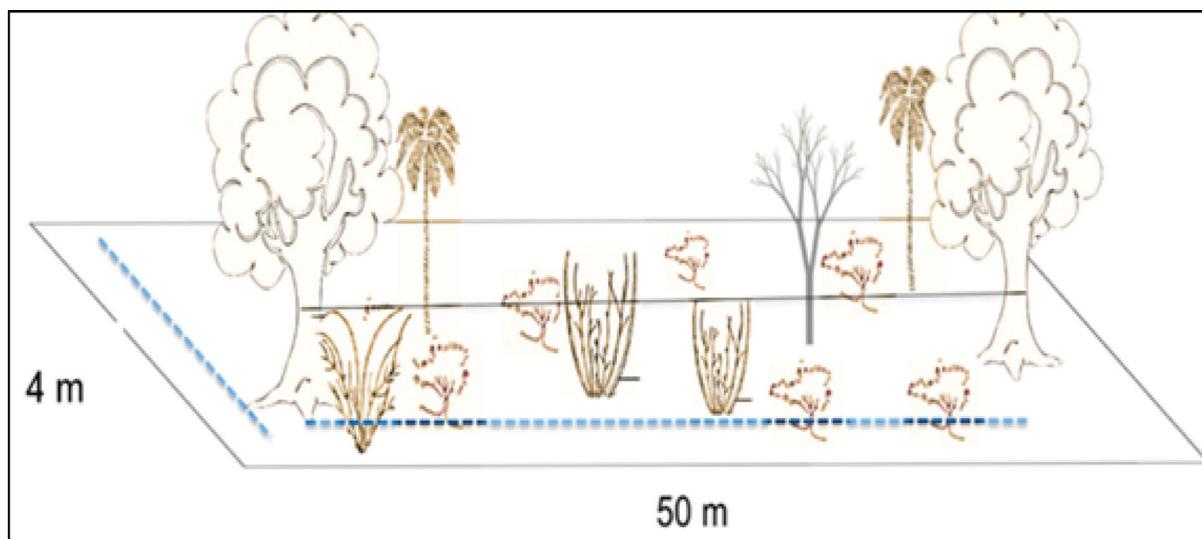


Figura 2. Esquema del censo y medición del RAP modificado ISA-JAUM 2001

Para la descripción de la estructura de la vegetación del bosque y resaltar las especies más representativas de la zona, se tuvo en cuenta el número de estratos (estructura vertical) mediante hábitos de crecimiento y perfiles esquemáticos empleando la información de uno de los transectos. Para esto se siguió la metodología propuesta por Rangel y Lozano [31] ajustada para ecosistemas andinos, en la cual se contemplan los siguientes tipos de estratos: arbustivo (1,5-5 m.); subarbóreo (5-12 m.); arbóreo inferior (12-25 m.) y arbóreo superior (25-28 m.). La estructura horizontal del bosque se describe a partir de la distribución del número de árboles por clase diamétrica [32].

Para cuantificar la diversidad dentro del bosque se calcularon los índices de diversidad de Shannon, Simpson y Margalef. Además, con el fin de analizar el predominio de las especies en las diferentes zonas de estudio se calculó el índice de valor de importancia (IVI) de acuerdo a la metodología propuesta por Curtis and McIntosh [33].

Especies pioneras y persistentes.

Las especies de árboles y arbustos encontradas, se separaron en dos grupos ecológicos, de acuerdo a su estado sucesional (pioneras y no pioneras o persistentes), todo esto basado en la autoecología y la ocupación de cada especie dentro del bosque o su regeneración, basado en la metodología propuesta por Martínez-Ramos *et al.* [20]. Las especies pioneras fueron asociadas a grandes claros, áreas intervenidas, luz directa, o cercanía a cultivos y carreteras. Las especies persistentes (no pioneras)

fueron asociadas a las encontradas en el interior del bosque donde se observaron también plántulas que se desarrollaban con el dosel cerrado y con bajos requerimientos de luz. A su vez, fueron incluidas aquellas que se encontraban en claros pequeños, con baja intensidad de luz solar directa.

Frutos y semillas

- **Muestreo de frutos.** Se realizaron visitas periódicas a todas las zonas, realizando en ellas observaciones de campo e identificando las plantas que presentaban fructificación. Una vez reconocidas las plantas fructificadas, se tomaron datos de interés para la identificación de estas, tales como: altura de la planta, DAP, número de frutos por planta, color del fruto, exudados, olores, entre otros. Toda esta información fue diligenciada en formatos previamente elaborados, para posteriormente realizar el debido registro fotográfico tanto de la planta, como del fruto y la semilla. Cada individuo fue colectado utilizando cinta adhesiva y bolsas de papel previamente marcadas con el número de colecta y lugar, para ser llevado y procesado en el Herbario de la Universidad Católica de Oriente (HUCO). Una vez en el laboratorio, se realizaron mediciones y cortes transversales de cada uno de ellos, con el objetivo de visualizar diferentes aspectos morfológicos y tipos de frutos. Los frutos fueron clasificados como secos, carnosos, dehiscentes e indehiscentes, dando así un adecuado manejo de las semillas. En el

caso de los frutos dehiscentes se esperó un poco más de tiempo para que liberaran naturalmente las semillas [34].

- **Conteo de semillas.** Las semillas de cada fruto colectado, fueron cuidadosamente disectadas, teniendo en cuenta el número de semillas por fruto y otros aspectos morfológicos tales como: tamaño, color, textura y presencia de arilo u otro tipo de exudados. Las semillas extraídas fueron lavadas para así retirar los restos de arilo o endocarpio y evitar la aparición de hongos, secándose a temperatura ambiente. Para finalizar se realizó el registro fotográfico de todas las semillas extraídas, las cuales, fueron almacenadas en bolsas plásticas herméticas con un duplicado para la colección de semillas del Herbario Universidad Católica de Oriente (HUCO) y algunas fueron seleccionadas para realizar las pruebas de germinación.
- **Pruebas de germinación.** Las semillas fueron secadas en el horno por 1 minuto con el fin de esterilizarlas. Algunas semillas se sembraron en medios esterilizados como papel filtro o algodón dentro de cajas de Petri. En dichos medios fueron sembradas 10 semillas por fruto y cada caja fue marcada con el respectivo código de colecta y de especie. Para dar lugar a la germinación, las semillas permanecieron a temperatura ambiente y con la luz solar indirecta durante el día. La hidratación de las mismas se realizaba cada tres días por medio de un gotero y

una vez iniciado el proceso de germinación de las semillas, la fecha de germinación y el número de semillas germinadas fueron registrados en la libreta de campo e incluidos en una base de datos.

Análisis de datos

Para cuantificar la diversidad alfa dentro del bosque se calcularon los índices de diversidad de Shannon, Simpson y Margalef. Los cálculos anteriores se realizaron mediante el software Biodiversity-Pro, [35] [36]. Además, se determinó el índice de valor de importancia (IVI) [33] y se realizaron perfiles de vegetación, con el fin de hacer análisis estructurales y florísticos de cada zona.

RESULTADOS

Riqueza y Composición florística del área de estudio

En total en el bosque se encontraron 291 individuos distribuidos en 162 especies, 83 géneros y 54 familias. Datos similares encontró Ocaña-Figueroa [37] en bosques andinos de Santander, evidenciando 128 especies, 78 géneros y 41 familias. De acuerdo a los datos, el área 3 y el área 1, presentaron una mayor cantidad de especies, con valores de 75 y 74 respectivamente, por el contrario, el área 2, presentó el número más bajo de especies, 43 en total (tabla 2).

Tabla 2. Número de familias, géneros y especies de cada zona

Zona	Familia	Géneros	Especies
3	37	51	75
2	27	36	43
1	34	51	74

Las familias más representativas encontradas para todas las áreas fueron: Aquifoliaceae (1 género y 5 especies), Asteraceae (5 géneros y 7 especies), Clusiaceae (2 géneros y 5 especies), Ericaceae (4 géneros y 8 especies), Melastomataceae (6 géneros y 16 especies) y Rubiaceae (2 géneros y 10 especies). Los géneros más frecuentes fueron:

Cavendishia (4 especies), *Clusia* (4 especies), *Ilex* (5 especies), *Miconia* (11 especies) y *Palicourea* (9 especies). Si bien las características de cobertura de copa, estructura vertical y diversidad de vegetación en las tres zonas son muy diferentes (figuras 3, 4 y 5), se encontraron cinco especies comunes entre ellas, las cuales fueron: *Clethra fagifolia*, *Clusia*

multiflora, *Cavendishia pubescens*, *Palicourea angustifolia* y *Vismia laevis*.

De las especies encontradas durante el inventario florístico, se destacan dos nuevos registros para la ciencia en el género *Schefflera* (Araliaceae), las cuales se encuentran en proceso de descripción. Así mismo se han encontrado especies de palmas y orquídeas que se encuentran registradas en los libros rojos a nivel nacional como es el caso de: *Ceroxylon quindiuense* (EN), *Bactris coloniata* (LC), *Euterpe precatoria* (LC), *Geonoma undata* (NT) y *Miltoniopsis vexillaria* (VU) [38].

Índices de riqueza y diversidad

El bosque en general refleja alta diversidad beta, pues al comparar las tres áreas, se aprecia una marcada diferenciación entre las especies encontradas.

Como se mencionó anteriormente solo cinco especies de las 162 se encuentran en todas las áreas. En cuanto al índice de Simpson, se encontraron valores superiores a 0.9, lo que sugiere que no existe un predominio marcado de pocas especies. El índice de Shannon también arrojó valores importantes ya que dos de los sitios evaluados, área C (Bosque conservado) y área A (Bosque intervenido) presentaron datos superiores a 3.3, lo que refleja una considerable diversidad. En cuanto al índice de Margalef, todas las áreas evaluadas presentaron alta diversidad con valores superiores a 2.0. Cuando los datos son inferiores a esta cantidad, pueden ser consideradas como áreas de baja riqueza específica [39]. Se aclara que el área B (Bosque medianamente intervenido) presentó valores inferiores en todos los índices con respecto a los demás sitios (tabla 3).

Tabla 3. Índices de Diversidad

Índice	Conservado	Medianamente intervenido	Intervenido
Simpson	0.960	0.935	0.965
Shannon	3.324	2.804	3.414
Margalef	8.184	5.584	8.794

En cuanto a los resultados del índice de valor de importancia, fueron seleccionadas 10 especies con valores sobresalientes, de las cuales las de mayor IVI fueron *Miconia resima* y *Palicourea angustifolia*. En general estas 10 especies, son

claves para el área de estudio, debido a la alta densidad y frecuencia que presentan. Además, *P. angustifolia*, *C. pubescens*, *C. multiflora*, *C. fagifolia*, y *V. laevis* son comunes en las tres áreas muestreadas (tabla 4).

Tabla 4. Índice de Valor de Importancia

Familia	Nombre científico	IVI
Melastomataceae	<i>Miconia resima</i>	5.13
Rubiaceae	<i>Palicourea angustifolia</i>	4.90
Rubiaceae	<i>Palicourea garciae</i>	4.49
Ericaceae	<i>Cavendishia pubescens</i>	4.49
Clusiaceae	<i>Clusia multiflora</i>	4.49
Clusiaceae	<i>Clusia ducuoides</i>	4.07
Clethraceae	<i>Clethra fagifolia</i>	3.42
Hypericaceae	<i>Vismia laevis</i>	3.19
Aquifoliaceae	<i>Ilex danielis</i>	3.19
Rubiaceae	<i>Ladenbergia macrocarpa</i>	2.78

Características generales de cada zona.

Suelos

Los análisis físico químicos, corroboran en parte el deterioro del suelo en el área 1, con los

valores más bajos en materia orgánica, P, y N-N03 (tablas 5y 6), comparada con las demás, esta área presentó disminución en todos los parámetros. Por ejemplo, el pH fue de 5,4 en comparación con el pH de 4,3 de los otros sitios, esto es debido posiblemente al uso del suelo (tabla, 5).

Tabla 5. Parámetros químicos de las tres áreas de estudio.

	Parámetros químicos									
	pH		N-N03	P	S	Fe		Cu	Zn	B
1	5.4	7.7	0.675	7	4	90	12	5	8	0.01
2	4.3	11.4	29	9	3		1	21	1	0.01
3	4.3	15.2	26		3		1	21	1	0.01

pH suelo: 1:1 (v.) pH-metro; Materia Orgánica (M.O.): Walkley & Black; Al extractable: 1M KCl; Ca, Mg, K: 1M Acetato de amonio pH 7; capacidad de intercambio catiónico efectiva (C.E.C). Fe: Olsen-EDTA.

Como se esperaba, el área 1 presento la mayor densidad aparente, este valor fue bajando a medida que disminuía la intervención (tabla 6).

Tabla 6. Parámetros físicos de las tres zonas de estudio.

Zona	Parámetros físicos					
	% Arena	% Arcillas	% Limo	Textura	% Sat. Humedad	Den. aparente
1	50	30	20	Franco	90.352	1.0
2	74	14	12	Franco arenosa	122.99	0.9
3	72	14	14	Franco arenosa	177.39	0.8

COMPOSICIÓN FLORÍSTICA

Área 1

En esta área fue frecuente encontrar suelos desnudos, lo que favorece la erosión del suelo y cambios bruscos de temperatura. La flora documentada tuvo un predominio de arvenses y arbustos (figura 3) que fue clasificada en estrato herbáceo, arbustivo y subarbóreo. A continuación, se presentan las especies en cada estrato.

- **Estrato herbáceo:** *Ageratina popayanensis*, *Ageratum conyzoides*, *Anthurium angosturense*, *Anthurium cupreum*, *Baccharis brachylaenoides*, *Burmeistera glabrata*, *Cavendishia* Sp2, *Cavendishia* Sp1,

Chrysochlamys colombiana, *Clethra fagifolia*, *Clusia ducoides*, *Clusia multiflora*, *Columnea consanguinea*, *Elleanthus aurantiacus*, *Emilia sonchifolia*, *Erato vulcanica*, *Guzmania multiflora*, *Hesperomeles obtusifolia*, *Ilex danielis*, *Lonicera japónica*, *Mezobromelia capituligera*, *Miconia jahnii*, *Miconia* Sp, *Monochaetum multiflorum*, *Myrsine coriácea*, *Nastus chusque*, *Palicourea angustifolia*, *Palicourea aschersonianoides*, *Palicourea demissa*, *Palicourea garciae*, *Piper artanthe*, *Psammisia breviflora*, *Rubus bogotensis*, *Rubus guyanensis* y *Vismia laevis*.

- **Estrato arbustivo:** *Ageratina popayanensis*, *Baccharis latifolia*, *Bejaria aestuans*, *Billia*

rosea, Cavendishia angustifolia, Cavendishia pubescens, Clethra fagifolia, Cyathea caracasana, Cybianthus iteoides, Disterigma acuminatum, Drimys granadensis, Graffenrieda emarginata, Hedyosmum bonplandianum, Hieronyma antioquiensis, Hypericum juniperinum, Ilex danielis, Ilex laurina, Ilex pernervata, Ladenbergia macrocarpa, Miconia affinis, Miconia resima, Miconia

theaezans, Monnina fastigiata, Morella pubescens, Myrsine coriácea, Myrsine pellucida, Oreopanax bogotensis, Palicourea demissa, Palicourea garciae.

- **Estrato subarboreo:** *Aegiphila alba, Axinaea macrophylla, Brunellia goudotii, Clusia alata, Clusia ducuoides, Escallonia paniculata, Ilex kunthiana, Palicourea apicata, Vismia laevis.*

Figura 3. Perfil de vegetación, área 1



Área 2

Esta área se encuentra moderadamente intervenida y es frecuente encontrar grupos de árboles conformando un dosel, al igual que claros de tamaño variable (figura 4). Entre las especies presentes en este sitio, se destacan por su abundancia: *Axinaea macrophylla, Cavendishia pubescens* y *Vismia laevis*. No hay presencia de estrato herbáceo y las especies presentes en el estrato arbustivo y el estrato subarbóreo son mostradas a continuación.

- **Estrato arbustivo:** *Aegiphila alba, Axinaea macrophylla, Baccharis brachyphylla, Bactris coloniata, Casearia quinduensis, Cavendishia pubescens, Clethra fagifolia, Clusia alata, Clusia ducuoides, Clusia multiflora, Drimys granadensis, Euterpe*

precatoria, Gaiadendron punctatum, Graffenrieda emarginata, Hedyosmum goudotianum, Ilex danielis, Ilex laurina, Meriania nobilis, Miconia wurdackii, Myrcia tomentosa, Ocotea kunthiana, Palicourea angustifolia, Palicourea demissa, Schefflera ferruginea, Tibouchina lepidota, Varronia cylindrostachya y Viburnum antioquiense.

- **Estrato subarbóreo:** *Axinaea macrophylla, Billia rosea, Clusia ducu, Cybianthus marginatus, Geonoma undata, Graffenrieda emarginata, Hedyosmum goudotianum, Hieronyma huilensis, Myrcia tomentosa, Myrsine coriacea, Palicourea angustifolia, Palicourea garciae.*



Figura 4. Perfil de vegetación, área 2

Área 3

Esta área es la mejor conservada y su perfil vertical está compuesto por cuatro estratos: estrato arbustivo, estrato subarbóreo, estrato arbóreo superior y estrato arbóreo inferior (figura 5). Se destacan por su abundancia las especies: *Palicourea angustifolia*, *Miconia resima*, *Clethra fagifolia* y *Alchornea latifolia*. A continuación, se muestran las especies presentes en cada estrato.

- **Estrato arbustivo:** *Alchornea latifolia*, *Aniba riparia*, *Annona quinduensis* Kunth, *Billia rosea*, *Cavendishia pubescens*, *Clethra fagifolia*, *Cyathea andina*, *Cyathea caracasana* var. *Meridensis*, *Elleanthus* Sp, *Hedyosmum bonplandianum*, *Ilex danielis*, *Lacepedea pinnata*, *Ladenbergia macrocarpa*, *Meriania nobilis*, *Miconia asperrima*, *Miconia lehmannii*, *Miconia ligustrina*, *Miconia resima*, *Miconia resima*, *Monnina aestuans*, *Morella parvifolia*, *Myrcia fallax*, *Myrsine coriácea*, *Palicourea acetosoides*, *Palicourea angustifolia*, *Palicourea garciae*, *Palicourea guianensis*, *Palicourea thyrsoiflora*, *Piper calceolarium*, *Saurauia chiliantha*, *Schefflera quinduensis*, *Symplocos phaeoneura*, *Tapura colombiana*, *Tonatelea attenuata*, *Varronia cylindrostachya*.
- **Estrato subarbóreo:** *Alchornea latifolia*, *Alchornea verticilata*, *Aniba riparia*, *Annona quinduensis*, *Axinaea macrophylla*, *Billia rosea*, *Cavendishia pubescens*, *Chamaedorea liebmannii*, *Clethra fagifolia*, *Clusia alata*, *Clusia ducuooides*, *Clusia multiflora*, *Cyathea divergens*, *Hieronyma antioquensis*, *Ilex danielis*, *Ilex laurina*, *Ilex pustulosa*, *Lacepedea pinnata*, *Meriania nobilis*, *Miconia dolichopoda*, *Miconia ligustrina*, *Miconia resima*, *Morella parvifolia*, *Myrcia tomentosa*, *Nectandra lineata*, *Palicourea angustifolia*, *Palicourea garciae*, *Piper archeri*, *Piper calceolarium*, *Sapium stylare*, *Schefflera trianae*, *Viburnum anabaptista*, *Viburnum undulatum*, *Vismia baccifera*, *Vismia laevis*, *Weinmannia pubescens*, y *Zanthoxylum melanostictum*.
- **Estrato arbóreo inferior:** *Alchornea latifolia*, *Alchornea verticilata*, *Ceroxylon quinduense*, *Chamaedorea liebmannii*, *Conceveiba parvifolia*, *Graffenrieda emarginata*, *Hieronyma antioquensis* y *Myrcia tomentosa*.
- **Estrato arbóreo superior:** *Conceveiba parvifolia*.



Figura 5. Perfil de vegetación, área 3.

Especies pioneras y persistentes encontradas

En restauración ecológica, es usual focalizar un ecosistema de referencia, en este caso, un bosque para entender de este la dinámica arbórea, la composición, función, y estructura [40]. Esa información es generalmente utilizada para la selección de especies con potencial para la restauración. Por lo

general los restauradores utilizan especies pioneras en sus proyectos, ya que éstas crecen rápidamente, son heliófilas, y se adaptan más fácilmente a condiciones adversas. En este estudio, se clasificaron 42 especies de árboles en dos grupos, pioneras y persistentes (no pioneras) (tabla 7).

Tabla 7. Árboles pioneros y persistentes encontrados

Nombre Científico	Familia	Grupo ecológico
<i>Aegiphila alba</i> Moldenke	Lamiaceae	Pionera
<i>Alchornea latifolia</i> Sw.	Euphorbiaceae	Persistente
<i>Alchornea verticilata</i> Renteria y Franco	Euphorbiaceae	Persistente
<i>Annona quinduensis</i> Kunth	Annonaceae	Persistente
<i>Axinaea macrophylla</i> (Naudin) Triana	Melastomataceae	Persistente
<i>Billia rosea</i> (Planch. & Linden) C. Ulloa & P. Jørg.	Sapindaceae	Persistente
<i>Brunellia goudotii</i> Tul.	Brunelliaceae	Pionera
<i>Ceroxylon quindiuense</i> (H. Karst.) H. Wendl.	Arecaceae	Persistente
<i>Chamaedorea liebmannii</i> Mart.	Arecaceae	Persistente
<i>Clethra fagifolia</i> Kunth	Clethraceae	Persistente
<i>Clusia alata</i> Planch. & Triana	Clusiaceae	Pionera
<i>Clusia multiflora</i> Kunth	Clusiaceae	Pionera
<i>Conceveiba parvifolia</i> McPherson	Euphorbiaceae	Persistente
<i>Cyathea andina</i> (H. Karst.) Domin	Cyatheaceae	Persistente
<i>Cyathea caracasana</i> var. <i>meridensis</i> (H. Karst.) R.M. Tryon	Cyatheaceae	Persistente
<i>Cyathea divergens</i> Kunze	Cyatheaceae	Persistente
<i>Cybianthus marginatus</i> (Benth.) Pipoly	Primulaceae	Pionera
<i>Graffenrieda emarginata</i> (Ruiz & Pav.) Triana	Melastomataceae	Persistente
<i>Hieronyma antioquiensis</i> Cuatrec.	Phyllanthaceae	Persistente
<i>Hieronyma huilensis</i> Cuatrec.	Euphorbiaceae	Persistente
<i>Ilex pustulosa</i> Triana	Aquifoliaceae	Persistente
<i>Ladenbergia macrocarpa</i> (Vahl) Klotzsch	Rubiaceae	Pionera
<i>Meriania nobilis</i> Triana	Melastomataceae	Pionera
<i>Miconia lehmannii</i> Cogn	Melastomataceae	Pionera
<i>Myrcia tomentosa</i> (Aubl.) DC.	Myrtaceae	Persistente
<i>Myrsine coriacea</i> (Sw.) R. Br. ex Roem. & Schult.	Primulaceae	Pionera
<i>Nectandra lineata</i> (Kunth) Rohwer	Lauraceae	Persistente
<i>Palicourea acetosoides</i> Wernham	Rubiaceae	Persistente
<i>Palicourea angustifolia</i> Kunth	Rubiaceae	Pionera
<i>Piper calceolarium</i> C. DC.	Piperaceae	Persistente
<i>Prunus integrifolia</i> (C. Presl) Walp.	Rosaceae	Persistente
<i>Sapium stylare</i> Müll. Arg.	Euphorbiaceae	Persistente
<i>Schefflera ferruginea</i> (Willd. ex Schult.) Harms	Araliaceae	Pionera
<i>Schefflera trianae</i> (Planch. & Linden ex Marchal) Harms	Araliaceae	Pionera
<i>Solanum nutans</i> Ruiz & Pav.	Solanaceae	Pionera
<i>Symplocos phaeoneura</i> B. Ståhl	Symplocaceae	Persistente
<i>Tontelea attenuata</i> Miers	Celastraceae	Persistente
<i>Varronia cylindrostachya</i> Ruiz & Pav.	Boraginaceae	Persistente
<i>Vismia baccifera</i> (L.) Triana & Planch.	Hypericaceae	Pionera
<i>Vismia laevis</i> Triana & Planch.	Hypericaceae	Pionera
<i>Zanthoxylum melanostictum</i> Schldtl. & Cham.	Rutaceae	Persistente
<i>Zanthoxylum monophyllum</i> (Lam.) P. Wilson	Rutaceae	Persistente

Como se puede observar en la tabla 7, en las áreas 1 y 2 hubo un predominio de especies pioneras, esto se debe principalmente a la aparición de claros de tamaño variable, favoreciendo a este grupo ecológico. En estas especies la floración y fructificación fueron constantes a lo largo de los muestreos realizados [41]

Frutos y semillas

Se colectaron aproximadamente 114 frutos en las tres áreas muestreadas, de los cuales a 100 frutos fue posible extraerles las sus semillas para pruebas de germinación. Cuarenta especies presentaron germinación con valores que oscilan entre el 10

y el 100%, mientras que en las semillas de 60 especies la germinación fue nula (tabla 8). La baja germinación o la ausencia de esta se debió en su mayoría a la contaminación de las semillas en el proceso de almacenamiento y en las cajas de Petri, ya que a pesar de que se realizó esterilización de los medios y de las semillas se observó en repetidas ocasiones la presencia de hongos. En el área 1 y 2 se encontró un mayor número de frutos y semillas, posiblemente debido al predominio de arvenses y arbustos, entre los cuales las arvenses presentaron porcentajes de germinación por encima del 90%. En la tabla 8 solo se presentan datos principalmente de árboles y arbustos, debido a que estos son más frecuentemente usados en procesos de restauración ecológica.

Tabla 8. Generalidades de algunas especies estudiadas.

Especie	Habito Crecimiento	Tamaño fruto (cm) Largo/ Ancho	Semillas por fruto	Tamaño semilla (mm) Largo/ Ancho	Germinación (%)	Zona colecta
<i>Coccocypselum hirsutum</i>	Hierba	1.7/0.7	8	1.5/1.0	90	Z1
<i>Galium hypocarpium</i>	Hierba	0.4/0.5	2	2.0/1.5	60	Z1
<i>Morella pubescens</i>	Arbusto	0.5/0.5	1	3.0/2.5	70	Z1
<i>Miconia myrtilifolia</i>	Arbusto	0.9/1.0	Más de 1000	0.5/0.25	90	Z1
<i>Cavendishia guatapeensis</i>	Arbusto	0.5/1.0	Entre 200-300	1.0/0.5	0	Z1
<i>Vismia laevis</i>	Arbusto	1.6/0.9	35	1.5/1.0	0	Z1
<i>Macrocarpea macrophylla</i>	Arbusto	2.4/0.7	Más de 1,000	0.6/0.5	10	Z1
<i>Monnina solandrifolia</i>	Arbusto	0.5/0.3	1	5.0/2.1	0	Z1
<i>Cladocolea archeri</i>	Parásita	0.5/0.4	1	5.0/3.0	0	Z1
<i>Shefflera sp</i>	Árbol	0.6/0.4	3	3.0/1.2	0	Z1
<i>Centropogum sp.</i>	Hierba	2.6/3.5	250 A 300	1.0/0.5	100	Z1
<i>Blakea albertiae</i>	Árbol	0.9/1.0	200	1.2 /1.0	0	Z1
<i>Miconia resima</i>	Árbol	0.4/0.2	200	0.1/0.2	0	Z1
<i>Cybianthus iteoides</i>	Arbusto	0.6/0.3	1	1.0/1.0	0	Z1
<i>Palicourea apicata</i>	Arbusto	0.7/0.6	2	5.0/4.5	0	Z1
<i>Dendroptora lintoniana</i>	Trepadora	0.5/0.4	1	2.0/1.0	0	Z1
<i>Varronia cylindrostachya</i>	Arbusto	0.5/0.5	1	3.0/3.0	0	Z1
<i>Nertera granadensis</i>	Hierba Rastrera	0.6/0.6	2	3.0/2.0	0	Z1

Jorge A. Sierra-Escobar - Mario Alberto Quijano Abril - Daniela Marín-Henao
Daniela Salazar Suaza - Mabel Vanessa García Garcés

<i>Psammisa sp.</i>	Arbusto	0.4/0.4	60 A 70	0.5/0.5	0	Z2
<i>Burmeistera glabrata</i>	Hierba	2.0/2.5	600 A 700	1.0/0.5	90	Z2
<i>Glossoloma sp.</i>	Hierba	1.4/1.3	200	1.0/0.5	80	Z2
<i>Cavendishia antioquiensis</i>	Arbusto	1.1/1.6	300 A 350	1.0/1.0	90	Z2
<i>Piper artanthe</i>	Arbusto	0.1/0.1	1	1.0/1.0	0	Z2
<i>Burmeistera muntipomunn</i>	Hierba	2.5/3.2	más de 500	0.5/1.0	0	Z2
<i>Agertaina popayanensis</i>	Hierba	-	1	2.0/0.5	20	Z2
<i>Clusia alata</i>	Árbol	3.8/2.8	10	7.0/3.0	0	Z2
<i>Pitcairnia basicurva</i>	Hierba	2.3/0.8	Más de 1,000	6.0/0.2	0	Z2
<i>Satyra warszewiczii</i>	Arbusto	1.5/0.8	30 A 40	1.0/0.5	0	Z2
<i>Cavendishia</i>	Arbusto	0.6/0.8	30	2.0/0.9	0	Z2
<i>Centropogum sp.</i>	Hierba	1.7 /2.0	más de 500	1.0/1.0	0	Z2
<i>Cavendichia angustifolia</i>	Arbusto	0.7/0.8	200 A 300	0.8/0.5	0	Z2
	Hierba	0.9/0.5	20	2.0/3.5	0	Z3
<i>Vismia sp.</i>	Arbusto	2.2/1.0	Entre 13 y 15	3.0/1.0	0	Z2
<i>Palicourea aschersonianoides</i>	Hierba	1.0/1.2	2	4.0/2.5	0	Z2
<i>Cavendishia adenophora</i>	Arbusto	3.0/1.0	Más de 200	1.0/0.6	0	Z2
<i>Capsicum annum</i>	Hierba	0.6/0.8	20	2.0/1.5	75	Z2
<i>Hesperometes obtusifolia</i>	Arbusto	0.7/0.7	5	5.0/2.5	80	Z2
<i>Clusia ducooides.</i>	Árbol	5.3/3.1	12	5.0/2.5	0	Z2
<i>Bomarea angustipetala</i>	Hierba	5.0/6.0	10	4.0/3.0	0	Z2
<i>Macrocarpea sp.</i>	Arbusto	2.4/0.7	Más de 1,000	0.6/0.5	90	Z2
<i>Disterigma acuminatum</i>	Arbusto	0.6/0.8	10	0.8/0.1	0	Z2
<i>Cavendishia sp.</i>	Arbusto	0.1/0.5	200	1.0/0.8	40	Z2
<i>Miconia cladonia</i>	Arbusto	1.2/1.1	100	1.0/0.5	40	Z2
<i>Symbolanthus pterocalyx</i>	Arbusto	8.5/5.3	500 A 600	1.0/0.5	70	Z2
<i>Axinaea macrophylla</i>	Arbusto	0.7/1.1	300	1.0/0.5	60	Z2
<i>Cavendishia bracteata</i>	Arbusto	1.5/1.1	300	1.0/0.5	0	Z2
<i>Cyclanthus sp.</i>	Hierba	3.0/1.0	22	1.4/0.8	0	Z2
<i>Tibouchina kingii</i>	Hierba	0.5/0.3	100	0.6/0.4	80	Z1
<i>Symplocos sp.</i>	Parásita	0.2/0.1	1	4.0/3.0	0	Z1
	Hepífita	0.6/0.4		1.0/0.3	100	Z1
<i>Ilex caliana</i>	Arbusto	0.4/0.2	4	2.0/1.2	0	Z1

<i>Viburnum</i>	Arbusto	0.6/0.6	1	1.3/4.5	0	Z1
<i>Burmeistera motipomum</i>	Arbusto	5.2/2.3	más de 500	0.8/0.1	20	Z1
<i>Guzmania conifera</i>	Hepífita	4.2/0.5	más de 500	0.2/0.1	0	Z2
<i>Blakea calyptrata</i>	Arbusto	1.1/1.0	más de 500	1.1/0.8	30	Z2
<i>Palicourea sp.</i>	Arbusto	0.4/0.2	60	5.0/3.1	0	Z2
<i>Solanum oblongifolium</i>	Arbusto	1.5/1.2	Más de 200	3.1/2.8	100	Z2
<i>Vaccinium meridionale</i>	Arbusto	6.5/7.2	Más de 500	1.5/1.0	10	Z2
<i>Varronia cylindrostachya</i>	Arbusto	0.5/0.4	1	7.0/4.0	0	Z2
<i>Saurauia chiliantha</i>	Arbusto	1.5/1.4		1.3/1.0	20	Z2
<i>Miconia legmanii</i>	Arbusto	0.4/0.5	Más de 300	6.0/0.5	10	Z2
<i>Gaiandendron emarginata</i>	Arbusto	1.4/1.1	1	5.0/3.0	0	Z2
<i>Ilex laurina</i>	Arbusto	0.5/0.6	4	4.0/1.5	0	Z2
<i>Racinaea penlandii</i>	Hepífita	1.4/0.3	10	2.0/0.1	0	Z2
<i>Meriania nobilis</i>	Arbusto	2.0/1.8	más de 500	2.0/0.7	60	Z2
<i>Cavendishia pubescens</i>	Arbusto	0.8/0.8	150	1.0/0.1	10	Z2
<i>Meriania nobilis</i>	Arbusto	2.0/1.8	300	2.0/1.0	20	Z1
<i>Disterigma alaternoides</i>	Arbusto	0.1/0.1	100	2.0/1.0	10	Z1

DISCUSIÓN

Conocer la flora de los bosques cercanos a las áreas a restaurar, es muy importante, ya que en muchos casos es de las pocas opciones que se tienen para conocer cuales especies estaban presentes en el área afectada. De acuerdo con Vargas *et al.* [40], definir un ecosistema de referencia no es sencillo, ya que depende de las descripciones ecológicas y listados de especies antes de la perturbación. La información florística aquí obtenida, esta corroborada por otros estudios en bosques andinos [37], [42], [43]. Asimismo, de acuerdo a Barrera *et al.* [44] la caracterización de la vegetación vascular, permite el desarrollo de estrategias de restauración, lo que finalmente contribuirá al equilibrio de los ecosistemas disturbados.

Desde el punto de vista de la composición, estudios realizados en los cerros orientales de Bogotá, arrojaron promedios de 3.61 para el índice

de Shannon y 0.97 para el índice de Simpson [45], lo que concuerda con los resultados aquí obtenidos (tabla 3). Esto es posiblemente debido a que ambos estudios se realizaron en condiciones ambientales similares.

Es interesante anotar que *C. multiflora*, y otras especies del género *Vismia*, han sido reportadas con valores de IVI altos en bosques andinos de Santander [37]. Otros autores han sugerido el uso de individuos del género *Vismia* para revegetalizar áreas degradadas en combinación con algunas arvenses [46]. Además, especies de las familias Rubiaceae, Melastomataceae, Lauraceae, Arecaceae y Euphorbiaceae, fueron encontradas con frecuencia en las áreas 1 y 2, algunas en áreas con claros grandes, dinámica ya reportada por Rincón-Velázquez *et al.* [43].

El conocimiento de la sucesión vegetal y los grupos ecológicos a partir de los ecosistemas de referencia [40], han facilitado el trabajo de los

restauradores. Algunos autores lo han denominado el enfoque sucesional, porque permite predecir la dinámica de las especies en el corto y largo plazo, lo que facilita sugerir las futuras trayectorias del modelo propuesto [47]. Un método frecuentemente utilizado consiste en establecer un grupo pequeño de especies pioneras (como las que se presentan en la tabla 7) que produzcan rápidamente una cubierta de copas. En este modelo, la sombra se encarga de controlar malezas y pastos, y permite la colonización de nuevas especies procedentes de bosques cercanos [48]. Pero no solo las especies pioneras son adecuadas para la restauración, mezclas de diferentes grupos ecológicos han sido utilizadas con éxito [49], incluso en Brasil han incursionado implementando el enfoque fitosociológico para la restauración, que incluye a todos los grupos ecológicos con excelentes resultados [47]. Se debe tener en cuenta que la selección de especies debe ser acorde a las particularidades de cada caso, porque dependen del estado del área a restaurar (factores bióticos y abióticos), historia de usos del suelo, resiliencia del ecosistema, y el contexto del paisaje [50]. No tener identificados los disturbios, y una definición clara de lo que se quiere alcanzar en restauración genera errores que pueden afectar negativamente las trayectorias deseadas. Por ejemplo, en Sao Pablo Brasil se presentó un caso emblemático de fracaso al seleccionar las especies. En esta experiencia los investigadores utilizaron especies pioneras en áreas muy degradadas, las cuales estaba aisladas de bosques nativos. Este aislamiento generó una sucesión arrestada debido a que no llegaban propágulos del exterior a los sitios y finalmente la mayoría de las especies murieron [47]. En este caso, los investigadores omitieron el aislamiento de las áreas y por eso la selección de especies no fue la adecuada. En conclusión, la definición de especies debe ser una decisión de los restauradores, que será basada en las condiciones del sitio, y el conocimiento que se tenga sobre el estado del ecosistema que se va a restaurar.

Pero no basta con seleccionar bien las especies para la restauración, también es importante conocer de manera integral el comportamiento y manejo de las especies nativas que serán utilizadas en el ecosistema, además, obtener de forma masiva propágulos de especies nativas, no es tarea fácil [51]. A partir de fuentes semilleras procedentes de ecosistemas de referencia, se puede adquirir

información que ayude suplir las necesidades que requiera el restaurador [52] y también se facilita la iniciación de estudios de ecología básica de semillas como los aquí propuestos, que incluyen porcentajes de germinación, tamaños de frutos y semillas, y cantidad de semillas producidas. Existe una experiencia muy interesante en la mata atlántica brasilera, en donde se quiere restaurar 15 millones de hectáreas de bosque tropical en 40 años, su estrategia se basa en tecnología efectiva que se somete a mejoras permanentes, enseñanza continua, esfuerzos de divulgación y desarrollo de capacidades, presencia de intelectuales locales, mantenimiento de un entorno legal claro y transparente y presencia de instrumentos económicos e incentivos efectivos para los propietarios de tierras. En esta iniciativa, cada comunidad maneja los ecosistemas de referencia, y en compañía de los investigadores seleccionan y manejan las especies que se utilizaran de forma específica en cada área a restaurar [53].

CONCLUSIONES

De acuerdo con las características generales del área de estudio, el bosque estudiado sería un buen ecosistema de referencia para futuros proyectos de restauración ecológica en el oriente antioqueño. Debido a que cuenta con una buena disponibilidad de propágulos tanto de árboles como de arbustos pioneros y persistentes, lo cual se traduce en materia prima para dotar viveros de conservación, y a su vez, se garantizaría la producción masiva de plántulas acordes a las necesidades del restaurador.

Trabajos como este muestran que es posible pensar en una propagación exitosa de especies silvestres en este tipo de ecosistemas. Es necesario generar protocolos de propagación de especies nativas en estos bosques con miras a la selección de especies, que contribuyan en procesos de restauración ecológica y no simplemente de reforestación.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Dirección de Investigación y Desarrollo de la Universidad Católica de Oriente, por la financiación del presente proyecto. Además, a todos los estudiantes del grupo de Estudios Florísticos que ayudaron en todas las fases del proyecto.

REFERENCIAS

- [1] L. S. Hamilton, “Una Campaña por los bosques nublados: Ecosistemas únicos y valiosos en peligro”, de *Bosques Nublados del Neotrópico*, Costa Rica, INBio, 2001, p. 41-45.
- [2] A. Etter y W. Van Wyngaarden, “Patterns of Landscape Transformation in Colombia, with Emphasis in the Andean Region”, *Ambio*, vol. 29, n° 7, pp. 443-450, 2000.
- [3] K. Oyama y A. Castillo, Manejo, conservación y restauración de recursos naturales en México: perspectivas desde la investigación científica, México: UNAM / Siglo XXI Editores, 2005.
- [4] P. Velasco-Linares y O. Vargas-Ríos, “Problemática de los bosques altoandinos”, de *Estrategias para la restauración ecológica del bosque alto andino: El caso de la Reserva Forestal Municipal de Cogua*, Bogotá, Grupo de Restauración Ecológica, Universidad Nacional de Colombia, 2008, pp. 41-56.
- [5] W. Ramírez, C. Murcia, M. R. Guariguata, E. Thomas, M. Aguilar y P. Isaac, “Restauración Ecológica”, de *Biodiversidad 2015. Estado y Tendencias de la Biodiversidad Continental de Colombia*, Bogotá, Instituto de Investigación de Recursos Biológicos Alexander von Humboldt, 2016.
- [6] UICN, El Desafío de Bonn: Catalizando liderazgo en América Latina, Forest Brief, 2007.
- [7] O. Vargas, “Restauración ecológica: Biodiversidad y Conservación”, *Acta Biológica Colombiana*, vol. 16, n° 2, pp. 221-246, 2011.
- [8] C. Murcia y M. R. Guariguata, La restauración ecológica en Colombia: Tendencias, necesidades y oportunidades, Bogor: Centro para la Investigación Forestal Internacional (CIFOR), 2014.
- [9] G. Williams-Linera, M. Bonilla y F. López-Barrera, “Tropical cloud forest recovery: the role of seed Banks in pastures dominated by an exotic grass”, *New Forests*, vol. 47, n° 3, 2016.
- [10] X. García y M. Martínez-Ramos, “Sucesión ecológica y restauración de las selvas húmedas”, *Boletín de la Sociedad Botánica de México*, vol. 80, n° 080, pp. 69-84, 2006.
- [11] J. L. Reid, K. D. Holl y R. A. Zahawi, “Seed dispersal limitations shift over time in tropical forest restoration”, *Ecological Applications*, vol. 25, n° 4, p. 10, 2015.
- [12] H. M. Chapman, N. J. Cordeiro y P. E. Dutton, “Seed-dispersal ecology of tropical montane forests”, *Journal of Tropical Ecology*, vol. 1, pp. 1-18, 2016.
- [13] L. Yang, R. Sailesh, R. D. Harrison, X. Jianchu, O. Xiaokun, M. Xuelan y H. Jun, “Selection of Native Tree Species for Subtropical Forest Restoration in Southwest China”, *PLOS ONE*, 2017.
- [14] “The Ecology and Ecosystem Services of Native Trees: Implications for Reforestation and Land Restoration in Mesoamerica”, *Forest Ecology and Management*, vol. 261, n° 10, 2011.
- [15] S. Cao, L. Chen, D. Shankman, C. Wang, X. Wang y H. Zhang, “Excessive reliance on afforestation in China’s arid and semi-arid regions: Lessons in ecological restoration”, *Earth-Science Reviews*, vol. 104, n° 4, pp. 240-245, 2011.
- [16] M. Aguilar-Garavito, J. P. Pinzón, J. Sierra, J. Rubio y M. Quijano Abril, La restauración en Colombia Un compromiso de país, Bogotá: Editorial de la Red Colombiana de Restauración Ecológica, 2018.
- [17] M. Swaine, Ed, “Functional Morphology of Tropical Tree Seedlings”, de *The Ecology of Tropical Forest Tree Seedling*, Paris, UNESCO, 1996, pp. 56-129.
- [18] L. v. d. Pijl, Principles of Dispersal in Higher Plants, New York: Springer Verlag, 1982.
- [19] T. Gomes Calaça, M. J. Nogueira Rodal, A. L. Alves de Lima, L. Rodrigues Lima, M. Alves Diniz S. C. Pinto y A. Laurênio de Melo, “Do seedling functional groups reflect ecological strategies of woody plant species in Caatinga”, *Acta Botanica Brasilica*, vol. 32, n° 1, pp. 20-27, 2018.
- [20] M. Martínez-Ramos, E. Alvarez-Buylla y J. Sarukhán, “Tree Demography and Gap Dynamics in a Tropical Rain Forest”, *Ecology*, vol. 70, n° 3, pp. 555-558, 1989.
- [21] T. C. Whitmore, “Canopy Gaps and the Two Major Groups of Forest Trees”, *Ecology*, vol. 70, n° 3, pp. 536-538, 1989.

- [22] A. Martínez-Ramos, “Claros, ciclos vitales de los árboles tropicales y regeneración natural de las selvas altas perennifolias”, de *Investigaciones sobre la regeneración de selvas altas en Veracruz, México*, México, Alhambra Mexicana, 1895, p. 191–239.
- [23] P. Y. Kageyama y V. M. Viana, “Tecnología de semillas e grupos ecológicos de especies arbóreas tropicales”, de *Simpósio Brasileiro sobre Tecnologia de Sementes Florestais*, Atibai, 1989, pp. 197-215.
- [24] G. Ibarra-Manríquez, M. Martínez-Ramos y K. Oyama, “Seedling Functional Types in a Lowland Rain Forest in Mexico”, *American Journal of Botany*, vol. 88, nº 10, pp. 1801-12, 2001.
- [25] L. R. Holdridge, *Ecología basada en zonas de vida*, San José: Instituto Iberoamericano de cooperación para la agricultura (IICA), 2000.
- [26] D. Jaramillo, “Introducción a la ciencia del suelo”, Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, Medellín, 2002.
- [27] ISA y JAUM, “Propuesta metodológica de parcelas normalizadas para los inventarios de vegetación”, Medellín, Antioquia, Colombia, 2001.
- [28] “Análisis florístico y estructural de los bosques premontanos en el municipio de Amalfi”, *Colombia Forestal*, vol. 12, nº 1, pp. 81-102, 2009.
- [29] CORNARE, “Plan de ordenación y manejo de la microcuenca La Cristalina - La Risaralda. Municipio de San Luis”, El Santuario, 2009.
- [30] R. Liesner, C. Ulloa Ulloa y R. Ortiz, *Técnicas de campo utilizadas por el Jardín Botánico de Missouri*, Missouri Botanical Garden, 1996.
- [31] O. Rangel Ch y G. Lozano, “Un perfil de vegetación entre La Plata (Huila) y el Volcán del Puracé”, *Caldasia*, vol. 14, pp. 503-547, 1986.
- [32] H. M. Villareal, M. Álvarez, S. Córdoba-Córdoba, F. Escobar, G. Fagua, F. Gast, H. Mendoza-Cifuentes, M. Ospina y A. M. Umaña, *Manual de métodos para el desarrollo de inventarios de biodiversidad*, Bogotá: Instituto de Investigación de Recursos Biológicos Alexander von Humboldt, 2004.
- [33] J. T. Curtis y R. P. McIntosh, “The Interrelations of Certain Analytic and Synthetic Phytosociological Characters”, *Ecology*, vol. 31, nº 3, pp. 434-455, 1950.
- [34] U. Lüttge, M. Kluge y G. Bauer, *Botánica*, Madrid: McGraw-Hill, 1993.
- [35] A. Jiménez-Valverde y J. Hortal, “Las curvas de acumulación de especies y la necesidad de evaluar la calidad de los inventarios biológicos”, *Revista Ibérica de Aracnología*, vol. 8, pp. 151-161, 2002.
- [36] E. Gangenova, A. Guzmán y F. Marangoni, “Diversidad de anfibios anuros del Parque Nacional El Palmar (Provincia de Entre Ríos, Argentina)”, *Revista de la Asociación Herpetológica de Argentina*, vol. 26, nº 1, 2012.
- [37] Y. G. Ocaña Figueroa, “Caracterización florística y estructural de unidades de bosque altoandino en las Veredas Minas y Patios Altos, Enciso - Santander”, *Colombia Forestal*, vol. 9, nº 18, pp. 70-86, 2005.
- [38] E. Calderón, G. Galeano y N. García, *Libro rojo de plantas de Colombia. Vol 2: Palmas, frailejones y zamias. Serie Libros rojos de especies amenazadas*, Bogotá: Instituto Alexander von Humboldt, 2005.
- [39] J. Orellana Lara, *Determinación de índices de diversidad florística arbórea en las parcelas permanentes de muestreo del valle de Sacta*, Cochabamba, Bolivia: Universidad Mayor de San Simón, 2009.
- [40] O. Vargas, J. E. Díaz, S. Reyes y P. A. Gómez-Ruiz, *Guías técnicas para la restauración ecológica de los ecosistemas de Colombia*, Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 2012.
- [41] J. Carabias, J. A. Meave, T. Valverde y Z. Cano-Santana, *Ecología y medio ambiente en el siglo XXI*, Ciudad de México: Pearson Educación, 2009.
- [42] M. Reina, R. Medina, F. A. Ávila, S. P. Ángel y R. Cortés B, “Catálogo preliminar de la flora vascular de los bosques subandinos de la reserva biológica Cachalú, Santander (Colombia)”, *Colombia Forestal*, vol. 13, nº 1, pp. 27-54, 2010.

- [43] A. Rincon Velásquez, M. A. Triana Gómez y J. D. Burgos, “Caracterización florística y estructural de la vegetación en claros de la parcela permanente de 25ha en la reserva natural La Planada (Nariño)”, *Colombia Forestal*, vol. 9, nº 19, pp. 5-29, 2006.
- [44] J. I. Barrera Cataño, S. M. Contreras Rodríguez, N. V. Garzón Yepes y A. C. Moreno Cárdenas, *Manual para la Restauración Ecológica de los Ecosistemas Disturbados del Distrito Capital*, Bogotá: Secretaría Distrital de Ambiente (SDA), Pontificia Universidad Javeriana (PUJ), 2010.
- [45] E. Cantillo Higuera y M. Gracia Cuellar, “Diversidad y caracterización florística de la vegetación natural en tres sitios de los cerros orientales de Bogotá D. C.”, *Colombia Forestal*, vol. 16, nº 2, pp. 228-256, 2013.
- [46] A. R. Rodríguez-Lombana, H. E. Beltrán-Gutiérrez y A. C. Moreno, “Caracterización florística del bosque subandino y algunas áreas disturbadas en San Bernardo (Cundinamarca), Colombia”, *Biota Colombiana*, vol. 18, nº 2, pp. 42-71, 2017.
- [47] E. Ceccon, *Restauración en bosques tropicales: fundamentos ecológicos, prácticos y sociales*, México: Ediciones Díaz de Santos, 2013.
- [48] S. Elliott, P. Navakitbumrung, C. Kuarak, S. Zangkum, V. Anusarnsunthorn y D. Blakesley, “Selecting framework tree species for restoring seasonally dry tropical forests in northern Thailand based on field performance”, *Forest Ecology and Management*, vol. 184, p. 177–191, 2013.
- [49] P. Y. Kageyama, R. E. Oliveira, L. Moraes, V. L. Engel y F. B. Gandara, *Restauração de áreas degradadas utilizando interação interespecíficas*, Botucatu: FEPAF, 2003.
- [50] K. Holl, “Prioridades de Investigación en Restauración de Bosques Neotropicales”, de *Restauración Ecológica en Colombia “Un compromiso de país”*, Bogotá, Red Colombiana de Restauración Ecológica, 2018, p. 418.
- [51] F. Torres Romero, L. A. Villota Ojeda y J. C. Villalba Malaver, “Avances en domesticación de especies nativas con potencial para los procesos de restauración ecológica”, de *Restauración Ecológica en Colombia “Un compromiso de país”*, Bogotá, Red Colombiana de Restauración Ecológica, Universidad Católica de Oriente, 2018, p. 418.
- [52] F. Alzate y J. Sierra-Escobar, *Metodología para la selección de especies en un programa de fuentes semilleras*, Rionegro: Universidad Católica de Oriente, 2000.
- [53] F. P. Melo, S. R. Pinto, P. H. Brancalio, P. S. Castro, R. S. Rodrigues, J. Aronson y M. Tabarelli, “Priority setting for scaling up tropical forest restoration projects: Early lessons from the Atlantic forest restoration pact”, *Environmental Science & Policy*, vol. 33, pp. 395-404, 2013.

Daño celular y genético como determinantes de la toxicidad de los plaguicidas

Cellular and genetic damage as determinants of pesticide toxicity

Duvan Sebastián Valbuena^{a*}
María Paula Meléndez-Flórez^{a*}
Victoria Eugenia Villegas^b
Magda Carolina Sánchez^c
Milena Rondón-Lagos^{d**}

Fecha de Recepción: 12.04.2020

Fecha de Aceptación: 05.05.2020

Doi: <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.11245>

Resumen

El uso de plaguicidas en Colombia ha permitido el control efectivo de plagas, lo que se ha traducido en un aumento de la productividad agrícola, forestal y ganadera del país. A pesar de sus ventajas, la exposición ocupacional y ambiental a este tipo de compuestos tiene la capacidad de generar efectos nocivos sobre la salud humana, debido a que pueden inducir daño en el material genético y provocar enfermedades como el cáncer. Aunque los efectos nocivos de la exposición a los plaguicidas son ampliamente conocidos, la información sobre el daño genómico (génico y cromosómico) producido es escasa o ausente. Esta revisión tiene como objetivo describir los efectos celulares y genéticos inducidos por la exposición a plaguicidas, así como sus implicaciones sobre la etiología de ciertas enfermedades. Considerando el amplio uso de plaguicidas en el mundo y su impacto sobre la salud, aumentar el bagaje de conocimiento sobre sus efectos nocivos permitirá establecer posibilidades futuras de aplicación de pruebas para la detección temprana de enfermedades, así como desarrollar programas y/o acciones preventivas dirigidas a la protección de los individuos más vulnerables en entornos ocupacionales y ambientales.

Palabras Clave: Exposición ocupacional, Genotoxicidad, Inestabilidad cromosómica, Plaguicidas

Abstract

The use of pesticides in Colombia has allowed effective pest control, increasing agricultural, forestry and livestock productivity. However, both occupational and environmental exposure to pesticides can generate harmful effects on human health, since they can induce damage to genetic material, causing the development of diseases, including cancer. Although the harmful effects caused by exposure to pesticides are widely known, specific information about genomic damage (gene and chromosomal damage) generated by exposure to them is scarce or absent. This review aims to describe the cellular and genetic effects induced by exposure to pesticides, as well as their implications for disease development. Considering the wide use

^a Estudiantes de Biología. Grupo de Investigación en Ciencias Biomédicas-UPTC, Escuela de Ciencias Biológicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia.

^b PhD. Grupo de Investigación en Moléculas Biológicas y Actividad Celular, Programa de Biología, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad del Rosario, Bogotá, Colombia.

^c MSc. Grupo de Investigación en Moléculas Biológicas y Actividad Celular, Programa de Biología, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad del Rosario, Bogotá, Colombia.

^d PhD. Grupo de Investigación en Ciencias Biomédicas-UPTC, Escuela de Ciencias Biológicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia

* Aportaron igualmente al artículo

** Autor de correspondencia: sandra.rondon01@uptc.edu.co

of pesticides in the world, as well as their impacts on health, increasing our knowledge of their harmful effects will allow us to establish future possibilities for applying tests for the early detection of diseases, as well as developing programs and/or preventive actions aimed at protecting the most vulnerable individuals in occupational and environmental settings.

Key words: Chromosomal Instability, Genotoxicity, Occupational exposure, Pesticides.

1. INTRODUCCIÓN

Colombia es considerado un país con la facultad de duplicar su capacidad agrícola para el año 2050 [1], lo que pone de presente la relevancia de la industria agrícola para el futuro económico del país [2]. En la actualidad, hay cerca de 40 millones de hectáreas disponibles para la agricultura, aunque solo seis millones están aprovechadas con este fin [2,3], por lo que el futuro aprovechamiento de este terreno para la obtención de cultivos promisorios supondría un incremento en el uso de plaguicidas para el control de plagas y enfermedades que afecten a los cultivos [4].

Diversos estudios han puesto en evidencia el riesgo potencial de la exposición crónica a plaguicidas, teniendo en cuenta que pueden provocar alteraciones en el material genético, como mutaciones génicas y/o alteraciones cromosómicas y, por tanto, también enfermedades como el cáncer [5,6]. A pesar que el conocimiento sobre los efectos nocivos de los plaguicidas ha aumentado en los últimos años, es poco lo que se conoce acerca del daño celular y genómico inducido. Considerando lo anterior, en esta revisión, profundizamos sobre los efectos celulares y genéticos de la exposición

a plaguicidas y sus implicaciones en el desarrollo de enfermedades.

2. PLAGUICIDAS

Los plaguicidas son sustancias químicas de origen sintético o natural, destinadas al control de plagas o de vectores causantes de enfermedades humanas, animales y vegetales [4,7]. Estas sustancias están diseñadas para ser tóxicas con los enemigos del ambiente y la agricultura [8]. Se clasifican de acuerdo con el tipo de organismos que controlan, así como con su toxicidad y composición química. Numerosos plaguicidas han sido clasificados por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) en el grupo 2A, como probablemente cancerígenos para los seres humanos [9]. Según el Instituto Nacional de Salud en Colombia, para el año 2017 se reportaron 8.423 casos de intoxicación con plaguicidas [10] en los que las principales vías de ingreso al organismo fueron la dérmica, por contacto directo; la respiratoria, por inhalación o exposición ambiental y la oral, por ingesta de productos contaminados como alimentos o agua (Figura 1).

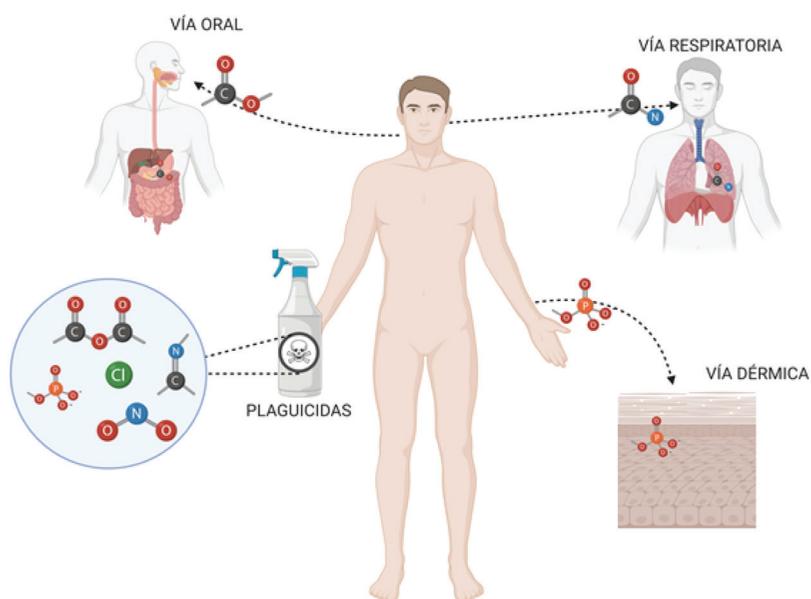


Figura 1. Principales vías de ingreso de plaguicidas al organismo. Los plaguicidas ingresan al organismo principalmente a través de la piel (vía dérmica), vías respiratorias y vías orales

2.1 Clasificación

2.1.1 Según los organismos que controlan

De acuerdo con su acción específica sobre la plaga o enfermedad que controlan, los plaguicidas se clasifican en insecticidas (contra insectos), acaricidas (contra garrapatas, ácaros y arañas), nematocidas (contra nemátodos), molusquicidas (contra moluscos), rodenticidas (contra roedores), avicidas (contra aves), bactericidas (contra bac-

terias), fungicidas (contra hongos) y herbicidas (contra plantas indeseadas) [7,11].

2.1.2 Según su composición química

Los plaguicidas también pueden ser clasificados de acuerdo con el grupo químico del principio activo, entre los principales se destacan los indicados en la tabla 1 [7,11,12].

Tabla 1. Clasificación de los principales plaguicidas de acuerdo con su composición química

Grupo químico del principio activo	Tipo de molécula	Modo de acción
Organofosforados	Ácido fosforico [13]	Actúan inhibiendo dos enzimas, la acetilcolinesterasa y butirilcolinesterasa [12].
Organoclorados	Moléculas orgánicas con sustituyentes cloro en varios lugares de su estructura, que poseen una configuración cíclica [14]	Actúan como antagonistas de los canales de cloro GABA-dependientes [7].
Carbamatos	Ácidos carbamáticos [15]	Actúan como inhibidores de las enzimas colinesterasas [11].
Bipiridilos (Diquat y paraquat)	Bipiridilos [12]	Son agentes corrosivos, que producen especies reactivas de oxígeno, lo que causa toxicidad sistémica [12].
Clorofenoxiácidos	Ácido fenoxiacético [11]	En las plantas actúan estimulando la hormona de crecimiento, mientras que en animales puede inducir daño mitocondrial [7,11].
Fosfometilglicina (Glifosato)	N- Fosfometil-glicina [16]	Estos compuestos pueden causar un desacoplamiento de la fosforilación oxidativa mitocondrial [7,11,12].
Ftalonitrilos	Ácido cloroisoftálico [11].	Actúan inhibiendo la respiración celular [11].

2.1.3 Según su toxicidad

La Organización Mundial de la Salud (OMS) (2009) [17] clasificó a los plaguicidas con base en la dosis letal 50 (DL50) (estimado estadístico que corresponde a la cantidad necesaria de tóxico por kilogramo de peso, capaz de matar al 50% de los individuos de una gran población de prueba) en extremadamente peligrosos por vía oral (≤ 5 mg/Kg sólidos y ≤ 20 mg/Kg líquidos) y por vía dérmica (≤ 10 mg/Kg sólido y ≤ 40 mg/Kg líquido); altamente peligroso por vía oral (5-50

mg/Kg sólido y 20-200 mg/Kg líquido) y por vía dérmica (10-100 mg/Kg sólido y 40-400 mg/Kg líquido); moderadamente peligroso por vía oral (50-500 sólidos y 200-2000 líquidos) y por vía dérmica (100-1000 mg/Kg sólido y 400-4000 mg/Kg líquido) y ligeramente peligroso por vía oral (≤ 500 mg/Kg sólidos y ≤ 2000 mg/Kg líquidos) y vía dérmica (≤ 1000 mg/Kg sólido y ≤ 4000 mg/Kg líquido) [7]. La clasificación otorgada por la OMS según su categoría toxicológica es indicada en la tabla 2 [11].

Tabla 2. Clasificación toxicológica de las plaguicidas (OMS)

Clase	Definición	DL ₅₀ en ratas por mg/kg de peso			
		Vía Oral		Vía Dérmica	
		Sólidos	Líquido	Sólido	Líquido
Ia	Extremadamente peligroso	≤5	≤20	≤10	≤40
Ib	Altamente peligroso	5-50	20-200	10-100	40-400
II	Moderadamente peligroso	50-500	200-2000	100-1000	400-4000
III	Ligeramente peligroso	≥500	≥2000	≥1000	≥4000

2.2 Mecanismo de acción de los plaguicidas

El mecanismo de acción de los plaguicidas a nivel celular depende de las variaciones individuales en la absorción y distribución tisular específica de los plaguicidas. Aunque existe una amplia información sobre los procesos biológicos desencadenados, es limitado el acervo de conocimiento disponible sobre la toxicidad y la genotoxicidad asociada [18].

Estudios recientes han demostrado que los plaguicidas inducen estrés oxidativo [18] y alteran los mecanismos de desintoxicación y eliminación de enzimas de la célula, lo que deteriora la función celular y enzimática, mediante la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) [19]. Tanto el aumento de la producción de estas especies como la disminución de la capacidad de defensa antioxidante pueden alterar el equilibrio oxidativo y dañar a todos los componentes de la célula, incluidos los lípidos, las proteínas y los ácidos nucleicos. Esto explica que el estrés oxidativo sea uno de los principales mecanismos implicados en la génesis de diversas enfermedades [20]. A este respecto, ha sido reportado que ROS pueden afectar la expresión de genes que participan en procesos de inflamación, transformación celular, muerte o supervivencia de células tumorales, proliferación celular, invasión, angiogénesis y metástasis [21].

La exposición a plaguicidas puede además modular la funcionalidad de las células del sistema inmune, como los macrófagos y los linfocitos, lo que permite la aparición de un microambiente proinflamatorio responsable de la acumulación de daño genético [21,22]. De hecho, las alteraciones de los macrófagos y, en particular, la secreción

anormal de varias proteínas incluyendo el factor de necrosis tumoral (TNF), interleucina (IL)-1b y óxido nítrico (NO), desempeñan un papel clave en la tumorigénesis y en las enfermedades autoinmunes, al interferir con las vías de señalización celular, lo que podría provocar cambios en la producción de citocinas, la expresión de marcadores de superficie y la activación de la proliferación celular [22,23]. La exposición a plaguicidas ha sido también asociada con una disminución en la actividad de la enzima colinesterasa [24], tanto la plasmática como la eritrocitaria [19], así como con alteraciones en la proliferación celular de los linfocitos. La Colinesterasa, es una enzima esencial para el funcionamiento normal del sistema nervioso del cuerpo humano, por lo que su disminución podría conducir a neurotoxicidad en el sistema nervioso central y/o periférico [25].

Es importante resaltar que los mecanismos de acción de los plaguicidas en los seres humanos varían de acuerdo con su principio activo y con su especificidad tisular [26]. Por ejemplo, los plaguicidas de tipo organofosforado, organoclorado o carbamato, son considerados como disruptores endocrinos [17,27,28], cuya función ha sido asociada con la síntesis y el transporte hormonal. Al imitar las acciones hormonales, los plaguicidas exhiben actividad estrogénica y antiandrogénica, modificando de esta manera algunas vías de señalización celular [28,29], incluyendo la vía de señalización fosfatidilinositol 3 quinasa (PI3K)/serina treonina quinasa (AKT)/blanco de la rapamicina en mamíferos (mammalian target of rapamycin) (mTOR) (Figura 2). De hecho, ha sido indicado que estos plaguicidas producen hiperactivación de esta vía de señalización (PI3K/AKT/mTOR), considerada fundamental para

procesos celulares esenciales como proliferación, migración, supervivencia, metabolismo y apoptosis [30], lo que hace que su desregulación o bien, la pérdida de función de las proteínas PTEN, P53

y BAD, conduzcan a una proliferación celular descontrolada y a la supervivencia de las células tumorales (Figura 2) [30,31].

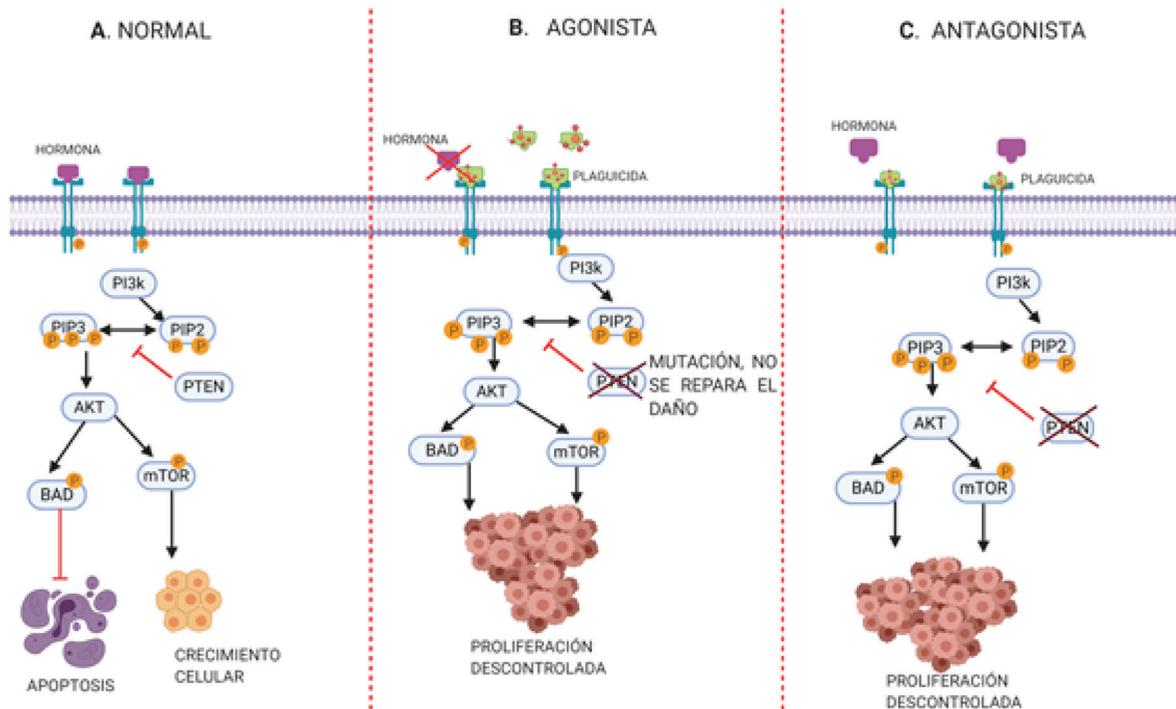


Figura 2. Mecanismo de acción de los plaguicidas organoclorados, organofosforados y carbamatos, a través de la vía de señalización PI3K/AKT/mTOR. A) La ruta PI3K/AKT/mTOR activada se inicia con el reclutamiento de PI3K en la membrana plasmática y la posterior fosforilación del fosfatidil inositol, 4,5-bisfosfato (PIP₂) y del fosfatidil inositol-3,4,5-trisfosfato (PIP₃). PIP₃ funciona como ligando para reclutar y activar a AKT. A su vez, la activación de AKT controla la supervivencia celular a través de la fosforilación de mTOR y de la proteína antiapoptótica BAD, inhibiendo la apoptosis y promoviendo la proliferación celular. PTEN, por su parte, desfosforila a PIP₃, suprimiendo el crecimiento celular tumoral y regulando la invasión de las células tumorales. B) En su condición de disruptores endocrinos, los plaguicidas actúan como agonistas imitando a la hormona, o como C) antagonistas, bloqueando al receptor, modificando y desregulando en ambos casos la vía de señalización celular PI3K/AKT/mTOR. La desregulación de esta vía, así como la pérdida de función de las proteínas PTEN y P53, conducen a un incremento en la proliferación celular e inhibición de la apoptosis, procesos relacionados con el desarrollo de múltiples tipos de cáncer.

En adición, otro tipo de plaguicidas como los clorofenoxiácidos utilizados como herbicidas, también se caracterizan por imitar la función de ciertas hormonas, alterando así el metabolismo y crecimiento celular [14,32].

2.3 Genotoxicidad asociada con los plaguicidas

Si bien los mecanismos genotóxicos inducidos por los plaguicidas están fundamentalmente relacionados con su potencial para afectar el material genético en forma directa o indirecta [33], también

pueden estar afectados por una serie de factores complejos que incluyen edad, sexo, susceptibilidad individual, cantidad y duración de la exposición, así como por el contacto simultáneo con otros químicos causantes de genotoxicidad.

El daño directo al material genético puede ser de tipo estructural o funcional y se produce en los cromosomas, el ADN y las proteínas histonas, conduciendo eventualmente a la inhibición de los procesos de replicación y transcripción [34]. En caso de que estas lesiones no se reparen o se reparen en forma incorrecta, se generan alteraciones genéticas y cromosómicas [21,35,36] las cuales

podrían conducir al desarrollo de enfermedades (Figura 3). En adición, se ha demostrado que la susceptibilidad a los plaguicidas está relacionada con una amplia gama de polimorfismos en genes claves que participan en la regulación del ciclo celular, el estado redox y el metabolismo de los fármacos [37].

El daño indirecto modula la expresión génica a nivel de ARNs no codificantes, histona desacetila-

sas y patrones de metilación del ADN (alteraciones epigenéticas) (Figura 3), lo que produce modificaciones en la expresión de genes implicados en el mantenimiento de la homeostasis celular [21, 35, 38–40]. De hecho, han sido reportadas asociaciones entre exposición a plaguicidas y la presencia de mutaciones en genes responsables del desarrollo y la progresión tumoral [19,41,42].

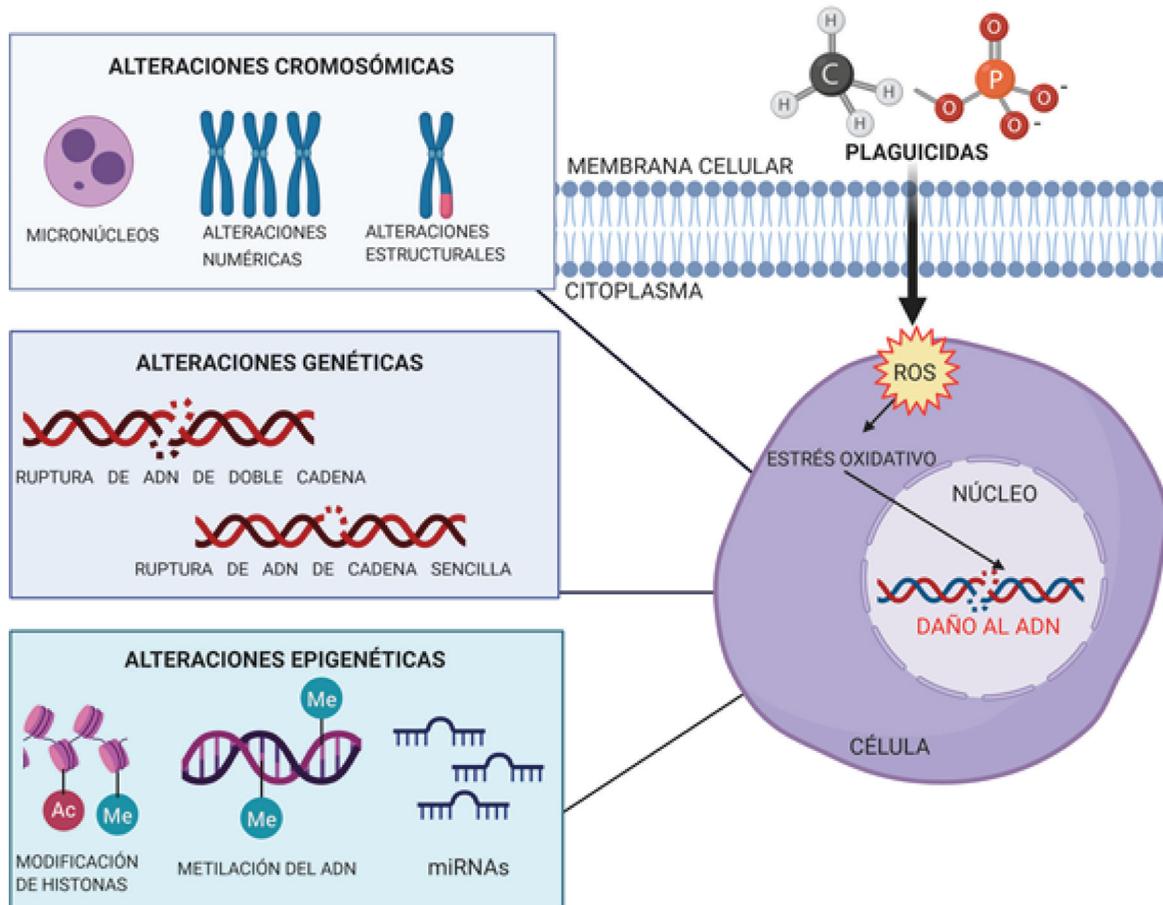


Figura 3. Daño genético directo e indirecto inducido por exposición a plaguicidas.

Los plaguicidas inducen daño oxidativo al ADN causando alteraciones cromosómicas numéricas y estructurales, rupturas de ADN de cadena sencilla y de cadena doble y alteraciones epigenéticas. Tales alteraciones conducen a modificaciones en la expresión de genes implicados en el mantenimiento de la homeostasis celular y en el desarrollo de enfermedades.

2.3.1 Alteraciones genéticas

Los plaguicidas inducen daño oxidativo en el ADN, generando aductos de ADN (segmentos de ADN unidos a una sustancia química) y rupturas de ADN de cadena sencilla o doble [43]. Algunos estudios realizados hasta la fecha han demostrado un aumento significativo en la inestabilidad del material genético en poblaciones expuestas

ocupacionalmente a plaguicidas [44-47]. Así, a nivel nacional, en los departamentos de Tolima [48], Putumayo, Nariño, Valle del Cauca [49], Cauca [50] y Bogotá [50], se ha reportado que las mezclas de organofosforados u organoclorados tienden a aumentar el daño genético evaluado mediante el ensayo cometa [48]. Sin embargo, a pesar de que parece clara la asociación entre la exposición a plaguicidas y el daño genético

[19, 41], otros grupos de investigadores no han observado asociación alguna [25,51]. Es el caso de Bolognesi y col. [49], quienes sugirieron que el efecto genotóxico del glifosato, un herbicida ampliamente usado en nuestro país, es bajo y transitorio. Tampoco Hoyos y col., [52] ni Varona y col., [50] encontraron suficiente evidencia sobre la inducción de daño genético debida a la exposición a los plaguicidas, resultados que podrían ser explicados con base en posibles deficiencias en el diseño metodológico [51, 53, 54], o bien, en variaciones en el tipo de exposición o en el uso de plaguicidas diferentes [51]. Por estas razones, algunos autores han sugerido el uso de técnicas que permitan determinar con mayor grado de sensibilidad el daño genotóxico causado por los plaguicidas, como la hibridación *in situ* por fluorescencia (FISH) [50, 52].

2.3.2 Alteraciones Cromosómicas

Las alteraciones cromosómicas en individuos expuestos a plaguicidas han sido frecuentemente evaluadas mediante el ensayo de micronúcleos, así como con análisis citogenéticos como el cariotipo (Tabla 3 y Figura 3) [55]. El micronúcleo es un tercer núcleo que se forma durante la transición

metafase/anafase de la mitosis, el cual contiene una porción de un cromosoma excéntrico o un cromosoma completo que no se integra en los polos opuestos durante la anafase, lo que resulta en la formación de células hijas que carecen de una parte o de la totalidad de un cromosoma. Este tipo de alteración ha sido reportada en estudios con agricultores y trabajadores agrícolas expuestos a plaguicidas, en quienes se ha hallado un número significativamente mayor de rupturas del ADN y de micronúcleos que en personas no expuestas [18, 56–61]. Vale la pena resaltar que en estos estudios se observó un aumento en la frecuencia de micronúcleos, tanto a mayor tiempo de exposición como en ausencia de medidas de protección. Otros trabajos relacionados no han encontrado evidencia de asociación entre el hábito de fumar o el consumo de alcohol [19] o el género [23, 25, 62] y la presencia de daño. En cuanto a la edad, mientras algunos estudios han informado de su asociación con la frecuencia de micronúcleos [19, 63], para otros no existe asociación alguna. Los hallazgos reportados hasta la fecha relacionados con la alta frecuencia de micronúcleos en poblaciones expuestas a plaguicidas demuestra que estos compuestos químicos inducen un aumento en la inestabilidad genómica [18, 64] (Tabla 3).

Tabla 3. Estudios sobre genotoxicidad por exposición a plaguicidas a nivel mundial

Clase química de los plaguicidas	Técnica usada	Conclusiones
Organofosforados, Carbamatos y Piretroides	Ensayo de micronúcleos (células epiteliales) Ensayo de alteraciones cromosómicas (linfocitos)	Los individuos expuestos presentaron un aumento estadísticamente significativo en el número de aberraciones cromosómicas ($p < 0.05$) y de micronúcleos ($p < 0.05$) [40]
Organofosforados y otros	Ensayo de micronúcleos (células epiteliales)	Para este estudio, el ensayo de micronúcleos mostró un aumento significativo de células micronucleadas en el grupo ocupacionalmente expuesto ($p < 0.01$) [65]
Mezcla de varios plaguicidas	Ensayo de micronúcleos (linfocitos) Ensayo Cometa (linfocitos)	El ensayo cometa realizado en las personas expuestas mostró un índice de daño al ADN significativamente mayor en comparación con el grupo control ($p < 0.0001$). Así mismo el ensayo de micronúcleos indico un aumento significativo de los mismos para el grupo de estudio ($p < 0.001$) [15]
Mezcla de varios plaguicidas	Ensayo Cometa (linfocitos)	No hubo diferencias estadísticas significativas en el daño al ADN en trabajadores expuestos con relación al grupo control [50]
Organofosforados, carbamatos, piretroides y otros	Ensayo de micronúcleos (linfocitos, células epiteliales bucales)	No se encontraron diferencias significativas de daño cromosómico en las cuatro poblaciones de trabajadores ocupacionalmente expuestos analizadas [21]

Organofosforados, carbamatos y piretroides	Ensayo cometa (linfocitos)	El daño al ADN, determinado por la longitud media de la cola en el ensayo cometa, fue significativamente mayor ($p < 0.001$) en el grupo de mujeres expuestas a plaguicidas en relación con aquellas que nunca estuvieron expuestas [19]
Organofosforados, carbamatos, piretroides y organoclorados	Ensayo Cometa (linfocitos) Ensayo de micronúcleos (células epiteliales)	En comparación con el grupo control, las personas expuestas a plaguicidas tenían un aumento significativo en la frecuencia de micronúcleos ($p < 0.001$), así mismo, presentaban una diferencia significativa en el daño ADN, evaluado en el ensayo cometa ($p < 0.001$) [14]
Mezcla de plaguicidas	Ensayo de micronúcleos (células epiteliales)	Los resultados mostraron una diferencia significativa entre los grupos expuestos a plaguicidas, donde la frecuencia de mutaciones cromosómicas fue mayor que en el grupo control ($p < 0.001$) [62]
Organofosforados	Ensayo Cometa (células epiteliales) Ensayo de micronúcleos (células epiteliales)	Los niños que vivían a menos de 2 km de las zonas de cultivo donde trabajaban sus padres, presentaban una cantidad significativamente mayor de micronúcleos ($p < 0.05$) y un aumento significativo en la longitud media de la cola de ADN en el ensayo cometa ($p < 0.05$), en comparación con niños que vivían más alejados de los cultivos [66]
Mezcla de plaguicidas	Ensayo Cometa (células epiteliales) Ensayo de micronúcleos (células epiteliales)	Aumento significativo en el número de micronúcleos ($p < 0.0001$) y longitud media de la cola en el ensayo cometa ($p < 0.001$) en las personas expuestas a plaguicidas [58]
Mezcla de plaguicidas	Ensayo Cometa (linfocitos)	En periodos de alta exposición, los agricultores mostraron un aumento significativo de daño genotóxico en comparación con periodos de baja exposición ($p = 0.002$), así mismo, el daño genético fue significativamente mayor en los dos periodos, al comparársele con un grupo control ($p < 0.001$) [67]
Mezcla de plaguicidas	Ensayo de micronúcleos (células epiteliales bucales)	Los agricultores expuestos ocupacionalmente a plaguicidas presentaron tasas significativamente más altas de anomalías nucleares que el grupo de no expuestos ($p < 0.005$) [68]

Aunque el ensayo de micronúcleos ha sido ampliamente utilizado para monitorear el daño cromosómico inducido por la exposición a plaguicidas, presenta la desventaja de no brindar información acerca del tipo y frecuencia de las alteraciones cromosómicas que origina [69]. En este orden de ideas, otros estudios citogenéticos como el cariotipo constituyen una excelente herramienta, tanto para la identificación de alteraciones cromosómicas, como para la determinación de los niveles de inestabilidad genómica y cromosómica [70]. Esta inestabilidad se produce cuando la integridad del genoma no es protegida a cabalidad por el sistema de mantenimiento encargado, ya sea por problemas hereditarios o por exposición a agentes ambientales. En efecto, ha sido establecido que los plaguicidas pueden provocarla e interferir con los mecanismos de reparación del daño del ADN [56]. A pesar de la importancia del cariotipo en la identificación de alteraciones cromosómicas inducidas por la exposición ocupacional a plaguicidas,

son escasos los estudios que han utilizado esta metodología, lo que explica que la información acerca del tipo y frecuencia de dichas alteraciones sea limitada. Sin embargo, en algunos estudios se ha informado acerca de alteraciones numéricas y estructurales, las que han sido asociadas con condiciones como infertilidad, abortos espontáneos, enfermedades cardíacas y cáncer [5, 71]. Entre las alteraciones estructurales que han sido reportadas en mayor frecuencia se encuentran translocaciones, cromosomas dicéntricos y rupturas cromosómicas. De hecho, la translocación cromosómica t(14;18) ha sido observada en alta frecuencia en trabajadores expuestos a plaguicidas y ha sido asociada con un mayor riesgo de desarrollar linfoma no Hodgkin (LNH) [72]. Estudios adicionales en poblaciones ocupacionalmente expuestas a plaguicidas han evidenciado una elevada frecuencia de cromosomas dicéntricos [70] y de rupturas cromosómicas, localizadas en las regiones 1p13, 2p23, 14q32 y 21q12 [73].

Respecto a las alteraciones cromosómicas numéricas, estudios citogenéticos realizados en el esperma de individuos expuestos a plaguicidas, identificaron una alta frecuencia de disomía cromosómica sexual (XX, YY, XY) [74]. Adicionalmente, la exposición a insecticidas organofosforados en altas dosis ha sido asociada con un aumento incrementado de anormalidades en el esperma y disminución de la fertilidad en hombres, y en mujeres con abortos espontáneos, defectos congénitos o retardo del crecimiento fetal [72, 75].

Recientemente, Cepeda y col. [76], mediante el uso de citogenética de bandas (Bandeo GTG) y citogenética molecular (FISH), observaron un aumento significativo en la frecuencia de alteraciones cromosómicas clonales y no clonales en individuos expuestos a plaguicidas en la población de Simijaca, Colombia. Las alteraciones cromosómicas identificadas incluyeron monosomía de los cromosomas X, 10 y 20, cromosomas dicéntricos, deleciones, translocaciones, inversiones, cromosomas derivados y cromosomas en anillo, así como una alta frecuencia de fragilidades (fra(9)(q12)). Tales hallazgos evidencian el efecto nocivo de los plaguicidas en los cromosomas, así como su asociación con un aumento significativo en la inestabilidad cromosómica [77].

2.3.3 Alteraciones epigenéticas

La epigenética corresponde a los cambios en los patrones de metilación del ADN, así como a modificaciones en las histonas y en la expresión diferencial de ARN no codificantes, lo que causa variaciones en la expresión génica, sin que medie ninguna alteración en la secuencia de ADN [21]. La inducción de cambios epigenéticos por exposición ambiental ha sido reseñada en varios estudios, que indican que dichos cambios, además de ser heredables, facilitan el desarrollo de enfermedades como cáncer [78]. Por este motivo, los plaguicidas han sido postulados como sustancias carcinogénicas que pueden actuar a través de mecanismos epigenéticos o no genotóxicos [39]. En 1981, fueron Maslansky y col. quienes primero describieron la inducción de hepatocarcinogénesis debida a mecanismos epigenéticos en individuos expuestos a plaguicidas organoclorados [79]. Estudios posteriores reportaron asociaciones entre la transformación tumoral y los efectos epigenéticos del vinclozolin, fungicida conocido por actuar como disruptor endocrino ambiental [80]. La hi-

pometilación global del ADN, otra modificación epigenética, ha sido observada en personas con un nivel elevado de plaguicidas en la sangre y contaminantes orgánicos persistentes [81]. Además del cáncer, alteraciones epigenéticas han sido también detectadas en enfermedades neurodegenerativas, como Parkinson [82], Alzheimer [33] y esclerosis múltiple [83]. En este tipo de trastornos, se ha observado que los insecticidas neurotóxicos son capaces de promover apoptosis en neuronas dopaminérgicas a través de la hiperacetilación de las histonas centrales H3 y H4 [84].

La epigenética ha abierto un nuevo campo para estudiar la influencia de la exposición ambiental en la regulación transcripcional de genes asociados con enfermedades humanas [85]. Un ejemplo característico de la importancia de la epigenética en el biomonitoreo de poblaciones expuestas a plaguicidas es el estudio de Weldon y col., [86], quienes en 2016, mediante el uso de microARNs (miARN) como marcadores de exposición a plaguicidas, mostraron que seis miARN (miR-223, -518d-3p, -597, -517b, -133b y -28-5p) tenían una expresión relativamente más alta en los trabajadores agrícolas expuestos a plaguicidas en comparación con los trabajadores no agrícolas no expuestos, demostrando que los miARNs pueden ser usados como biomarcadores de exposición a estos químicos [86]. Si bien se han efectuado importantes hallazgos sobre los cambios en el patrón de expresión genética asociado con la exposición a plaguicidas, se requieren investigaciones adicionales con un mayor número de individuos que permitan confirmar tal asociación.

2.4 Enfermedades asociadas con la exposición a plaguicidas

Los efectos nocivos de los plaguicidas son ampliamente conocidos, los cuales incluyen su capacidad de desencadenar enfermedades genéticas heredables, así como disfunción reproductiva y defectos de nacimiento, entre otros [87]. Varios estudios han mostrado la relación entre la exposición a los plaguicidas y el aumento en la tasa de enfermedades crónicas, como cáncer, diabetes, trastornos neurodegenerativos como Parkinson, Alzheimer y esclerosis lateral amiotrófica (ELA), defectos congénitos y trastornos reproductivos. La asociación entre la exposición a plaguicidas y su repercusión en diferentes tipos de enfermedades crónicas humanas es indicada en la tabla 4.

Tabla 4. Enfermedades asociadas con la exposición a plaguicidas

ENFERMEDAD	REFERENCIAS
Cáncer de próstata y leucemia	[88–90]
Cánceres linfohematopoyéticos	
Cáncer de pulmón	[81, 91, 92]
Cáncer colorrectal	
Defectos de nacimiento y toxicidad del desarrollo	[93, 94]
Desórdenes reproductivos	[85, 95, 96]
Parkinson	[82, 97–99]
Alzheimer	[100, 101]
Esclerosis lateral amiotrófica (ELA)	[83, 102–104]
Diabetes	[105]
Enfermedades cardiovasculares	[106]
Enfermedad respiratoria crónica	[107, 108]
Enfermedades autoinmunes: Lupus eritematoso sistémico y artritis reumatoide	[75, 109, 110]

2.5 Técnicas para la evaluación de daño genético

En la actualidad, se dispone de diferentes técnicas que no solo permiten evaluar la genotoxicidad generada por la exposición a diversos agentes químicos como los plaguicidas [111], sino también

efectuar el biomonitoreo y el seguimiento a las poblaciones ocupacionalmente expuestas. Entre estas técnicas se encuentran el ensayo cometa y el de micronúcleos, el cariotipo, el intercambio de cromátides hermanas, la hibridación genómica comparativa (CGH) y FISH (Figura 4).

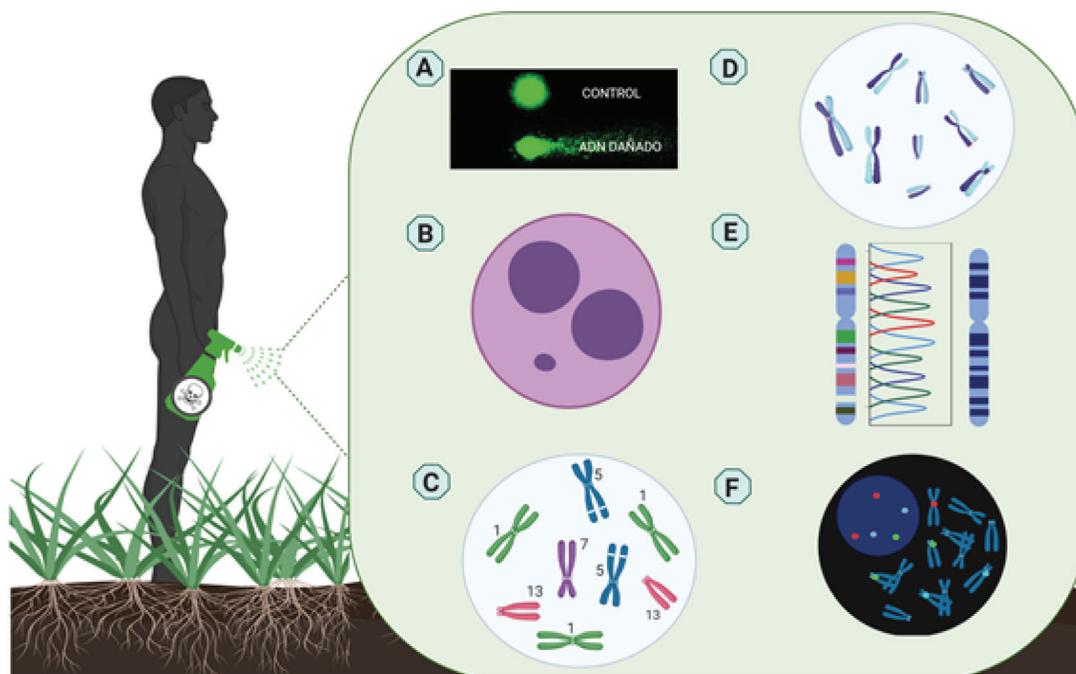


Figura 4. Técnicas para la evaluación de daño genético. A) Ensayo cometa. B) Micronúcleos C) Cariotipo. D) Intercambio de cromátides hermanas. E) Hibridación genómica comparativa. F) Hibridación *in situ* por fluorescencia (FISH)

2.5.1 Ensayo cometa

Toma su nombre del patrón de migración del ADN en las células dañadas. Es una técnica de alta sensibilidad, que hace posible medir los niveles de ruptura del ADN de cadena sencilla y/o doble. El principio básico del ensayo alcalino es la migración del ADN en una matriz de agarosa bajo condiciones de electroforesis de bajo voltaje. Cuando se observa una célula dañada al microscopio, esta presenta la apariencia de un cometa, con una cabeza o región nuclear y una cola formada por los fragmentos nucleares que han emigrado en dirección al ánodo (Figura 4A) [18, 44, 45, 56, 112].

2.5.2 Micronúcleos

Permite detectar el daño en el material genético, mediante la identificación de pequeños cuerpos esféricos formados por cromosomas enteros o por fragmentos cromosómicos que han quedado excluidos de los núcleos de las nuevas células formadas. Las alteraciones son visibles al microscopio (Figura 4B) [77].

2.5.3 Cariotipo

Es una técnica muy sensible diseñada para evaluar cambios en los cromosomas metafásicos [113] e identificar pequeñas alteraciones estructurales y numéricas (Figura 4C) [114], así como también el tipo de alteración y el porcentaje de inestabilidad cromosómica (IC) [114, 115].

2.5.4 Intercambio de cromátidas hermanas

Esta prueba consiste en la obtención de cromosomas con cromátidas químicamente diferentes, por medio de la incorporación *in vitro* de una base análoga a la timidina, la bromodoxina-uridina (BrdU) la que, unida a algún fluorocromo o colorante, puede ser detectada mediante el uso de microscopía. Permite evaluar la inestabilidad cromosómica, aunque sin establecer su porcentaje (Figura 4D) [111, 116].

2.5.5 Hibridación genómica comparativa (CGH)

Técnica basada en la hibridación de una gran cantidad de sondas de ADN para la detección de pérdidas o ganancias en el material genético [117]. Sin embargo, esta técnica permite detec-

tar solamente alteraciones desbalanceadas [118, 119], ya que las alteraciones balanceadas al estar relacionadas con reacomodación del material genético, no involucran ganancia ni pérdida del mismo (Figura 4E).

2.5.6 Hibridación *in situ* por fluorescencia (FISH)

Esta técnica de citogenética molecular utiliza sondas marcadas con fluorocromos de colores específicos, las cuales, al hibridarse por complementariedad con secuencias conocidas de ADN dejan en evidencia las posibles alteraciones numéricas, estructurales y microdeleciones presentes [120]. Además, permite establecer el tipo de alteración y el porcentaje de inestabilidad cromosómica, cuando se analizan como mínimo 100 núcleos interfásicos (Figura 4E) [121].

CONCLUSIONES

Las investigaciones realizadas hasta la fecha han demostrado los efectos nocivos de los plaguicidas en la salud humana, razón por la cual es necesario considerar la exposición como un factor de riesgo potencial para el desarrollo de enfermedades crónicas como cáncer, diabetes, trastornos neurodegenerativos, defectos congénitos y trastornos reproductivos. Los hallazgos aquí reportados evidencian la necesidad de diseñar e implementar estrategias de intervención que fomenten el uso de equipos de protección cuando se manejan plaguicidas y favorezcan la implementación de programas de seguimiento de poblaciones ocupacionalmente expuestas, para la detección temprana de enfermedades.

REFERENCIAS

- [1] FinAgro, “El momento del Agro | Finagro”, 2020. <https://www.finagro.com.co/noticias/el-momento-del-agro> (accedido may 08, 2020).
- [2] C. Moncayo, “DANE presenta las cifras reales del campo colombiano”, Instituto Nacional de Contadores Públicos de Colombia, dic. 02, 2016. <https://www.incp.org.co/dane-presenta-las-cifras-reales-del-campo-colombiano/> (accedido may 08, 2020).
- [3] Dinero, “El agro, uno de los posibles ganadores tras la crisis”, ¿Por qué el agro se podría

- impulsar tras la crisis?, 2020. <http://www.dinero.com/pais/articulo/por-que-el-agro-se-podria-impulsar-tras-la-crisis/284301> (accedido may 08, 2020).
- [4] E. Z. Violante, E. A. García, L. C. Ojinaga, y W. D. Heusser, “Daño genético y exposición a plaguicidas en trabajadores agrícolas del Valle de San Quintín, Baja California, México”, p. 9.
- [5] A. Arafá, M. Afify, y N. Samy, “Evaluation of Adverse Health Effects of Pesticides Exposure [Biochemical & Hormonal] among Egyptian Farmers”, *J. Appl. Sci. Res.*, vol. 9, n.o 7, pp. 4404-4409, 2013.
- [6] S. M. Bréga et al., “Clinical, cytogenetic and toxicological studies in rural workers exposed to pesticides in Botucatu, São Paulo, Brazil”, *Cad. Saúde Pública*, vol. 14, n.o suppl 3, pp. S117-S123, 1998, doi: 10.1590/S0102-311X1998000700011.
- [7] M. L. Castrejón Godínez, E. Sanchez Salinas, y L. Ortíz, “PLAGUICIDAS: GENERALIDADES, USOS E IMPACTOS SOBRE EL AMBIENTE Y LA SALUD”, *Prim. Ed.*, vol. 1, p. 30, 2014.
- [8] R. Valencia Quintana et al., “GENOTOXICIDAD DE PLAGUICIDAS EN SISTEMAS VEGETALES”, p. 26.
- [9] K.Z. Guyton et al., “Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate”, vol. 16. *Lancet Oncol*, pp. 490-491, 2015, [En línea]. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(15\)70134-8](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(15)70134-8).
- [10] A. del P. Díaz Gómez, “Informe De Evento Intoxicaciones Por Sustancias Químicas, Colombia”, Instituto Nacional de Salud, 2017.
- [11] J. Graziano de Silva, Código Internacional de Conducta para la Gestión de Plaguicidas, vol. 1. Roma: Food & Agriculture Org, 2015.
- [12] Instituto Colombiano Agropecuario, “Plaguicidas Químicos”, ICA, 2020. <https://www.ica.gov.co/areas/agricola/servicios/regulacion-y-control-de-plaguicidas-quimicos.aspx> (accedido may 08, 2020).
- [13] E. Carod Benedico, “Insecticidas organofosforados. “De la guerra química al riesgo”, *Medifam*, vol. 12, n.o 5, pp. 51-62, 2002.
- [14] A. Ferrer, “Intoxicación por plaguicidas”, *An. Sist. Sanit. Navar.*, vol. 26, n.o 1, pp. 155-171, 2003, doi: 10.4321/S1137-66272003000200009.
- [15] M. H. Badii y J. Landeros, “Plaguicidas que afectan a la salud humana y la sustentabilidad”, *CULCyT*, vol. 19, n.o 4, pp. 21-34, 2007.
- [16] G. Solís González, A. A. Cortés Téllez, Z. I. Téllez Pérez, y C. Bartolomé Camacho, “Toxicidad aguda del herbicida N-(fosfometil) glicina sobre representantes planctónicos *Artemia franciscana* y *Microcystis aeruginosa*”, *Rev.Esp.Cienc.Quim.Biol*, vol. 22, pp. 1-8, 2019, doi: DOI: 10.22201/fesz.23958723e.2019.0.192.
- [17] R. S. Benítez Leite, “Plaguicidas y efectos sobre la salud humana: Un Estado del Arte”. 2012, [En línea]. Disponible en: <http://www.serpajpy.org.py/wp-content/uploads/2014/03/Plaguicidas-y-efectos-sobre-la-salud-humana1.pdf>.
- [18] D. Benedetti et al., “Genetic damage in soybean workers exposed to pesticides: Evaluation with the comet and buccal micronucleus cytome assays”, *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.*, vol. 752, n.o 1-2, pp. 28-33, abr. 2013, doi: 10.1016/j.mrgentox.2013.01.001.
- [19] H. Jacobsen-Pereira et al., “Markers of genotoxicity and oxidative stress in farmers exposed to pesticides”, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 148, pp. 177-183, feb. 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.10.004.
- [20] A. Sabarwal, R. Agarwal, y R. P. Singh, “Fisetin inhibits cellular proliferation and induces mitochondria-dependent apoptosis in human gastric cancer cells”, *Mol. Carcinog.*, vol. 56, pp. 499–514., 2017.
- [21] A. Sabarwal, K. Kumara, y R. P. Singha, “Hazardous effects of chemical pesticides on human health—Cancer and other associated disorders”, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 63, pp. 103-114, 2018.
- [22] I. Helali, S. Ferchichi, H. Harizi, M. Aouni, y A. Maaouia, “Modulation of macrophage functionality induced in vitro by chlorpyrifos and carbendazim pesticides”, *J. Immunotoxicol.*, vol. 5, pp. 745–750, 2016, doi: <https://doi.org/10.1080/1547691X.2016.1181124>.

- [23] T. Ali, M. Ismail, F. Asad, A. Ashraf, U. Waheed, y Q. M. Khan, "Pesticide genotoxicity in cotton picking women in Pakistan evaluated using comet assay", *Drug Chem. Toxicol.*, vol. 41, n.o 2, pp. 213-220, abr. 2018, doi: 10.1080/01480545.2017.1343342.
- [24] M. Boussabbeh, I. Ben Salem, M. Hamdi, S. Ben Fradj, S. Abid-Essefi, y H. Bacha, "Diazinon, an organophosphate pesticide, induces oxidative stress and genotoxicity in cells deriving from large intestine", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, n.o 3, pp. 2882-2889, feb. 2016, doi: 10.1007/s11356-015-5519-y.
- [25] S. Pastor, Csaba Siffel, M. Ricard, y P. Stylianou, "Biomonitoring of four European populations occupationally exposed to pesticides: use of micronuclei as biomarkers", *Mutagenesis*, vol. 18, n.o 3, pp. 249-258, 2003.
- [26] G. Martínez Luna, J. Castillo Cadena, J. H. Serment Guerrero, y P. R. Valencia Quintana, "Efecto de la exposición laboral a plaguicidas sobre la calidad espermática, daño al ADN y su asociación con los polimorfismos de GST", Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, 2014.
- [27] D. Alissa, F. Mañas, B. Bosch, N. Gentile, N. Bernardi, y N. Gorla, "Biomarcadores de daño genético en poblaciones humanas expuestas a plaguicidas", *Acta Biol. Colomb.*, vol. 17, pp. 485-510, 2012.
- [28] C. Martínez-Valenzuela, "Riesgo Genotóxico Por Exposición A Plaguicidas En Trabajadores Agrícolas", *Rev. Int. Contam. Ambient.*, vol. 23, pp. 185-200, 2007.
- [29] L. Díaz González y C. Alonso González, "Consecuencias de la exposición materno-infantil a disruptores endocrinos: Impacto en el ámbito de los trastornos reproductivos", Universidad de Cantabria, Santander, 2018.
- [30] I. R. González Espinoza, C. Garza Villarreal, O. A. Juárez León, y E. Téllez Bernal, "Cáncer de mama con receptores hormonales positivos: tratamiento adyuvante, primera línea en cáncer metastásico y nuevas estrategias (inhibición de mTOR)", *Gaceta Mexicana de Oncología*, vol. 14, dic. 2015, doi: 10.1016/j.gamo.2015.11.001.
- [31] M. Lema, "RUTA PI3K / PTEN / AKT" . 2012, Accedido: may 18, 2020. [En línea]. Disponible en: http://mauriciolema.webhost4life.com/Moloncol2012/files/MolOncol04_PI3K_PTEN_AKT.pdf.
- [32] M. Fernandez, D. Martín, y F. Rubiños, "Clorofenoxiácidos", *Plaguicidas*, jun. 10, 2010. <https://tplaguicidas.wordpress.com/clorofenoxiacidos/> (accedido may 11, 2020).
- [33] K. Kvitko et al., "Susceptibility to DNA damage in workers occupationally exposed to pesticides, to tannery chemicals and to coal dust during mining", *Genet. Mol. Biol.*, vol. 35, n.o 4 suppl 1, pp. 1060-1068, 2012, doi: 10.1590/S1415-47572012000600022.
- [34] V. F. S. Kahl et al., "Chronic occupational exposure endured by tobacco farmers from Brazil and association with DNA damage", *Mutagenesis*, vol. 33, n.o 2, pp. 119-128, abr. 2018, doi: 10.1093/mutage/gex045.
- [35] S. Gangemi et al., "Occupational exposure to pesticides as a possible risk factor for the development of chronic diseases in humans", *Mol. Med. Rep.*, vol. 14, pp. 4475-4488, 2016, doi: <https://doi.org/10.3892/mmr.2016.5817>.
- [36] A. F. Muñoz Aristizábal, "Evaluación del daño en el ADN en dos poblaciones colombianas de agricultores y floricultores", *Rev. UDCA Actual. Divulg. Científica*, vol. 12, n.o 1, pp. 7-16, feb. 2009, doi: 10.31910/rudca.v12.n1.2009.637.
- [37] S. Koutros et al., "Xenobiotic-metabolizing gene variants, pesticide use, and the risk of prostate cancer", *Pharmacogenet. Genomics*, vol. 21, pp. 615-623, 2011, doi: <https://doi.org/10.1097/FPC.0b013e3283493a57>.
- [38] L. Hou, X. Zhang, D. Wang, y A. Bacca-relli, "Environmental chemical exposures and human epigenetics", *Int. J. Epidemiol.*, vol. 41, pp. 79-105, 2012, doi: <https://doi.org/10.1093/ije/dyr154>.
- [39] V. N. Rakitsky, V. A. Koblyakov, y V. S. Turusov, "Nongenotoxic (epigenetic) carcinogens: pesticides as an example. A critical review. *Teratog. Carcinog. Mutagen*", vol. 20, pp. 229-240, 2000.
- [40] J. George y Y. Shukla, "Pesticides and cancer: insights into toxicoproteomic-based findings", *J Proteomics*, vol. 74, pp. 2713-2722, 2011.

- [41] N. Sailaja et al., “Genotoxic evaluation of workers employed in pesticide production”, *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.*, vol. 609, n.o 1, pp. 74-80, oct. 2006, doi: 10.1016/j.mrgentox.2006.06.022.
- [42] E. Vakonaki, D.A. Spandidos, A.M. Tsatsakis, V.P. Androutopoulos, y J. Liesivuori, “Pesticides and oncogenic modulation”, *Toxicology*, vol. 307, pp. 42–45, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tox.2013.01.008>.
- [43] K. Kaur y R. Kaur, “Occupational Pesticide Exposure, Impaired DNA Repair, and Diseases. *Indian J Occup Environ*”, *Indian J Occup Environ Med.*, vol. 22, pp. 74–81, may 2018, doi: 10.4103/ijocem.IJOEM_45_18: 10.4103/ijocem.IJOEM_45_18 PMID: 30319227.
- [44] J. S. Alves, F. R. da Silva, G. F. da Silva, y et al, “Investigation of potential biomarkers for the early diagnosis of cellular stability after the exposure of agricultural workers to pesticides”, *An. Acad. Bras. Cienc.*, vol. 88, pp. 349-360, 2016.
- [45] C. M. Wilhelm, A. K. Calsing, y L. B. da Silva, “Assessment of DNA damage in floriculturists in southern Brazil”, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 22, pp. 8182–8189., 2015.
- [46] J. Castillo Cadena, L. E. Tenorio Vieyra, A. I. Quintana Carabia, M. M. CastiGarcía Fabila, E. Madrigal Bujaidar, y S. J. Ramirez, “Determination of DNA damage in floriculturists exposed to mixtures of pesticides”, *J. Biomed. Biotechnol.*, 2006.
- [47] P. Grover., K. Danadevi, M. Mahboob, R. Rozati, B. Banu, y M. F. Rahman, “Evaluation of genetic damage in workers employed in pesticide production utilizing the Comet assay”, *Mutagenesis*, vol. 18, pp. 201-205, 2003.
- [48] M. E. Varona-Urbe et al., “Exposure to pesticide mixtures and DNA damage among rice field workers”, *Arch. Environ. Occup. Health*, vol. 71, n.o 1, pp. 3-9, ene. 2016, doi: 10.1080/19338244.2014.910489.
- [49] C. Bolognesi, G. Carrasquilla, S. Volpi, K. R. Solomon, y E. J. P. Marshall, “Biomonitoring of Genotoxic Risk in Agricultural Workers from Five Colombian Regions: Association to Occupational Exposure to Glyphosate”, *J. Toxicol. Environ. Health A*, vol. 72, n.o 15-16, pp. 986-997, ago. 2009, doi: 10.1080/15287390902929741.
- [50] M. Varona, O. Cárdenas, C. Crane, S. Rocha, G. Cuervo, y J. Vargas, “Alteraciones citogenéticas en trabajadoras con riesgo ocupacional de exposición a plaguicidas en cultivos de flores en Bogotá”, *biomedica*, vol. 23, pp. 41-52, 2003.
- [51] S. M. Piperakis, K. Kontogianni, C. Siffel, y M.M. Piperakis, “Measuring the Effects of Pesticides on Occupationally Exposed Humans with the Comet Assay”, *Environmental Toxicology*. pp. 355-359, 2006.
- [52] L. S. Hoyos, S. Carvajal, L. Solano, L. Orozco, y W. W. Au, “Cytogenetic Monitoring of Farmers exposed to pesticides in Colombia”, *Environ. Health Perspect.*, vol. 104, p. 4, 1996.
- [53] H Cakir Karabas, I Ozcan, L Turker Sener, S Dolek Guler, I Albeniz, y TL Erdem}, “Evaluation of Cell and DNA Damage Induced by Panoramic Radiography”, vol. 22, pp. 1-8, 2019.
- [54] S. Weidner Maluf, D. Ferreira Passos, A. Baccelar, G. Speit, y B. Erdtmann, “Assessment of DNA Damage in Lymphocytes of Workers Exposed to X-radiation Using the Micronucleus Test and the Comet Assay”, *Environ. Mol. Mutagen.*, vol. 38, pp. 311-315, 2001.
- [55] D. Benedetti et al., “DNA damage and epigenetic alteration in soybean farmers exposed to complex mixture of pesticides”, *Mutagenesis*, vol. 33, pp. 87-95, 2018.
- [56] C. Bolognesi, A. Creus., P. Ostrosky Wegman, y R. Marcos, “Micronuclei and pesticide exposure”, *Mutagenesis*, vol. 26, pp. 19–26, 2011.
- [57] N. D. Ghisi, E. C. De Oliveira, y A. J. Prioli, “Does exposure to glyphosate lead to an increase in the micronuclei frequency A systematic and meta-analytic review”, *Chemosphere*, vol. 145, pp. 42–54., 2016.
- [58] Y. Carbajal López, S. Gómez Arroyo, R. Villalobos Pietrini, M. E. Calderón Segura, y A. Martínez Arroyo, “Biomonitoring of agricultural workers exposed to pesticide

- mixtures in Guerrero state, Mexico, with comet assay and micronucleus test”, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 23, n.o 2513–2520., 2015.
- [59] V. Garaj-Vrhovac y D. Zeljezic, “Assessment of genome damage in a population of Croatian workers employed in pesticide production by chromosomal aberration analysis, micronucleus assay and Comet assay”, *J Appl Toxicol*, vol. 22, pp. 249-255, 2002.
- [60] S. Ergene, A. Celik, T. Cavas, y F. Kaya, “Genotoxic biomonitoring study of population residing in pesticide contaminated regions in Goksu Delta: micronucleus, chromosomal aberrations and sister chromatid exchanges”, *Environ Int*, vol. 33, pp. 877-885, 2007.
- [61] C. Costa et al., “Micronucleus frequencies in lymphocytes and reticulocytes in a pesticide-exposed population in Portugal”, *J Toxicol Environ Health A*, n.o 74, pp. 960-970, 2011.
- [62] L. M. de M. Adad, H. H. R. de Andrade, K. Kvitko, M. Lehmann, A. A. de C. M. Cavalcante, y R. R. Dihl, “Occupational exposure of workers to pesticides: Toxicogenetics and susceptibility gene polymorphisms”, *Genet. Mol. Biol.*, vol. 38, n.o 3, pp. 308-315, sep. 2015, doi: 10.1590/S1415-475738320140336.
- [63] A. Tayyaba, I. Muhummad, A. Farkhanda, A. Ashraf, U. Waheed, y Q. M. Khan, “Pesticide genotoxicity in cotton picking women in Pakistan evaluated using comet assay”, *Drug Chem. Toxicol.*, pp. 1-9, 2017.
- [64] F. R. Da Silva, K. Kvitko, P. Rohr, M. B. Abreu, F. V. Thiesen, y J. Da Silva, “Genotoxic assessment in tobacco farmers at different crop times.”, *Sci. Total Environ.*, vol. 490, pp. 334-341. 2014.
- [65] A. S. Gaikwad, P. Karunamoorthy, S. J. Kondhalkar, M. Ambikapathy, y R. Beerappa, “Assessment of hematological, biochemical effects and genotoxicity among pesticide sprayers in grape garden”, *J. Occup. Med. Toxicol.*, vol. 10, n.o 1, p. 11, dic. 2015, doi: 10.1186/s12995-015-0049-6.
- [66] V. How, Z. Hashim, P. Ismail, S. Md Said, D. Omar, y S. Bahri Mohd Tamrin, “Exploring Cancer Development in Adulthood: Cholinesterase Depression and Genotoxic Effect From Chronic Exposure to Organophosphate Pesticides Among Rural Farm Children”, *J. Agromedicine*, vol. 19, n.o 1, pp. 35-43, ene. 2014, doi: 10.1080/1059924X.2013.866917.
- [67] T. Bernieri, M. F. Moraes, P. G. Ardenghi, y L. Basso da Silva, “Assessment of DNA damage and cholinesterase activity in soybean farmers in southern Brazil: High versus low pesticide exposure”, *J. Environ. Sci. Health Part B*, vol. 55, n.o 4, pp. 355-360, 2019, doi: 10.1080/03601234.2019.1704608.
- [68] H.-P. Hutter et al., “Indicators of Genotoxicity in Farmers and Laborers of Ecological and Conventional Banana Plantations in Ecuador”, *Int. J. Environ. Res. Public. Health*, vol. 17, n.o 4, p. 1435, feb. 2020, doi: 10.3390/ijerph17041435.
- [69] V. Garaj Vrhovac y D. Zzeljezic, “Evaluation of DNA damage in workers occupationally exposed to pesticides using single-cell gel electrophoresis (SCGE) assay Pesticide genotoxicity revealed by comet assay”, *Mutation Research. Elsevier Science*, pp. 279-285, 2000.
- [70] M. R. Chowdhury y S. Dubey, “Role of Cytogenetics and Molecular Genetics in Human Health and Medicine”, en *Animal Biotechnology*, Elsevier, 2014, pp. 451-472.
- [71] G. E. Bianco, E. Suarez, L. Cazon, T. B. de la Puente, M. R. B. Ahrendts, y J. C. De Luca, “Prevalence of chromosomal aberrations in Argentinean agricultural workers”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, n.o 26, pp. 21146-21152, sep. 2017, doi: 10.1007/s11356-017-9664-3.
- [72] B.M. Qaqish, O. Al-Dalahmah, Y. Al-Motassem, A. Battah, y S.S. Ismail, “Occupational exposure to pesticides and occurrence of the chromosomal translocation t(14;18) among farmers in Jordan”, *Toxicol. Rep.*, vol. 3, pp. 225-229, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2016.01.002>.
- [73] V. F. Garry et al., “Chromosome rearrangements in fumigant applicators: possible relationship to non-Hodgkin’s lymphoma risk”, *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*, vol. 1, pp. 287-291, 1992.
- [74] Z. Figueroa y et al, “Dialkyl Phosphate Urinary Metabolites and Chromosomal

- Abnormalities in Human Sperm”, *Environ Res*, vol. 143, pp. 256-265, nov. 2015, doi: doi:10.1016/j.envres.2015.10.021.
- [75] L. S. Gold, M. Ward, M. Dosemeci, y A. J. De Roos, “Systemic autoimmune disease mortality and occupational exposures”, *Arthritis Rheum.*, vol. 56, pp. 3189-3201, 2007.
- [76] S. Cepeda, M. Forero-Castro, D. Cárdenas-Nieto, M. Martínez-Agüero, y M. Rondón-Lagos, “Chromosomal Instability in Farmers Exposed to Pesticides: High Prevalence of Clonal and Non-Clonal Chromosomal Alterations”, *Risk Manag. Healthc. Policy*, vol. Volume 13, pp. 97-110, feb. 2020, doi: 10.2147/RMHP.S230953.
- [77] M. Zalacain, L. Sierrasesúmaga, y A. Patiño, “El ensayo de micronúcleos como medida de inestabilidad genética inducida por agentes genotóxicos”, *An. Sist. Sanit. Navar.*, vol. 28, n.o 2, ago. 2005, doi: 10.4321/S1137-66272005000300007.
- [78] B. Weinhold, “Epigenetics: the science of change”, *Environ. Health. Perspect*, vol. 114, pp. A160-167, 2006.
- [79] C. J. Maslansky y G. M. Williams, “Evidence for an epigenetic mode of action in organochlorine pesticide hepatocarcinogenicity: a lack of genotoxicity in rat, mouse, and hamster hepatocytes”, *J. Toxicol. Environ. Health*, vol. 8, pp. 121-130, 1981.
- [80] M. N. Skinner y M. D. Anway, “Epigenetic transgenerational actions of vinclozolin on the development of disease and cancer”, *Crit. Rev. Oncog*, vol. 13, pp. 75-82, 2007.
- [81] J. W. Lee et al., “Cancer incidence among pesticide applicators exposed to chlorpyrifos in the Agricultural Health Study”, *J Natl Cancer Inst*, vol. 96, pp. 1781-1789, 2004b.
- [82] C. Freire y S. Koifman, “Pesticide exposure and Parkinson’s disease: Epidemiological evidence of association”, *Neurotoxicology*, 2012.
- [83] H. Doi et al., “Motor neuron disorder simulating ALS induced by chronic inhalation of pyrethroid insecticides”, *Neurology*, vol. 67, pp. 1894-1895, 2006.
- [84] S. Xinqiang, Z. Yu, Y. Ningning, D. Erqin, W. Lei, y D. Hongtao, “Molecular mechanism of celastrol in the treatment of systemic lupus erythematosus based on network pharmacology and molecular docking technology”, *Life Sci.*, vol. 240, p. 117063, ene. 2020, doi: 10.1016/j.lfs.2019.117063.
- [85] H. Shojaei SaadI y M. Abdollahi, “Is there a link between human infertilities and exposure to pesticides?”, *Int J Pharmacol*, vol. 8, pp. 708-710, 2012.
- [86] B. A. Weldon et al., “Urinary microRNAs as potential biomarkers of pesticide exposure”, *Toxicol. Appl. Pharmacol*, pp. 19-25, 2016.
- [87] A. S. Hick, M. G. Paczkowski, A. B. Gadaño, y M. A. Carballo, “Biomarcadores de Genotoxicidad en Individuos Expuestos al Arsénico”, *Lat. Am. J. Pharm*, p. 9, 2007.
- [88] G. V. Maele Fabry, V. Libotte, J. Willems, y D. Lison, “Review and meta-analysis of risk estimates for prostate cancer in pesticide manufacturing workers”, *Cancer Causes Control*, vol. 17, pp. 353-373, 2006.
- [89] G. V. Maele Fabry, S. Duhayon, y D. Lison, “A systematic review of myeloid leukemias and occupational pesticide exposure”, *Cancer Causes Control*, vol. 18, pp. 457-478., 2007.
- [90] G. V. Maele Fabry, S. Duhayon, C. Mertens, y D. Lison, “Risk of leukaemia among pesticide manufacturing workers: a review and meta-analysis of cohort”, *Environ Res*, vol. 106, pp. 121-137, 2008.
- [91] W. J. Lee, D. P. Sandler, A. Blair, C. Samanic, A. J. Cross, y M. C. Alavanja, “Pesticide use and colorectal cancer risk in the Agricultural Health Study”, *Int J Cancer*, vol. 121, pp. 339-346., 2007.
- [92] W. J. Lee et al., “Cancer incidence among pesticide applicators exposed to alachlor in the Agricultural Health Study”, *Am J Epidemiol*, vol. 159, pp. 373-380, 2004a.
- [93] M. Weselak, T. E. Arbuckle, y W. Foster, “Pesticide exposures and developmental outcomes: the epidemiological evidence”, *J. Toxicol. Environ. Health. B. Crit. Rev*, vol. 10, pp. 41-80, 2007.
- [94] C. M. Rocheleau, P. A. Romitti, y L. K. Dennis, “Pesticides and hypospadias: a meta- analysis” *J Pediatr Urol*, 2009.

- [95] S. Kumar, "Occupational exposure associated with reproductive dysfunction", *J. Occup. Health.*, vol. 46, pp. 1-19, 2004.
- [96] L. M. Frazier, "Reproductive Disorders Associated with Pesticide Exposure", *J. Agromedicine*, vol. 12, pp. 27-37, 2007.
- [97] L. Bonetta, "Pesticide-Parkinson link explored", *Nat. Med.*, vol. 8, p. 1050, 2002.
- [98] V. Maele Fabry, P. Hoet, F. Vilain, y D. Lison, "Occupational exposure to pesticides and Parkinson's disease: A systematic review and meta-analysis of cohort studies", *Environ. Int.*, vol. 46, pp. 30-43, 2012.
- [99] J. R. Richardson et al., "Elevated serum pesticide levels and risk of Parkinson disease", *Arch. Neurol.*, vol. 66, pp. 870-875, 2009.
- [100] K. M. Hayden et al., "Occupational exposure to pesticides increases the risk of incident AD: the Cache County study", *1524-1530.*, vol. 74, pp. 1524-1530., 2010.
- [101] T. Parron, M. Requena, A. F. Hernandez, y R. Alarcon, "Association between environmental exposure to pesticides and neurodegenerative diseases. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 256(3), 379-385", *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 256, pp. 379-385, 2011.
- [102] V. McGuire et al., "Occupational exposures and amyotrophic lateral sclerosis. A population-based case-control study", *Am. J. Epidemiol.*, vol. 145, pp. 1076-1088, 1997.
- [103] M. Freedman, "Amyotrophic lateral sclerosis and occupational exposure to 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Occup.*", *Environ. Med.*, vol. 58, pp. 609-610., 2001.
- [104] F. Bonvicini, N. Marcello, J. Mandrioli, V. Pietrini, y M. Vinceti, "Exposure to pesticides and risk of amyotrophic lateral sclerosis: a population-based case-control study", *Ann. Ist. Super. Sanita.*, vol. 46, pp. 284-287, 2010.
- [105] K. A. Thayer, J. J. Heindel, J. R. Bucher, y M. A. Gallo, "Role of Environmental Chemicals in Diabetes and Obesity: A National Toxicology Program Workshop Report", *Environ. Health. Perspect.*, vol. 120, pp. 779-789, 2012.
- [106] A. N. Zamzila, I. Aminu, S. Niza, M. R. Razman, y M. A. Hadi, "Chronic Organophosphate Pesticide Exposure and Coronary Artery disease: finding a bridge", *IIUM Research, Invention and Innovation Exhibition (IRIIE)*, 2011.
- [107] A. F. Hernandez, T. Parron, y R. Alarcon, "Pesticides and asthma. *Curr. Opin. Allergy*", *Clin. Immunol.*, vol. 11, pp. 90-96, 2011.
- [108] J. A. Hoppin et al., "Pesticide use and chronic bronchitis among farmers in the Agricultural Health Study", *Am. J. Ind. Med.*, vol. 50, pp. 969-979, 2007.
- [109] G. S. Cooper, E. L. Treadwell, E. W. St Clair, G. S. Gilkeson, y M. A. Dooley, "Occupational risk factors for the development of systemic lupus erythematosus", *J. Rheumatol.*, vol. 31, pp. 1928-1933, 2004.
- [110] C. G. Parks et al., "Insecticide use and risk of rheumatoid arthritis and systemic lupus erythematosus in the Women's Health Initiative Observational Study", *Arthritis Care Res. (Hoboken)*, vol. 63, pp. 184-194, 2011.
- [111] C. V. Álvarez Gongalvez, F. E. Arellano, y A. L. Pérez Carrera, "Técnicas de estudio para la evaluación del daño al ADN y su aplicación en la producción animal", *SNS*, vol. 7, pp. 1-17, 2015.
- [112] F. Faust, F. Kassie, S. S. Knasmuller, R. H. Boedecker, M. Mann, y S. Mersch, "The use of the alkaline comet assay with lymphocytes in human biomonitoring studies", *Mutat. Res.*, pp. 209-229.
- [113] UTI, "Genotoxicidad – UTI – Unidad de Toxicidad In Vitro", 2016. <https://sitios.ces.edu.co/uti/genotoxicidad/> (accedido may 07, 2020).
- [114] "Citogenética: Cariotipo de Alta Resolución", Cíbic Laboratorios, sep. 20, 2017. <http://www.cibic.com.ar/laboratorios-bioquimicos/citogenetica-cariotipo-de-alta-resolucion/> (accedido feb. 07, 2020).
- [115] Laboratorio de estudios Genéticos y Reproducción, "Cariotipo – BioCegy", 2015. <http://www.biocegyr.com.ar/cariotipo/> (accedido may 07, 2020).
- [116] N. Pérez-Herrera, J. M. Ceballos-Quintal, y D. Pinto-Escalante, "Prevalencia de intercambio de cromátidas hermanas en una población libre de exposición a agentes

- clastogénicos”, *Rev. Bioméd.*, vol. 10, n.o 2, pp. 71-76, 1999.
- [117] “Hibridación Genómica Comparada (HGC)”, Laboratorio Médico Echavarría, dic. 14, 2017. <https://www.labechavarría.com/hibridacion-genomica-comparada-hgc> (accedido may 07, 2020).
- [118] Genética Molecular de Colombia, “Hibridación Genómica Comparativa”, 2020. <https://www.geneticamolecular.com.co/2014-12-19-23-25-42/2015-01-15-03-29-42/hibridacion-genomica-comparativa.html> (accedido may 07, 2020).
- [119] C. Tejada, A. Herrera, and E. Ruiz, “Utilización de biosorbentes para la remoción de níquel y plomo en sistemas binarios”, *Ciencia En Desarrollo*, vol. 7, no. 1, pp. 31-36, 2016.
- [120] J. M. Hernández Rivas, N. C. Gutiérrez Gutiérrez, M. B. González Sánchez, y J. L. García Hernández, “Técnicas de estudio cromosómico. Citogenética convencional, hibridación in situ fluorescente y sus variedades. Aplicaciones clínicas”, *Med. - Programa Form. Médica Contin. Acreditado*, vol. 8, n.o 82, pp. 4392-4397, ene. 2002, doi: 10.1016/S0304-5412(02)70820-2.
- [121] E. D. Green, “Hibridación fluorescente in situ (FISH) | NHGRI”, *Genome.gov*. <https://www.genome.gov/es/genetics-glossary/Hibridacion-fluorescente-in-situ> (accedido may 07, 2020).

Contribución a la micobiota liquénica del bosque seco tropical colombiano (Montes de María, Sucre)

Contribution to lichen micobiota of the colombian tropical dry forest (Montes de María, Sucre)

Steven García-Martínez^a

Jorge D. Mercado-Gómez^b

Fecha de Recepción: 12.02.2020

Fecha de Aceptación: 05.05.2020

Doi: <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.11000>

Resumen

Se presenta el primer inventario de especies de hongos liquenizados encontrados en fragmentos de bosque seco tropical en los Montes de María, departamento de Sucre. Con el fin de determinar la composición de líquenes en el área de estudio, se realizaron muestreos a través de transectos lineales (100 x 10 m) en seis localidades: Colosó, Chalán, Toluviejo, Morroa, Ovejas y San Onofre. Para identificar si las especies correspondían a nuevos registros corológicos, datos sobre su distribución geográfica fueron analizados a partir de literatura especializada. Un total de 93 especies, distribuidas en 40 géneros y 21 familias. Todas las especies corresponden a nuevos reportes para el departamento de Sucre y 22 para Colombia. De esta forma, en el presente estudio se hace una contribución al conocimiento de la biota liquénica de bosques secos tropicales colombianos.

Palabras clave: corología, composición, líquenes, riqueza.

Abstract

We present the first inventory of lichenized fungi found in tropical dry forest fragments in Montes de María, department of Sucre. Through linear transects (100 x 10 m), we surveyed six localities: Colosó, Chalán, Toluviejo, Morroa, Ovejas, and San Onofre. In order to identify whether species represented new chorological records, geographic distribution data were obtained from specialized literature. A total of 93 species distributed in 40 genera and 21 families were identified. All species are new records for the department of Sucre and 22 for Colombia. In this way, we made a contribution to the knowledge of the lichen biota of the Colombian tropical dry forest.

Keywords: chorology, composition, lichens, richness.

^a Grupo Evolución y Sistemática Tropical. Universidad de Sucre, Carrera 28 N°. 5-27. Sincelejo, Colombia. stgarciamtz@gmail.com

^b Grupo Evolución y Sistemática Tropical. Departamento de Biología y Química. Universidad de Sucre, Carrera 28 N°. 5-27. Sincelejo, Colombia. jorge.mercado@unisucre.edu.co

INTRODUCCIÓN

El levantamiento de los Andes ha sido uno de los principales eventos formadores de diversidad biológica en Sur América [1]. En Colombia, por ejemplo, la formación de esta cadena montañosa produjo profundos cambios en la topografía y condiciones climáticas que generaron múltiples oportunidades para la adaptación y diversificación de especies [1]. En este sentido, históricamente se ha considerado que diferentes grupos taxonómicos como los briofitos, helechos, líquenes, entre otros, presentan una alta diversidad en los bosques Andinos, lo cual ha llevado a que estudios sobre riqueza, taxonomía, ecología y biogeografía se hayan enfocado principalmente en los Andes [2-8]. Sin embargo, poco es conocido sobre la diversidad de estos taxones en otras regiones [9]. En el Caribe colombiano, por ejemplo, aunque recientemente se han incrementado el estado del conocimiento taxonómico y ecológico de grupos biológicos como los líquenes [10-19], aún existen diferentes zonas o biomas aun sin explorar.

Los bosques secos tropicales son formaciones vegetales que se distribuyen de forma discontinua desde el sur de México hasta el Norte de Argentina, incluyendo las Antillas [20]. Estas formaciones ocurren en sitios con temperaturas por encima de los 25°C, precipitaciones anuales entre 700 a 2000 mm anuales y presentan entre dos o más de tres meses donde las precipitaciones son inferiores a los 1000 mm Antillas [20]. En Colombia, estos bosques se distribuyen principalmente en los valles de los ríos Magdalena y Valle, pero también en las planicies del Caribe [21]. Sobre esta región se encuentran los Montes de María, considerado como uno de los fragmentos de bosque seco tropical en mejor estado de conservación [21]. Sin embargo, aunque diferentes estudios han incrementado el conocimiento sobre la diversidad de la fauna y flora en esta región [22-26], poco es conocido sobre taxones como los líquenes, más aun cuando históricamente se ha asumido que la diversidad de plantas no vasculares era muy reducida para estos montes [9, 27]. Empero, en años recientes se ha podido establecer que la composición y diversidad de briofitos, por ejemplo, es mayor de la esperada, de tal forma

que el número de registros se ha incrementado para los ecosistemas secos [28, 29]. Bajo este contexto, en la presente investigación se llevó a cabo una caracterización florística de líquenes en seis localidades en los Montes de María (departamento de Sucre), con el fin de conocer la riqueza de estos organismos en uno de los mejores fragmentos de bosque seco tropical de Colombia [21]. Además, enriquecer el conocimiento de estos organismos en los bosques secos y, por lo tanto, en Colombia, a través de la identificación de nuevos registros corológicos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

Los Montes de María se encuentran localizados en el norte de Colombia, sobre las planicies del Caribe colombiano, en los departamentos de Sucre y Bolívar. En el departamento de Sucre, estos montes presentan una extensión de 6.297 km² [30], dentro de las cuales se ha establecido la Reserva Forestal Protectora Serranía de Coraza y Montes de María [31-33]. Esta zona posee un rango de altitud que va desde los 0 hasta los 1000 m, caracterizados principalmente por un relieve abrupto e irregular formado por montañas y colinas fuertemente escarpadas, de afloramientos rocosos y arcillolitas de origen marino. Los suelos presentes en la zona son originados a partir de mantos arenosos, arcillosos y de calizas del Mioceno [34].

El clima es bimodal, abarcando periodos húmedos y secos con temperaturas que oscilan entre los 26 y 30°C [30]. La precipitación media anual es de 1.500 mm y la humedad relativa varía entre 75% y 85%, con incremento en el segundo semestre del año [31, 32]. En relación con la hidrología, el área de estudio se encuentra dentro de una red hidrográfica perteneciente a la cuenca del Golfo de Morrosquillo [35], la cual forma un sistema de microcuencas que da origen a numerosas quebradas y cuerpos de agua que tienden a desaparecer en la época de sequía, pero son abastecidos con los llamados “ojos de agua” formados en las montañas como depósitos de agua [30].

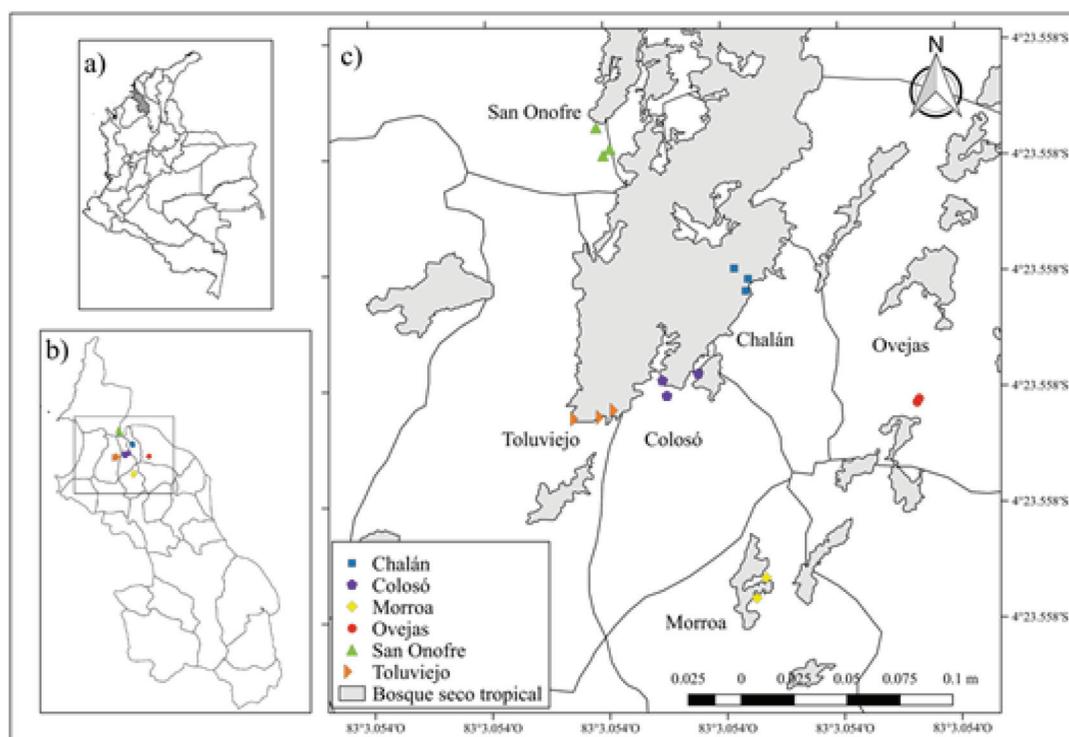


Figura 1. Localización geográfica del área de estudio en (a) Colombia, (b) el departamento de Sucre y (c) Montes de María, detallando el polígono de bosque seco tropical para Colombia.

En lo que a flora se refiere, la vegetación corresponde a bosque seco tropical y entre sus especies de árboles más importantes se encuentran *Cynophalla sessilis* (DC.) J. Presl, *Ampelocera edentula* Kuhl., *Aspidosperma polyneuron* Müll. Arg., *Brosimum alicastrum* Sw., *Myrcia fallax* (Rich.) DC. y *Simira cordifolia* (Hook.f.) Steyererm. [36]. Cabe destacar que esta vegetación ha sido sometida a procesos de deforestación relacionados con actividades agrícola-ganaderas, lo cual induce a la pérdida de la continuidad de los relictos o fragmentos de bosques que aún existen en el área de estudio [37], problemática que conllevó a la creación de la Reserva Forestal Protectora Serranía de Coraza y Montes de María, ubicada en los municipios Colosó, Chalán y Tolviejo.

Diseño de muestreo y recolecta de ejemplares

Para seleccionar localidades para llevar a cabo los levantamientos de información biológica, se realizó un análisis fotointerpretativo de imágenes Landsat 8 ETM del servicio geológico de los Estados Unidos (USGS) con resolución espacial de 30 m (<http://www.usgs.gov/>). Luego se seleccionaron las áreas con mayor grado de vegetación donde se escogieron treinta sitios de muestreos; además, se consideró la accesibilidad y el orden público.

De esta forma, sobre fragmentos de bosque seco encontrados en los municipios de Colosó, Chalán, Tolviejo, Morroa, Ovejas y San Onofre (Figura 1) fue inventariada la flora líquénica a través de tres transectos lineales de 100 x 10 m².

Determinación taxonómica

El proceso de determinación taxonómica se realizó a través de claves y monografías taxonómicas, hasta género se emplearon a Sipman (2005) y Cáceres [45]. Para Graphidaceae Lücking, et al. [38] y Lücking and Rivas [39], en Lecanoraceae Lumbsch, et al. [40], Malmideaceae Breuss and Lücking [41], Parmeliaceae [42], Physciaceae Benatti and Marcelli [43], Pyrenulaceae Aptroot [44] y en Trypetheliaceae Aptroot and Lücking [45] y Aptroot, et al. [46]. La clasificación de las especies, se organizó según el sistema propuesto por Lücking, et al. [47] y la nomenclatura según Index Fungorum [<http://www.indexfungorum.org/>]. Además, se emplearon pruebas de reacción química, de acuerdo a los lineamientos propuestos por Chaparro and Aguirre [48]. El material determinado fue depositado en el herbario HEUS bajo la enumeración de García-M. Finalmente y con el objeto de determinar si las especies identificadas correspondían a nuevos registros corológicos para

el Caribe Colombiano y para Sucre, se realizó una búsqueda detallada de los registros establecidos en los herbarios en línea de la Universidad Nacional (<http://www.biovirtual.unal.edu.co/ICN/>) y literatura especializada [3, 11, 12, 16, 49].

RESULTADOS

Composición y riqueza taxonómica: Se identificaron 92 especies segregados en 40 géneros y 21 familias. Con base en la búsqueda de nuevos registros corológicos se pudieron identificar 22 reportes nuevos para el Colombia y 92 para el

departamento de Sucre (Tabla 1). En términos de riqueza de especies, la familia Graphidaceae es la mejor representada con 44%, seguida por Trypetheliaceae (8%), Malmideaceae (7%), Ramalinaceae (6%) y Parmeliaceae (5%). Arthoniaceae, Caliciaceae, Collemataceae y Lecanographaceae poseen un 3%, el resto de familias poseen dos y una especie, las cuales en conjunto representan el 17%. Los géneros más diversos fueron Graphis, Malmidea, Parmotrema, Ramalina, Astrothelium, Leptogium y Pyrenula. Los demás géneros estuvieron constituidos por menos de dos especies (Tabla 1).

Tabla 1. Listado de especies líquénicas y su distribución en áreas de muestreos en los Montes de María-Sucre. *Nuevo registro para el Caribe colombiano, **nuevo registro para Colombia. Todas las especies son nuevos registros para el departamento de Sucre. Acrónimos: Cl: Colosó, Ch: Chalán, Tv: Toluviéjo, Mr: Morroa, Ov: Ovejas y So: San Onofre.

Familias	Géneros	Especies	Localidades
Arthoniaceae	<i>Coniocarpon</i>	<i>Coniocarpon cinnabarinum</i> DC.	Mr, Tv
	<i>Herpothallon</i>	<i>Herpothallon minimum</i> Aptroot & Lücking	Ch
		<i>Herpothallon rubrocinctum</i> (Ehrenb.) Aptroot et al.	Ch
Caliciaceae	<i>Dirinaria</i>	<i>Dirinaria picta</i> (Sw.) Clem. & Shear	Cl, Mr, Ov, So, Tv
	<i>Pyxine</i>	<i>Pyxine soredata</i> (Ach.) Mont. *	Cl, Ov
		<i>Pyxine subcinerea</i> Stirt. *	Tv
Chrysothrichaceae	<i>Chrysothrix</i>	<i>Chrysothrix candelaris</i> (L.) J.R.Laundon*	Cl
		<i>Chrysothrix xanthina</i> (Vain.) Kalb	So
Coenogoniaceae	<i>Coenogonium</i>	<i>Coenogonium linkii</i> Ehrenb	Ch, Cl, Mr, ov, So, Tv
		<i>Leptogium cyanescens</i> (Rabenh.) Körb.	Cl, Mr, ov, So, Tv
Collemataceae	<i>Leptogium</i>	<i>Leptogium isidiosellum</i> (Riddle) Sierk	Cl, Tv
		<i>Leptogium marginellum</i> (Swartz) S. Gray	Mr, So, Tv
		<i>Diorygma</i>	<i>Diorygma poitaei</i> (Fée) Kalb et al.*
	<i>Dyplolabia</i>	<i>Dyplolabia afzelii</i> (Ach.) A.Massal.	Ch, Mr, Ov
	<i>Fissurina</i>	<i>Fissurina dumastii</i> Fée*	Mr
	<i>Glyphis</i>	<i>Glyphis cicatricosa</i> Ach.*	Cl, Mr
		<i>Graphis</i> cf. <i>comma</i> (Ach.) Spreng.	Ov
<i>Graphis dendrogramma</i> Nyl.		Cl	
<i>Graphis</i> cf. <i>hyphosa</i> Staiger		Mr, Ov	
Graphidaceae	<i>Graphis</i> cf. <i>plumierae</i> Vain.	<i>Graphis</i> cf. <i>plumierae</i> Vain.	Cl, Mr
		<i>Graphis</i> cf. <i>pseudoserpens</i> Chaves, Lücking & Umaña**	Ov
		<i>Graphis bifera</i> Zahlbr**	Ov
		<i>Graphis capillacea</i> Stirt.**	Tv

		<i>Graphis contortuplicata</i> Müll. Arg.**	So
		<i>Graphis copelandii</i> Vain.**	Mr
		<i>Graphis daintriensis</i> (A. W. Archer) A. W. Archer	Ov
		<i>Graphis exalbata</i> Nyl.**	Tv
		<i>Graphis ficicola</i> Vain.**	Cl
		<i>Graphis furcata</i> Fée	Cl, Mr
		<i>Graphis hypocrellina</i> Lücking & Chaves*	Cl
		<i>Graphis leptocarpa</i> Fée **	Tv
		<i>Graphis macella</i> Kremp.	Cl
<i>Graphis</i>		<i>Graphis rustica</i> Kremp.*	Ov
		<i>Graphis modesta</i> Zahlbr.**	Ov, Tv
		<i>Graphis pyrrocheiloides</i> Zahlbr.**	Cl
		<i>Graphis rhizicola</i> (Fée) Lücking & Chávez.	Cl
		<i>Graphis schiffneri</i> Zahlbr.**	Cl
		<i>Graphis streblocarpa</i> (Bél.) Nyl.**	Mr, So, Tv
		<i>Graphis submarginata</i> Lücking**	Cl
		<i>Graphis subserpentina</i> Nyl.**	So, Tv
		<i>Graphis xylophaga</i> (R. C. Harris) Lendemr**	So
		<i>Graphis zonatula</i> Zahlbr.**	So
		<i>Phaeographis brasiliensis</i> (A. Massal.) Kalb & Matthes-Leicht*	Tv
<i>Phaeographis</i>		<i>Phaeographis deightonii</i> C.W. Dodge**	Mr
		<i>Phaeographis intricans</i> (Nyl.) Staiger	So
		<i>Phaeographis punctiformis</i> (Eschw.) Müll. Arg.**	Cl, Tv
<i>Sarcographa</i>		<i>Sarcographa labyrinthica</i> (Ach.) Müll.Arg.*	Cl
		<i>Sarcographa tricola</i> (Ach.) Müll. Arg.	Cl, Tv
<i>Sanguinotrema</i>		<i>Sanguinotrema wightii</i> (Taylor) Lücking	Mr, Ov
<i>Leucodecton</i>		<i>Leucodecton occultum</i> (Eschw.) A.Frisch	Cl, Mr
<i>Ocellularia</i>		<i>Ocellularia erodens</i> (RC Harris) Lücking**	Ch, Cl, Ov, Tv
Incertae sedis	<i>Helminthocarpon</i>	<i>Helminthocarpon leprevostii</i> Fée	Cl, So, Tv
	<i>Alyxoria</i>	<i>Alyxoria</i> aff. <i>subbrimalis</i> (Nyl.) Cl. Roux & Poumarat	Tv
Lecanographaceae	<i>Zwackhia</i>	<i>Zwackhia robusta</i> (Vain.) Ertz	Ch, So
		<i>Zwackhia viridis</i> (Ach.) Poetsch & Schied.	Mr, So, Tv
Lecanoraceae	<i>Lecanora</i>	<i>Lecanora leprosa</i> Fée	Cl
Letrouitiaceae	<i>Letrouitia</i>	<i>Letrouitia domingensis</i> (Pers.) Haf. & Bellem.	Cl, Tv
		<i>Malmidea badimioides</i> (M. Cáceres & Lücking) M. Cáceres & Kalb**	Cl
		<i>Malmidea leptoloma</i> (Müll.Arg.) Kalb & Lücking	Cl, Ov, So
Malmideaceae	<i>Malmidea</i>	<i>Malmidea piperis</i> (Spreng.) Kalb et al.	Cl, Tv
		<i>Malmidea rhodopsis</i> (Tuck.) Kalb, Rivas Plata y Lumbsch**	Cl, Ov
		<i>Malmidea variabilis</i> Kalb**	So
		<i>Malmidea vinosa</i> (Eschw.) Kalb et al.	Cl, Tv

Megalosporaceae	<i>Megalospora</i>	<i>Megalospora tuberculosa</i> (Fée) Sipman	Mr
Ochrolechiaceae	<i>Varicellaria</i>	<i>Varicellaria hemisphaerica</i> (Flörke) I. Schmitt & Lumbsch*	Mr
Opegraphaceae	<i>Opegrapha</i>	<i>Opegrapha dekeselii</i> Ertz	Cl
		<i>Opegrapha difficilior</i> Nyl.	Cl, Ov
		<i>Parmotrema austrosinense</i> (Zahlbr.) Hale	Ch, Cl, Mr, Ov, So, Tv
Parmeliaceae	<i>Parmotrema</i>	<i>Parmotrema cristiferum</i> (Taylor) Hale	Ov
		<i>Parmotrema mesotropum</i> (Müll. Arg.) Hale	Ch, Cl, Tv
		<i>Parmotrema tinctorum</i> (Nyl.) Hale	Ch, Cl, Mr, Ov, So, Tv
Physciaceae	<i>Physcia</i>	<i>Physcia atrostriata</i> Moberg	Mr, Ov
		<i>Physcia integrata</i> Nyl.*	Cl, Mr, Tv
Pilocarpaceae	<i>Fellhanera</i>	<i>Fellhanera aff. fuscatula</i> (Müll. Arg.) Vězda	Cl
	<i>Sporopodium</i>	<i>Sporopodium leprieurii</i> Mont. *	Mr
		<i>Pyrenula anomala</i> (Ach.) Vain.	Mr
Pyrenulaceae	<i>Pyrenula</i>	<i>Pyrenula aspistea</i> (Ach.) Ach.	Ov
		<i>Pyrenula mamillana</i> (Ach.) Trevis*	Mr
	<i>Bacidia</i>	<i>Bacidia medialis</i> (Tuck.) Zahlbr.	Cl, Mr, Tv
		<i>Ramalina farinacea</i> (L.) Ach. **	Cl, So
Ramalinaceae	<i>Ramalina</i>	<i>Ramalina hypodectodes</i> Nyl. *	Ch, Cl, Mr, Ov, So, Tv
		<i>Ramalina sintenisii</i> Müll.Arg.*	Cl
		<i>Ramalina usnea</i> (L.) R.H.Howe	Ch, Cl, Tv
Roccellaceae	<i>Cresponea</i>	<i>Cresponea melanocheiloides</i> (Vain.) Egea & Torrente	Cl, Mr, Tv
Strigulaceae	<i>Strigula</i>	<i>Strigula smaragdula</i> Fr.	Mr, So, Tv
		<i>Astrothelium macrocarpum</i> (Fée) Aptroot & Lücking	So, Tv
	<i>Astrothelium</i>	<i>Astrothelium nitidiusculum</i> (Nyl.) Aptroot & Lücking	Cl
		<i>Astrothelium megaspermum</i> (Mont.) Aptroot & Lücking	Cl
Trypetheliaceae	<i>Bathelium</i>	<i>Bathelium degenerans</i> (Vain.) R.C.Harris	Cl
	<i>Architrypethelium</i>	<i>Architrypethelium columbianum</i> (Nyl.) Aptroot & Lücking *	Cl
	<i>Trypethelium</i>	<i>Trypethelium eluteriae</i> Spreng.	Mr, Tv
	<i>Nigrovothelium</i>	<i>Nigrovothelium tropicum</i> (Ach.) Lücking et al.	Mr

Las especies con mayor frecuencia en las localidades fueron *Coenogonium linkii* Ehrenb., *Ramalina hypodectodes* Nyl., *Parmotrema tinctorum* (Nyl.) Hale, *P. austrosinense* (Zahlbr.) Hale, *P. mesotropum* (Müll. Arg.) Hale y *Ramalina usnea* (L.) R.H. Howe. Por su parte, otros taxones como *Bathelium degenerans* (Vain.) R.C. Harris, *Chrysothrix xanthina* (Vain.) Kalb, *Graphis macella* Kremp., *Graphis pyrrocheiloides* Zahlbr., *Herpothallon rubromaculatum* G. Thor, *Malmidea variabilis* Kalb., *Varicellaria hemisphaerica* (Flörke) I. Schmitt & Lumbsch, *Architrypethelium columbianum* (Nyl.)

Aptroot & Lücking, *Astrothelium nitidiusculum* (Nyl.) Aptroot & Lücking, fueron poco frecuentes (un registro cada uno).

DISCUSIÓN

Con 92 especies, este estudio incrementa las cifras de registros líquénicos para la región Caribe colombiana y el departamento de Sucre. Esta riqueza representa el 42,8 de la diversidad citada para la costa Caribe colombiana y el 5,2% para Colombia [11-13, 49]. Con respecto a la composición, esta

es similar a la reportada por otras investigaciones regionales, como es el caso de Rincón, et al. [11], Rincón [12], Lücking, et al. [16]. No obstante, es importante resaltar que la riqueza taxonómica de familias y especies se considera alta si se compara con la registrada para los departamentos de Atlántico, Córdoba y Guajira (215 especies), Cesar (54) y Bolívar (61) en el Caribe colombiano [23-28, 49].

Con respecto a la composición, se pudo establecer que esta es similar a las familias (Graphidaceae, Trypetheliaceae, Roccellaceae, Arthoniaceae, Ramalinaceae, Physciaceae y Thelotremaaceae) encontradas por Rincón, et al. [11], Rincón [12], Lücking, et al. [16] en zonas comprendidas entre los departamentos Atlántico, Córdoba, Cesar y la Guajira (Caribe colombiano). La riqueza taxonómica de familias y especies encontrada, se considera alta si se compara con la registrada en otras investigaciones regionales [11-18, 50].

Graphidaceae fue la familia con mayor riqueza de géneros y especies y ordenadas en forma decreciente continuaron Trypetheliaceae, Ramalinaceae, Malmideaceae, Parmeliaceae y Pyrenulaceae. Estos resultados son similares a los hallados por Rincón, et al. [11], Rincón [12], Lücking, et al. [16] en fragmentos de Bs-t en el Caribe colombiano, quienes hallaron una alta riqueza taxonómica de estos taxones. En el caso particular de Graphidaceae, a nivel mundial se ha reportado como la familia con mayor riqueza taxonómica con alrededor de 2161 especies, de esta forma su alta riqueza en los Montes de María solo soportan estos datos [51, 52]. Trypetheliaceae ocupa el segundo lugar de familias de líquenes más ricas en Montes de María. Aptroot, et al. [46] y Aptroot, et al. [46], sugieren que especies de este taxón son muy diversos en bosques secos y sabanas abiertas. En el caso de Roccellaceae, Arthoniaceae, Ramalinaceae, Physciaceae y Pyrenulaceae se ha establecido que presentan una alta riqueza en el sotobosque [53]; en este sentido, los resultados de su alta riqueza en Montes de María pueden relacionarse con el tipo de muestreo, ya que líquenes cortícolas fueron principalmente recolectados, dada la carencia de especímenes en otro tipo sustratos.

Collemataceae y Parmeliaceae, fueron familias importantes de acuerdo a su riqueza en el área de estudio; el registro de estos grupos taxonómicos en Montes de María permite sugerir que estos pueden presentar resistencia a altas temperaturas y habitar ecosistemas más cálidos y, por lo tanto, una posible capacidad de adaptarse a gradientes altitudinales

bajos. No obstante, esta hipótesis debe ser puesta a prueba a través de estudios de morfología y anatomía comparativa entre especies que ocurren en bosque seco y bosques húmedos o andinos.

En relación con los géneros, la alta abundancia de *Graphis* es coincidente con los resultados de Rincón, et al. [11], quienes señalan a este taxón como el mejor representado en planicies del Caribe colombiano. Su alta abundancia puede estar relacionada a su capacidad para colonizar diferentes ecosistemas, llevándolo a ser un grupo cosmopolita, con más de 1200 especies características de microsítios y vegetación abierta en bosques submontanos a montanos bajos en zonas tropicales [52, 54]. Asimismo, *Opegrapha*, *Malmidea*, *Phaeographis* y *Parmotrema* fueron importantes por su riqueza. En zonas tropicales, *Parmotrema* y *Opegrapha* exhiben una gran diversidad y son considerados géneros cosmopolitas que colonizan una amplia gama de sustratos, que incluyen cortezas (ramas y tronco de los árboles), hojas y rocas en vegetación húmeda a seca de elevaciones medianas y en microsítios abiertos [55, 56]. *Malmidea* fue otro de los géneros más ricos en el área de estudio. Especies de *Malmidea*, prefieren microambientes más sombríos y húmedos, condiciones que prevalecen al interior de los bosques en zonas de serranías y montañas de Montes de María. Según García & Mercado [57], en el área de estudio predominancia de una red hidrográfica y la densa cobertura vegetal las cuales mantienen condiciones microclimáticas de humedad y temperatura. Lo anterior, también podría justificar la presencia de líquenes foliosos y gelatinosos de las familias *Parmeliaceae* y *Collemaaceae*.

Todas las especies registradas en esta investigación no habían sido reportadas previamente para los fragmentos de bosque seco en los Montes de María, por lo tanto, estos resultados incrementan la riqueza nacional y sugieren que este grupo podría presentar una elevada diversidad característica en este tipo de vegetación. Como nuevos registros de líquenes para Colombia se identificaron: *Graphis bifera* Zahlbr., *G. capillacea* Stirt., *G. contortuplicata* Müll. Arg., *G. copelandii* Vain., *G. exalbata* Nyl., *G. leptocarpa* Fée, *G. modesta* Zahlbr., *G. pyrrocheiloides* Zahlbr., *G. submarginata* Lücking, *G. subserpentina* Nyl., *G. xylophaga* (R. C. Harris) Lendemer, *G. zonatula* Zahlbr., *M. badimiodes* (M. Cáceres & Lücking) M. Cáceres & Kalb, *M. rhodopsis* (Tuck.) Kalb, Rivas Plata y Lumbsch, *M. variabilis* Kalb, *Ocellularia erodens* (RC Harris) Lücking, *Phaeographis deightonii* C.W. Dodge,

Phaeographis punctiformis (Eschw.) Müll. Arg y *Ramalina farinacea* (L.) Ach.

Los resultados de la presente investigación brindan un soporte más sobre la alta diversidad biológica presente en los ecosistemas estacionalmente secos de los Montes de María y, por ende, de los bosques colombianos. Además, se abre una puerta para realizar análisis de ecología de comunidades, con el fin de identificar qué factores han influenciado en la conformación de posibles ensamblajes de especies. Asimismo, aunque en este estudio se presenta el primer listado de especies, también es claro que muchos especímenes aun quedaron sin identificar a nivel de especies, en otras palabras, existe una gran posibilidad que aún existan nuevos taxones para los Montes de María y el país.

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto “Análisis florístico y fitogeográfico sobre relictos de bosque seco tropical en el departamento de Sucre (Colombia)”, financiado por la división de Investigaciones de la Universidad de Sucre. A los especialistas Bibiana Moncada y Robert Lücking por las identificaciones taxonómicas recibidas durante el desarrollo de esta investigación.

REFERENCIAS

Uncategorized References

- [1] N. Chazot, D. L. De-Silva, K. R. Willmott, A. V. L. Freitas, G. Lamas, J. Mallet, et al., “Contrasting patterns of Andean diversification among three diverse clades of Neotropical clearwing butterflies”, *Ecology and Evolution*, vol. 8, pp. 3965-3982, 2018.
- [2] J. Aguirre, “Diversidad y riqueza de los líquenes en la región natural Andina o Sistema Cordillerano,” in *Colombia Diversidad Biótica VI: riqueza y diversidad de musgos y líquenes de Colombia*, O. Rangel-Ch, Ed., ed Bogotá: J.O. RANGEL-CH, 2008, pp. 337-382.
- [3] J. Aguirre, “Catálogo de los líquenes de Colombia”, in *Colombia Diversidad Biótica VI: riqueza y diversidad de musgos y líquenes de Colombia*, O. Rangel-Ch, Ed., ed Bogotá: J.O. RANGEL-CH, 2008, pp. 401-547.
- [4] J. Aguirre-C and J. O. Rangel-Ch, “Amenazas a la conservación de las especies de musgos y líquenes en Colombia -una aproximación inicial-”, *Caldasia*, vol. 29, pp. 235-262, 2007.
- [5] M. Medina, “Briófitos y líquenes de los páramos de Moyas y Los Pozos de Aquitania, Boyacá - Colombia”, *Ciencia en Desarrollo*, vol. 2, pp. 17-28, 2006.
- [6] M. Pinzón and E. Linares, “Diversidad de líquenes y briofitos en la región subxerofítica de la Herrera, Mosquera (Cundinamarca-Colombia)”, *Caldasia*, vol. 28, pp. 243-257pp, 2006.
- [7] B. Moncada, J. Aguirre, and R. Lücking, “Ecogeografía del género *Sticta* (Ascomycota liquenizados: Lobariaceae) en Colombia”, *Rev. Biol. Trop.* , vol. 62 pp. 257-272, 2014.
- [8] B. Moncada and E. Forero, “El género *Pseudocyphellaria* Vain. (Lobariaceae - Lichenized Ascomycetes) en Colombia”, *Caldasia*, vol. 28, pp. 97-215, 2006.
- [9] J. Aguirre and K. Avendaño, “Musgos en la Región Caribe”, in *Colombia Diversidad Biótica VI: riqueza de y diversidad de musgos de Colombia*, O. Rangel-Ch, Ed., ed Bogotá: XXX, 2008, pp. 55-59.
- [10] R. Álvarez, D. Avendaño, and A. Sanjuan, “La relación entre *Peltigera* sp. Y *Rhizophora* mangle en Arroyo de Plata (Bolívar), Caribe colombiano”, *Luna Azul*, vol. 38, pp. 105-121, 2014.
- [11] A. Rincón, J. Aguirre, and R. Lücking, “Líquenes Corticícolas en el Caribe Colombiano,” *Caldasia*, vol. 33, pp. 331-347, 2011.
- [12] A. Rincón, “Composición de la flora de líquenes corticícolas en el Caribe colombiano”, *Departamento de Biología, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia*, 2011.
- [13] J. Aguirre and K. Avendaño, “Líquenes de la región Caribe”, in *Colombia Diversidad Biótica VI: riqueza y diversidad de musgos y líquenes de Colombia*, O. Rangel-Ch, Ed., ed Bogotá: J.O. RANGEL-CH, 2008, pp. 383-399.
- [14] H. Sipman, “Lichens of the Buritica-La Cumbre transect”, in *La Sierra Nevada de Santa Marta (Colombia) Transecto Buritica-La Cumbre. Estudios de Ecosistemas Tro-*

- pandinos. . vol. 2, T. v. d. H. P. M. Ruíz, Ed., ed, 1984, pp. 185-189.
- [15] K. Avendaño and J. Aguirre, “Estudio preliminar de los líquenes de la Serranía del Perijá,” in *Colombia Diversidad Biótica VIII: Media y baja montaña de la Serranía del Perijá*, O. Rangel-Ch, Ed., ed Bogotá: Bogotá, 2009, pp. 223-228.
- [16] R. Lücking, B. Moncada, M. Martínez, B. Salgado, M. Celis, O. Rojas, et al., “Lichen diversity in colombian caribbean dry forest remnants”, *Caldasia* vol. 41, pp. 194-214, 2019.
- [17] K. Ramírez, “Líquenes de la vertiente noroccidental de la Sierra Nevada de Santa Marta en Colombia,” Facultad de Ciencias Básicas, Programa de Biología, Universidad Magdalena, Santa Marta, Colombia, 2018.
- [18] R. González, M. López, and P. Silverstone, “Flora terrestre de la isla Malpelo (Colombia), *Pacífico Oriental Tropical*”, *Rev. Biol. Trop.*, vol. 62 pp. 327-336, 2014.
- [19] R. Lücking, B. Moncada, M. Martínez-Habibe, B. Salgado-Negret, M. Celis, O. Rojas-Zamora, et al., “Lichen diversity in colombian caribbean dry forest remnants,” *Caldasia*, vol. 41, pp. 194-214, 2019.
- [20] K. Banda-R, A. Delgado-Salinas, K. G. Dexter, R. Linares-Palomino, A. Oliveira-Filho, D. Prado, et al., “Plant diversity patterns in neotropical dry forests and their conservation implications,” *Science*, vol. 353, pp. 1383-1387, 2016.
- [21] C. Pizano, R. Gonzalez, M. Gonzalesz, R. Castro-Lima, N. Rodriguez, A. Idarraga, et al., “Plantas de los bosques secos de Colombia”, in *El bosque seco tropical en Colombia*, C. Pizano and H. García, Eds., ed Bogotá, DC: Instituto de Investigaciones Alexander von Humbolt, 2014, pp. 37-48.
- [22] S. Galván-Guevara, B.-D. Gastón, and D. L. O.-V. Jaime, “Determinación de la fragmentación del bosque seco del arroyo Pechelín, Montes de María, Caribe, Colombia,” *Biota Colombiana*, vol. 16, pp. 121-129, 2008.
- [23] F. Herazo-Vitola, H. Mendoza-Cifuentes, and J. Mercado-Gómez, “Estructura y composición florística del bosque seco tropical en los Montes de María (Sucre – Colombia)”, *Ciencia en desarrollo*, vol. 8, pp. 79-90, 2017.
- [24] J. D. Mercado-Gómez, F. Y. Herazo-Vitola, and M. E. Morales-Puentes, “Phytogeography and Floristic Affinities of Woody Plants in “Los Montes de María”, a Tropical Dry Forest Fragment in the Colombian Caribbean”, *The Botanical Review*, vol. 85, pp. 1-19, 2019.
- [25] Y. Mercado-Gómez, J. Mercado-Gómez, and C. Giraldo-Sánchez, “Mariposas en un fragmento de bosque seco tropical en Montes de María (Colombia)”, *Ciencia en desarrollo*, vol. 9, pp. 35-45, 2018.
- [26] M. A. Sampedro, F. H. Gómez, and D. G. Ballut, “Estado de la vegetación en localidades abandonadas por “desplazamiento”, en los montes de María Sucre, Colombia”, *Recia*, vol. 6, pp. 184-193, 2014.
- [27] J. Uribe and S. Gradstein, “Estado del conocimiento de la flora de hepáticas de Colombia”, *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias*, vol. 23, pp. 315-318, 1999.
- [28] S. García, H. Basilio, F. Herazo, J. Mercado, and M. Morales, “Diversidad de briófitos en los Montes de María, Colosó (Sucre, Colombia)”, *Colombia Forestal*, vol. 19, pp. 41-52, 2016.
- [29] S. García and J. Mercado, “Diversidad de briófitos en fragmentos de bosque seco tropical, Montes de María, Sucre, Colombia”, *Revista Mexicana de Biodiversidad*, vol. 88, pp. 824-831, 2017.
- [30] M. Aguilera, “Montes de María: Una subregión de economía campesina y empresarial”, *Documentos de trabajo sobre economía regional. Banco de la República*, vol. 195, 2013.
- [31] M. Aguilera, “La economía del departamento de Sucre: Ganadería y sector público”, vol. 63, ed. Bogotá: Documentos de trabajo sobre economía regional. Banco de la República, 2005, pp. 1-129.
- [32] S. Galván, H. Gómez, J. De la Ossa, and A. Fajardo, “Biodiversidad en el área de influencia de la estación primates de Colosó, Sucre, Colombia”, *Rev. Colombiana cienc. Anim.*, vol. 1, pp. 98-121, 2009.
- [33] Promontes, “Programa de Desarrollo y Paz de los Montes de María”, PNUD-CORPORACIÓN TERRITORIOS UNIVERSIDAD DE CARTAGENA, Bogotá, 2003.

- [34] G. Halffter, La diversidad biológica de Iberoamérica I, I ed. México: Instituto de Ecología, A.C., 1992.
- [35] C. Verbel, “EOT: esquema de ordenamiento territorial diagnóstico integral del territorio (2009). Municipio de Colosó, Departamento de Sucre. (Versión preliminar). Alcaldía de Colosó”, ed, 2009.
- [36] F. Herazo, J. Mercado, and H. Mendoza, “Estructura y composición florística del bosque seco tropical en los Montes de María (Sucre-Colombia)”, Ciencia en Desarrollo, vol. 8, pp. 79-90, 2017.
- [37] D. Olascuaga and J. Mercado-Gómez, “Análisis de la vegetación sucesional en un fragmento de bosque seco tropical en Tolviejo-Sucre (Colombia)”, Colombia forestal vol. 19, pp. 23-40, 2016.
- [38] R. Lücking, A. W. Archer, and A. Aptroot, “A world-wide key to the genus *Graphis* (Ostropales: Graphidaceae)”, The Lichenologist, vol. 41, pp. 363-452, 2009.
- [39] R. Lücking and E. Rivas, “Clave y Guía Ilustrada Para Géneros de Graphidaceae”, Glalia, vol. 1, pp. 1-41, 2008.
- [40] H. T. Lumbsch, G. B. Feige, and J. A. Elix, “A Revision of the Usnic Acid Containing Taxa Belonging to *Lecanora* sensu stricto (Lecanorales: Lichenized Ascomycotina)”, The Bryologist, vol. 98, pp. 561-577, 1995.
- [41] O. Breuss and R. Lücking, “Three new lichen species from Nicaragua, with keys to the known species of *Eugeniella* and *Malmidea*”, The Lichenologist, vol. 47, pp. 9-20, 2015.
- [42] S. HJM. (2005). Mason Hale’s key to *Parmotrema*, revised edition: key to wide-lobed parmelioid species occurring in Tropical America (genera *Canomaculina*, *Parmotrema*, *Rimelia*, *Rimeliella*). Available: <http://www.bgbm.org/sipman/keys/Neoparmo.htm>
- [43] M. N. Benatti and M. P. Marcelli, “Physciaceae foliosas do Parque Estadual da Cantareira, estado de São Paulo. III. Espécies do Gênero *Physcia*”, Rodriguésia, vol. 70, 2019.
- [44] A. Aptroot, “A world key to the species of *Anthracotheceum* and *Pyrenula*”, The Lichenologist, vol. 44, pp. 5-53, 2011.
- [45] A. Aptroot and R. Lücking, “A revisionary synopsis of the Trypetheliaceae (Ascomycota: Trypetheliales) – ERRATUM”, The Lichenologist, vol. 49, pp. 425-425, 2017.
- [46] A. Aptroot, M. E. S. CáCeres, M. K. Johnston, and R. LÜcking, “How diverse is the lichenized fungal family Trypetheliaceae (Ascomycota: Dothideomycetes)? A quantitative prediction of global species richness”, The Lichenologist, vol. 48, pp. 983-994, 2016.
- [47] R. Lücking, B. P. Hodkinson, and S. D. Leavitt, “The 2016 classification of lichenized fungi in the Ascomycota and Basidiomycota – Approaching one thousand genera”, The Bryologist, vol. 119, pp. 361-416, 56, 2017.
- [48] M. Chaparro and J. Aguirre, Hongos liquenizados. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia, 2002.
- [49] R. Bernal, S. Gradsteins, and M. Celis, Catálogo de plantas y líquenes de Colombia vol. I. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia (Sede Bogotá). Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias Naturales, 2016.
- [50] J. Aguirre and C. Ruiz, “Composición florística de la brioflora de la Serranía del Perijá (Cesar - Colombia): distribución y ecología”, Caldasia vol. 23, pp. 181-201, 2001.
- [51] B. Staiger, “Die Flechtenfamilie Graphidaceae. Studien in Richtung einer natürlicheren Gliederung”, Bibliotheca Lichenologica vol. 85, pp. 1-526, 2002.
- [52] R. Lücking and E. Rivas, “Clave y guía ilustrada para géneros de Graphidaceae”, Glalia vol. 1, pp. 1-41, 2008.
- [53] E. Rivas-Plata, R. Lücking, and H. Lumbsch, “When family matters: an analysis of Thelotremataceae (Lichenized Ascomycota: Ostropales) as bioindicators of ecological continuity in tropical forests”, Biodivers Conserv vol. 17, pp. 1319-1351, 2008.
- [54] R. Lücking, “The taxonomy of the genus *Graphis* sensu Staiger (Ascomycota: Ostropales: Graphidaceae)”, The Lichenologist vol. 41, pp. 319-362, 2009.
- [55] D. Ertz, “Revision of the corticolous *Opegrapha* species from the Paleotropics”, Bibliotheca Lichenologica, pp. 1-192, 2008.
- [56] J. Chaves, Líquenes tropicales. Costa Rica, 2018.
- [57] S. García, “Briófitos y líquenes: una contribución a la biota del bosque seco tropical, subregión Montes de María (Sucre-Colombia)”, Departamento de Biología y Química, Universidad de Sucre, Sucre, 2017.

Polinización efectiva de flores ornitófilas en un bosque de niebla de Colombia

Effective pollination of ornitophylous flowers in a cloud forest of Colombia

Angie Lisseth Martinez-Meneses^a
Alba Marina Torres-González^b

Fecha de Recepción: 17.12.2019

Fecha de Aceptación: 03.03.2020

Doi: <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.10466>

Resumen

La interacción planta-colibrí es fundamental para la polinización en los bosques de niebla. Esta investigación evaluó la efectividad de la polinización por colibríes en cuatro especies de plantas en la Finca Zingara, Cali, Colombia. Se evaluaron las visitas de colibríes, la reproducción de las plantas, la oferta energética de las flores y la deposición de polen en los estigmas. Se encontró que *Guzmania multiflora* fue la especie más visitada por colibríes, seguida por *Cavendishia adenophora*. En *Columnnea ferruginea* y *Columnnea anisophylla* sólo se observaron cuatro y una visita de una especie de colibrí ermitaño, respectivamente. Las cuatro especies de plantas presentan alogamia, *Guzmania multiflora* y *Cavendishia adenophora* son autocompatibles, mientras que las dos especies de *Columnnea* son autoincompatibles. El polen que depositan los colibríes en el estigma es principalmente legítimo (*Guzmania multiflora*: 77,8%, *Cavendishia adenophora*: 51,6%). El mayor volumen de néctar acumulado en el día fue producido por *Guzmania multiflora*: 28,53 µl y *Cavendishia adenophora*: 23,91 µl. La mayor concentración de néctar la produjeron *Columnnea ferruginea*: 20,14% y *Cavendishia adenophora*: 17,4%. Se concluye que los colibríes son polinizadores efectivos de *Guzmania multiflora* y *Cavendishia adenophora*. Además, para los colibríes en este estudio fue más importante visitar flores de las especies que producen mayor cantidad de néctar, que flores de especies con mayor concentración de sacarosa.

Palabras clave: epifluorescencia, mutualismo, néctar, polen, tubo polínico.

Abstract

The plant-hummingbird interaction is fundamental for pollination in cloud forests. This research evaluated the effectiveness of pollination by hummingbirds in four species of plants in the Finca Zingara, Cali, Colombia. We assessed the hummingbird visits, the reproduction of the plants, the flowers' energetic offer, and the deposition of pollen on the stigmas. We found that *Guzmania multiflora* was the most visited species by hummingbirds, followed by *Cavendishia adenophora*. In *Columnnea ferruginea* and *Columnnea anisophylla* we observed only four and one hermit hummingbird visits, respectively. The four species exhibit allogamy, *Guzmania multiflora*, and *Cavendishia adenophora* are auto compatible. Meanwhile, the two *Columnnea* species are auto incompatible. The pollen that hummingbirds lay on the stigma is mainly legitimate (*Guzmania multiflora*: 77,8% and *Cavendishia adenophora*: 51,6%). The higher volume of nectar accumulated during the day was produced by *Guzmania multiflora*: 28,53 µl and *Cavendishia adenophora*:

^a Bióloga con énfasis en Botánica. Departamento de Biología. Universidad del Valle. Cali, Colombia.

* angie.l.martinez@correounivalle.edu.co

^b Bióloga, M.Sc., Ph.D. Departamento de Biología. Universidad del Valle. Cali, Colombia.

* alba.torres@correounivalle.edu.co

23,91 μ l. The higher sucrose concentration in nectar was produced by *Columnea ferruginea*: 20,14% and *Cavendishia adenophora*: 17,4%. We conclude that hummingbirds are the effective pollinators of *Guzmania multiflora* and *Cavendishia adenophora*. Furthermore, for the hummingbirds in this study, it was more important to visit flowers of the species that produce the highest amount of nectar, than flowers of species with the highest sucrose concentration.

Keywords: epifluorescence, mutualism, nectar, pollen, pollen tube.

1. INTRODUCCIÓN

Las flores ornitófilas presentan morfologías diversas que están relacionadas con la morfología de los picos de los colibríes [1]. Las familias de plantas Rubiaceae, Gesneriaceae, Campanulaceae, Ericaceae y Bromeliaceae, se identifican por características que se conocen como síndrome de ornitofilia: anthesis diurna, corola tubular, color rojo, sin olor, ausencia de guías nectaríferas y néctar abundante [2]. Sin embargo, los colibríes pueden explotar flores que no cumplen con este síndrome, ya que pueden ser oportunistas en el uso del recurso [3].

Los colibríes (Aves: Trochilidae) son los vertebrados con el metabolismo más alto y para mantenerlo se alimentan principalmente de néctar de flores, que es un elemento con alto contenido calórico y de fácil digestión [4].

El néctar está compuesto principalmente por una solución de tres tipos de azúcares: sacarosa, fructosa y glucosa, en cantidades variables. En el caso de los colibríes, ellos prefieren flores con mayor concentración de sacarosa [5]. Las medidas de volumen, concentración del néctar y la distribución espacial de las flores permiten entender los requerimientos energéticos, el comportamiento del polinizador y su movimiento en parches florales que, a su vez, afectan la dispersión del polen y la reproducción de las poblaciones de plantas [6].

El primer paso para que ocurra la reproducción sexual en las plantas angiospermas es la polinización, que en sentido estricto, es la transferencia de polen de las anteras al estigma. La función principal del polen es la fecundación de los óvulos, que emerge por crecimiento del ápice del tubo polínico [7]. El crecimiento del tubo ocurre a una velocidad de varios milímetros por hora, dependiendo tanto de la especie como de las condiciones climáticas y de la calidad del polen [8].

Por otro lado, los sistemas de reproducción de las plantas autofecundación, fecundación cruzada y la fecundación mixta, están determinados por la presencia o ausencia de órganos femeninos y

masculinos y el grado de autoincompatibilidad [9]. Por lo tanto, el éxito reproductivo de las plantas se relaciona con la eficiencia tanto de la polinización como de la fecundación del óvulo.

La interacción planta-colibrí constituye un componente importante en los bosques de niebla [1]. En la actualidad, los bosques de niebla son una de las principales prioridades de conservación mundial, siendo reconocidos como uno de los *hotspots* de biodiversidad global [10]. A pesar de ello, estos bosques están en un estado frágil de gran presión y amenaza global [11]. Aún es poco entendido cómo la amenaza a los bosques afectaría los procesos ecológicos tales como la polinización (e.g. plantas polinizadas por colibríes), la cual es esencial para el funcionamiento y el mantenimiento a largo plazo de los ecosistemas naturales y de la diversidad biológica [12].

La eficiencia de la polinización ha sido poco estudiada, ya que se ha dado un mayor enfoque a la interacción planta-colibrí desde la parte zoológica, en procesos ecológicos como la polinización [13, 14] y evolutivos como la correspondencia pico-corola [15, 16, 17].

Además, en Colombia, se han realizado estudios desde una perspectiva palinológica, tanto en localidades de la región alto andina [18] donde son frecuentes las áreas fragmentadas, como en áreas de bosque húmedo tropical en la Amazonía [19, 20, 21].

Por otro lado, la efectividad de la polinización se ha evaluado principalmente en zonas de selvas tropicales [22, 23, 24] y en el Cerrado de Brasil [25]. En este sentido, es necesario conocer cómo es la interacción planta-colibrí, en aspectos como la carga de polen legítimo del colibrí que es depositada en el estigma de la flor en un bosque de niebla, lo cual es un indicador de la efectividad de la polinización. En consecuencia, esta investigación tuvo como objetivo evaluar el sistema reproductivo y la efectividad de la polinización por colibríes en cuatro especies de plantas en un bosque de niebla en la cordillera occidental de los Andes de Colombia.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Área de estudio

Este estudio se realizó en la finca Zíngara (3°32'N, 76°36'W), a 1.900-2.000 m de altitud, en la zona rural del corregimiento La Elvira, al noroccidente de la ciudad de Cali, Valle del Cauca, en la vertiente oriental de la cordillera occidental de los Andes de Colombia. La parte alta de la finca presenta un bosque en buen estado de conservación, y tiene un jardín con plantas nativas del bosque y plantas ornamentales introducidas. La zona de vida corresponde a bosque montano bajo, según la clasificación de Holdridge. La temperatura media en esta zona es 16 °C y fluctúa entre los 12 y 20 °C.

Para realizar las observaciones, en el bosque se delimitaron cinco transectos de 20 m x 1 m (*i.e.* 100 m²), y en la zona de jardín se delimitaron 10 transectos de 10 m x 1 m (*i.e.* 100 m²), para un total de 200 m².

2.3 Visitas de colibríes a las plantas

Se eligieron cuatro especies de plantas nativas del bosque de niebla: *Guzmania multiflora* (André) André ex Mez (Bromeliaceae), *Cavendishia adenophora* Mansf. (Ericaceae), *Columnea ferruginea* J.F. Sm. & J.L. Clark (Gesneriaceae) y *Columnea anisophylla* DC. (Gesneriaceae), (Figura 1). Se verificó que las flores de estas especies fueran abundantes y que fueran visitadas por colibríes. Las especies fueron identificadas por comparación con especímenes botánicos en el Herbario CUVIC, de la Universidad del Valle.

Se observaron las visitas de colibríes a las flores de las cuatro especies de plantas seleccionadas, entre marzo y diciembre de 2016, entre 7:00 y 17:00 h. con el uso de binoculares Nikon 8 x 42. La identificación de los colibríes se realizó con Ayerbe [26].

Durante las observaciones se registraron las especies de colibríes que visitaron las flores, incluyendo el número de flores probadas y la hora de la visita. Las observaciones en *Cavendishia adenophora* se realizaron durante 54 horas, en 5 individuos con 322 flores en antesis; en *Guzmania multiflora* durante 72 horas, en 21 individuos con 343 flores en antesis; en *Columnea ferruginea* durante 32 horas, en 2 individuos con 5 flores en antesis; y en *Columnea anisophylla* durante 16

horas, en 4 individuos con 65 flores en antesis. En total se realizaron 174 horas de observación a las visitas de colibríes, en 32 individuos con 735 flores en antesis, para las cuatro especies de plantas seleccionadas.

2.4 Sistema reproductivo de las especies de plantas

Se cubrieron botones florales con una bolsa de muselina 24 horas previas a la antesis para realizar los tratamientos: 1) polinización cruzada natural (control de alogamia): las flores se marcaron y se dejaron expuestas a los polinizadores. 2) Polinización cruzada obligada: se emascularon los botones florales, se aislaron las flores de los polinizadores con bolsas de muselina y se polinizaron manualmente con polen de flores de otra planta. 3) Autopolinización natural (control de autogamia): las flores se aislaron de los polinizadores con bolsas de muselina y no se hizo ningún tipo de manipulación. 4) Autopolinización obligada: se emascularon los botones florales, se aislaron de los polinizadores con bolsas de muselina y las flores se polinizaron manualmente con polen producido por flores de la misma planta. Para evaluar el éxito de estos tratamientos, se usaron 40 y 20 flores de *Cavendishia adenophora*, 20 y 20 de *Guzmania multiflora*, 8 y 8 de *Columnea ferruginea*, y, 8 y 5 de *Columnea anisophylla*, para determinar el porcentaje de formación de frutos y el crecimiento de tubos polínicos, respectivamente.

Después de 24 horas de iniciado cada tratamiento, se colectaron las flores, se sumergieron durante una hora en solución AFA (Alcohol 50%: 18; Formol 10%: 1; Ácido acético glacial 10%:1) [6], y se conservaron en recipientes plásticos con 100 ml de alcohol al 70% y 30 gotas de glicerina. En el laboratorio de Semillas de la Universidad del Valle, las flores se cortaron longitudinalmente con un bisturí, se extrajeron los pistilos, se depositaron en cajas de Petri plásticas y se cubrieron con hidróxido de sodio (NaOH: 8 N) para aclararlos [27]. El tiempo de aclaración fue de 24 horas para *Guzmania multiflora*, 48 para *Columnea anisophylla*, 72 para *Cavendishia adenophora* y 72 para *Columnea ferruginea*. Posteriormente, los pistilos se lavaron cuidadosamente con agua destilada para remover el hidróxido de sodio.

Se usó el colorante azul de anilina al 0,01% en 0,1 N de K₃PO₄ para colorear los pistilos de acuerdo con el protocolo establecido por Shivanna [27].

La tinción se realizó en cajas de Petri de 60 x 15 mm, cubiertas con papel aluminio para evitar el contacto con la luz. Los pistilos se trasladaron a las cajas Petri con un palillo de madera, se cubrieron con la solución de azul de anilina, se taparon, y se registró la fecha y hora para cada tratamiento. Esta tinción se dejó durante 48 horas de acuerdo con Murillo [28].

Los pistilos se colocaron sobre un portaobjetos y se cubrieron haciendo una presión suave con el cubreobjetos. Los portaobjetos fueron rotulados, cubiertos con papel aluminio para evitar el contacto con la luz, guardados en bolsa plástica negra, y almacenados para su conservación temporal en nevera a 5 °C.

En el laboratorio de imágenes de la Universidad del Valle, los pistilos teñidos se observaron en un microscopio Nikon triocular, con epifluorescencia intensilight, modelo Eclipse Ni-U 90, para comprobar el crecimiento de tubos polínicos. Se tomaron fotos del estigma, estilo y ovario, con una cámara digital Nikon, modelo DS-R1i U3 integrada al microscopio.

2.5 Reconocimiento de polen legítimo e ilegítimo depositado por los colibríes en los estigmas

Para facilitar la identificación específica del polen, se hizo una colección de referencia de polen de todas las plantas ornitófilas en floración. Con una pinza se colectó polen de las anteras de flores previamente aisladas con bolsas de muselina, se depositó en un portaobjetos con una gota de gelatina glicerizada teñida con fucsina y se cubrió con un portaobjetos [29]. Las muestras de polen se calentaron con un encendedor por la parte inferior del portaobjetos para derretir la gelatina, sin dejarla hervir. Luego, se aplicó alrededor del cubreobjetos una capa de barniz transparente para fijarla temporalmente y se rotuló cada muestra de polen semipermanente.

Se emascularon 35 botones florales de *Guzmania multiflora* y *Cavendishia adenophora* y 6 botones florales de *Columnea ferruginea* y *Columnea anisophylla*, se cubrieron con bolsas de muselina, y cuando ocurrió la antesis se quitó la bolsa. Las flores emasculadas se observaron hasta el momento en que un colibrí visitó cada flor. Inmediatamente después, con un palillo de madera se retiró el polen que el colibrí dejó en el estigma. El polen

se depositó sobre un portaobjetos con una gota de gelatina glicerizada teñida con fucsina y se cubrió con un cubreobjetos [29]. Luego, se hizo el mismo procedimiento para hacer muestras de polen semipermanentes, explicado arriba. Finalmente, se identificaron las muestras de polen depositadas por los colibríes en el estigma de las flores de las cuatro especies de estudio [6]. Se hizo identificación del polen por comparación con la colección de referencia, lo que permitió definir el polen legítimo (*i.e.* polen de la misma especie) y el polen ilegítimo (*i.e.* polen de otra especie). Se determinó la presencia/ausencia de polen legítimo/ilegítimo con un microscopio óptico OLYMPUS, modelo CX21 FS1.

2.6 Producción del néctar acumulado en las flores

En 10 a 15 botones florales de cada una de las especies estudiadas se cubrieron con bolsas de muselina un día antes de la antesis. El día de la antesis se midió el volumen del néctar acumulado durante todo el día (*i.e.* 16:00 horas). La extracción y medición del néctar se hizo con tubos microcapilares aforados en microlitros de 50 µl de capacidad total. Se midió la concentración del néctar extraído en grados Brix, que corresponde al porcentaje de sacarosa, con un refractómetro de mano VEE GEE, modelo BTX-1 (Brix 0-32%).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Visitas de colibríes a las plantas

Se registraron nueve especies de colibríes que visitaron las cuatro especies de plantas durante el período de estudio (Figura 2). Se observó variación en el número de flores que fueron visitadas por colibríes. La especie *Guzmania multiflora* fue la más visitada, con 415 visitas de cinco especies de colibríes. El registro más alto de visitas a flores de *Guzmania multiflora* fue del colibrí *Adelomyia melanogenys* (72,5%), seguido de *Calliphlox mitchellii* (18,8%) (Figura 2). Estos dos colibríes mostraron un comportamiento territorial durante todas las visitas a esta especie. Según Murcia [14] una característica de los sistemas de polinización en Bromeliaceae es la redundancia, lo que significa que varias especies de polinizadores visitan la misma especie de planta o varias plantas son

visitadas por el mismo polinizador, tal como ocurrió en *Guzmania multiflora*.

La segunda especie de planta más visitada fue *Cavendishia adenophora* con 352 visitas de seis especies de colibríes. El colibrí que realizó más visitas a *Cavendishia adenophora* fue *Adelomyia melanogenys* (36,4%), seguido de *Coeligena coeligena* (19,3%) y *Amazilia franciae* (17,3%) (Figura 2).

Mientras que, en *Columnea ferruginea* solamente se observaron cuatro visitas del colibrí *Phaethornis syrmatophorus*, y en *Columnea anisophylla* se registró una visita del colibrí *Phaethornis guy* (Figura 2). Estas especies de *Columnea* presentaron flores protándricas con corolas tubulares que limitan las características de los visitantes florales. Esto explica el hecho que los colibríes ermitaños Phaethorninae, fueron los únicos visitantes de *Columnea* spp., pues con su pico largo y curvo, pudieron alcanzar la fuente de néctar de estas flores. Este resultado coincide con Marin & Amaya [30], que reportan a las especies del género *Columnea*, con baja intensidad en la floración y polinizadas por colibríes ermitaños. Sin embargo, *Columnea anisophylla* presenta características de floración contrastantes, crece hacia los bordes del bosque y tiene un mayor número de flores que *Columnea ferruginea*, lo cual concuerda con el estudio de Ackerman [31]. El bajo número de visitas de colibríes registradas a las flores de ambas especies de *Columnea* puede disminuir drásticamente la polinización exitosa de sus flores en esta localidad.

La composición y abundancia de las visitas de colibríes a las flores de cada especie en la finca Zingara varió en el tiempo. En *Guzmania multiflora* y *Cavendishia adenophora* las visitas menos frecuentes la tuvieron los colibríes *Calliphlox mitchellii*, *Haplophaedia aureliae*, *Ocreatus underwoodii*, *Coeligena coeligena*, *Amazilia franciae*, *Florisuga mellivora*, *Phaethornis guy* y *Phaethornis syrmatophorus* (Figura 2). Esto muestra la variación en el comportamiento de forrajeo de los colibríes que componen una determinada comunidad [15].

3.2 Sistema reproductivo de las especies de plantas

En las especies de plantas *Guzmania multiflora* y *Cavendishia adenophora* se obtuvo formación de frutos en todos los tratamientos, a excepción de la autopolinización natural. Sin embargo, debido

al éxito en la autopolinización obligada en ambas especies, se consideran autocompatibles (Tabla 1).

La autocompatibilidad de *Guzmania multiflora* concuerda con Bush & Beach [32], quienes reportan a todas las especies de Bromeliaceae en los bosques de niebla como autocompatibles. Por otro lado, la autocompatibilidad de *Cavendishia adenophora*, y su presencia en zonas abiertas en el jardín de la finca Zingara, coincide con que la mayoría de las especies de Ericaceae son pioneras de ambientes húmedos y fríos, y colonizan fácilmente ambientes en restauración o áreas que han sido perturbadas [33]. Estos resultados también confirman a Bawa [34], quien reporta en plantas pioneras una alta autocompatibilidad.

Por otro lado, en *Columnea ferruginea* solamente se obtuvo fructificación en el tratamiento de polinización cruzada natural y en *Columnea anisophylla* se obtuvo fructificación en la polinización cruzada natural y obligada (Tabla 1). La ausencia de fructificación en los dos tratamientos de autopolinización en las dos especies de *Columnea* muestra que estas dos especies son autoincompatibles. El sistema principalmente autoincompatible en especies de *Columnea* de sotobosque también fue reportado por Marin & Amaya [30].

Por otro lado, en las fotografías tomadas en el microscopio de epifluorescencia, se observó crecimiento de tubos polínicos en los tratamientos de autopolinización obligada en *Guzmania multiflora* (Figura 3A) y polinización cruzada obligada en *Guzmania multiflora* (Figura 3C), *Columnea anisophylla* (Figura 3E) y *Columnea ferruginea* (Figura 3F). Este crecimiento de tubos polínicos desde el estigma hasta el ovario confirma el éxito de formación de frutos para los mismos tratamientos de polinización en estas especies. Además, en el tratamiento autopolinización natural, se observó crecimiento de tubos polínicos solamente hasta el estilo en *Guzmania multiflora* (Figura 3B), y ausencia de polen en el estigma de *Cavendishia adenophora* (Figura 3D), que confirman el fracaso en la formación de frutos para este tratamiento en estas especies.

3.3 Reconocimiento de polen legítimo e ilegítimo depositado por los colibríes en los estigmas

La frecuencia de polen legítimo, es decir, de la misma especie de planta, depositado en los estig-

mas de flores de *Guzmania multiflora* fue 77,8%, mientras que un 22,2% fue polen ilegítimo. Para *Cavendishia adenophora* el 51,6% de polen registrado fue legítimo y el 48,4% fue polen ilegítimo. En *Columnea ferruginea* y *Columnea anisophylla*, no se logró obtener polen depositado en sus estigmas, debido a la poca disponibilidad de flores para esta prueba. Además, los colibríes ermitaños que visitaron estas dos especies de *Columnea*, lo hicieron de manera esporádica durante el tiempo de observación.

La transferencia de polen interespecífica puede reducir el éxito reproductivo de las plantas involucradas, debido a que granos de polen heterospecíficos llegan a la superficie del estigma e interfieren en la germinación del polen conoespecífico [35]. Esta transferencia de polen intruso afecta de alguna manera el *fitness* de las plantas [36].

En plantas de Bromeliaceae, hay una secuencialidad en la floración y por ende una alta eficiencia en la polinización [37], especialmente en bromelias ornitófilas [38, 39, 40]. Esta secuencialidad en la floración probablemente minimiza la competencia por polinizadores y aumenta la efectividad en la transferencia de polen [41]. De hecho, en este estudio *Guzmania multiflora* fue la especie de planta más visitada por colibríes, mostró autogamia y alogamia exitosa y alto valor de polen legítimo (77,8%) depositado en el estigma por los colibríes, confirmando la eficacia de la polinización en esta especie.

3.4 Producción de néctar acumulado en las flores

El néctar tuvo mayor concentración de sacarosa en las flores de *Columnea ferruginea* ($\bar{X}=20,14\%$) y *Cavendishia adenophora* ($\bar{X}=17,4\%$), mientras que tuvo menor concentración en *Columnea anisophylla* ($\bar{X}=16,44\%$) y *Guzmania multiflora* ($\bar{X}=15,74\%$), (Figura 4). El volumen de néctar acumulado en el día fue más abundante en *Guzmania multiflora* ($\bar{X}=28,53 \mu\text{l}$), seguido de *Cavendishia adenophora* ($\bar{X}=23,91 \mu\text{l}$), mientras que *Columnea anisophylla* registró el volumen de néctar más bajo ($\bar{X}=6,58 \mu\text{l}$), (Figura 4).

El alto volumen de néctar producido por *Guzmania multiflora* y *Cavendishia adenophora* explican el mayor número de visitas de colibríes. Así, la alta producción de néctar de estas plantas puede ser una estrategia para que los polinizadores visiten un mayor número de sus flores, lo que concuerda con Murcia [14].

CONCLUSIONES

Se concluye que las cuatro especies de plantas estudiadas en la Finca Zíngara dependen de la visita obligada de los colibríes para la fecundación exitosa de sus flores.

Los colibríes son polinizadores efectivos de *Guzmania multiflora* y *Cavendishia adenophora*. Estas dos especies de plantas son autógamas y alógamas, producen alto volumen de néctar, tienen un alto número de interacciones con colibríes, quienes depositan principalmente polen legítimo en las flores que visitan. Las especies de Gesneriaceae, *Columnea ferruginea* y *Columnea anisophylla*, son autoincompatibles, con pocos individuos en floración, tuvieron una interacción con colibríes muy baja y exclusiva con colibríes ermitaños, lo que las hace especies especialistas. Estas características de *Columnea* spp. sugieren cierto grado de vulnerabilidad para sus poblaciones en la Finca Zíngara.

Se evidencia en este estudio, que para los colibríes fue más importante visitar flores de las especies que producen mayor cantidad de néctar, que flores de especies con mayor concentración de sacarosa.

AGRADECIMIENTOS

Las autoras agradecen a la Universidad del Valle por apoyar el desarrollo de esta investigación con el préstamo de los equipos y permitir el uso de las facilidades de la colección del Herbario CUVV, el Laboratorio de Semillas y el Laboratorio de Imágenes, del Departamento de Biología. Además, las autoras agradecen a Jorge Giraldo Gensini, por prestar el área de estudio y las facilidades de alojamiento en la Finca Zíngara.

REFERENCIAS

- [1] P. Feinsinger, "Interacciones entre plantas y colibríes en selvas tropicales", *Boletín de la Academia Nacional de Ciencias*, Córdoba, Argentina, Tomo 59, entregas 1^a -2^a, 1990.
- [2] L. Van der Pijl, "Ecological aspects of flower evolution. II. Zoophilous flower classes", *Evolution*, Vol. 15, pp. 44-59, 1961.
- [3] P. K. Maruyama, G. M. Oliveira, C. Ferreira, B. Dalsgaard AND P. E. Oliveira, "Polli-

- nation syndromes ignored: importance of non-ornithophilous flowers to Neotropical savanna hummingbirds”, *Naturwissenschaften*, Vol. 100, no. 11, pp. 1061-1068, 2013.
- [4] C. Murcia, “Coevolución de los colibríes y las flores”, en *Joyas aladas de Colombia*, L. Mazariegos (ed), Cali, Colombia: Imprelibros, pp. 120-130, 2000.
- [5] L. Galetto AND G. Bernardello. “Nectar sugar composition in angiosperms from Chaco and Patagonia (Argentina): an animal visitor’s matter?”, *Plant Syst. Evol.*, Vol. 238, pp. 69-86, 2003. <https://doi.org/10.1007/s00606-002-0269-y>
- [6] C. A. Kearns AND D. W. Inouye, *Techniques for pollination biologists*, Michigan: University Press of Colorado, 1993.
- [7] W. A. Judd, C. S. Campbell, E. A. Kellogg, P. F. Stevens AND M. J. Donoghue, *Plant Systematics: a phylogenetic approach*, 3ed., Massachusetts: Sinauer Associates, Inc, 2008.
- [8] R. Paniagua, M. Nistral, P. Sesma, M. Álvarez-Uría, B. Fraile, R. Anadón Y F. Sáez, *Citología e histología vegetal y animal*, Madrid, España: Mc Graw-Hill Interamericana, 2002.
- [9] A. H. D. Brown, “Genetic characterization of plant mating systems”, in *Plant populations genetics, breeding and genetic resources*, A. H. D. Brown, A. Clegg, A. L. Kahler AND B. S. Weir (eds.), Massachusetts: Sinauer Associates, Vol. 225, no. 228-230, pp. 217-218, 1990.
- [10] N. Myers, R. A. Mittermeier, C. G. Mittermeier, G. A. B. da Fonseca AND J. Kent, “Biodiversity hotspots for conservation priorities”, *Nature*, Vol. 403, pp. 853-58, 2000.
- [11] P. Bubb, I. May, L. Miles AND J. Sayer, *Cloud Forest Agenda*. UNEP-WCMC, Cambridge, UK, pp. 32, 2004.
- [12] C. Eardley, D. Roth, J. Clarke, J. Buchmann AND B. Gemmill, *Pollinators and Pollination: A resource book for policy and practice*, African Pollination initiative & United States Department of State, 2006.
- [13] P. Feinsinger AND W. H Busby, “Pollen carryover: experimental comparisons between morphs of *Palicourea lasiorrachis* (Rubiaceae), a distylous, bird – pollinated, tropical treelet”, *Oecología*, Vol. 73, no. 2, pp. 231-235, 1987.
- [14] C. Murcia, “Ecología de la polinización”, en *Ecología y conservación de bosques neotropicales*, M. R. Guariguata Y G. H. Kattan (eds.), Costa Rica, pp. 493-530. 2002.
- [15] P. Feinsinger AND R. Colwell, “Community organization among neotropical nectar-feeding birds”, *American Zoologist*, Vol. 18, pp.779-795, 1978.
- [16] Y. B. Linhart, W. H. Busby, J. H. Beach, AND P. Feinsinger, “Forager behavior, pollen dispersal, and inbreeding in two species of hummingbird-pollinated plants”, *Evolution*, Vol. 41, no. 3, pp. 679-682, 1987.
- [17] P. Feinsinger, J. A. Wolfe, AND L. A. Swarm, “Island ecology: reduced hummingbird diversity and the pollination biology of plants, Trinidad and Tobago, West Indies”, *Ecology*, Vol. 63, no. 2, pp. 494-506, 1982.
- [18] A. Gutiérrez Y S. Rojas, “Dinámica anual de la interacción colibrí-flor en ecosistemas altoandinos del volcán Galeras, sur de Colombia”, Trabajo de Grado, Departamento de Biología, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
- [19] C. I. Rodríguez-Flores, Y F. G. Stiles, “Análisis ecomorfológico de una comunidad de colibríes ermitaños (Trochilidae, Phaethorninae) y sus flores en la amazonía colombiana”, *Ornitología Neotropical*, Vol. 3, pp. 7-27, 2005.
- [20] L. Rosero-Lasprilla Y M. Sazima, “Interacciones planta–colibrí en tres comunidades vegetales de la parte suroriental del Parque Nacional Natural Chiribiquete, Colombia”, *Ornitología Neotropical*, Vol 15, pp. 183–190, 2004.
- [21] M. Amaya-Márquez, F. G. Stiles Y O. Rangel-Gil, “Interacción planta-colibrí en Amacayacu (Amazonas, Colombia): una perspectiva palinológica”, *Caldasia*, Vol. 23, no. 1, pp. 301-322, 2001.
- [22] N. M. Waser AND V. Price, “Pollination efficiency and effectiveness of bumble bees and hummingbirds visiting *Delphinium*

- nelsonii*”, *Collectana Botanica*, Vol. 19, pp. 9-20, 1990.
- [23] J. L. Stone, “Components of pollination effectiveness in *Psychotria suerrensii*, a tropical distylous shrub”, *Oecologia*, Vol. 107, pp. 504- 512, 1996.
- [24] M. A. Rocca AND M. Sazima, “Quantity versus quality: identifying the most effective pollinators of the hummingbird-pollinated *Vriesea rodigasiana* (Bromeliaceae)”, *Plant systematics and evolution*, Vol. 299, no. 1, pp. 97-105, 2013.
- [25] C. Ferreira, P. K. Maruyama AND P. E. Oliveira, “Convergence beyond flower morphology? Reproductive biology of hummingbird-pollinated plants in the brazilian Cerrado”, *Plant Biology*, Vol. 18, no. 2, pp. 316-324, 2015.
- [26] F. Ayerbe-Quiñones, *Colibríes de Colombia*. Serie: Avifauna colombiana, Wildlife Conservation Society, 352 p.
- [27] K. R. Shivanna AND R. Tandon, *Reproductive ecology of flowering plants: A manual*, New Delhi, India: Springer, 2014.
- [28] O. E. Murillo, “Efecto de la variación intra-individual en néctar sobre el comportamiento de alimentación de los colibríes y sobre el éxito reproductivo potencial de *Palicourea lehmannii* (Rubiaceae)”. Tesis de Maestría, Postgrado en Ciencias - Biología, Universidad del Valle.
- [29] G. Erdtman, *Handbook of palynology: morphology, taxonomy, ecology*.
- [30] O. H. Marín-Gómez AND M. Amaya-Márquez, “Diversidad, densidad poblacional y distribución espacial de *Columnnea* (Gesneriaceae) en la Reserva Natural Río Ñambí, Nariño, Colombia”, *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, Vol. 39, no. 151, pp. 218-227, 2015. <https://dx.doi.org/10.18257/racefyn.145>
- [31] J. D. Ackerman, “Coping with the epiphytic existence: pollination strategies”, *Selbyana*. Vol. 9, pp. 52-60, 1986.
- [32] S. Bush and J. Beach, “Breeding systems of epiphytes in a tropical montane wet forest”, *Selbyana*, Vol. 16, pp. 155- 158, 1995.
- [33] J. L. Luteyn, “Diversity, Adaptation, and Endemism in Neotropical Ericaceae: Biogeographical Patterns in Vaccinieae”. *The Botanical Review*, Vol. 68, no. 1, pp. 55-87, 2002.
- [34] K. S. Bawa, “Breeding Systems of Tree Species of a Lowland Tropical Community”, *Evolution*, Vol. 28, no. 1, pp. 85-92, 1974.
- [35] N. M. Waser, “Interespecific pollen transfer and competition between co-occurring plant species”, *Oecologia*, Vol. 36, no. 2, pp. 223-236, 1978.
- [36] C. Violle, M. L. Navas, D. Vile, E. Kazakou, C. Fortunel, I. Hummel AND E. Garnier, “Let the concept of trait be functional”, *Oikos*, Vol. 116, no. 5, pp. 882-892, 2007.
- [37] C. Machado and J. Semir, “Fenologia da floração e biologia floral de bromeliáceas ornitófilas de uma área da Mata Atlântica do Sudeste brasileiro”. *Revista Brasileira de Botânica*, Vol. 29, no. 1, pp. 163-174, 2006.
- [38] P. Feinsinger, “Variable nectar secretion in a *Heliconia* species pollinated by hermit hummingbirds”, *Biotropica*, Vol. 15, pp. 48-52, 1983.
- [39] A. C. Araújo, E. A. Fischer and M. Sazima, “Floração sequencial e polinização de três espécies de *Vriesea* (Bromeliaceae) na região da Juréia, sudeste do Brasil”, *Revista Brasileira de Botânica*, Vol. 17, no. 2, pp. 113-118, 1994.
- [40] E. A. Fischer and A. C. Araujo, “Spatial organization of a bromeliad community in the Atlantic Rainforest, South-Eastern Brazil”, *Journal of Tropical Ecology*, Vol. 11, pp. 559-567, 1995.
- [41] J. A. Carranza-Quiceno and J. V. Estévez-Varón, “Ecología de la polinización de Bromeliaceae en el dosel de los bosques neotropicales de montaña”, *Boletín Científico Centro de Museos Museo de Historia Natural*, Vol. 12, no 1, pp. 38-47, 2008.

Tabla 1. Porcentaje de fructificación en los tratamientos de polinización de *Cavendishia adenophora*, *Guzmania multiflora*, *Columnnea ferruginea* y *Columnnea anisophylla* en la Finca Zíngara, Cali, Colombia

Tratamiento	<i>Guzmania multiflora</i>	<i>Cavendishia adenophora</i>	<i>Columnnea ferruginea</i>	<i>Columnnea anisophylla</i>
Polinización cruzada natural	80	60	50	50
Polinización cruzada obligada	60	70	0	50
Autopolinización natural	0	0	0	0
Autopolinización obligada	60	80	0	0

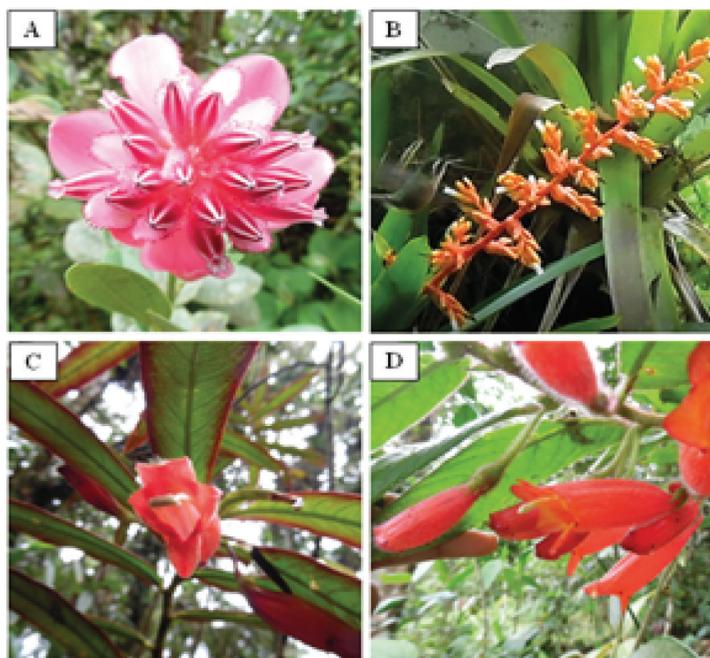


Figura 1. Especies de plantas estudiadas en la finca Zingara, Cali, Colombia. **A.** *Cavendishia adenophora*, **B.** *Guzmania multiflora*, **C.** *Columnnea ferruginea* y **D.** *Columnnea anisophylla*.

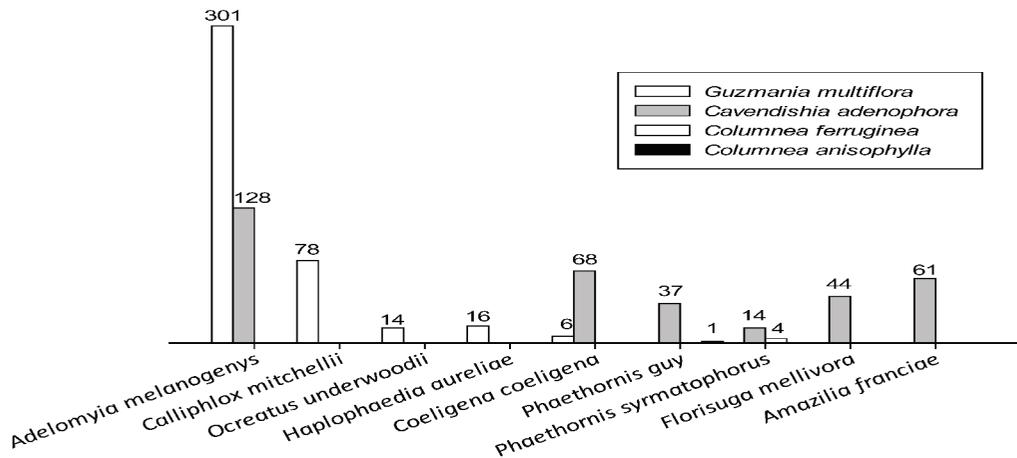


Figura 2. Número de visitas de colibríes registradas a las flores de *Guzmania multiflora* (barra blanca), *Cavendishia adenophora* (barra gris), *Columnea ferruginea* (barra punteada) y *Columnea anisophylla* (barra negra) en la Finca Zíngara, Cali, Colombia. Tiempo de observación: 174 h.

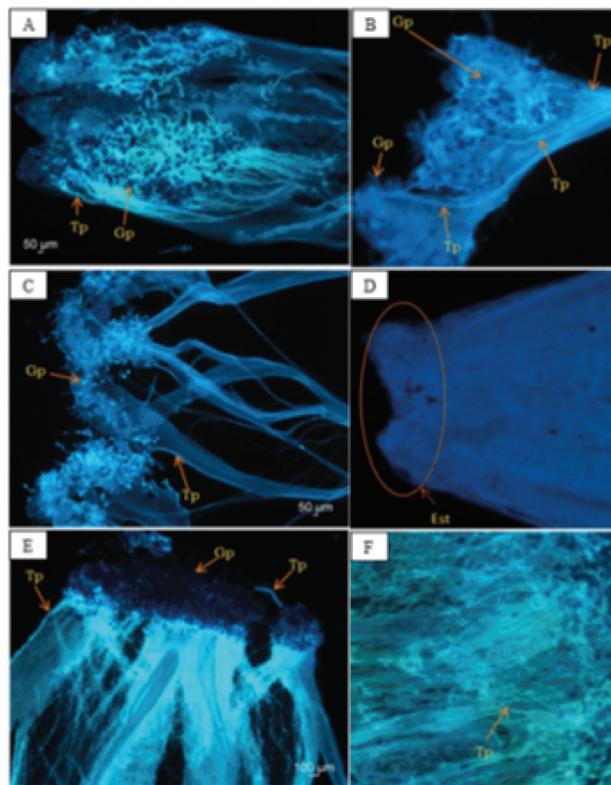


Figura 3. Crecimiento de tubos polínicos vistos en el microscopio de epifluorescencia, en las plantas estudiadas en la finca Zíngara, Cali, Colombia. A. Autopolinización obligada en *Guzmania multiflora*, se observa gran densidad de polen y tubos polínicos en el estigma. B. Autopolinización natural en *Guzmania multiflora*, los tubos polínicos llegan hasta el estilo. C. Polinización cruzada obligada en *Guzmania multiflora*, los tubos polínicos llegan hasta el ovario. D. Autopolinización natural en *Cavendishia adenophora*, no se observa ningún grano de polen adherido al estigma. E. Polinización cruzada obligada en *Columnea anisophylla*, se observa gran densidad de polen sin germinar y solo dos tubos polínicos. F. Polinización cruzada obligada en *Columnea ferruginea*, muchos tubos polínicos que crecieron hasta el ovario. Gp: grano de polen, Tp: tubo polínico en crecimiento, Est: estigma. Fotos: Juan Felipe Ortega.

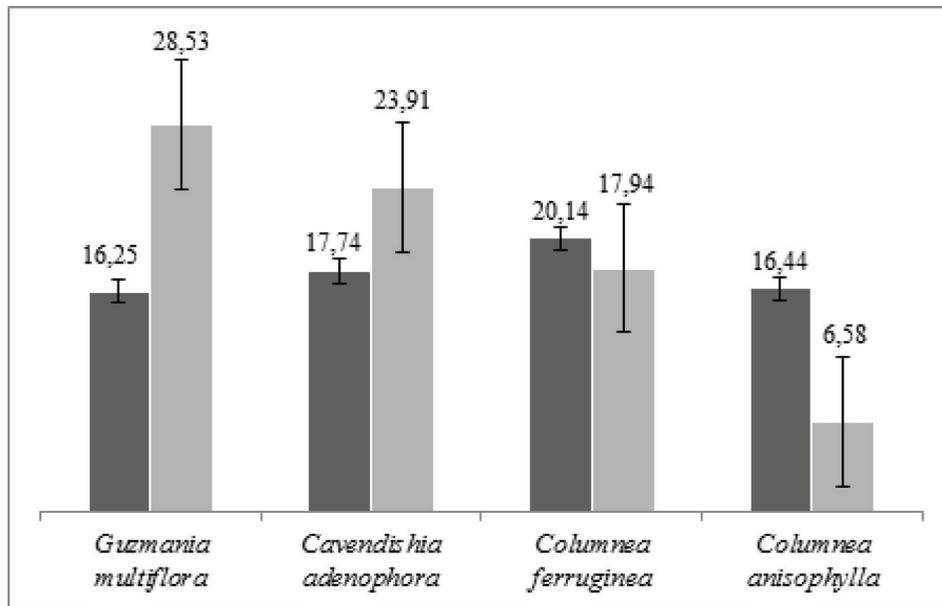


Figura 4. Concentración de sacarosa en el néctar (°Brix, barra gris oscuro) y volumen de néctar acumulado durante el día (μL, barra gris claro) en las flores de *Cavendishia adenophora*, *Guzmania multiflora*, *Columnnea ferruginea* y *Columnnea anisophylla* en la Finca Zingara, Cali, Colombia.

Contaminación del Lago de Tota y Modelos Biológicos para estudios de Genotoxicidad

Tota Lake Pollution and Biological Models for Genotoxicity Studies

Diego F. Jaramillo-García^a

Natalia Rodríguez-Sosa^b

Marleny Salazar-Salazar^c

Carlos A. Hurtado-Montaña^d

Milena Rondón-Lagos^{e*}

Fecha de Recepción: 26.02.2020

Fecha de Aceptación: 10.05.2020

Doi: <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.11467>

Resumen

El Lago de Tota es una fuente hídrica de gran importancia a nivel regional y nacional dado su valor ambiental y económico, este último representado por actividades agrícolas, pecuarias y piscícolas. Estas actividades han contribuido a la contaminación observada en la actualidad, siendo esta una problemática ambiental en constante ascenso, donde la salud, el desarrollo de las comunidades y los procesos ecológicos, se han visto afectados. De hecho, el Lago de Tota ha sido catalogado como uno de los ecosistemas más amenazados del planeta por la red mundial de humedales. A pesar de la problemática ambiental que representa la contaminación del Lago, son muy pocos los estudios que indagan acerca del daño genético generado por la exposición a los agentes tóxicos presentes en esta cuenca. A este respecto un modelo biológico óptimo para estudios de genotoxicidad lo constituye el pez cebra, dada su alta homología genética con el humano, así como su capacidad de regeneración, adaptación y respuesta inmune ante altas concentraciones de compuestos químicos como los plaguicidas. Esta revisión se enfoca en reportes recientes sobre la contaminación del Lago de Tota y en el uso de modelos biológicos para estudios de genotoxicidad.

Palabras Clave: Contaminación, Daño citotóxico, Daño genotóxico, Lago de Tota, Modelo biológico, Pez cebra.

Abstract

Tota Lake is a water source of great importance at a regional and national level given its environmental and economic value, the latter represented by agricultural, livestock and fish farming activities. These activities have contributed to the contamination observed at present, being an environmental problem in constant rise, where the health, the development of the communities and the ecological processes have been affected. In fact, Lake Tota has been classified as one of the most threatened ecosystems on the planet by the global network of wetlands. Despite the environmental problems posed by the contamination of the Lake, there are very few studies that investigate the genetic damage generated by exposure to the toxic agents present in this basin. In this regard, an optimal biological model for genotoxicity studies is the zebrafish, given its high genetic homology with humans, as well as its capacity for regeneration, adaptation and immune

^a Estudiante de Biología. Octavo semestre, Grupo de Investigación en Ciencias Biomédicas-UPTC, Escuela de Ciencias Biológicas. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia.

^b Estudiante de Biología. Noveno semestre, Grupo de Investigación en Ciencias Biomédicas-UPTC, Escuela de Ciencias Biológicas. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia.

^c PhD. Programa de Licenciatura en Biología y Educación Ambiental, Facultad de Educación, Universidad del Quindío, Colombia.

^d Estudiante. Programa de Licenciatura en Biología y Educación Ambiental, Facultad de Educación, Universidad del Quindío, Colombia.

^e PhD. Escuela de Ciencias Biológicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia

* Autor de correspondencia: sandra.rondon01@uptc.edu.co

response to high concentrations of chemical compounds such as pesticides. This review focuses on recent reports on Tota Lake contamination and the use of biological models for genotoxicity studies.

Keywords: Biological model, Contamination, Cytotoxic damage, Genotoxic damage, Lake Tota, Zebra fish.

1. INTRODUCCIÓN

El lago de Tota es catalogado como la cuenca con mayor extensión en el país y la segunda en Suramérica. Se encuentra ubicado en el Departamento de Boyacá específicamente entre los municipios de Aquitania, Tota y Cuítiva [1]. Esta cuenca hidrográfica se caracteriza por presentar servicios ecosistémicos de gran trascendencia para la población, entre ellos se destaca: el abastecimiento de agua para el consumo, actividades productivas e industriales y el aprovisionamiento de alimentos [2]. Actualmente es posible evidenciar una serie de problemáticas ambientales que repercuten en la funcionalidad del Lago y, en consecuencia, en las poblaciones que allí habitan. Dentro de las principales fuentes de contaminación del Lago se encuentran la escorrentía de agentes químicos (plaguicidas) empleados en los cultivos de la zona, especialmente de cebolla larga (*Allium fistulosum*) [1], eutrofización que produce el deterioro de la calidad del agua y las constantes fumigaciones [3].

El uso persistente de plaguicidas se constituye como un grave problema de salud pública a nivel mundial, debido a la morbilidad y mortalidad que estos agentes pueden causar. Dado que los plaguicidas son sustancias que se han empleado para prevenir, destruir, repeler o mitigar plagas tanto en la agricultura como en la lucha contra vectores, su uso ha traído beneficios, pero también ha generado riesgos para el hombre, los animales y el ambiente [4]. Considerando lo anterior, las actividades agroindustriales representan un grave problema de intoxicación con 8245 intoxicaciones reportadas en el año 2013, seguido por 9214 en 2014 y 8732 casos para el 2015 [5].

Sin embargo, a pesar de la problemática ambiental que representa la contaminación del Lago de Tota, son muy pocos los estudios que reportan los efectos nocivos en la salud tanto humana como animal, por lo que resulta indispensable indagar acerca del daño celular y genético que se podría generar por el consumo y exposición a los agentes tóxicos y químicos presentes en esta cuenca. A este respecto, un modelo biológico óptimo para estudios de genotoxicidad y toxicidad lo constituye el pez cebra, modelo que ha adquirido gran

importancia en los últimos años dada su alta homología genética con el ser humano, así como su capacidad de regeneración, adaptación y respuesta inmune ante altas concentraciones de químicos como Arsénico, Plomo y glifosato. El objetivo de esta revisión es evidenciar los estudios realizados hasta la fecha alrededor de la contaminación del Lago de Tota, así como los modelos biológicos propuestos para estudiar los efectos nocivos de tal contaminación en las poblaciones humanas y animales.

2. LAGO DE TOTA

El Lago de Tota está ubicado al oriente del departamento de Boyacá, en la cordillera oriental de los Andes Colombianos. Las cuencas hidrográficas que surten al lago se encuentran en jurisdicción de los municipios de Aquitania, Tota y Cuítiva [6]. La cuenca cuenta con una extensión de 201 km^2 y el Lago abarca 60 km^2 aproximadamente [7], por lo tanto, Tota es catalogado como el segundo lago más grande de Latinoamérica después del Titicaca [8]. El aporte del Lago de Tota resulta bastante representativo y de gran importancia para todos los niveles de organización biológica que allí se encuentran [9], además de ser una fuente de recursos importantes para la economía y el desarrollo municipal, departamental y nacional, los cuales están representados por la actividad agrícola, pecuaria y piscícola allí desarrollada [10].

2.1 Actividad Agrícola

Predomina el monocultivo de cebolla larga (*Allium fistulosum*) con un área sembrada en el municipio de Aquitania de 1210 hectáreas (ha) y una producción de 60500 toneladas en el año 2018 [11]. Mientras que en el municipio de Tota y Cuítiva, la producción de cebolla es de 3000 y 1350 toneladas respectivamente (Figura 1) y se estima que existen alrededor de 2200 cultivadores de este producto en la zona [12]. Además de la cebolla, se realizan cultivos de papa (*Solanum phureja*), haba (*Vicia faba*) y arveja (*Pisum sativum*), y su producción se encuentra distribuida en el anillo de municipios que rodea el Lago incluyendo a Aquitania, Tota y Cuítiva, con una producción de 200, 9000 y 70 toneladas de papa

respectivamente. En lo que respecta a la producción de haba, la mayor producción se encuentra en el municipio de Tota con 115 toneladas, seguido de Aquitania con 13 toneladas y finalmente, Cuítiva

con 5 toneladas. En cuanto a la producción de arveja, Tota produce 187 toneladas, Aquitania 28 toneladas y Cuítiva 14 toneladas [11] (Figura 1).

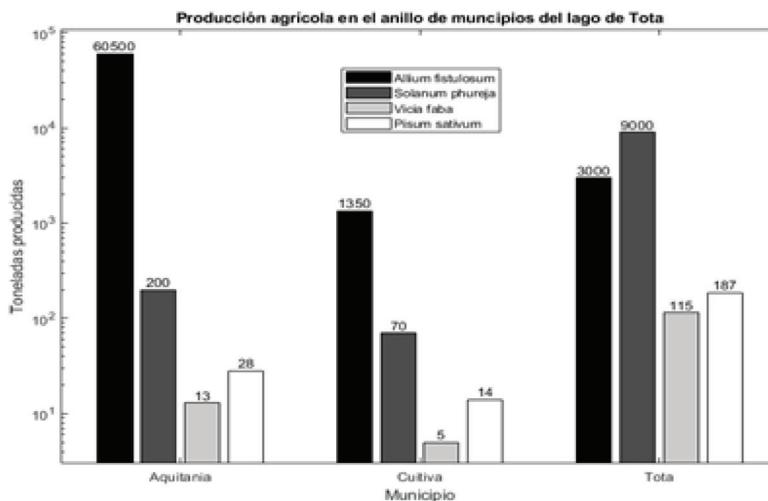


Figura 1. Producción agrícola del anillo de municipios del Lago de Tota. La actividad agrícola desarrollada en Aquitania, Tota y Cuítiva está distribuida en especies vegetales que corresponden a *Allium fistulosum*, *Solanum phureja*, *Vicia faba* y *Pisum sativum*. Se evidencia predominio del cultivo de cebolla larga en el Municipio de Aquitania, seguido de Cuítiva, mientras que en el Municipio de Tota prevalece la producción de papa criolla. Los datos de producción de dichos cultivos corresponden a la Evaluación Agropecuaria Municipal realizada en el año 2018 [11].

2.2 Actividad Pecuaria

En las partes altas del lago se evidencian actividades ganaderas, y según el censo pecuario nacional, el municipio de Aquitania cuenta con

12000 bovinos, 225 caprinos y 2300 ovinos, mientras que en Cuítiva, la población se distribuye en 2050, 150 y 1100 individuos respectivamente. Tota por su parte, cuenta con 5780 bovinos, 250 caprinos y 4800 ovinos [13] (Figura 2).

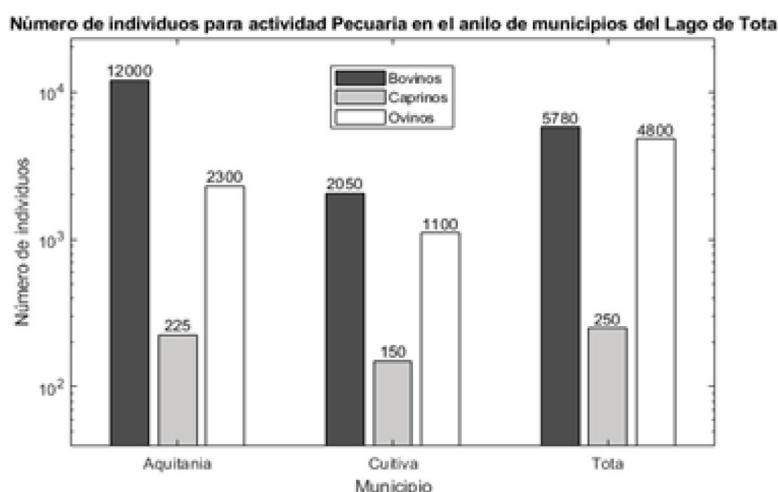


Figura 2. Número de individuos para actividad pecuaria en el anillo de municipios del Lago de Tota. La presencia de poblaciones de bovinos, caprinos y ovinos se encuentra principalmente distribuida en los municipios de Aquitania, Cuítiva y Tota, siendo la población de bovinos y ovinos considerablemente alta especialmente para los municipios de Aquitania y Tota. Los datos corresponden al Censo Pecuario Nacional realizado en el año 2017 [13].

2.3 Actividad Piscícola

Esta actividad se desarrolla en el municipio de Aquitania con cercanía al lago, allí se observan jaulas flotantes para el cultivo de trucha arco iris (*Oncorhynchus mykiss*) y se estima que para el año 2018 se obtuvieron alrededor de 6000 individuos en etapa alevina [14], en la cual ya no se necesita el saco vitelino para su alimentación y, por tanto, es considerada una fase en la que los peces pueden ser comercializados y alimentados por medios artificiales [15].

3. CONTAMINACIÓN DEL LAGO DE TOTA

A pesar de los beneficios económicos asociados a las prácticas agrícolas desarrolladas alrededor del lago de Tota, estas se han constituido en una problemática ambiental en constante ascenso en los últimos años, donde la salud, el desarrollo de las comunidades y los procesos ecológicos, se han visto afectados. Las principales causas asociadas a esta problemática ambiental incluyen tanto las

inadecuadas prácticas agrícolas como la ausencia de información alrededor del manejo de agentes genotóxicos como lo son los plaguicidas. Las fuentes de contaminación son muy variadas y éstas derivan de la utilización de agentes químicos en los cultivos, pérdida de fauna y flora debido a la expansión de terrenos agrícolas, uso inadecuado de las fuentes hídricas, entre otros, causando la pérdida de alrededor de 100 ha de su banco de agua [16]. Lo anterior conllevó a que el lago de Tota haya sido catalogado como uno de los ecosistemas más amenazados del planeta por la Red Mundial de Humedales [17], debido no sólo a las causas anteriormente mencionadas, sino a la disminución de la transparencia en la columna de agua en los últimos quince años [18]. La contaminación del recurso hídrico se debe principalmente al uso de pesticidas y fertilizantes para los diferentes cultivos agrícolas que se desarrollan y que llegan por escorrentía al lago (Figura 3A), vertimiento de agua residuales de los municipios cercanos (Figura 3B), desechos de actividad pecuaria (Figura 3C) así como a la actividad piscícola empleando trucha arcoíris (Figura 3D) [8].

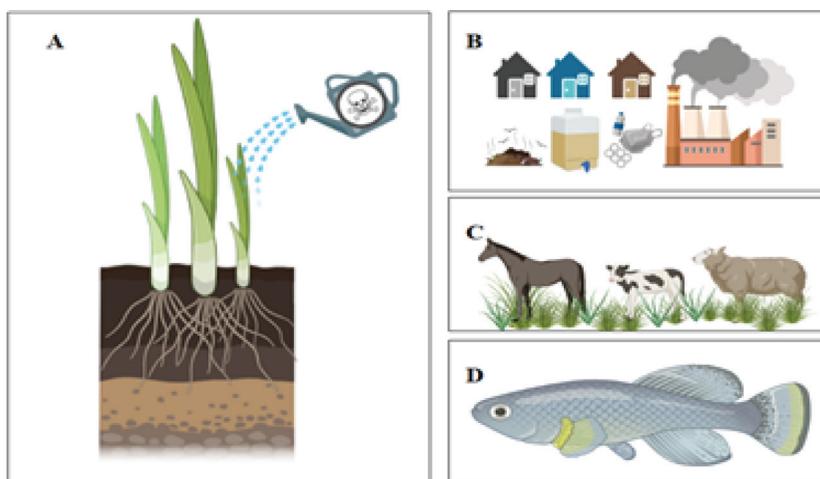


Figura 3. Principales causas de contaminación del Lago de Tota. A) Uso de agentes tóxicos para cultivos agrícolas, especialmente *Allium fistulosum*. B) Vertimiento de aguas residuales de origen doméstico e industrial provenientes de los municipios de Tota, Cúitiva y Aquitania. C) Actividad pecuaria en cercanía al lago. D) Desechos de actividad piscícola.

3.1 Uso de agentes tóxicos para los cultivos agrícolas

Esta actividad se desarrolla principalmente en los suelos en donde se encuentran los cultivos de cebolla, donde anualmente se aplican alrededor de 430 toneladas de plaguicidas sin ningún control en la dosificación y en la frecuencia de aplicación [19]. Según el estudio reportado por Pérez y cola-

boradores (2016) [20] una práctica común entre los agricultores es mezclar tres o más agroquímicos en una sola aplicación, de tal manera que puede contener al mismo tiempo fungicidas, fertilizantes, bioestimulantes y adyuvantes. Entre los fungicidas más usados se encuentran antracol, ridomil y foli-cur, catalogados con un nivel de toxicidad IV según la agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por su sigla en inglés). Dentro de los

insecticidas más comunes está Malation, Furadan y Roundup cuyo ingrediente activo es el glifosfato el cual es empleado como herbicida. De acuerdo con lo anterior, existe un riesgo latente relacionado con que el conjunto de estas sustancias pueda caer por escorrentía al lago y, por tanto, conducir a la mineralización, turbiedad y eutrofización de este [1], así como a la afectación en la salud de las poblaciones expuestas, considerando la asociación de tales agentes con genotoxicidad. De manera preocupante, se reporta que alrededor del 74% de los agricultores nunca han recibido alguna capacitación sobre uso y prácticas adecuadas de este tipo de sustancias [20], lo que los hace aún más susceptibles al desarrollo de enfermedades por exposición ocupacional a plaguicidas.

Finalmente, resulta importante mencionar que el uso anual mundial de pesticidas fue de 2'700.000 toneladas para el año 2012 con un gasto aproximado de 56 mil millones de dólares [21], sugiriendo un posible aumento de estas cifras en el futuro debido al incremento de la población humana, y, por tanto, la seguridad alimentaria.

3.2 Uso de fertilizantes

La fertilización de los cultivos de la zona se realiza principalmente con abonos orgánicos como la gallinaza, cuya composición se basa en heces, orina, porción no digerible de alimentos, microorganismos de la biota intestinal, plumas y huevos rotos de las gallinas [22], por lo que la gallinaza contiene grandes cantidades de fósforo, nitrógeno, azufre y muchas veces, residuos de antibióticos. Cuando este fertilizante se aplica en exceso, es posible que las fuentes hídricas cercanas se contaminen por escorrentías superficiales debido a la carga inorgánica y al aumento de organismos patógenos que contiene, adicionalmente, las aguas subterráneas pueden verse afectadas por nitratos al no ser asimilados por el cultivo. El aire también resulta afectado, pues se emiten olores cuando la gallinaza se humedece y se constituye en un ambiente propicio para que las moscas pongan sus huevos y larvas [23].

3.3 Vertimiento de aguas residuales

De acuerdo con el plan de ordenamiento territorial departamental de Boyacá [24], el tratamiento de aguas residuales representa uno de los problemas ambientales más críticos del departamento de Boyacá, pues ocasionan contaminación de aguas

superficiales y subterráneas generando modificaciones fisicoquímicas y microbiológicas, afectando entre otros la salud humana. Por otro lado, la Gobernación de Boyacá [25] reportó en el 2012 el inadecuado tratamiento en la planta de aguas residuales provenientes de Aquitania por inconvenientes económicos que impiden la operación y mantenimiento de ésta. Además, en el lago es posible encontrar bacterias coliformes como *E. Coli* [26], sólidos suspendidos, compuestos orgánicos biodegradables y refractarios, así como también sólidos inorgánicos disueltos, los cuales pueden causar enfermedades, eutrofización, y problemas relacionados con toxicidad y carcinogénesis [27].

3.4 Desechos actividad piscícola

Esta actividad empezó a desarrollarse alrededor del año 1939 empleando trucha arcoíris, catalogada como una de las 100 especies exóticas invasoras más dañinas del mundo. Su introducción al lago de Tota generó daños a especies nativas, además de representar un efecto negativo en la calidad del agua. Expertos afirman que el método actual de cultivo no es viable, pues conduce a un deterioro de la calidad de agua para uso y consumo, pues los restos de alimento junto con las heces producidas por esta especie generan acumulación de Fósforo y concentraciones de amonio, así mismo, con el fin de combatir enfermedades, se producen grandes cantidades de químicos y antibióticos generando el desarrollo de bacterias resistentes [28].

3.5 Actividad pecuaria

El deterioro y transformación del paisaje debido a este tipo de prácticas es muy frecuente, el sobrepastoreo conduce a la erosión de suelos y agotamiento de nutrientes, se drenan los humedales y se contaminan cursos de agua [29]. Además, las heces fecales de los animales generan un aumento en la producción de CO₂, metano y amoniaco alterando el ciclo del agua.

4. ESTUDIOS DE TOXICIDAD Y GENOTOXICIDAD EN COLOMBIA ASOCIADOS A CUERPOS DE AGUAS CONTAMINADAS

A nivel nacional se han llevado a cabo estudios de genotoxicidad para evaluar las

condiciones del recurso hídrico, debido a la incertidumbre generada principalmente alrededor de la calidad de agua para consumo humano, pues en muchas ocasiones las fuentes que abastecen a los acueductos vienen cargadas con pesticidas, desechos industriales, aguas negras y subproductos de la cloración [30]. Dicha carga contaminante afecta también de manera directa la fauna y flora propias de cada fuente hidrográfica. La acumulación y presencia de pesticidas en matrices ambientales y sus efectos también ha sido abordada en varios

estudios, usando principalmente el ensayo cometa (EC) y el ensayo de micronúcleos (MN) (Tabla 1). Estos ensayos (EC, MN) son aplicables a cualquier población de células eucariotas y se perfilan como los marcadores de daño genético predilectos para la evaluación de citotoxicidad en aguas contaminadas a nivel nacional. Lo anterior debido a su alta sensibilidad para detectar bajos niveles de daño al ADN, rapidez en el conteo de las preparaciones, pequeño tamaño de muestra requerido y flexibilidad [31].

Tabla 1. Estudios de toxicidad y genotoxicidad en Colombia relacionados con aguas contaminadas.

Agente evaluado	Recurso hídrico estudiado	Ensayo	Resultados obtenidos	Referencias
Cloruro de mercurio	Laboratorio, bajo condiciones controladas	Ensayo de Micronúcleos (MNs)	Efecto dependiente de dosis y tiempo de exposición; la especie nativa (bocachico) fue más sensible que la foránea (tilapia) a este agente genotóxico.	[32]
Cadmio, plomo, cobre, hierro, zinc, magnesio, manganeso y cromo	Cuenca alta del río Bogotá	Espectrofotometría de absorción atómica, histología de piel, músculo y branquias	El agua presentó niveles nocivos de cromo, manganeso, plomo y hierro, relacionados con las concentraciones de estos metales encontradas en la musculatura y branquias del capitán de la sabana, dichas concentraciones superaron los límites permitidos por la EPA.	[33]
Plaguicidas organoclorados	Ciénaga grande del valle bajo del río Sinú.	Cromatografía de gases	Pesticidas detectados en muestras de agua: α -BCH, β -BCH, γ -BCH, aldrín y heptacloro epóxido. todos los pesticidas detectados en todas las estaciones de muestreo se encuentran sobre el límite permitido por la ley colombiana	[34]
Extracto orgánico de agua de mar	Aguas marinas de orilla y mar adentro de Coveñas, Sucre	Ensayo cometa sobre linfocitos humanos	Se observó genotoxicidad a 37 °C, pero no a 4 °C, este efecto es dependiente de la concentración del extracto, del sitio de muestreo y de la interacción de estos dos factores. La muestra orgánica con menor genotoxicidad fue la de mar adentro.	[35]
Plaguicidas extracto orgánico	Muestras de aguas con y sin tratamiento de la Universidad de Antioquia	Ensayo cometa	La muestra de agua de la quebrada el Hato presentó el mayor efecto genotóxico, la muestra de agua de la planta de tratamiento presentó una alta genotoxicidad relativa.	[36]
Plaguicidas organoclorados	Ciénaga Grande del Bajo Sinú.	Cromatografía de gases sobre tejido muscular	En las especies evaluadas se detectaron α -clordano, endrín y aldrín. Las concentraciones encontradas en las especies ícticas de estudio no representaron toxicidad letal inmediata.	[37]

Mercurio, zinc, cobre, plomo y cadmio	Cuenca del río San Jorge	Ensayo de Micronúcleos (MNs), espectrometría de absorción atómica	Las concentraciones medias de Hg en sangre de habitantes de Bocas de Uré, Puerto Córdoba y mina el Alacrán excedieron el límite permisible (<5.8µg/L; EPA). Daño en el ADN en sangre de habitantes de la mina.	[38]
Plaguicidas organofosforados, organoclorados, carbamatos, ditiocarbamatos	Ribera del río Bogotá (Suesca)	Cromatografía de gases, test Michel (plaguicidas)	Presencia de plaguicidas organoclorados/ organofosforados en el río y en el tejido de los peces. Organoclorados y etilentiourea en muestras biológicas humanas.	[39]
Metales pesados	Aguas del río Cauca en Cali	Espectrofotometría de absorción atómica, test Ames para mutagenicidad	Índices de mutagenicidad positivos (IM>2,0) para muestras colectadas en temporada lluviosa en tres de los cinco puntos evaluados. Estos sitios presentaron a su vez las mayores concentraciones totales de metales pesados en sus extractos.	[40]
Plomo, cadmio, níquel	Cuenca del río Magdalena en el departamento de Tolima	Ensayo de Micronúcleos, Ensayo cometa	Genotoxicidad representada por la presencia de eritrocitos micronucleados y la formación de los cometas. Efectos negativos sobre los recursos ícticos, atribuidos a una alta descarga de contaminantes considerados potenciales agentes mutagénicos.	[31]
Pesticidas, productos de cloración	Planta potabilizadora de agua, Pamplona, Santander	Ensayo cometa	Incremento significativo de la genotoxicidad en los tres sitios analizados, lo que evidenció la presencia de compuestos genotóxicos que constituyen un riesgo para la población expuesta o consumidora de estas aguas.	[30]
Cromo, plomo, sulfuros, cromatos de zinc y calcio en aguas residuales	Aguas residuales de la curtiembre Tasajero, Cúcuta	Ensayo cometa, test Ames	Las aguas de desecho de la curtiembre indujeron daño al ADN en linfocitos humanos. Estas aguas también aumentaron la tasa de mutagenicidad en la cepa TA98 de <i>Salmonella typhimurium</i> .	[41]
Cromo, plomo, cadmio, hierro, zinc y cobre	Aguas residuales de la curtiembre San Faustino, Cúcuta	Espectroscopía de absorción atómica, test Ames, ensayo cometa	Las aguas de desecho de la curtiembre indujeron incremento en la mutagenicidad en las cepas TA98 y TA100 de <i>Salmonella typhimurium</i> ; así como daño al ADN en linfocitos humanos.	[42]

5. TOXICIDAD EN EL LAGO DE TOTA

La agricultura, puntualmente el monocultivo de cebolla es sin duda la actividad que mayor grado de transformación genera sobre este ecosistema, ya que como se indicó anteriormente, son múltiples los efectos que se presentan como consecuencia del uso y manejo inadecuado de material orgánico, de productos químicos de uso agrícola (plaguicidas) y de las aguas de riego y escorrentía utilizados

para esta labor productiva. Estos tres elementos, sumados a la densidad e intensidad de cultivo son la base de las tensiones ambientales en la cuenca [43]. Dichos efectos han sido evaluados principalmente mediante caracterizaciones fisicoquímicas de agua y sedimentos, estudios de toxicidad en algunos vertebrados e invertebrados presentes en el cuerpo de agua, y la caracterización de los plaguicidas usados en la cuenca. Sin embargo, los estudios de genotoxicidad realizados en el lago son escasos o nulos, por lo que, a la fecha, la frecuencia y tipo de daño celular

y genético generado por la exposición a las aguas contaminadas del lago de Tota son desconocidos.

Dentro de los estudios realizados para evaluar los efectos de plaguicidas en esta cuenca, se encuentra el estudio publicado recientemente por Barrera y colaboradores (2019) [44], quienes mediante la aplicación de ensayos de toxicidad aguda en *Daphnia magna* e *Hydra attenuata*, evidenciaron letalidad negativa o no mayor al 6% en estas especies. Sin embargo, a pesar de observar baja toxicidad en la cuenca, fue identificada gran cantidad de plaguicidas en los sedimentos incluyendo dicloro difenil tricloroetano (DDT), aldrín, dieldrín, ditiocarbamatos (maneb, mancozeb, metiram, propineb, thiram y ziram) y clorotalonilo. Considerando la ausencia de toxicidad determinada por el estudio, los autores sugieren explorar las afectaciones a largo plazo en comunidades hidrobiológicas nativas e iniciar ensayos de toxicidad crónica con cladóceros, monitoreo *in situ* con microalgas, pruebas de bioacumulación y/o biomarcadores con *O. mykiss* (trucha arcoíris), macroinvertebrados y perifiton.

Estudios adicionales encontraron trazas de los plaguicidas clorotalonilo, myclobutanil y profenofos, pero no de malatión en muestras de cebolla junca cultivada en la vereda Quebradas, municipio de Aquitania [45]. De acuerdo con los autores, la ausencia de malatión en las muestras de cebolla pudo deberse a diversos factores como alta volatilización o baja persistencia del producto en plantas y suelo, así como a la rápida metabolización de este en la fauna en general. A pesar de no encontrar malatión en los análisis químicos de las muestras, efectos característicos por este producto en la salud de los agricultores encuestados fueron observados, como intoxicaciones, alteraciones dérmicas o cefaleas. El malatión es aplicado en los cultivos de cebolla en la cuenca del lago con alta frecuencia [46]. Lo anterior podría indicar que este plaguicida causa efectos negativos a largo plazo por exposición a bajas concentraciones, en una dosis simple y/o múltiple y en forma repetida en el tiempo [45].

De resaltar que Mojica y Guerrero (2013) [47], a pesar de la existencia de un plan de ordenamiento territorial con abundante información de la región referente a la calidad fisicoquímica y microbiológica de las principales corrientes de agua, evidenciaron escasa información disponible sobre la evaluación de residuos de plaguicidas en matrices ambientales para esta cuenca. En este estudio la presencia de los

plaguicidas malatión, difenoconazol, tebuconazol y clorotalonilo, fue identificada en concentraciones por debajo del límite de cuantificación en aguas superficiales de la cuenca del lago de Tota. Movilidad del tebuconazol y difenoconazol por escorrentía hacia el lago de Tota, así como la presencia en sedimentos de malatión y clorotalonilo fueron también identificados en otros estudios [48].

Estudios recientes realizaron la caracterización de los agroquímicos y prácticas agrícolas de uso frecuente entre agricultores con parcelas de escorrentía hacia el lago, encontrando el uso de 183 agroquímicos principalmente para el cultivo de cebolla larga, que comprenden 77 fungicidas, 21 insecticidas, 10 herbicidas, 56 fertilizantes foliares, 5 fertilizantes químicos, 5 hormonas y 9 adyuvantes, además del uso frecuente de cócteles de agroquímicos [20]. Estos hallazgos evidencian la existencia de un alto riesgo de contaminación del suelo y el agua en el área de influencia de la cuenca, factores que simultáneamente pueden aumentar el riesgo para la salud de los agricultores y consumidores de agua y cebolla verde producida en la región. Por lo anterior se hace necesaria la realización de un monitoreo continuo de la calidad del agua y de los posibles contaminantes como herramienta para evaluar el impacto real de cada uno de los riesgos potenciales identificados.

Hallazgos similares fueron reportados por L. Rojas y colaboradores (2015) [49], quienes evidenciaron el uso intensivo de pesticidas como propineb, profenofos, deltametrina y carbofurano en la cuenca del lago de Tota, así como la alta solubilidad y movilidad de oxadixyl (fungicida empleado con frecuencia en actividades agrícolas alrededor del cuerpo de agua) en suelos de cultivo de cebolla. La solubilidad y movilidad de este fungicida podrían conducir a la contaminación de aguas subterráneas y del agua utilizada para consumo humano en la región [50].

De resaltar que el principio activo de los plaguicidas caracterizados e identificados con mayor frecuencia en los diferentes componentes ecológicos y biológicos de la cuenca del lago de Tota son numerosos y variados (Tabla 2). Aldrín y dieldrín no tienen información disponible del nivel de toxicidad debido a que son insecticidas que están descontinuados y son de uso prohibido por parte de la EPA, lo que da un indicio del estado de la regulación del uso de plaguicidas en Colombia y Boyacá, así como de la persistencia de estos compuestos en el ambiente.

Tabla 2. Plaguicidas identificados en diferentes estudios sobre la cuenca del Lago de Tota.
 Niveles de toxicidad según la agencia de protección ambiental (EPA): I, altamente tóxico; II, moderadamente tóxico; III, ligeramente tóxico y IV sin riesgo de toxicidad aguda [51].

Principio activo	Grupo o tipo	Uso - función	Nivel de toxicidad (EPA)	Referencias
DDT y congéneres	Organoclorados	Insecticida	III	
Aldrín	Organoclorado	Insecticida	No disponible	[44]
Dieldrín	Organoclorado	Insecticida	No disponible	
Ditiocarbamatos	Ditiocarbamatos	Fungicida	I a IV	
Clorotalonilo	Benzonitrilo, clorado	Fungicida	III	
Myclobutanil	Triazol	Fungicida	No disponible	[45]
Profenofos	Organofosforado, Clorado	Insecticida	II	
Malatión	Organofosforado	Insecticida	III	
Difenoconazol	Conazol, clorado	Fungicida	II	[47]
Tebuconazol	Azol, clorado	Fungicida	IV	
Propineb	Ditiocarbamato	Fungicida	IV	
Mancozeb	Ditiocarbamato	Fungicida	III	[20]
Dimetomorf	Morfolina, organoclorado	Fungicida	III	
Glifosato	Organofosforado	Herbicida	III	
Deltametrina	Organofosforado, clorado	Insecticida	II	[49]
Carbofurano	Carbamato	Insecticida	I	
Oxadixyl	Anilida, oxazalidina	Fungicida	III	[50]

5. PEZ CEBRA (*Danio rerio*)

5.1 Características generales

El pez cebra es originario del sur asiático y presenta una amplia distribución. Se trata de un teleosteo actinopterygii (Actinopterygii) perteneciente a la familia cyprinidae que proviene del linaje de peces con aletas radiadas, uno de los dos grupos principales de vertebrados óseos [52] pues comprende más de 3600 especies.

La organización del cuerpo del pez cebra es similar al morfotipo general osteictio y la disposición general del sistema nervioso o de los órganos de los sentidos es aquel compartido por la mayoría de los gnatóstomos [53]. Este individuo se caracteriza por presentar un tamaño reducido, una tonalidad particular representada por tres tipos de células: melanóforos, xantófitos e iridóforos,

además de contar con una línea lateral incompleta que llega hasta la base de la aleta pélvica. Estos peces cuentan con dimorfismo sexual pues los machos tienden a ser más pequeños que las hembras, con aletas anales más grandes, mientras que, las hembras presentan vientre convexo y abultado [54].

5.2 Pez cebra como modelo biológico

El pez cebra es un organismo importante como modelo para el estudio de los vertebrados en una gran variedad de disciplinas biológicas, debido a que presenta una serie de ventajas como el desarrollo externo y la transparencia del embrión que permiten estudios de su desarrollo temprano. Adicionalmente, su alta fecundidad y rápida generación facilitan los análisis genéticos y pueden ser fácilmente mantenidos en acuarios. Por ello,

el pez cebra ha adquirido gran importancia en los últimos años, ya que ha resultado ser un excelente modelo en el estudio de diversas patologías y enfermedades humanas, entre las que se encuentra el cáncer [55, 56], en química toxicológica, en estudios de neurobiología (neuroanatómicos y neuroquímicos) [53] y en la evaluación de los efectos de las exposiciones ambientales a diversos compuestos [57].

El pez cebra y el ser humano comparten gran parte del genoma (aproximadamente el 70%) incluyendo 82% de genes asociados a enfermedades como el cáncer, Alzheimer, Parkinson y cardiopatías [58] (Figura 4A). A este respecto, se han realizado descripciones detalladas de la anatomía del embrión y la larva del pez cebra, y se han desarrollado metodologías robustas que permiten la experimentación. Dentro de tales metodologías, la mutagénesis a gran escala ha sido estudiada en este modelo biológico para indagar acerca

de las alteraciones cromosómicas numéricas (aneuploidía) y estructurales, la función de genes y la heterogeneidad característica de enfermedades como el cáncer (Figura 4B).

Este organismo, además de poseer genes similares a los humanos, también se destaca por compartir un alto nivel de homología fisiológica, en donde se incluye el cerebro, el tracto digestivo, la musculatura y el sistema inmune innato (Figura 4C), por lo que se calcula de forma aproximada que se pueden reproducir en pez cebra ocho de cada diez enfermedades humanas [59], incluyendo la inducción de tumores en una amplia variedad de órganos como el hígado, el páncreas, el canal intestinal, la piel, los músculos, la vasculatura y los testículos [60]. Adicionalmente es posible inducir diferentes mutaciones genéticas o activar vías de señalización mediante el uso de productos químicos.

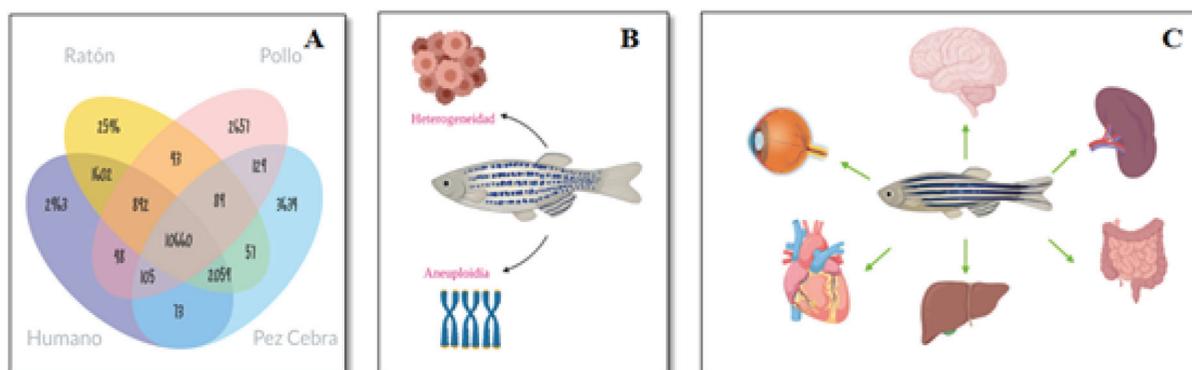


Figura 4. Características del pez cebra como modelo biológico. El pez cebra se constituye como un excelente modelo biológico para estudios de toxicidad y genotoxicidad considerando que A) Comparte con el ser humano aproximadamente el 70% del genoma. B) Capacidad de imitar el carcinoma humano, ya que exhibe aneuploidía masiva y heterogeneidad en el mismo tumor. C) Comparte un alto nivel de homología fisiológica, en donde se incluye el cerebro, el tracto digestivo, la musculatura, y el sistema inmune innato.

La incorporación del pez cebra al listado de animales empleados en los procedimientos experimentales ha supuesto la consolidación de este modelo animal. Su uso se ha incrementado debido a sus ventajosas características, permitiendo enfocar numerosas áreas de estudio desde nuevas perspectivas [61]. En diversos estudios de toxicidad se ha determinado la capacidad que presenta el pez cebra en su regeneración, adaptación y respuesta inmune ante altas concentraciones de químicos como arsénico, plomo y glifosato [62].

Por último, resulta importante destacar la importancia del uso del pez cebra en las formas

embrionarias como una alternativa para estudios toxicológicos, microbiológicos, etnobotánicos y neurológicos, entre otros. Lo anterior debido a la reducción de costos y de residuos, reducción de dolor y angustia en los animales, así como la factibilidad al predecir efectos a corto plazo en cada estudio [63]. Adicionalmente, su estudio representa un gran valor para la salud y prevención, pues la exposición humana a químicos ambientales se encuentra asociada a toxicidad aguda y consecuencias a largo plazo, que incluyen anomalías congénitas, crónicas, cáncer e incluso, muerte [57].

5.3 Pez cebra en estudios de Toxicidad y Genotoxicidad

Durante décadas el pez cebra se ha empleado para pruebas de toxicidad ambiental y calidad del agua, siendo la primera especie de pez en la cual se desarrollaron experimentos asociados a carcinogénesis. Embriones de pez cebra expuestos a carcinógenos exhiben una amplia variedad de neoplasias que se derivan principalmente de tejidos epiteliales, mesenquimáticos y neurales, donde el hígado representa el principal órgano afectado por exposición a este tipo de agentes en cualquier etapa de desarrollo [64].

Muchos de estos agentes tóxicos se introducen en el medio ambiente, especialmente por medio del vertimiento de aguas residuales en fuentes hídricas y a medida que pasan los años, la presencia de estos agentes tiende a ser mayor. De acuerdo con lo anterior, la contaminación de ecosistemas acuáticos y su efecto en las poblaciones que allí se alojan, han sido reconocidas como una de las principales emergencias ambientales actuales [65].

Considerando lo anterior, el pez cebra se constituye en un excelente modelo biológico y en un prototipo ideal para la evaluación de los efectos genotóxicos por exposición ocupacional o ambiental a sustancias químicas [65], debido a su sensibilidad a los contaminantes, sensibilidad evidenciada por el daño al material genético (rupturas, mutaciones como inserciones y deleciones). A lo anterior se suma que en la actualidad existen pocos modelos animales en los cuales sea posible conocer los efectos de la exposición a sustancias tóxicas [57]. De hecho, son varios los estudios que muestran la utilidad del pez cebra en estudios biológicos. Por ejemplo, M. Tye y colaboradores (2019) [66], demostraron que las toxinas en solución pueden transportarse fácilmente en peces a través de las membranas permeables como epitelios branquiales,

mucosas nasales y orales, observando mejores resultados en los embriones de pez cebra, debido a que estos absorben de manera más sencilla dichas toxinas por la permeabilidad que posee tanto su corion como sus membranas vitelinas. Adicionalmente, los compuestos nocivos también pueden ingresar al pez mediante el consumo de alimentos que se encuentran contaminados con agentes tóxicos los cuales son absorbidos por su intestino delgado. Más aún, ha sido que el pez cebra exhibe transferencia materna de compuestos tóxicos a los ovocitos los cuales conducen a una alteración en la expresión génica [66], lo que lo hace aún más atractivo para estudios de genotoxicidad.

Por ejemplo, la utilidad de pez cebra en la evaluación de la citotoxicidad y genotoxicidad del insecticida carbaryl ha sido recientemente demostrada por M. Pandey y colaboradores (2015) [67]. En este estudio se demostró que la exposición a este insecticida induce citotoxicidad moderada en las células de las branquias del pez cebra, así como alteraciones en el desarrollo temprano del embrión [67]. Efectos genotóxicos fueron también reportados en el pez cebra por exposición al Cadmio, siendo observadas altas concentraciones de este metal en las branquias, el hígado, el músculo esquelético y en el cerebro después de 21 días de exposición [68]. Los anteriores hallazgos son muy importantes teniendo en cuenta que este es uno de los metales pesados presentes en el lago de Tota [25]. Este metal presenta un efecto negativo a nivel celular ya que además de activar algunos protooncogenes e inhibir el sistema de reparación del material genético, también inhibe enzimas involucradas en la respuesta al estrés oxidativo [68].

De la misma manera, el pez cebra ha sido usado ampliamente como modelo para evaluar el daño genético y cromosómico generado por exposición a plaguicidas (Tabla 3).

Tabla 3. Estudios a nivel internacional de toxicidad y genotoxicidad en pez cebra.

Agente evaluado	Lugar de estudio	Ensayo usado	Resultados observados	Referencias
Carbamazepina, Diclofenaco	Río Volturno. Italia	1. Ensayo cometa. Ensayo de difusión RAPD-PCR	2. Pérdida significativa de la integridad del ADN.	[65]

Carbarilo	Laboratorio, condiciones controladas, China	1. Absorción de rojo neutro (NRU). 2. Ensayo cometa. 3. Liberación de lactato deshidrogenasa (LDH)	Citotoxicidad moderada y muerte de células branquiales por necrosis.	[67]
Cadmio	Laboratorio, condiciones controladas, Francia	RAPD-PCR	Tasas elevadas de mortalidad en pez cebra que alcanzaron 28% y 56% de pérdida de peces en las concentraciones usadas.	[68]
Arsénico	Pozo UAEH, P. V Zimapán, México	Ensayo de Micronúcleos (MNs)	Mayor inducción de MNs en el control positivo que en el control negativo.	[69]
Nitrato de plomo	Laboratorio, condiciones controladas, Colombia	Pruebas de toxicidad aguda	La mortalidad no fue superior al 50% en ninguna de las concentraciones utilizadas.	[70]
Glifosato	Laboratorio, condiciones controladas, Brasil	1. Pruebas de toxicidad aguda. 2. Ensayo cometa	Efectos tóxicos en el pez cebra en etapas tempranas de la vida.	[71]
Clorpirifos, diclorvos, diazinón	Laboratorio, condiciones controladas, Estados Unidos	Pruebas toxicidad aguda	Disminución de supervivencia de los organismos evaluados, así como disminución en la frecuencia cardíaca y la actividad larval.	[72]
Aguas residuales	Río Jialu, en China	1. Pruebas de toxicidad aguda. 2. ELISA. 3. Citometría de flujo	Aguas residuales municipales causaron citotoxicidad y daño oxidativo significativo en el ADN del pez cebra	[73]
Sedimentos	Río Yangtze, China	Ensayo cometa	Anormalidades en etapas del desarrollo, reducción en la tasa de eclosión y en la frecuencia cardíaca de los embriones de pez cebra. Genotoxicidad significativa en las muestras en relación con los controles.	[74]
Monocrotofós	Laboratorio, condiciones controladas, India	1. Ensayo cometa. 2. Ensayo Micronúcleos (MNs)	Daño significativo en ADN de todos los peces tratados con plaguicidas en comparación con el control. Aumento en el porcentaje de cola de ADN y en la frecuencia de MNs a medida que aumentaba la concentración del compuesto.	[75]
Carbendazim, dinitrotolueno, indol	Laboratorio, condiciones controladas, Alemania	Pruebas toxicidad aguda	Máxima toxicidad	[76]
Aguas residuales	Río Ocoa, Colombia	1. Ensayo de Micronúcleos (MNs) 2. Histopatología	Disminución en el recuento de eritrocitos, linfocitos, así como en la concentración de hemoglobina y porcentaje de hematocritos. Aumento de los recuentos de trombocitos y neutrófilos. Aumento de la frecuencia de MNs en las especies ícticas evaluadas.	[77]

Magnesio, sodio, cloruros, sulfatos, <i>E. coli</i>	Lago Ibalur, Bangalore, India	Análisis fisicoquímicos	Efectos nocivos sobre el pez cebra debido a las aguas contaminadas del lago.	[78]
Sustancias químicas/ efectos teratogénicos en agua contaminada	Río Atoyac, México	Prueba de embriotoxicidad de peces	Letalidad y teratogenicidad altas. Riesgo potencial a lo largo de la cuenca del río por la influencia de la actividad agrícola.	[79]

Relacionado con lo anterior, O. Báez y colaboradores (2004) [69], observaron alta frecuencia de micronúcleos (MN) en las células de las branquias del pez cebra cultivada en agua con Arsénico (Figura 5). Estos resultados llevaron a los autores a concluir que la exposición prolongada a Arsénico provoca daños cromosómicos en el pez cebra (Figura 5A). El pez cebra ha sido también usado como

modelo para evaluar el efecto de dosis subletales de Nitrato de Plomo ($Pb(NO_3)_2$) [70]. Los resultados de este estudio mostraron que el Nitrato de Plomo es un agente teratogénico que incide altamente en las malformaciones del pez cebra incluyendo cifosis, lordosis, escoliosis, espina bífida, edema pericárdico, hemorragia cefálica, hipertrofia de aletas caudales y vitelo adicional (Figura 5B).

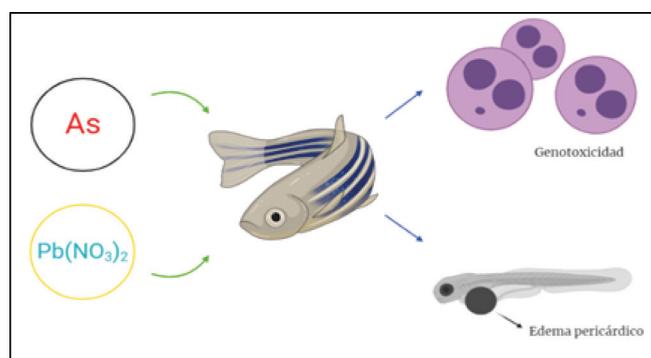


Figura 5. Genotoxicidad y teratogénesis inducida en el pez cebra por exposición a agentes químicos. A) Inducción de micronúcleos (MNs) por exposición a Arsénico (As). B) Embrión con edema pericárdico producto de la exposición a Nitrato de Plomo $Pb(NO_3)_2$.

Estudios recientes indican que plaguicidas como el glifosato afectan a los embriones del pez cebra y permanecen en cuerpos de agua durante aproximadamente 60 días después de su aplicación [71]. De hecho, debido a que el pez cebra puede bioacumular muchos contaminantes durante una exposición de 21 días, tales exposiciones extensas causan daño al material genético (ADN) y a las células hepáticas [73].

De resaltar que una práctica muy común entre los agricultores del lago de Tota es la mezcla de varios plaguicidas a la vez [20], práctica que resulta alarmante, considerando previos estudios que indican el efecto mutagénico y genotóxico que tales mezclas inducen en el pez cebra [76], por lo que el uso de biomarcadores genéticos, para determinar alteraciones relacionadas con genotoxicidad, resultan de gran importancia en nuestro departamento. Los estudios realizados

hasta la fecha demuestran que el pez cebra es un modelo biológico de gran importancia para el desarrollo de estudios de toxicidad y genotoxicidad por exposición a fuentes hídricas contaminadas como lo es el lago de Tota.

6. CONCLUSIONES

El lago de Tota comprende una serie de servicios ecosistémicos de gran importancia, los que se han ido deteriorando debido al amplio uso de plaguicidas en los cultivos agrícolas. Estas actividades han contribuido a la contaminación observada en la actualidad, siendo esta una problemática ambiental en constante ascenso, donde la salud, el desarrollo de las comunidades y los procesos ecológicos se han visto afectados. Las investigaciones realizadas hasta la fecha muestran la alta toxicidad presente en el lago de Tota, donde muchas de las

sustancias químicas allí identificadas han sido catalogadas como precursoras de enfermedades, incluyendo cáncer. Sin embargo, a pesar de la problemática ambiental que representa la contaminación del lago de Tota, son muy pocos los estudios que reportan el daño celular y genético que se podría generar por el consumo y exposición a los agentes tóxicos y químicos presentes en esta cuenca. A este respecto, un modelo para estudios de genotoxicidad y toxicidad que ha adquirido gran importancia en los últimos años dada su alta homología genética con el ser humano lo constituye el pez cebra. Aumentar nuestro conocimiento acerca de los efectos tóxicos y genotóxicos de las aguas del lago de Tota permitirá no sólo adoptar medidas para la protección y seguimiento de las poblaciones expuestas sino el establecimiento de programas educativos para el correcto manejo de plaguicidas y para la protección de esta cuenca.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos al Semillero de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas (SICBA), al Grupo de Investigación en Ciencias Biomédicas UPTC (GICBUPTC), a la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia y a la Universidad del Quindío.

REFERENCIAS

- [1] República de Colombia - Departamento Nacional de Planeación - CONPES 3801, “Conpes 3801 - Manejo Ambiental Integral de la Cuenca Hidrográfica del Lago de Tota”. Bogotá, 2014 [En línea] Disponible: <https://colaboracion.dnp.gov.co/CDT/Conpes/Economicos/3801.pdf>
- [2] C. Montañez, “Caracterización y mapeo participativo de servicios ecosistémicos en paisajes socio-ecológicos de producción”. Pontificia Universidad Javeriana, 2018.
- [3] CorpoBoyacá, “Plan de ordenación y manejo de la cuenca del lago de Tota”. Boyacá, 2017. [En línea] Disponible: <https://www.corpoboyaca.gov.co/cms/wp-content/uploads/2015/11/diagnostivo-problematika-ambiental-lago-tota.pdf>
- [4] P. Chaparro et al., “Mortalidad debida a intoxicación por plaguicidas en Colombia entre 1998 y 2011”, *Rev. Biomédica*, vol. 35, no. 1, pp. 2-37, 2015, [En línea]. Disponible: <https://www.minsalud.gov.co/sites/rid/Lists/BibliotecaDigital/RIDE/IA/INS/mortalidad-debida-intoxicacion-plagucidas-colombia-1998-2011.pdf>
- [5] S. Díaz et al., “Niveles de colinesterasa en cultivadores de papa expuestos ocupacionalmente a plaguicidas, Totoró, Cauca”, *Rev. Univ. Ind. Santander. Salud*, vol. 49, no. 1, pp. 85-92, Mar. 2017, doi: 10.18273/revsal.v49n1-2017008.
- [6] IDEAM, “Informe batimetría lago de tota”, Bogotá, 2014. [En línea]. Disponible: <http://www.ideam.gov.co/documents/14691/16003/Batimetria+Lago+de+Tota/6d14d1a2-a91b-4a20-86e3-58cb4242a616>.
- [7] A. Y. V. Cardozo et al., “Holocene paleolimnological reconstruction of a high altitude Colombian tropical lake”, *Rev. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, vol. 415, pp. 127-136, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.palaeo.2014.03.013
- [8] A. Espinosa, “El agua, un reto para la salud pública La calidad del agua y las oportunidades para la vigilancia en Salud Ambiental”, Universidad Nacional de Colombia, 2018.
- [9] WAVES and Corpoboyacá, “Contabilidad Ambiental y Económica para el Agua: Caso Piloto para la Cuenca del Lago de Tota”, Boyacá, 2016. [En línea]. Disponible: <http://www.corpoboyaca.gov.co/cms/wp-content/uploads/2016/05/Informe-cuenta-del-agua-Lago-Tota-.pdf>.
- [10] J. Vela, “Plan de Ordenación y Manejo de la Cuenca del Lago de Tota, Corpoboyacá-Pontificia Universidad Javeriana” Boyacá, 2005. [En línea]. Disponible: <https://www.corpoboyaca.gov.co/cms/wp-content/uploads/2015/11/diagnostivo-sistemas-productivos-lago-tota.pdf>.
- [11] EVA, “Agricultura y desarrollo rural”, Gobierno de Colombia, 2018. <https://www.datos.gov.co/Agricultura-y-Desarrollo-Rural/Evaluaciones-Agropecuarias-Municipales-EVA/2pnw-mmge/data> (accessed May 04, 2020).
- [12] C. González, “Impactos de la variabilidad climática y actividades humanas en la dinámica

- hidrológica del Lago de Tota”, Universidad de Antioquia, 2016.
- [13] ICA, “Censo pecuario Nacional”, Gobierno de Colombia, 2017. <https://www.ica.gov.co/areas/pecuaria/servicios/epidemiologia-veterinaria/censos-2016/censo-2017.aspx> (accessed May 04, 2020).
- [14] EVA, “Piscicultura - Alevinaje Boyacá”, Gobierno de Colombia, 2018. <https://www.datos.gov.co/Agricultura-y-Desarrollo-Rural/Piscicultura-Alevinaje-DEPARTAMENTO-DE-BOYAC-/fqjc-4zb2/data> (accessed May 04, 2020).
- [15] B. Ávila et al., “Diseño de un sistema tecnificado para el aumento de la productividad piscícola en la finca ‘La laguna’ en el municipio de San Pablo de Borbur, Boyacá”, Universidad de Cundinamarca, 2019.
- [16] E. Cristancho et al., “Contaminación de la principal fuente hídrica de Boyacá - Impacto tecnológico agropecuario”, Duitama, 2018. [En línea]. Disponible: https://www.researchgate.net/publication/325881152_CONTAMINACION_DE_LA_PRINCIPAL_FUENTE_HIDRICA_DE_BOYACA_LAGO_DE_TOTA_2015-2018_IMPACTO_TECNOLOGICO_AGROPECUARIO_CONTAMINACION_DE_LA_PRINCIPAL_FUENTE_HIDRICA_DE_BOYACA_LAGO_DE_TOTA_2015-2018_IMPACTO_TEC.
- [17] A. González et al., “Filtros verdes: agua limpia para Colombia”, Bogotá, 2016. [En línea]. Disponible: <https://media-ashoka.oiengine.com/attachments/fa959aa9-002f-4cf0-8c99-8b0dc99a0c08.pdf>
- [18] N. Aranguren et al., “Sources of nutrients behind recent eutrophication of Lago de Tota, a high mountain Andean lake”, *Rev. Aquat. Sci.*, vol. 80, no. 4, pp. 39, Oct. 2018, doi: 10.1007/s00027-018-0588-x.
- [19] J. Abella et al., “Contribución de un afluente tributario a la eutrofización del lago de Tota (Boyacá, Colombia)”, *Rev. Col. Qui.*, vol. 41, no. 2, pp. 243-262, Jul. 2012, [En línea]. Disponible: <http://www.scielo.org.co/pdf/rcq/v41n2/v41n2a6.pdf>
- [20] W. Pérez et al., “Identification of the main active ingredients of agrochemicals used around the Lake of Tota, Colombia”, *Rev. Cien. Agri.*, vol. 13, no. 1, pp. 91-106, Dic. 2016, [En línea]. Disponible: https://revistas.uptc.edu.co/index.php/ciencia_agricultura/article/view/4809/3875
- [21] I. Gonçalves et al., “Toxicity testing of pesticides in zebrafish—a systematic review on chemicals and associated toxicological endpoints”, *Rev. Env. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 10, pp. 10185-10204, Feb. 2020, doi: 10.1007/s11356-020-07902-5
- [22] L. Carhuancho et al., “Gestión ambiental de residuos avícolas mediante digestión anaerobia para la producción de fertilizantes orgánicos líquidos”, *Rev. Ancient. Univ. Centro Perú.*, vol. 76, no. 1, pp. 125-132, Jul. 2014, doi: doi.org/10.21704/ac.v76i1.773
- [23] ICA, “Manejo de la gallinaza y su utilización como abono en la agricultura”, Gobierno de Colombia, 2008. <https://repository.agrosavia.co/bitstream/handle/20.500.12324/34918/66569.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (accessed May 04, 2020).
- [24] Gobernación de Boyacá, “Ordenamiento territorial departamental de Boyacá Dimensión funcional: Servicios públicos e infraestructura”, Boyacá, 2018. [En línea]. Disponible: https://www.dapboyaca.gov.co/wp-content/uploads/2018/09/DIMENSION-FUNCIONAL_SERVICIOS_INFRAESTRUCTURA.pdf
- [25] Gobernación de Boyacá, “Mapa de riesgo de la calidad del agua para el consumo humano de la Laguna de Tota, fuente abastecedora del casco urbano de los municipios de Firavitoba y Cuítiva”, Boyacá, 2012. [En línea]. Disponible: https://www.boyaca.gov.co/secretariasalud/wp-content/uploads/sites/67/2014/07/images_Documentos_Salud_Publica_Ano_2014_AGUA_CONSUMO_HUMANO_MAPA_RIESGO_MAPA-DE-RIESGO-DE-LA-LAGUNA-DE-TOTA.pdf
- [26] J. Valderrama, “Cambios institucionales para preservar la cantidad y la calidad del agua en la cuenca del Lago de Tota”, Pontificia Universidad Javeriana, 2013.
- [27] J. Lizarazo et al., “Sistemas de plantas de tratamiento de aguas residuales en Colombia,” Universidad Nacional de Colombia, 2013.

- [28] N. Torres et al., “Estimación de los desperdicios generados por la producción de trucha arcoíris en el lago de Tota, Colombia”, *Rev. Corpoica. CienTecnol. Agropecuaria.*, vol. 18, no. 2, pp. 247-255, Ene. 2017, doi: doi.org/10.21930/rcta.vol18_num2_art:631
- [29] R. Primack et al., “¿Qué es la biología de la conservación?”, en *Fundamentos de conservación biológica: Perspectivas Latinoamericanas*, Rev. F. de C. Económica. 1 ed. México. 2001, pp. 35-58.
- [30] I. Meléndez et al., “Actividad genotóxica de aguas antes y después de clorar en la planta de potabilización empoplona”, *Rev. Bistua*, vol. 13 no. 2, Mar. 2015, [En línea]. Disponible: http://revistas.unipamplona.edu.co/ojs_viceinves/index.php/BISTUA/article/view/1795/764
- [31] L. Ortégón et al., Efectos genotóxicos de los contaminantes ambientales, en peces de importancia comercial del río Magdalena, en el departamento del Tolima. *Rev. Tumbaga*. vol. 1, no. 9. pp. 21-53. Jul. 2014. [En línea] Disponible: <http://revistas.ut.edu.co/index.php/tumbaga/article/view/645/502>
- [32] M. Peñaloza et al., Genotoxicidad del Cloruro de Mercurio en dos especies ícticas *Prochilodus magdalenae* y *Oreochromis sp.* *Rev. Actual. Biol.* vol. 25 no. 79, pp. 105-111, Jun. 2003. [En línea] Disponible: <https://revistas.udea.edu.co/index.php/actbio/article/view/329490/20785928>
- [33] A. Rodríguez et al., Bioacumulación por metales pesados en el capitán de la sabana (*Eremophilus mutisii*) habitante de la cuenca alta del río Bogotá. *Rev. Electrónica de Ingeniería en Producción Acuícola*. vol. 3 no. 3, pp. 101-115, 2007. [En línea] Disponible: <https://revistas.udenar.edu.co/index.php/reipa/article/view/1629>
- [34] E. Lans et al., Estudio de la contaminación por pesticidas organoclorados en aguas de la ciénaga grande del valle bajo del río Sinú. *Rev. RTA*. vol. 13, no. 1, pp. 49-56. Ene. 2008. [En línea] Disponible: <https://revistas.unicordoba.edu.co/index.php/temasagrarios/article/view/664/780>
- [35] W. Soler et al., Baja genotoxicidad de extracto orgánico de agua de mar de Coveñas (Sucre, Colombia). *Rev. Vitae*. vol. 15, no. 1, pp. 96-102. Ene. 2008. [En línea] Disponible: <http://www.scielo.org.co/pdf/vitae/v15n1/v15n1a12.pdf>
- [36] F. Tobón et al., Genotoxicidad del agua contaminada por plaguicidas en un área de Antioquia, *Rev. MVZ Córdoba*. vol. 16, no. 2, pp. 2605-2615. Ene. 2011. [En línea] Disponible: https://www.researchgate.net/publication/262444014_Genotoxicidad_del_agua_contaminada_por_plaguicidas_en_un_area_de_Antioquia
- [37] E. Lans et al., Compuestos organoclorados residuales en dos especies ícticas de la Ciénaga Grande del Bajo Sinú, Córdoba, Colombia. *Rev. MVZ Córdoba*. vol. 16, no. 1, pp. 2402-2409. Jul. 2011. [En línea] Disponible: <http://www.scielo.org.co/pdf/mvz/v16n1/v16n1a16.pdf>
- [38] G. Madrid et al., Genotoxicidad de metales pesados (Hg, Zn, Cu, Pb y Cd) asociado a explotaciones mineras en pobladores de la cuenca del río San Jorge del Departamento de Córdoba, Colombia. *Rev. Asoc. Col. Cienc.* vol. 23, pp: 103-111. Mar. 2011. [En línea] Disponible: https://quimicos.minambiente.gov.co/images/Mercurio/genotoxicidad_metales_pesados.pdf
- [39] A. Salcedo et al., Exposición a plaguicidas en los habitantes de la ribera del río Bogotá (Suesca) y en el pez Capitán. *Rev. Cienc. Salud*. vol. 10, pp: 29-41. Sep. 2012. [En línea] Disponible: <https://revistas.urosario.edu.co/index.php/revsalud/article/viewFile/2026/1782>
- [40] A. Vivas et al., Evaluación de la mutagenicidad causada por metales pesados presentes en agua del río Cauca en la ciudad de Cali, Colombia. *Rev. Colomb. Quim.* vol. 42, no. 2. pp. 18-24. Jul. 2014. doi: 10.15446/rev.colomb.quim.v43n2.53119
- [41] A. Quijano et al., Potencial mutagénico y genotóxico de aguas residuales de la curtiembre tasajero en la ciudad de Cúcuta, Norte de Santander, Colombia. *Rev. Act & Div. Cien.* vol. 18, no. 1, pp. 13-20. Jun. 2015. [En línea] Disponible: <http://www.scielo.org.co/pdf/rudca/v18n1/v18n1a03.pdf>
- [42] G. Quintero et al., Efecto genotóxico del agua residual de la curtiembre San Faustino - Norte de Santander - Colombia. *Rev. Col.*

- de Tec. de Avanzada*. vol. 2, no. 32, pp. 8-16. Jun. 2018. [En línea] Disponible: http://revistas.unipamplona.edu.co/ojs_viceinves/index.php/RCTA/article/view/3021/1662
- [43] D. Chaparro et al., “Un Camino al desarrollo territorial: la especialización en la producción de cebolla de Rama *Allium fistulosum* en el municipio de Aquitania – Boyacá”, *Rev. Latinoam. Adm.*, vol. 8, no. 14, pp. 69-181, May. 2012. [En línea]. Disponible: https://www.researchgate.net/publication/305109696_Un_Camino_al_Desarrollo_Territorial_la_especializacion_en_la_produccion_de_Cebolla_de_Rama_Allium_Fistulosum_en_el_municipio_de_Aquitania_-_Boyaca
- [44] A. Barrera et al., “Contaminación en el Lago de Tota, Colombia: toxicidad aguda en *Daphnia magna* (Cladocera: Daphniidae) e *Hydra attenuata* (Hydroida: Hydridae)”, *Rev. Bio. Trop.*, vol. 67, no. 1, pp. 11-23, Mar. 2019, doi: 10.15517/rbt.v67i1.33573
- [45] A. Bermúdez et al., “Evaluación del uso y la concentración de Malathion en la cebolla junca en la vereda Quebradas, municipio de Aquitania, y sus posibles efectos adversos sobre la salud,” Universidad Santo Tomás, 2015.
- [46] A. Pico et al., “Estudio de riesgos químicos inherentes al proceso de cultivo y cosecha de cebolla larga en la vereda Hato viejo del municipio de Aquitania”, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, 2016.
- [47] A. Mojica et al., “Evaluación del movimiento de plaguicidas hacia la cuenca del Lago de Tota, Colombia”, *Rev. Colomb. Quim.*, vol. 42, no. 2, pp. 29-38, Jul. 2013, doi: 10.15446/rev.colomb.quim
- [48] T. Katagi., “Behavior of pesticides in water-sediments systems”, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 187, 133-251, Feb. 2006, doi: 10.1007/0-387-32885-8_4
- [49] L. Rojas et al., “Pesticide Flow Analysis in the Tota Lake Watershed in the Boyacá Region in Colombia”, en *Earth, Geology and Geography abstracts*, The atenas institute for education and research. Grecia. 2015, pp. 48-49, 2015.
- [50] M. Martínez et al., “Modelación matemática del transporte de oxadixyl en suelos de cultivo de cebolla”, *Rev. Ambient. Agua*, vol. 10, no. 2, pp. 227-237, Feb. 2015, [En línea]. Disponible: <https://www.scielo.br/pdf/ambiagua/v10n2/1980-993X-ambiagua-10-02-00327.pdf>
- [51] IRET, “Manual de plaguicidas de centroamérica” [online]. Costa Rica: Universidad Nacional de Costa Rica, 2020. Disponible en: <http://www.plaguicidasdecentroamerica.una.ac.cr/>
- [52] B. McCluskey et al., “Zebrafish Taxonomy and Phylogeny or Taxonomy and Phylogeny: Biology, Husbandry, Diseases, and Research Applications”, en *The Zebrafish in Biomedical Research*, American College of Laboratory Animal Medicine Series, Elsevier. London. 2020. pp. 15-24. doi: doi.org/10.1016/B978-0-12-812431-4.00002-6
- [53] A. Quelle et al., “Estudio experimental de las conexiones tectales y cerebrales en el pez cebrá *Danio rerio*”, Universidad de la Coruña, 2014.
- [54] M. Martín., “Empleo del pez cebrá (*Danio rerio*) como modelo de estudios de neoplasia”, Universidad de Santiago de Compostela, 2019.
- [55] M. Fernández, “Aplicación de nuevas herramientas biotecnológicas en la línea germinal del pez cebrá (*Danio rerio*)”, Universidad de León, 2013.
- [56] M. Mimeault et al., “Emergence of zebrafish models in oncology for validating novel anticancer drug targets and nanomaterials”, *Rev. Drug. Discov. Today*, vol. 18, no. 3-4, pp. 128-140, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.drudis.2012.08.002
- [57] K. Bambino et al., “Zebrafish in Toxicology and Environmental Health”, *Rev. Curr. Top. Dev. Biol.*, vol. 124, no. 2, pp. 331-367, Dic. 2017, doi: doi.org/10.1016/bs.ctdb.2016.10.007
- [58] S. Solis. “Alteraciones en el desarrollo embrionario del pez cebrá por exposición a muestras del río Atoyac y descargas industriales”. Universidad Nacional Autónoma de México, 2013
- [59] A. Armengol, “El pez cebrá como modelo de investigación biomédica”, Instituto de Oncología Vall d’ Hebron, 2017.

- [60] S. Zhao et al., "A fresh look at zebrafish from the perspective of cancer research", *Rev. Exp. Clin. Cancer Res.*, vol. 34, no. 80, pp. 2-9, Ago. 2015, doi: 10.1186/s13046-015-0196-8
- [61] R. Vargas., "Pez cebra (Danio rerio) y anestesia. Un modelo animal alternativo para realizar investigación biomédica básica", *Rev. Anest. en México*, vol. 29, no. 1, p. 86-96, 2017, [En línea]. Disponible: <http://www.scielo.org.mx/pdf/am/v29s1/2448-8771-am-29-00086.pdf>
- [62] B. García et al., "Efecto del neonicotinoide-tiametoxam en el desarrollo embrionario del pez cebra Danio rerio", *Rev. Toxicol.* vol 35, pp. 22 – 27, 2018. [En línea] Disponible: ev.aetox.es/wp/wp-content/uploads/2018/06/Revista-de-Toxicologia-35.1-26-31.pdf
- [63] E. Santidrián, "Toxicidad de nanotransportadores basados en ácido hialurónico en embriones de pez cebra", Universidad de Coruña, 2014.
- [64] J. Spitsbergen et al., "The State of the Art of the Zebrafish Model for Toxicology and Toxicologic Pathology Research—Advantages and Current Limitations", *Rev. Toxicologic Pathology*, vol. 31, pp. 62-87, Ene. 2003, doi: doi.org/10.1080/01926230390174959
- [65] L. Rocco et al., "Genotoxicity in Zebrafish (Danio rerio) Exposed to two Pharmacological Products from an Impacted Italian River", *Rev. Environment Analytic. Toxicol.*, vol. 1, no. 2, pp. 1-7, Ago. 2015, doi: doi.org/10.4172/2161-0525.1000103
- [66] M. Tye et al., "Dietary contaminants and their effects on Zebrafish Embryos", *Rev. Toxics.*, vol. 7, no. 3, pp. 46, Ago. 2019, doi: doi.org/10.3390/toxics7030046
- [67] M. Pandey et al., "Evaluation of cytotoxicity and genotoxicity of insecticide carbaryl to flounder gill cells and its teratogenicity to zebrafish embryos", *Rev. Ocean University of China.*, vol. 14, no. 2, pp. 362-274, Feb. 2015, doi: doi.org/10.1007/s11802-015-2433-3.
- [68] S. Cambier et al., "Cadmium-induced genotoxicity in zebrafish at environmentally relevant doses", *Rev. Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 73, no. 3, pp. 312-219, Mar. 2010, doi: doi.org/10.1016/j.ecoenv.2009.10.012
- [69] O. Báez et al., "Bioacumulación y daños genotóxicos en pez cebra (Danio rerio) por Arsénico en aguas de Zimapán, Hidalgo (México) ensayos en corto plazo", *Rev. AquaTIC.*, vol. 21, p. 62-70, 2004, [En línea]. Disponible: <http://www.revistaaquatic.com/ojs/index.php/aquatic/article/view/238/226>
- [70] C. Álvarez, "Efectos teratogénicos del Nitrato de Plomo en el desarrollo embrionario del pez cebra Danio rerio", Pontificia Universidad Javeriana, 2011.
- [71] L. de Brito Rodrigues et al., "Ecotoxicological assessment of glyphosate-based herbicides: Effects on different organisms", *Rev. Env. Toxicology and Chemistry.*, vol. 36, no. 7, pp. 1755-1763, Ago. 2017, doi: doi.org/10.1002/etc.3580
- [72] F. Watson et al., "Organophosphate pesticides induce morphological abnormalities and decrease locomotor activity and heart rate in Danio rerio and Xenopus laevis", *Rev. Env. Toxicology and Chemistry*, vol. 33, no. 6, pp. 1337-1345, Feb. 2014, doi: doi.org/10.1002/etc.2559
- [73] J. Sun et al., "Genotoxicity and cytotoxicity reduction of the polluted urban river after ecological restoration: a field-scale study of Jialu River in northern China", *Rev. Env. Science and Pollution Research.*, vol. 24, no. 7, pp. 6715-6723, Ene. 2017, doi: doi.org/10.1007/s11356-016-8352-z
- [74] Q. Li et al., "Embryotoxicity and genotoxicity evaluation of sediments from Yangtze River estuary using zebrafish (Danio rerio) embryos", *Rev. Environmental Science and Pollution Research.*, vol. 23, no. 5, pp. 4908-4918, Nov. 2016, doi: doi.org/10.1007/s11356-015-5737-3
- [75] A. D'Costa et al., "Induction of DNA damage in the peripheral blood of zebrafish (Danio rerio) by an agricultural organophosphate pesticide, monocrotophos", *Rev. International Aquatic Research.*, vol. 10, no. 3, pp. 243-251, Ago. 2018, doi: doi.org/10.1007/s40071-018-0201-x
- [76] W. Schmidt et al., "Mixture toxicity of water contaminants-effect analysis using the zebrafish embryo assay (Danio rerio)", *Rev. Chemosphere*, vol. 152, pp. 503-512, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.006.

- [77] W. Corredor et al., “Using genotoxic and haematological biomarkers as an evidence of environmental contamination in the Ocoa River native fish, Villavicencio-Meta, Colombia”, *Springerplus*, vol. 5, no. 1, pp. 351, Dic. 2016, doi: 10.1186/s40064-016-1753-0.
- [78] M. Raj et al., “Effect of polluted water on *Danio rerio* (Zebrafish) as a vertebrate model: A case study of Ibalur Lake, Bangalore, India”, *Rev. South Asian J. Exp Biol*, vol. 5, no. 2, pp. 48-54, Ene. 2015. [En línea] Disponible: https://www.researchgate.net/publication/281627053_Effect_of_polluted_water_on_Danio_rerio_Zebrafish_as_a Vertebrate_model_A_case_study_of_Ibalur_Lake_Bangalore_India
- [79] O. Arellano et al., “Use of the Zebrafish Embryo Toxicity Test for Risk Assessment Purpose: Case Study”, *Rev. Fisheriessciences*, vol 9, no. 4, pp. 52-62, Sep. 2015. [En línea] Disponible en: <https://www.fisheriessciences.com/abstract/use-of-the-zebrafish-embryo-toxicity-test-for-risk-assessment-purpose-case-study-8192.html>

Patrones de uso de las plantas medicinales en el Chocó y Cauca (Colombia)

Patterns of use of medicinal plants in Chocó and Cauca (Colombia)

Diana Carolina Valoyes Milán^{a*}

Leider Palacios Palacios^{b*}

Fecha de Recepción: 03.02.2019

Fecha de Aceptación: 10.05.2020

Doi: <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.10583>

Resumen

En el campo de la etnobotánica, en el Chocó biogeográfico, se han realizados muchas investigaciones que tienen como objeto los diferentes usos de las plantas. Muchas de estas investigaciones pretendían proporcionar productos comerciales a los gobiernos o empresas privadas, pero la mayoría de estas investigaciones se llevaron a cabo para compartir el conocimiento del uso de plantas medicinales a la población y para rescatar un conocimiento que está en riesgo de perderse. La importancia de estos trabajos nos permite profundizar en el conocimiento del uso y el manejo de especies vegetales en las distintas zonas origen de las mismas. Así se pueden ofrecer mejoras o alternativas de explotación. Por esta razón Se realizó una exhaustiva revisión bibliográfica sobre el uso de las plantas medicinales, usando sobre todo publicaciones relacionadas Cauca y Chocó

En total se obtuvieron 1178 registros sobre el uso de plantas medicinales; 902 para el departamento del Chocó y 276 para el departamento del Cauca. Útiles en el tratamiento de 130 enfermedades o dolencias diferentes, asociadas a 17 categorías medicinales producto de la revisión bibliográfica de 17 publicaciones. Se encontraron 766 especies de plantas vasculares de las que 392 sp. para Chocó y 374sp. para Cauca, agrupadas en 132 familias. Las familias más representativas en el Chocó están: Gesneriaceae (103 usos), Asteraceae (83), Piperaceae (65), Arecaceae (46) y Araceae (41). En el Cauca se destacaron: Piperaceae (132 usos), Asteraceae (127), Fabaceae (68) Arecaceae (66), Gesneriaceae (51). Los problemas de salud con mayor número de tratamientos en Chocó fueron mordeduras de serpiente (194 registros de uso), paludismo (100), fiebre (74), desordenes y trastornos del hígado (74) y dolor de cabeza (62), mientras que, en Cauca fueron mordedura de serpiente (209), heridas en la piel con (77), diarrea (58), fiebre (58) y desordenes y trastornos renales (41). Respecto a los grupos humanos, los Afrocolombianos obtuvieron el mayor número de registros, seguidos por los indígenas y los mestizos

Palabras clave: Plantas medicinales, patrones usos, Chocó, Cauca.

Abstract

In total, 1178 records were obtained on the use of medicinal plants; 902 for the department of Chocó and 276 for the department of Cauca. Useful in the treatment of 130 different diseases or ailments, associated with 17 medicinal categories product of the literature review of 17 publica- tions. 766 species of vascular

^a Magíster en Biodiversidad, Universidad Autónoma de Madrid. Integrante del grupo de investigación Biosistemática , Universidad Tecnológica del Chocó “Diego Luis Córdoba”.

*correo electrónico: dianavaloyes20@hotmail.com

^b Magister en biología, Universidad Nacional de Colombia (Bogotá). Docente ocasional del programa de Biología. Líder del grupo de investigación Biosistemática Universidad Tecnológica del Chocó “Diego Luis Cordoba”.

*correo electrónico: leipal@hotmail.com

plants were found of which 392 sp. for Chocó and 374sp. for Cauca, grouped into 132 families. The most representative families in the Chocó are: Gesneriaceae (103 uses), Asteraceae (83), Piperaceae (65), Araceae (46) and Araceae (41). In Cauca, the following stand out: Piperaceae (132 uses), Asteraceae (127), Fabaceae (68) Araceae (66), Gesneriaceae (51). The health problems with the highest number of treatments in Chocó were snake bites (194 use records), malaria (100), fever (74), liver disorders and disorders (74) and headache (62), while, in Cauca were snake bite (209), skin wounds with (77), diarrhea (58), fever (58) and kidney disorders and disorders (41). Regarding human groups, Afro-Colombians obtained the highest number of records, followed by indigenous and mestizos.

Keywords: Medicinal plants, uses patterns, Chocó, Cauca.

1. INTRODUCCIÓN

Las plantas medicinales constituyen un elemento primordial dentro de la cultura de los pueblos. Aunque no existen datos precisos para evaluar la extensión del uso global de plantas medicinales, la Organización Mundial de la Salud ha estimado que más del 80% de la población mundial utiliza la medicina tradicional para satisfacer sus necesidades de atención primaria de salud y que gran parte de los tratamientos tradicionales implica el uso de extractos de plantas o sus principios activos [1], [2], [3], [4].

En los últimos años han surgido diferentes organizaciones y científicos que apoyan la integración de la medicina alopática con la medicina tradicional, por ello se han generado iniciativas para lograr la unificación de los saberes empíricos con el conocimiento científico como una estrategia de reducir la carencia de los servicios de salud [5].

Tanto en Asia como en otros países, la medicina tradicional se usa como resultado de circunstancias históricas y creencias culturales, podemos comparar con el caso puntual de África, aproximadamente el 80% de la población recurre a la medicina tradicional, en países industrializados como Australia el 82 %, en Canadá el 70%, en Estados Unidos el 42%, en Bélgica el 38%, en España el 41 %, en Francia el 75%, y en China, el 40% de la atención sanitaria está a cargo de la medicina tradicional [6].

En Latinoamérica las personas recurren a la medicina tradicional por problemas, como: envidia, susto, nervios, problemas músculo-esqueléticos o cuando experimentan fracasos en la medicina alopática, etc. En México la medicina tradicional está presente en un 14%, Perú 47%, Bolivia 71%, Ecuador 38%, Guatemala 66% y Chile el 8 % [7].

En Colombia la medicina tradicional asociada al uso con plantas, desempeña un rol importante dada la multiculturalidad representada en la diversidad étnica y su alta biodiversidad por lo cual es reconocido. Culturalmente habitan comunidades afrocolombianas, mestizos y pueblos indígenas, algunos de ellos con lenguas propias quienes en su mayoría habitan en zonas de alta diversidad biológica como los departamentos del Chocó y Cauca donde enfermedades como el susto, es comprendida como una curación del espíritu más que de la parte física [8]

De acuerdo con la OMS: “una planta medicinal es definida como cualquier especie vegetal que contiene sustancias que pueden ser empleadas para propósitos terapéuticos o cuyos principios activos pueden servir de precursores para la síntesis de nuevos fármacos”.

Según el último informe del Real Jardín Botánico de Kew sobre el estado de las plantas en el mundo, se estima que existen 369.000 especies de plantas vasculares de las cuales 31.128 tienen al menos un uso [9]. En este reporte, se comparan especies de plantas en 21 bases de datos y revelan que el mayor número de plantas con un uso documentado son aquellas que han sido usadas en la medicina [10]; [11].

Según la estimación botánica para el Chocó biogeográfico realizada por Rangel & Rivera [12], se han registrado 4548 especies de plantas vasculares, incluidas en 270 familias y 1211 géneros. Todas estas especies están presentes en localidades de los departamentos de Chocó, Cauca, Antioquia, Nariño, Risaralda y Valle del Cauca de Colombia.

El último catálogo florístico para el Chocó biogeográfico colombiano incluye 6052 especies de plantas vasculares, 35% de las cuales son endémicas [13].

Los departamentos del Chocó y Cauca son áreas biodiversas, con un alto nivel de especies endémicas; esta zona incluye territorios cuyos ambientes naturales se encuentran entre los mejor conservados de América, por poseer extensas superficies de su bosque original relativamente libre de amenazas, lo que significa que en esos ecosistemas los procesos naturales biológicos y evolutivos continuarán generando y manteniendo la biodiversidad de que todos dependemos [14]. En este sentido, es válido resaltar que las regiones tropicales aportan dos tercios de las especies de plantas estimadas en la Tierra. En general, los bosques lluviosos tropicales son muy diverso y alberga un gran número de especies endémicas. Aproximadamente unos cuartos de todas las especies de plantas son endémicos de esta zona por lo cual está catalogada como un punto caliente de biodiversidad, Sin embargo, no existe suficiente información sobre la abundancia y distribución de las plantas medicinales en áreas tropicales y, menos aún, sobre los patrones de uso de las poblaciones nativas [15].

El uso curativo de plantas medicinales, como suplentes de las medicinas alopática, se utiliza desde que el hombre existe para curar o aliviar las enfermedades. Sin embargo, no existe todavía la suficiente evidencia científica que consolide a la medicina herbaria dentro de los sistemas de salud. El objetivo de la investigación es identificar patrones de uso de las plantas medicinales en el Chocó y Cauca (Colombia).

2. METODOLOGÍA

El estudio fue desarrollado en los departamentos de Chocó y Cauca (Colombia), el primero está situado geográficamente en el suroeste del país entre las regiones andina y pacífica; localizado entre los 00°58'54" y 03°19'04" de latitud norte y los 75°47'36" y 77°57'05" de longitud oeste. Cuenta con una superficie de

29.308 km² lo que representa el 2.56 % del territorio nacional. Limita por el Norte con el departamento del Valle del Cauca, por el Este con los departamentos de Tolima, Huila y Caquetá por el Sur con Nariño y Putumayo y por el Oeste con el océano Pacífico; cuenta con 1'379.169 Habitantes. (Informe general de ciudades y departamentos 2019) y el segundo está situado en el occidente del país, en la región de la llanura del Pacífico;

localizado entre los 04°00'50" y 08°41'32" de latitud norte y los 76°02'57" y 77°53'38" de longitud oeste ° C Limita por el Norte con la República de Panamá y el mar Caribe, por el Este con los departamentos de Antioquia, Risaralda y Valle del Cauca, por el Sur con el departamento del Valle de Cauca, y por el Oeste con el océano Pacífico (Informe del departamento del Chocó 2015). ambos se ubican a lo largo de la costa pacífica de Colombia donde su población; La población afrocolombiana supera los cuatro millones 262 mil personas que constituye el 10,5 por ciento de los habitantes del país, mientras que los mestizos censados superaron los cuatro mil 830. En 1983 en el país habitaban 532 mil 233 indígenas. Según el DANAE [16] en Colombia sobreviven 87 pueblos indígenas. Algunas personas continúan identificándose con etnias ya extinguidas como los Tayronas, Quimbayas, Calima, Yarinquíes, Chitareros y Panches.

2.1 Revisión bibliográfica

La caracterización de los patrones de uso de las plantas medicinales para los departamentos (Chocó y Nariño), se basó en la revisión exhaustiva de publicaciones científicas (año) con enfoque de biogeografía histórica sobre el aprovechamiento de las plantas medicinales. Para la selección de publicaciones se tuvo en cuenta referencias basadas en datos originales obtenidos de trabajo de campo, incluidos artículos científicos, libros, monografías, tesis de grado y postgrado (máster y doctorado). En la búsqueda de contenido y bibliografía científico- académica, se utilizaron fuentes como; Google Académico, Web of Science, SciELO, Radalyc, Biblioteca de la Universidad tecnológica del Chocó.

2.2 Organización de los datos

De cada publicación, se obtuvo la siguiente información (cuando estaba disponible): Descripción del uso, familia, género, nombre científico de la especie tal como fue publicada, departamento, asignación a categorías de uso medicinal (ver en análisis de datos), si era cultivada o silvestre, y

grupo étnico. Además, para cada uso medicinal se anotó la parte de la planta que utilizan, el nombre vulgar, la preparación y la forma de administración para el tratamiento de cada enfermedad.

Se reconocieron tres grupos étnico según el departamento al que pertenecieran: Afrocolombianos indígenas y mestizos. Dentro de los indígenas se registraron cinco grupos étnicos Awà, Cuna, Emberá, Waunana y Zenù.

Todos los usos medicinales registrados de la literatura fueron clasificados en 19 categorías medicinales siguiendo la Economic Botany Data Collection Standard [17], con algunas modificaciones propuestas por Macía et al. [18] para adaptarlo a áreas tropicales. Se incluyeron también las categorías (Síntomas sin especificación alguna y otros) propuestas por Gruca et al [19]. Cuando una descripción de uso medicinal no tuvo información suficiente para asignarla a una de las subcategorías descritas, se incluyó en la subcategoría “Sin especificación alguna”.

2.3 Actualización de la nomenclatura

La actualización de la nomenclatura se realizó en base al reciente catálogo de plantas y líquenes de Colombia (Bernal et al., 2016), además se consultaron las páginas web: de <http://www.ipni.org> (Índice internacional de nomenclatura de plantas), <http://www.tropicos.org> (Misuri Botanical Garden) y <http://www.theplantlist.org> (The Plant list).

2.4 Análisis de datos

El análisis de datos se realizó a nivel de familia, género y especie. se tuvieron en cuenta los usos medicinales de las plantas en Chocó y Nariño en diferentes grupos humanos (Afrocolombianos, indígenas y mestizo). Consideramos como uso medicinal como aquel que refiere a una parte de la planta asociándolo con una categoría médica y una dolencia o enfermedad específica. Para la abundancia de usos dentro de las plantas medicinales, utilizando el término “registro de uso medicinal”[20].

Por último, obtuvimos el porcentaje de especies útiles y de las diferentes categorías medicinales en función de la abundancia de cada una de las familias y sus usos en los diferentes departamentos

para los distintos grupos humanos. Además, se comparó la presencia o no de cada una de las especies en los diferentes departamentos y relacionamos a cada grupo étnico con cada una de las variables propuestas (enfermedades, categoría medicinal, usos medicinales y parte de la planta usada) mediante la realización de tablas dinámicas con Excel.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Uso de plantas medicinales por departamento

En total se obtuvieron 1178 registros de uso de plantas medicinales; 902 para el departamento del Chocó y 276 para el departamento del Cauca. Útiles para el tratamiento de 130 enfermedades o dolencias diferentes, asociadas a 17 categorías medicinales producto de la revisión bibliográfica de 17 publicaciones. El promedio de especies medicinales por publicación fue de 77 ± 114 . Se registró información medicinal de cuatro grupos indígenas para el departamento del Chocó y uno en el departamento del Cauca, de mestizos se registraron solo para el departamento de Cauca y Afrocolombianos se registraron ambos departamentos (Tabla 1)

Tabla 1. Comparación por departamentos vs. variables de estudio

Variables	Chocó	Cauca
N° de registro científicos	902	276
Categoría medicinal	17	16
Enfermedades	118	38
Grupo étnico	2	3

El 65% de las especies medicinales son plantas nativas y el 15% de ellas son endémicas, mientras que el 11% son introducidas. El 16% del total de las especies son cultivadas, también se obtuvo información que la mayoría de las plantas medicinales reportadas para los departamentos de Chocó y Cauca son palmas, hierbas y arbustos, las cinco familia que obtuvieron un mayor número de especies de plantas medicinales fueron: Piperaceae, Asteraceae, Arecaceae, Fabaceae, y malvaceae, Rubiaceae con el mismo valor de especies medicinales (Figura 1).

Las partes de las plantas más utilizadas son las hojas (41%), la planta entera (17%) y la raíz (15%) (Tabla 2). Cabe mencionar que para el 5% de los registros no existe información sobre la parte de la planta.

Tabla 2. Partes de las plantas utilizadas con fines medicinales en el departamento de Chocó y Cauca.

Parte de la planta	Número de reportes
Hoja	515
Planta entera	215
Raíz	185
Fruto	100
Tallo	52
Corteza	32
Semillas	28
Ramas	22
Flores	10
Bejuco	27
Espinas	27
Látex	24
Bulbo	29

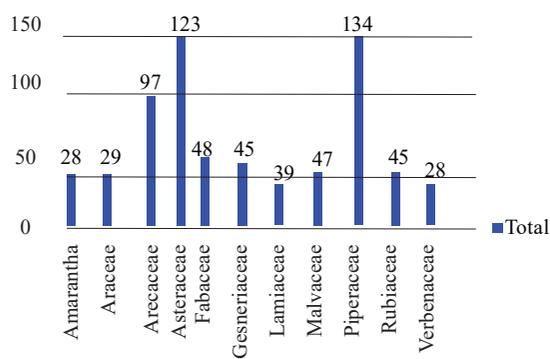


Figura 1. Familias de plantas con mayor número especies medicinales en el Chocó y Ecuador

Las especies más importantes de acuerdo al número de usos medicinales; en la figura 2 podemos observar las comparaciones entre ambos departamentos (Chocó-Cauca). Para el departamento del Chocó las especies más significativas fueron: *Coco nucifera* (Coco), *Manicaria saccifera* las cuales pertenecientes a la familia de las Arecaceae (Palmas), *Peperomia pellucida* (Celedonia), *Piper tricuspe* (Kana) familia Piperaceae y *Pouteria sapota* (Zapote) familia Sapotaceae y en el departamento del

Cauca las especies destacadas fueron: *Peperomia pellucida* (Celedonia) perteneciente a la familia de las Piperaceae *Alternanthera lanceolata* (Discansel) familia Amaranthaceae, *Trichanthera gigantea* (Nacedera) familia acantáceas, *Phytolaccas riverenoides* (Jaboncillo) familia Phytolaccaceae, *Hamelia sanguinea* (mery) de la familia Rubiaceae.

En el caso del departamento del Chocó las dos especies de mayor importancia de acuerdo al número de usos medicinales, pertenecen a la familia de las Arecaceae. Las palmas son uno de los grupos más utilizados y promisorios entre los bosques del pacífico colombiano además esta zona aloja la mayor diversidad y riqueza de palmas de todo el Neotrópico [21]. Por tal razón son asequibles a los pobladores de estas regiones lo que las posiciona como las más utilizadas para satisfacer necesidades básicas (medicina, casa, alimento etc.). Todas las partes de ella puede ser utilizada en materia medical; sus frutos, sus hojas, flores, tallo, raíces y aceites derivado de la mismas proporciona la cura para muchas enfermedades [22].

Estudio recientes como el de Escalante y Martínez [23]; revelan la importancia de la especie que reporta el mayor número de usos medicinales en el departamento del Chocó; *Cocos nucifera* (Coco), él demuestra como el aceite de esta planta puede actuar como actividad antibacteriana resolviendo un problema de salud preocupante, la resistencia de los antibióticos a las bacterias. Dejando en evidencia que los patrones de usos medicinales establecidos empíricamente por los habitantes de los pueblos de las zonas tropicales cada vez más adquieren rigor científico.

Otra de las palmas representativas fue *Manicaria saccifera* (Taparo) una especie de importancia a nivel financiero y con un gran número de comunidades silvestres en la región del pacífico, la cual reporta un gran número de usos [21]. Es de resaltar que es más conocida por que su bráctea peduncular es utilizada para realizar artesanías (sombros de cabecinegro) pero recién en un estudio sobre *Morichales*, *Cananguales* (Moriche) y otros palmares inundables de suramérica se reportó su uso medicinal por parte de los indígenas Wounaan, Emberas y Tules, y de la comunidad afrocolombiana; los cuales afirman que, el endospermo líquido de la semilla puede ser utilizado para el tratamiento de los riñones, siendo igualmente comercializado en las calles Quibdó y la capital de Colombia- Bogotá[24].

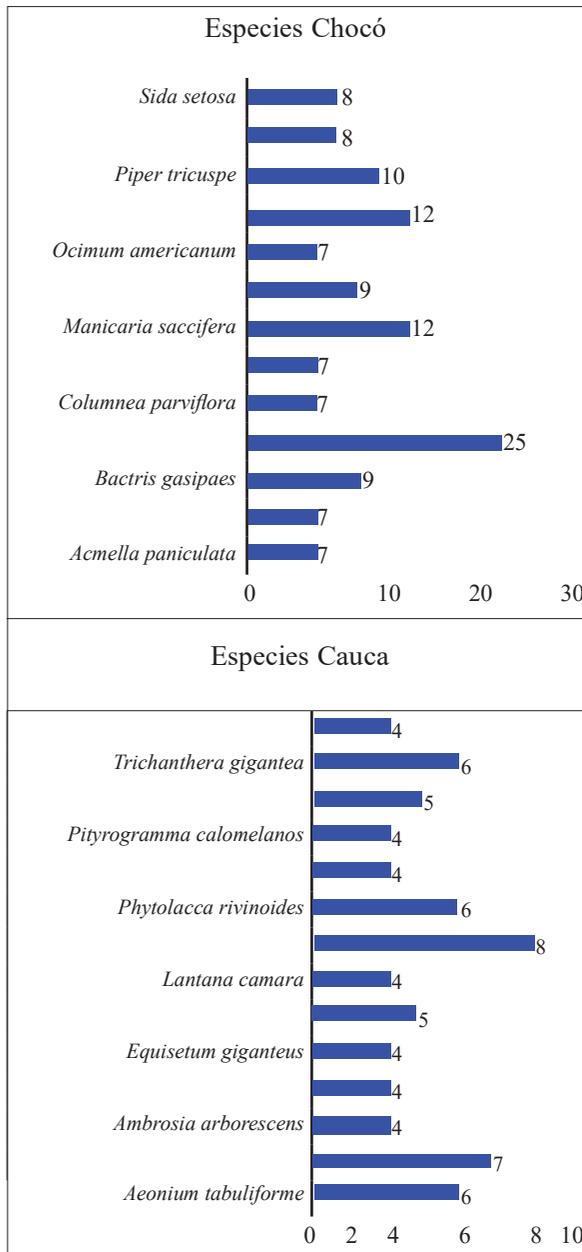


Figura 2. Especies más importantes de acuerdo al número de usos medicinales

La familia Piperaceae arrojó un importante número de usos en ambos departamentos (Chocó-Cauca). Las especies de este grupo, son planta de perfil amplio en cuanto a la aplicación para problemas de salud: prevención, diagnósticos y procesos terapéuticos o curas de enfermedades [25].

En el pacífico colombiano las especies de género *Piper* son utilizada como medicina, especialmente para deshinchar (como coloquialmente dicen las comunidades negra e indígenas que habitan esta región) o antibiótico, nombrándola como cordoncillo o deshinchadoras [26] también han

sido empleadas por estos mismos pobladores para el tratamiento de enfermedades tropicales como la malaria [27].

Nuestros resultados revelan que *Peperomia pellucida* (*Celedonia*) es utilizada frecuentemente para tratar problemas diuréticos con un modo de administración frecuente de infusiones. Lo cual concuerda por lo dicho por Veloz y Martínez [28] en un estudio sobre la validación de efectos terapéutico de esta misma especie; ellos también afirman en sus conclusiones que esta especie es utilizada para enfermedades culturales conocidas como el mal de orina, es decir que la ingesta de esta planta regula problemas urinarios por tal motivo es mencionada como diurética. En este mismo sentido *Piper tricuspe* (*Kana*) fue registrada en nuestro estudio para la cura de enfermedades infecciosas y para el paludismo. Siendo reportada también por Benítez y Stashenko [29] como una especie útil para el tratamiento de enfermedades infecciosas.

Alternanthera lanceolata conocida en el argot étnico de los pueblos del andén pacífico colombiano como discansel grande o simplemente discansel. Reflejo usos significativos en el departamento del Cauca como la especie con mayor registro, la cual es suministrada vía oral como relajante y antiinflamatorio (nervios, dolor de cabeza, preocupación, etc.) y para casos de insolación. Una planta importante en la industria farmacéutica por poseer compuestos como fenoles, esteroides, flavonoides y alcaloides [30].

También se encontraron tratamiento interesante para la cura de la malaria. Schinz, Mesa et al., hallaron que los extractos del tallo de esta especie contienen una actividad antimalárica contra *Plasmodium falciparum* [31]. De forma similar, Quintanilla et al. [32] en estudio reciente de caracterización los compuestos fenólicos presentes en el extracto etanólico de hojas de *Alternanthera lanceolata* donde se demuestra claramente sus propiedades medicinales.

Trichanthera gigantea una especie muy popular en ambos departamentos conocida por las comunidades étnicas de la zona como nacedera, es utilizada por las parteras en niños recién nacidos para limpiar restos de placenta. Ríos [33] afirma que en la costa pacífica colombiana se dice que el nacedero es el árbol de la mujer y es utilizado en formas diversas antes y después del parto. También

tiene otros múltiples usos en materia medicinal como los mencionado por Suárez y Milera [34] y para tratar trastornos respiratorios y digestivos, afecciones del hígado y los riñones y lesiones en la piel, como antihipertensivo y antipirético, para curar hernias y reducir el peso corporal, así como en los sistemas endocrino y muscular.

Hamelia sanguinea especie muy importante en el Cauca, utilizada para enfermedades como azúcar en la sangre, resultados que son confirmados en un estudio realizado por Martínez *et al.* [35] en donde se encontró que la administración de dosis repetidas de extracto de esta especie, ocasionaron una disminución significativa de glucosa en sangre comparable con el efecto de la metformina. El análisis bioquímico muestra que el extracto también ocasiona una disminución de triglicéridos.

En este mismo sentido, la investigación arroja especies con mayor número de usos para el departamento del Chocó (Figura 3). Este alto porcentaje lo atribuimos a que este departamento posee gran biodiversidad, su recurso florístico se ha estimado

entre 7,000 y 8,000 especies, y muchas de estas especies son endémicas [36]. En ese sentido, su flora puede ser comparada con la de una región con mega diversidad, que se encuentra altamente amenazada, y sin conocimiento de gran parte de ella. El registro Biogeográfico de la flora del Chocó, incluye 4,525 especies de espermatofitos con 170 familias distribuidas en 167 angiospermas y 3 gimnospermas [37]. Por tal motivo, esta zona es objeto de muchos estudios en etnobotánica, contrario a lo que se denota en el departamento del Cauca con la carencia de este tipo de indagaciones etnobotánicas. También es un hecho evidente que en el transcurrir de los años, las costumbres en el departamento del Chocó, han estado marcadas con la utilización de especies vegetales, a las cuales, empíricamente se les han atribuido facultades curativas para un sinnúmero de enfermedades, tradición que ha sido transmitida por generaciones hasta nuestros días. Por el lado del departamento del Cauca es un departamento que se encuentra más influenciada por la medicina alopátrica y con un porcentaje menor de biodiversidad.

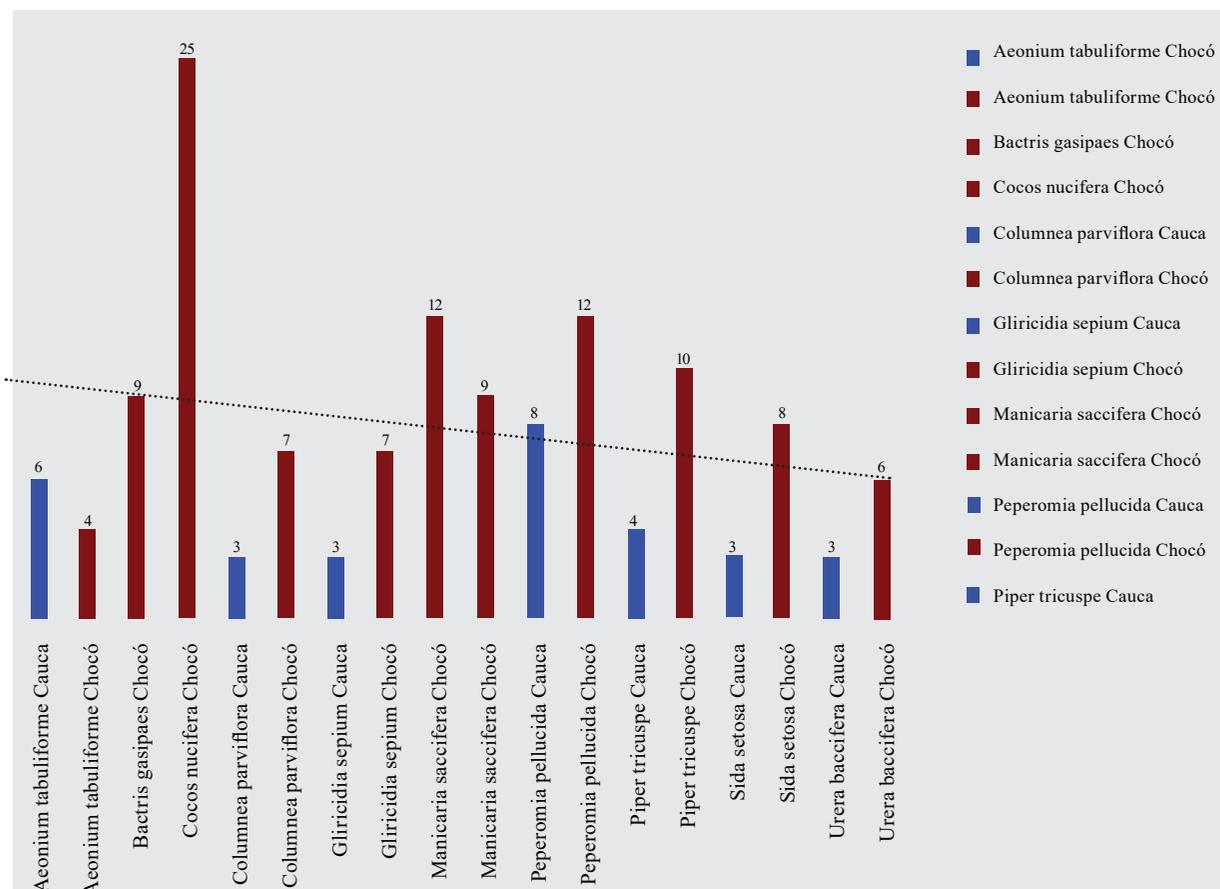


Figura 3. Comparación de especies con mayor número de usos por departamentos

3.2 Categorías medicinales

Las categorías medicinales ordenadas de mayor a menor por su frecuencia de mención y número de especies vegetales que incluyen son:

3.2.1 Contra veneno

Las plantas medicinales incluidos en esta categoría son los utilizados para tratar mordeduras de serpientes como la equis (*Bothrops* spp.), la verrugosa (*Lachesis muta*) y la coral (*Micrurus* sp.). También se incluyen plantas que tratan las picaduras de rayas, hormiga como la conga (*Paraponera* spp.), arañas y alacranes. El 46% (Tabla 3.). Las especies medicinales más representativas para esta categoría fueron reportadas para los afrocolombianos. En esta categoría las familias con más registros fueron, Piperaceae especialmente del género *Piper*. Jiménez [38] en un análisis comparativo entre el Chocó Biogeográfico y otros lugares del mundo en relación con el uso de plantas medicinales para la cura y/o alivio de las afecciones ocasionadas por la mordedura de serpientes, reporto que las especies más importante para la cura de este mal son: *Piper tricuspe* y *Piper darienense* en este mismo sentido López y Soto [39] evidenciaron 8 especie del género *Piper* utilizadas para la contrarrestar el veneno por mordedura de serpientes.

Tabla 3. Categorías de uso medicinal en relación al número de familias y especies

Categorías medicinales	Número de familias	Número de especies
Contravenenos	103	297
Sistema digestivo	92	161
Síntomas sin especificar y enfermedades generales	77	145
Infecciones e infestaciones	72	137
Enfermedades culturales	45	80
Piel y tejidos subcutáneos	38	79
Sangre y sistema circulatorio	24	50
Aparato reproductor	42	42
Sistema respiratorio	24	37
Sistema músculo-esquelético	17	35
Sistema urinario	13	32
Embarazo, parto y puerperio	9	21
Salud dental	7	19
Sistema nervioso y salud mental	5	15
Sistema sensorial	5	12
Sistema endocrino	3	11
Otros	4	5

3.2.2 Sistema digestivo

Los problemas digestivos son tratados por el 26% de las especies. Las más comúnmente usadas son *Ricinus communis* (Igerilla) *Ficus luschnathiana* (Higueron) *Citrus limon* Limon, Se usan para tratar sobre todo afecciones como dolores de estomacales, parasitos, diarrea. Se encontraron, además, plantas que alivian intoxicaciones por ingesta de algunos alimentos *Chelidonium majus (ceedonia)* Las plantas utilizadas para tratar el resto de problemas digestivos afecciones son menos numerosas.

3.2.3 Síntomas sin especificar y enfermedades generales

Los sistemas sin especificar y enfermedades en general registra el 17% es decir, que son para aliviar las manifestaciones de enfermedades que pueden o no ser diagnosticadas por el enfermo o el tratante. Las plantas incluidas en esta categoría alivian estas manifestaciones fácilmente perceptibles, pero no curan la enfermedad que las ocasiona en sí. Las familias con más registros fueron Asteraceae, Solanaceae, Fabaceae y Lamiaceae. Dentro de esta categoría, la mayoría de las especies se usa para combatir dolores como los de cabeza, dolor del cuero. Las especies más usadas para este fin son introducidas, entre ellas la hierba luisa (*Cymbopogon citratus*), la ruda (*Ruta graveolens*) y la manzanilla (*Matricaria recutita*). Se registraron especies que se utilizaba para bajar la fiebre, principalmente la verbena (*Verbena litoralis*), la wawallpa panka pequeña (*Mollinedia ovata*) y la borraja (*Borago officinalis*). Otra que son emplean para combatir la tos y destacan para el efecto el isu (*Dalea coerulea*) y el poleo o tipo blanco (*Minthostachys mollis*).

3.2.4 Infecciones e infestaciones

Las plantas para tratar infecciones e infestaciones constituyen el 13% del total de especies medicinales. En esta categoría se incluyeron las especies utilizadas para tratar afecciones causadas por bacterias, virus, hongos, protozoos, platelminetos, nematodos, anélidos y artrópodos. Familias con gran número de registros fueron Asteraceae, Solanaceae y Fabaceae, se encuentran especies para curar abscesos con pus, gonorrea, herpes, sarampión, erisipela, neumonías y otras enfermedades infectocontagiosas

3.2.5 Enfermedades culturales

En esta categoría están incluidas el 11% de las especies medicinales registradas, en el tratamiento de enfermedades como el ojo, arebato, amansar niños bravos. Para cansar cangejos se ha empleado a *Heteranthera reniformis* y *Drymonia pendula* que pertenecen a las familias Pontederiaceae y Gesneriaceae, respectivamente.

3.3. Grupos étnicos

Al analizar el uso de las plantas medicinales a nivel de los grupos étnicos de Chocó y el Cauca se reflejó que el 57% de los registros medicinales corresponde a grupos de afrocolombianos, el 36% a indígena y el 7% a grupos de mestizos (Figura 4) demostrando así la diversidad de saberes por parte de los diferentes grupos, por otra parte, muchas investigaciones muestran que los diferentes grupos humanos, sociales y económicos presentan patrones distintos en cuanto a la forma como perciben la salud/enfermedad y cómo actúan frente a ella. Las subculturas populares, resultado de una mezcla de diversos elementos culturales, tienen modelos conceptuales para explicar el origen de la enfermedad; estos van, desde concepciones mágico-religiosas, hasta el extremo positivista. Pasan por el espectro de variadas interpretaciones y prácticas de diagnóstico, prevención, tratamiento y rehabilitación acordes con esa cosmovisión [40].

Según Bedon [41] el estudio de las plantas relacionado a su uso por los pueblos, tanto de Afros como de indígenas y otros colonizadores. Ha sido de gran utilidad en la Atención Primaria, tanto para mejorar, prevenir, curar padecimientos y para el desarrollo de medicamentos, ya que el ser humano siempre ha utilizado las plantas para enfrentar las enfermedades [42]. Es probable que el número de especies medicinales reportadas para los indígenas sea mayor, ya que gran parte del registro no tienen datos de grupos humanos específicos. el grupo étnico que usa una mayor cantidad de especies medicinales son la de los afrocolombianos por consiguiente reflejaron usos para todas las 17 categorías de nuestra investigación.

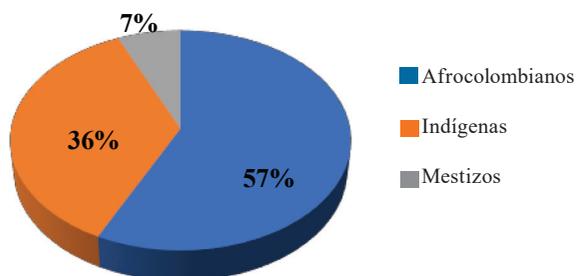


Figura 4. Usos medicinales reportados por grupos étnicos de Cauca y Chocó

4. CONCLUSIONES

Los resultados de esta revisión bibliográfica ponen en el relieve el papel tan importante que juegan las plantas medicinales en los departamentos de Chocó y Cauca. Esta región ostenta uno de los índices de calidad de vida más bajo de Colombia y se refleja en la situación de la salud de las comunidades, ya que tienen mayor predisposición a enfermarse, (tuberculosis, parásitos intestinales, cólera) como a la desnutrición. Esto tiene una relación directa con distintos aspectos de pobreza y una condición precaria de los grupos étnicos asentados en el territorio, que los lleva a hacer uso de las plantas medicinal para satisfacer sus necesidades medicinales básicas. Por esta razón consideramos que es muy importancia la medicina tradicional como parte fundamental de la cultura de los pueblos, la cual ha sido durante siglos, el único sistema utilizado en la restauración de la salud, donde las plantas medicinales han cumplido un rol primordial como medio para curar enfermedades en las personas. Dejando muy en claro que el sistema tradicional sigue teniendo presencia, en las comunidades de indígenas, mestizos y sobre todo en los afrocolombianos, que es donde más predominio de los saberes de plantas medicinales se han acumulado desde prácticas ancestrales de selección, manejo y conservación de conocimientos que se han transmitido de una generación a otra. Se propone la necesidad de investigaciones interdisciplinarias y participativas, para contribuir en el conocimiento de la dinámica, valoración y manejo de los diferentes ecosistemas en los estos departamentos. Es necesario, entonces, hacer esfuerzos para evitar la pérdida definitiva del conocimiento tradicional sobre plantas medicinales, no solo para preservar esta herencia cultural, sino también para registrar la información sobre ciertas especies útiles, que podrían ser relevantes para el desarrollo de nuevas fuentes de medicamentos y de otros beneficios para la humanidad, contribuyendo, al mismo tiempo, a proteger la biodiversidad.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Organización Mundial de la Salud. 2019. https://www.who.int/healthtopics/traditional-complementary-and-integrative-medicine#tab=tab_1

- [2] C. Rentería, & M.A. García. Evaluación de la efectividad de una composición etnofarmacológica dirigida a la cura y/o alivio de la gastritis. *Bioetnia* 8(1): 94-104, 2011.
- [3] P. Shrestha & S. Dhillion. Medicinal plant diversity and use in the highlands of Dolakha district, Nepal. *J. Ethnopharmacol.* 86: 81-96, 2003.
- [4] S. Katewa, B. Chaudhary & A. Jain Folk herbal medicines from tribal area of Rajasthan, India. *J. Ethnopharmacol.* 92: 41-46, 2004.
- [5] E. Rengifo, S. Rios, L. Fachín & G. Vargas. Saberes ancestrales sobre el uso de flora y fauna en la comunidad indígena Tikuna de Cushillo Cocha, zona fronteriza Perú-Colombia-Brasil. *Revista peruana de biología.* I (24), 2017.
- [6] G. Nigenda, A. Mora & E. Orozco. La práctica de la medicina tradicional en América Latina y el Caribe: el dilema entre regulación y tolerancia. *Salud Pública de México.*43(1), 2001.
- [7] G. Shoshana, E. Ito, A. Vargas. Enfermedades y padeceres por los que se recurre a terapeutas tradicionales de la Ciudad de México. *Salud pública de México.* 48(1): p. 45-55, 2006.
- [8] A. Villanueva. Identidad social y paisaje cultural en la comunidad indígena Embera Chamí de la vereda San Cayetano del municipio de Supía, Caldas, Colombia. *NOVUM, I*(10), 100-123, (2020).
- [9] Royal Botanic Gardens, Kew. *The State of the Worlds Plants Report.* 2016.
- [10] A. Friedl, C. Woodcock, S. Gopal, D. Muchoney, H Strahler, & C.Barker. A note on procedures used for accuracy assessment in land cover maps derived from AVHRR data. *International Journal of Remote Sensing,* 21, 1073-1077, 2010.
- [11] H. Gamboa, & Y. Mosquera. Caracterización Etnobotánica y Valor de Económico de Uso Directo de las Especies Frutales Silvestres Comestibles en el Corregimiento de Samurindó Atrato, Chocó-Colombia Tesis en Biología. Universidad tecnológica del Chocó, 2014.
- [12] O. Rangel, & O. Rivera. Diversidad y Riqueza de Espermatófitos en el Chocó Biogeográfico. En: Rangel, O (Ed), Colombia Diversidad Biótica IV, Instituto de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. pp. 83-99, 2004.
- [13] R. Bernal, & G. Galeano. Las palmas del Andén Pacífico. En: P. Leyva (ed.) Colombia Pacífico. Fondo FEN Colombia- Bogotá: pp. 221-231, 2006.
- [14] C. Cabrera & J. Wilder. Metodologías de muestreo de la diversidad florística. 2020.
- [15] Rangel & Rivera. Colombia diversidad biótica IV. El Chocó Biogeográfico/Costa Pacífica. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, D.C. 2004.
- [16] DANE <https://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/demografia-y-poblacion/censo-general-2005-1>.
- [17] J. Cook & D. Sackett. The number needed to treat: a clinically useful measure of treatment effect. *Bmj,* 310(6977), 452-454, 1995.
- [18] M. Macía, P. Armesilla P., R. Camra – S. Zambrano, H. Villalba & M Pardo. Palma uses in North- western South America: A Quantitative Review. *Botanicalcal. Review.*77 (4): 462- 560, 2011.
- [19] M. Gruca, R. Cámara, M. Macía, & H. Balslev. New categories for traditional medicine in the Econ. Bot. Data Collection Standard. *J Ethnopharmacol* 155: 1388-1392, 2014.
- [20] L. De la Torre, H. Navarrete, P. Muriel, M. Macía & H. Balslev. Enciclopedia de las plantas útiles de Ecuador. Pontificia Universidad Católica Ecuador/Universidad de Aarhus, Quito. 2008.
- [21] E. Ledezma. Etnobotánica de las palmas en las tierras bajas del Pacífico colombiano, con énfasis en la palma cabecinegro (*Manicaria saccifera* Gaertn). Departamento de Biología, 2011.
- [22] A. Gutiérrez & R. Peralta. *Palmas comunes de Pando.* Proyecto de Manejo Forestal Sostenible de Pando (PANDFOR),2001.
- [23] M. Escalante & P. Martínez. Sensibilidad de *Listeria monocytogenes* y *Listeria ivanovii* frente al aceite esencial de Cocos nucifera. *REBIOL,* 36(1), 38-44, 2020.

- [24] E. Rentería, J. Copete, L. Núñez, I. Olivares & G. Galeano. Biología poblacional y reproductiva, usos y manejo de la palma cabecinegro (*Manicaria saccifera*) en los bosques inundables del Chocó, Colombia. XIV. morichales, cananguchales y otros palmares inundables de suramérica, 407, 214.
- [25] Y. Olivero, D. Cano Valido, J. Guzmán, Y. Oquendo, & N. Cruzata, Efecto diurético de *Peperomia pellucida* en ratas Wistar. *Revista Información Científica*, 62(2), 2009.
- [26] N. Benítez. Actividad antibacteriana a partir de extractos de hojas de seis especies del género *Piper* L. (Piperaceae). *Revista Institucional Universidad Tecnológica del Chocó*, 27(1), 67-75, 2008.
- [27] M. Rojas, G. Garavito & J. Rincón. Actividad antiplasmódica in vitro de *Piper holtonii* (cordoncillo). *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, 19(1), 69-75. 2014.
- [28] C. Veloz, D. Altagracia, & E. Figueroa. Validación de los efectos terapéuticos por el uso de la *Peperomia pellucida* L. sobre diferentes afecciones de salud en los municipios Sabana Grande de Boyá y Bayaguana, Provincia Monte Plata, Región Este de la República Dominicana, 2019.
- [29] N. Benítez & E. Stashenko. Validación antibiótica de plantas medicinales noroeste de Colombia contra *Staphylococcus aureus*. *Boletín Latinoamericano y del Caribe de plantas medicinales y aromáticas*, 8(2), 145-150, 2009.
- [30] M. Ramos, S Ramos & R. Franklin. Características farmacognósticas de las hojas de *alternanthera lanceolata* (benth.) schinz “lancetilla” proveniente del distrito de Urapay provincia de Sánchez Carrión región La Libertad 2016.
- [31] Mesa J, Blair S, Saez J, Correa A, Carmona J. In vitro antimalarial evaluation of extracts of the plants *Alternanthera lanceolata* and *Pollalesta discolor*. Vol. 94.P. 67, 1998.
- [32] J. Quintanilla. Caracterización de compuestos fenólicos presentes en el extracto etanólico de hojas de *Alternanthera lanceolata* (Benth.) Schinz, Lancetilla. *Revista Peruana de Medicina Integrativa*, vol. 2, no 3, p: 773-778, 2017.
- [33] C. Ríos. Aportes etnobotánicos y aportes al conocimiento del nacedero. *Memorias III Seminario Internacional Desarrollo Sostenible en Sistemas Agrarios*. CIPAV. Cali, Colombia. p. 121, 1994.
- [34] J. Suárez, & M. Milera. Nacedero (*Trichanthera gigantea*). *Pastos y forrajes*, 19(3), 1996.
- [35] D. Martínez M. López D. & F. Montejo, Efecto antihiper glucémico del extracto metanólico de *Hamelia patens* Jacq.
- [36] E. Forero & A. Gentry. Lista anotada de las plantas del departamento del Chocó. Instituto de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Colombia, Editora Guadalupe, Bogotá, 1989.
- [37] O. Rangel, & P. Lowy, Tipos de vegetación y rasgos fitogeográficos de la región pacífica de Colombia. En: Leyva-F., P. (Ed.). *Colombia Pacífico*. Tomo I. Fondo para la Protección del Medio Ambiente José Celestino Mutis, FEN Colombia, Santafé de Bogotá, 182-198, 2003.
- [38] C. Jiménez. Análisis comparativo entre el Chocó Biogeográfico y otros lugares del mundo en relación con el uso de plantas medicinales para la cura y/o alivio de las afecciones ocasionadas por la mordedura de serpientes Comparative analysis between the Chocó Biogeography and elsewhere in connection with the use of medicinal plants for cure and/or relief of. *Revista Bioetnia*, Volumen 9 N 1 enero-junio, 2012 ISSN 1990-0561, 9(1), 73, (2012).
- [39] J. López & J. Pérez. Plantas alexitéricas: antídotos vegetales contra las picaduras de serpientes venenosas, 2012.
- [40] A. Díaz, N. Cataño, H. López, & V. Velásquez. Diversidad cultural de sanadores tradicionales afrocolombianos: preservación y conciliación de saberes. *Aquichan*, 11(3), 287-30, (2011).
- [41] A. Bedón. Utilidad de plantas medicinales en el parto tradicional en la comunidad de Limoncocha Shushufindi, Sucumbíos (Bachelor's thesis), 2016.
- [42] J. Saldaña. Historia social de las ciencias en América Latina. UNAM, 1996.

6. ANEXO 1.

Trabajos consultados en el desarrollo de la revisión

Autor	Autores	Año	Título
Pino, N.	& H. Valois	2004	Ethnobotany of four black communities of the Municipality of Quibdó, Choco - Colombia
Caicedo, B.	et. al	2011	Etnobotánica y fitoquímica de <i>Selaginella willdenowii</i> (carpintero) en algunas comunidades del Chocó biogeográfico
Arango, J.U.	& M.E. Isogamia	2012	Flora etnobotánica de las comunidades indígenas Embera del Atrato medio antioqueño
Rentería, C.A.	& M.A. García	2011	Evaluación de la efectividad de una composición etnofarmacológica dirigida a la cura y/o alivio de la gastritis
Rentería, C.A.	et. al	2009	Análisis fitoquímico de una composición etnofarmacológica a base de seis extractos de plantas para el tratamiento de la hipertensión
Rentería, C. A.		2012a	Análisis comparativo entre el Chocó Biogeográfico y otros lugares del mundo en relación con el uso de plantas medicinales para la cura y/o alivio de las afecciones ocasionadas por la mordedura de serpientes
Rentería, C. A.		2012b	Formas de preparación, modos de empleo y contraindicaciones de algunas plantas medicinales usadas por comunidades negras e indígenas del Chocó Biogeográfico para tratar mordedura de serpientes
Hernández, I.	et. al	2010	El matarratón: potente agente antiviral. Evaluación del efecto terapéutico de <i>Gliciridia sepium</i> en el tratamiento del dengue clásico, Tumaco, Nariño, 2007-2008
Giraldo, C.		1995	Botánica médica de los indígenas Cuna de Arquía, Chocó
Flores, A.	& J.U. Arango	2010	Reconocimiento e identificación de la flora etnomedicinal de las comunidades indígenas Zenú de Necoclí (Urabá, noroccidente Colombiano)

Análisis del Desarrollo Innovador para el Aprovechamiento de la (*Guadua angustifolia Kunth*) en la Sustitución de Cultivos Ilícitos

Analysis of Innovative Development for the Use of (*Guadua angustifolia Kunth*) in the Substitution of Illicit Crops

Céspedes Prieto Nubia Edith^a

Carda Castello Juan^b

Cervantes Estrada Luis Carlos^c

Gil Noreña Jonnathan Manuel^d

Fecha de Recepción: 12.02.2020

Fecha de Aceptación: 10.05.2020

Doi: <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.11518>

Resumen

Con la firma de los acuerdos de paz de 2016, uno de los problemas que se manifiesta, es el aumento considerable de cultivos ilícitos, especialmente en zonas fronterizas de Colombia como Cauca, Nariño y Norte de Santander. Teniendo en cuenta la estrategia de implementación de los acuerdos en materia de sustitución de cultivos ilícitos y reforma rural integral, en este trabajo se presenta una propuesta alternativa de implementación integral y sostenible del cultivo de (*Guadua angustifolia, Kunth*) y la oportunidad de innovación que tiene la guadua para la producción de materiales con valor agregado, ofreciendo una oportunidad de mejora en la calidad de vida para el Pacífico colombiano. Se hace una revisión documental relacionada con las realidades y desafíos que plantea la implementación de los acuerdos de paz, se establece que el cultivo y aprovechamiento de la guadua es una estrategia viable y sostenible para la erradicación voluntaria de cultivos de coca encamina al desarrollo territorial de Tumaco, Nariño aplicando una estrategia basada en cuatro ejes fundamentales: 1) Participación comunitaria 2) Estudio, socialización e implementación del cultivo de la guadua como estrategia de reemplazo 3) Desarrollo industrial de productos de guadua, 4) Acompañamiento de las fuerzas de seguridad y la Policía Nacional y 4) Monitoreo y asistencia permanente del Estado.

Abstract

With the signing of the 2016 peace agreements, one of the problems that manifests itself is the considerable increase in illicit crops, especially in Colombian border areas such as Cauca, Nariño and Norte de Santander. Taking into account the implementation strategy of the agreements regarding the substitution of illicit crops and comprehensive rural reform, this work presents an alternative proposal for the comprehensive

^a Dra. Ciencias Química, Universidad Jaume I. España; Magister Ciencias Química, Universidad Nacional de Colombia, Especialista en Gestión Ambiental Universidad Distrital, Ingeniera Ambiental, Lic. Química y Biología, Investigador Asociada, Escuela de Cadetes General Santander – Policía Nacional de Colombia.

* Autor de Correspondencia necespedesp@unal.edu.co

^b Dr. en Ciencias Químicas, Lic. en Ciencias Químicas, Profesor Titular de la Universitat Jaume I, España, Director de la Cátedra de Innovación Cerámica “Ciutat de Vila-real” - España. autor/coautor de varias patentes, algunas con explotación industrial.

^c Magister en Docencia Universitaria, Universidad Sergio Arboleda, Administrador Policial, Jefe de Investigación Escuela de Cadetes General Francisco de Paula Santander.

^d Biólogo-Ornitólogo, Universidad del Tolima, Administrador Policial de la Escuela de Cadetes General Francisco de Paula Santander, Subteniente de la Policía Nacional de Colombia.

and sustainable implementation of the cultivation of (*Guadua angustifolia*, Kunth) and the opportunity for innovation. that guadua has for the production of materials with added value, offering an opportunity to improve the quality of life for the Colombian Pacific. A documentary review is made related to the realities and challenges posed by the implementation of the peace agreements, it is established that the cultivation and use of guadua is a viable and sustainable strategy for the voluntary eradication of coca crops aimed at the territorial development of Tumaco, Nariño applying a strategy based on four fundamental axes: 1) Community participation 2) Study, socialization and implementation of the cultivation of guadua as a replacement strategy 3) Industrial development of guadua products, 4) Accompaniment of the security forces and the National Police and 4) Monitoring and permanent assistance from the State.

Palabras clave: reforma rural integral, *Guadua angustifolia* Policía Nacional, sostenibilidad.

Keywords: Comprehensive rural reform, *Guadua angustifolia*, National Police, Sustainability.

INTRODUCCIÓN

Dos de los puntos cardinales abordados en el acuerdo final que tiene como propósito la terminación del conflicto y la construcción de una paz estable y duradera en Colombia, son el de la Reforma Rural Integral y la Sustitución de Cultivos Ilícitos [1]. En estos puntos del acuerdo, se aborda con especial énfasis el rol activo de las comunidades y la ciudadanía, para la formulación de políticas públicas y los planes de desarrollo a nivel local y nacional en la restitución de tierras a las víctimas del conflicto armado y la erradicación manual y voluntaria de los cultivos ilícitos [2].

Así pues, la solución definitiva a la cuestión de las drogas ilícitas y el narcotráfico que plantea el acuerdo suscrito en La Habana, tiene como eje la erradicación de cultivos de coca en Colombia, los cuales, paradójicamente han experimentado una considerable expansión en los últimos años. El territorio afectado por coca en 2018 llegó a 141.125 km², esto es el 63 % del territorio afectado por coca en los últimos diez años y el 51 % si se considera toda la serie histórica. Entre 2017 y 2018 se reporta una reducción del 11 % en la coca; pero esto se enmarca en las dinámicas de erradicación manual sin embargo, la sostenibilidad de esta reducción Dicho incremento se presentó en las zonas que ya tenían la mayor concentración de cultivos desde 2015 y se expresó en un aumento del 52%, del cual Tumaco (Nariño) resultó ser la región más afectada, con un incremento del 18%[3]. Por ende, la región del Pacífico se presenta como una de las zonas del país con mayor incidencia de este tipo de cultivos, debido a la militancia a lo largo de su territorio de grupos guerrilleros cuya principal fuente de financiación es la exportación de droga (cocaína). La cual, de una u otra manera representa

algún lucro para quienes se dedican a su siembra y procesamiento. Por esta razón, cultivos alternativos y nuevos métodos del manejo de tierras ofrecen una oportunidad para el restablecimiento del orden público y mejores condiciones para el desarrollo económico y social de la región [3].

Dentro del desarrollo de planes diseñados por el gobierno para la solución del problema de los cultivos ilícitos en el posconflicto, aparte de unos recursos estimados en más de 120 billones de pesos[4] se plantean tres métodos de restitución de tierras e iniciativas, que incluyen en primer lugar el desarrollo y la generación de conciencia de la población respecto a las problemáticas que este ejercicio trae consigo y en segundo y tercer lugar, está el desarrollo y la implementación de proyectos agrícolas en las zonas más afectadas, con la inclusión de la comunidad en cada uno de los niveles de desarrollo de dicho plan [3].

En esta perspectiva, aquí se propone la implementación integral y sostenible del cultivo de *Guadua angustifolia*, Kunth) como herramienta de innovación en la producción de materiales para mejorar la calidad de vida de las comunidades más afectadas por el uso de cultivos ilícitos en la región de Tumaco, Nariño, en el Pacífico colombiano. Además, se propone con esto un eje de defensa y seguridad de la Policía Nacional, pues con la implementación exitosa de esta economía de transición en el posconflicto, se abonará terreno en la garantía a una paz estable y duradera en una región asolada por la guerra en el país, que tiene distintos actores armados, entre los que se destacan la guerrilla y el paramilitarismo, que detentan el poder sobre los cultivos ilícitos y el narcotráfico [5].

Guadua angustifolia es una especie de origen centroamericano con gran importancia desde el

punto de vista económico y social [6] Estudios demuestran que las especies de bambú son conocidas como el ‘acero vegetal’, ya que, al estar expuestas a diversas pruebas estructurales, dan cuenta de una alta resistencia a la tracción y compresión[7] Guadua es un tipo de bambú que se ha convertido en una alternativa para mitigar los efectos causados por el cambio climático [6] Con esto, la sostenibilidad ambiental es un indicador positivo y constituye un avance importante en la definición de sostenibilidad de los bosques de guadua. Esta condición de sostenibilidad también implica mantener el manejo de la intensidad actual y las condiciones específicas de estos bosques, los cuales, con dinámicas importantes, responden adecuadamente a los niveles de cosecha. Este material vegetal se usa en la construcción de viviendas, cobertizos, galpones, almacenes, casas de campo, etcétera. Sus propiedades mecánicas son importantes para todo material compuesto, porque permiten definir un uso final del producto de acuerdo con su resistencia a la tensión, flexión e impacto[8].

Cabe destacar que Colombia es un país pionero en el uso estructural del bambú y en el desarrollo de tecnologías constructivas[7] y hasta el momento es el único país de América que ha elaborado una serie de normas de calidad para su cultivo. Además de la sustitución de cultivos ilícitos en zonas de afluencia como Tumaco, que es considerada actualmente como la capital de la coca en la región Pacífica de Colombia[3] Por ello, con este proyecto también se busca eliminar esa percepción cocalera de la región, que, con su gente trabajadora y con ganas de cambiar su situación económica, mediante el auspicio del Gobierno Nacional y de sus cuerpos de seguridad policiales, tracen una hoja de ruta para establecer mecanismos de compensación de las víctimas del conflicto, teniendo en cuenta la participación, evaluación, y sustitución de programas de recuperación ambiental, que tengan una perspectiva de supervivencia económica para dichas comunidades, de cara a una paz duradera después de la firma del acuerdo.

METODOLOGÍA

Este trabajo fue concebido como una investigación de tipo documental, que por medio de una revisión en bases de datos indexadas y a través de una búsqueda selectiva de artículos relacionada con la producción, desarrollo y aplicaciones de innovación teniendo como marco tres ejes: Con-

flicto Colombiano, Sustitución de Cultivos ilícitos y desarrollo económico a partir de la guadua se hizo una revisión técnica y crítica. que orientará el conocimiento de la guadua como una alternativa viable y sostenible a ser implementada en la región de Tumaco, Nariño, por ser el departamento que mantiene los niveles más altos de producción de cultivos ilícitos; y que requiere de una estrategia de desarrollo territorial de mayor impacto, y de cara a mitigar, en el largo plazo el impacto que los cultivos ilícitos han causado en la región ubicando, el rol de la Policía Nacional (dentro de las facultades legales del Estado) como organismo garante para mantener las condiciones de seguridad que se requieren y apoyar a través de la Dirección de Carabineros y el programa del Sistema de Servicio Técnico Rural a estas comunidades.

Acuerdo de Paz y sustitución de cultivos ilícitos

Según el acuerdo de producción y comercialización de drogas ilícitas que fue discutido en la Mesa de Negociaciones en la Habana, “para contribuir al propósito de sentar las bases para la construcción de una paz estable y duradera es indispensable encontrar una solución definitiva al problema de las drogas ilícitas”. En tal sentido, la necesidad de una Reforma Rural Integral que resalte el enfoque de la denominada Agricultura Familiar deberá estar articulada con los programas de desarrollo alternativo, en aquellas zonas históricamente afectadas por el conflicto armado y el narcotráfico. En 2017, el gobierno de Colombia puso en marcha el Programa Nacional Integral de Sustitución de Cultivos de Uso Ilícito (PNIS) como un componente de la Reforma Rural Integral. El programa se concibió para apoyar la transición de los cultivadores a la legalidad con un esquema sustentado en subsidios familiares asignados por el gobierno, la implementación de un Plan de Acción Inmediata (PAI) y la ejecución de los Planes Integrales Comunitarios y Municipales de Sustitución y Desarrollo Alternativo (PISDA)[9], [10] La idea central del programa es la sustitución voluntaria de cultivos de uso ilícito así como promover las condiciones que permitan a las comunidades involucradas disfrutar de una calidad de vida, proporcionando a las personas vinculadas con el cultivo de ilícitos? ya sea como mano de obra o propietarios de parcelas o fincas oportunidades para abandonar esa actividad y evitar la reincidencia [11].

Siguiendo la información de la Alta Consejería Presidencial para el Posconflicto, Derechos Humanos y Seguridad, luego de la firma de estos acuerdos colectivos (Fase A) y de su socialización (Fase B), el PNIS se pone en marcha (Fase C) con la inscripción de las familias, el inicio del proceso de sustitución y la entrega de beneficios económicos (36 millones COP anuales/familia restituida) para los cultivadores que cumplan con lo pactado. Esta fase contempla de otra parte la caracterización familiar, la realización de asambleas comunitarias y la conformación de la estructura territorial del Programa[11].

Según los datos de la Agencia Nacional de Tierras (ANT), hasta la fecha hay registradas en nombre de la Nación 200.000 hectáreas de los 3 millones que se espera llevar al Fondo de Tierras hasta 2028. De este fondo saldrán las hectáreas de los campesinos que no poseen tierra o han sido desposeídos por la violencia. Según el balance entregado en 2018, han sido formalizadas 1'470.000 hectáreas de la meta de 7 millones proyectados para los próximos 10 años. De estas tierras formalizadas a la fecha se han entregado 3220 títulos de propiedad y la adjudicación de 22.843 baldíos[12].

A estos puntos también hay que añadir la inclusión de vías terciarias y de transporte que compondrían la cadena de producción. Según datos del Gobierno Nacional, este ha intervenido 1780 Km de vías terciarias de los cerca de 2400 que espera intervenir para que los campesinos puedan comercializar sus productos, sin depender de intermediarios [12].

Teniendo en cuenta el desarrollo sostenible por el que deberá propender la estrategia de erradicación de cultivos ilícitos, a este respecto debe añadirse la delimitación de la frontera agrícola con el objeto de proteger las áreas de interés ambiental, así como el uso y la distribución de los suelos a lo largo del territorio nacional Razón por la cual, el gobierno de Colombia se comprometió en un plazo no mayor de dos años a trazar un plan de zonificación ambiental “que delimite la frontera agrícola y entregue la cartografía de: zonas de reserva forestal, zonas de alta biodiversidad, ecosistemas frágiles y estratégicos, cuencas, páramos, humedales, y demás fuentes de recursos hídricos con miras a proteger la biodiversidad...[12]”.

Panorama de los Cultivos de Coca

Colombia se plantea varios desafíos, nacionales e internacionales, en la erradicación exitosa y duradera de los cultivos ilícitos y en especial, de los cultivos de coca. A pesar de los acuerdos firmados, la cifra de cultivos en el país sufrió un incremento excepcional al pasar de 96.000 hectáreas en 2015 46.000 hectáreas en 2016y para el 2018, estos reportan una disminución en el 11%. Este crecimiento de cultivos de coca se presentó en las zonas que ya tenían la mayor concentración de cultivos desde 2015 y tuvo un incremento neto del 52% La mitad de ese incremento está concentrado en dos departamentos fronterizos: Norte de Santander y Nariño. Y junto con Putumayo, se concentra más del 60% de la coca que se produce en el país. Tumaco es el municipio más afectado por cultivos de coca en todo el territorio nacional y ha permanecido en la lista de los más afectados desde 2002[3].

Vale la pena mencionar que en las regiones de Norte de Santander, Cauca-Nariño y la región Central han operado diferentes actores ilegales, entre los que se destacan disidencias de las FARC, EPL, BACRIM y ELN. Así pues, la dinámica y el incentivo del precio de la hoja de coca se ha mantenido por parte de estos grupos desde 2015 y ha sido un escollo principal tras la firma de los acuerdos, de cara al posconflicto. En 2016 el precio de la hoja de coca se mantuvo alto, pasando de 2.014 COP en 2013 a 2.900 COP en 2016 [3].

En el trascurso de los últimos años y previo a la firma de los acuerdos se han implementado diversos programas de sustitución de cultivos ilícitos en Nariño y en particular en algunas zonas veredales de Tumaco. La experiencia mostró que Nariño tuvo especial acogida por los cultivos de café (59%), en contraste con otros departamentos con alta concentración de cultivos de coca, como Norte de Santander que enfatizó en la ganadería poco sostenible, o Guaviare que en la medida de sus condiciones optó por los sistemas agro-silvopastoriles además de cultivos permanentes, aunque en menor proporción de Cacao, Plátano y Caucho. Sin embargo, se presentaron algunos problemas relacionados con la cadena de distribución y consumo, y la falta de garantías estatales que no regulaban el precio de las materias primas y el agro insumo (Santamaría, 2015). Basados en esta experiencia, se prevé que una vez puesto en marcha el Programa Nacional

Integral de Sustitución de Cultivos de Uso Ilícito (PNIS) estas falencias se superen.

En el marco de la implementación de alternativas viables y sostenibles también es necesario ubicar el rol de las Zonas de Reserva Campesinas (ZRC) en el posconflicto; ya que se trata de iniciativas agrarias que tienen como objetivo contribuir a la paz en un marco de desarrollo sostenible. Para esto, el gobierno e instituciones como la policía comunitaria promoverán la participación activa de las comunidades que habitan las ZRC en la ejecución de sus planes de desarrollo, teniendo en cuenta una delimitación estricta en la posesión de tierras y de títulos que no entren en conflicto con zonas estratégicas como parques nacionales o reservas forestales [9].

Estrategias novedosas para la guadua

Los bambúes pertenecen a la Familia Poaceae, una de las familias de plantas más extensas y con mayor éxito evolutivo. La familia comprende cerca de 700 géneros y aproximadamente 10000 especies en la que destaca la subfamilia Bambusoideae, con más de 80 géneros y 1000 especies registradas[13].

Los bambúes son consideradas plantas evolucionadas, por sus adaptaciones y pueden ser leñosos o herbáceos, de hábito erecto o escandente y con tamaños que oscilan desde los 5 metros hasta los 30 metros de altura. Latitudinalmente, los bambúes se distribuyen desde los 46° Norte hasta los 47° Sur, y altitudinalmente se extienden desde el nivel del mar hasta 4000m. Prefieren ambientes húmedos como los de la selva tropical y subtropical, pero se adaptan también en regiones secas[14].

Alrededor del 85% de los bambúes herbáceos del mundo se encuentran en el Neotrópico. Se distribuyen desde México hasta Argentina, siendo Brasil el país más rico en géneros y especies. Estos bambúes tienen culmos herbáceos, sistema simple de ramificación, sistema rizomático simple, floraciones frecuentes, no cíclicas, y crecen generalmente en el sotobosque de la selva tropical y subtropical por debajo de los 1500 m, donde son polinizados principalmente por especies de insectos[15].

En Colombia existen 11 de los 22 géneros (50%) de bambúes herbáceos que hay reportados hasta el momento para el nuevo mundo y aproximadamente

25-30 de las 130-140 especies de este continente, estas pertenecen a los géneros *Cryptochloa*, *Lithachne*, *Maclurolyra*, *Olyra*, *Pariana*, *Parodiolyra*, *Piresia*, y *Raddiella*, de la tribu *Olyreae*, *Pharus* de la tribu *Phareae*, *Streptochaeta* de la tribu *Streptochoetea* y *Streptogyna* de la tribu *Streptogyneae*. Asimismo, se han reportado 45 especies reunidas en 7 géneros: *Arthrostylidium*, *Aulonemia*, *Chusquea*, *Elytrostachys*, *Guadua*, *Neurolepis* y *Rhipidocladum*; creciendo en diversos tipos de hábitats: hay géneros como *Guadua* en la zona de vida bosque muy húmedo tropical (bmh-T), como *Rhipidocladum* y *Elytrostachys* en la zona de vida bosque seco tropical (bs-T), y en lugares fríos y húmedos del páramo como *Chusquea* y *Neurolepis*[15].

El género *Guadua* es nativo del Neotrópico. Se extiende desde México por todos los países de Centro América y Sudamérica hasta Argentina, con excepción de Chile. Incluye unas 28 especies de las cuales cuatro especies y una variedad son significativas para Colombia: *G. amplexifolia*, *G. angustifolia*, *G. angustifolia* var. *bicolor*, *G. superba*, y *G. weberbaueri* [14]

El género *Guadua* alcanza su mayor grado de desarrollo bajo condiciones mesofíticas en alturas que no exceden los 1500m (McClure, 1973). La temperatura es factor limitante en su distribución latitudinal y altitudinal; no resiste periodos prolongados por debajo de 0°C y no crece bien en áreas donde la precipitación es menor de 1200 mm anuales. Temperaturas por debajo de 11°C, con duraciones mayores de 6 horas diarias, son un limitante para: su desarrollo (Londoño, X.; Prieto, L., 1983). En Colombia, la mayoría de las poblaciones de *Guadua* crece en entre 0-1000 m, ocupando diversos hábitats en las formaciones vegetales bosque húmedo tropical (bh-T) y bosque muy húmedo pre montano (bmh-PM). *G. amplexifolia* domina en la planicie norte de la Costa Atlántica, en la zona de vida bosque seco tropical (bs-T), en donde forma pequeñas manchas, a orillas de ríos o quebradas, entre 0-500 m de altitud. *Guadua angustifolia* presenta el más amplio rango de distribución, se extiende por las 3 cordilleras, desde el norte hasta el sur, a alturas entre 500-1500 m (c.1800 m), predominando en los valles interandinos, donde forma grandes sociedades llamadas “guadales”; la *Guadua angustifolia* var. *bicolor* se localiza en la zona central de los Andes, y se ha observado únicamente en la vertiente oriental de la cordillera Occidental y

en la vertiente occidental de la cordilleras Central y Oriental. Las especies *G. superba* y *G. weberbaueri* son netamente amazónicas, crecen al suroriente de la Amazonia, por debajo de los 500m [6].

La guadua como producto sostenible

Los sistemas constituidos por *G. angustifolia* se caracterizan por tres componentes principales:

1) En la vegetación asociada predominan especies de la familia Piperaceae, Rubiaceae, Araceae, Mimosaceae, Compositae, y algunos pteridófitos. 2) Las especies asociadas en su mayoría están ubicadas en el sotobosque y 3) Los cambios en las condiciones del desarrollo del guadua ocasionan cambios en su vegetación. Zonas afectadas por el fuego o manejo intensivo se ven invadidas por plantas heliófilas como las Poaceae, Asteraceae y Convolvulaceae. Así pues, La vegetación asociada es un elemento clave que ayuda a conservar la humedad del suelo y del ambiente hacia el interior del guadua, aportando materia orgánica, alimento y refugio a la fauna que pudiera estar presente[6].

La guadua aporta a los contextos ambientales una oportunidad de atención a situaciones puntuales como la disminución en la huella de carbono, debido al tiempo tan corto de regeneración y facilidad de producción, y a nivel de las construcciones el confort climático y acústico que las viviendas de guadua ofrecen. [16]

Los rizomas y hojas en descomposición conforman en el suelo un sistema de absorción, evitando que el agua fluya de manera continua, con lo cual se propicia la regulación de los caudales y la protección de la erosión del suelo. El sistema entrelazado de rizomas y raíces origina una malla, que les permite comportarse como eficientes muros biológicos de contención que controlan la socavación lateral y amarran fuertemente el suelo, previniendo la erosión y haciendo de la guadua una especie con función protectora, especial para ser usada en sistemas de galería de cuencas hidrográficas[16].

Impacto económico y social de la guadua en Colombia

La “guadua colombiana” o *G. angustifolia* es la especie forestal con mayor proyección económica, puesto que, empleada como materia prima, su

utilización en la construcción y la industria permite reducir costos debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas. De ahí que el bambú-guadua sea conocido como el oro verde del siglo XXI y se haya convertido en una alternativa para suplir los efectos del cambio climático y como una solución energética para el gran déficit actual (Londoño, X., 2011). En Colombia la guadua ha acompañado el desarrollo de culturas prehispánicas hasta la actualidad.

Guadua angustifolia es ampliamente utilizada en aplicaciones estructurales debido a su alta resistencia y atributos dendrométricos (por ejemplo longitud y diámetro del culmo). De hecho, las casas de guadua, los puentes y demás estructuras en casas rurales son ampliamente conocidos a nivel mundial[17] [18].

Aunque se encuentra en casi todo el país, la guadua ha estado culturalmente ligada a la zona andina, especialmente en el Eje Cafetero que comprende cinco departamentos en las montañas y valles del centro-occidente del país. Hoy día existe un interés mundial por el desarrollo y cultivo del bambú gracias a la coyuntura mundial de la escasez existente en el mercado de madera y energía. Gracias a la calidad de su fibra y a su tamaño, la guadua ofrece una serie de ventajas con respecto a la madera que la hacen más competitiva e interesante como lo son, a saber: a) sostenibilidad en el tiempo, b) auto-propagación c) altas tasas de crecimiento (11-21 cm/ día), d) alta productividad, e) generación intensa de mano de obra en toda la cadena de producción [13].

El mercado nacional y mundial del bambú ha mostrado una creciente demanda desde 2014. La guadua, como ocurren en otros países con otros bambúes, bien podría configurarse en una parte importante y sostenible dentro de la economía colombiana. Según datos del INBAR, el mercado mundial de diversos productos de bambú movió cerca de 3.200 millones de dólares en 2011; en donde China aparece como el principal productor, debido a fuertes políticas públicas nacionales de incentivos al cultivo, cosecha y generación de valor agregado [19]. A partir del precio comercial pagado en depósito de madera (guadua sin valor agregado), la comercialización del culmo alcanzó 5.7 millones de dólares en 2011. No obstante esta cifra representa apenas un 1% del valor estimado del comercio anual de madera en Colombia (Cardona, 2014). A pesar del enorme

potencial, en Colombia se estiman apenas unas 56.000ha de guadua, comparadas con las demás plantaciones forestales con fines comerciales, que no siempre garantizan sostenibilidad y alcanzan las 200.000ha [5].

A pesar de estas dificultades se han encarado numerosos esfuerzos por consolidar la producción, el comercio y los derivados de la guadua en el país, mediante diversas estrategias que incluyen una mejor regulación estatal, presencia de capitales privados y flexibilización en el otorgamiento de licencias ambientales. Así como el desarrollo y la implementación de una política pública para la guadua, incluida la creación del Consejo Nacional del Bambú guadua [14].

La cadena de producción y comercialización de Guadua angustifolia y sus derivados

La comercialización de la guadua empieza a partir de la producción de propágulos (o chusquines) que en muchas regiones como Quindío y Risaralda ha alcanzado estándares internacionales, ante la demanda de la especie para aprovechamiento forestal. De otro lado, comprende la comercialización de la guadua, luego de la transformación primaria de diversos productos de los cuales dependen procesos semi-industriales e industriales, que pueden ser para la construcción de viviendas, muebles o artesanías.

La producción de propágulos de guadua se realiza en el banco de propagación o en el vivero forestal y comprende tres fases:

Establecimiento del banco de propagación. Se selecciona un área con suelos francos y buena humedad, preferiblemente con presencia de cuencas en sus alrededores. Se procede con el trazado, que es disponer del material según un sistema de siembra y una distancia entre propágulos que determinan la densidad poblacional de los mismos en el área de siembra. Posteriormente, se ahoya cada punto trazado de una dimensión según el método de propagación seleccionado.

El método más usado y exitoso es el de reproducción asexual, que puede realizarse por medio del rizoma sin culmo; transporte directo, a través del rizoma y parte del tallo; por segmentos del tallo; ramas no lignificadas; acodos o por

riendas laterales. La segunda fase consiste en el manejo del banco de propagación (plateo de 30cm de diámetro), riego y abonamiento. La tercera fase consiste en el trasplante de los chusquines a la bolsa con tierra fertilizada que posteriormente serán llevados a la zona de siembra definitiva. Posterior a eso se traza el Plan de Establecimiento y Manejo Forestal que comprende las fases de establecimiento de la plantación y el manejo de guaduales naturales y plantados, para su posterior aprovechamiento que consiste en la elección de cortes dependiendo de la industria.

Aspectos organizacionales, ocupacionales y de innovación en el uso de la guadua

Aunque en la actualidad hay ausencia de censos sobre la cadena productiva y la cantidad de personal empleado, se han hecho estudios prospectivos sobre la generación de empleo que puede derivarse del uso del “acero vegetal”. La esterilla y la guadua rolliza son productos de alta demanda en el mercado nacional, pues hoy por hoy existen depósitos de madera que son vendidos de manera permanente, para la construcción y otros usos.

Así pues, se necesita un fortalecimiento de la cadena productiva de la guadua, con el objeto de lograr un reconocimiento del sector como actividad económica en el marco de generación de empleo en el país, y porque no, proponer ideas innovadoras que permitan hacer uso de hasta la última propiedad disponible del material empleado para las ya mencionadas aplicaciones; lo anterior gracias a las propiedades fisicoquímicas de este material vegetal (Tabla 1). Ciertas actividades productivas, económicas y comerciales son desarrolladas con base en la obtención del material y el procesamiento del mismo, donde se observan desde la propagación en viveros, el establecimiento de plantaciones, artesanías, confección de muebles y textiles, construcción entre otros, procesos que a su vez, tienen un impacto positivo en la demanda de personal y la producción de empleo que satisface las necesidades de un ciclo productivo sostenible como lo es el cultivo y aprovechamiento de la *Guadua angustifolia* Kunth como un producto con valor agregado para la superación de las brechas generadas por el postconflicto y la sustitución de los cultivos ilícitos en el país (Tabla 2). [15][6]

Tabla 1. Importancia de *Guadua angustifolia* Kunth

Propiedades físicas (Unidades en Kg/cm ²)	Módulo de elasticidad a tracción: 190000; Otras maderas: 90000 y 180000 Módulo de elasticidad a compresión: 184000; Otras maderas: 96000 y 169000 Módulo de elasticidad a flexión: 179000; Otras maderas: 108000 y 128000
Importancia ambiental	Control de erosión, restauración de zonas degradadas, regulación de caudal hídrico (amortiguación), aporte de materia orgánica, refugio de fauna y flora, fijación de carbono, ecoturismo, paisajismo, protección de suelos debido a su sistema de raíces, regulación de la humedad del bosque, clave para proporcionar refugio a especies vulnerables como anfibios y otros microhábitats. Además, de aplicaciones para la producción de agentes de protección ambiental, pesticidas y agentes químicos para el control de flora asociada a plantaciones de uso comercial
Importancia económica y sociocultural	Mercado que representa unos 17 mil millones de dólares anuales Altos rendimientos en volúmenes por hectárea, rápidas tasas de crecimiento y aprovechamiento por lo que es aprovechada como materia prima, importante fuente de pulpa para la industria del papel, garantizando sostenibilidad para otras especies maderables y vulnerables, Innumerables estructuras para el campo de la construcción dadas sus condiciones de altura, durabilidad y resistencia, además de ser un material que facilita su uso arquitectónico. En el sector de las artesanías la elaboración de muebles, tamizados y láminas. En el sector agropecuario es usado en la construcción de cercas, corrales, cultivos, acueductos, etc.
Derivados potenciales por compuesto químico (Industria química)	Tetraetil silicato: Revestimiento, anticorrosivo secador, antioxidante antirradical. Aplicados en las industrias de construcción, arqueología y cosmética. Diacetona alcohol: Solvente químico, Conservante, anticongelante, barniz (capa aislante), componente intermedio. Aplicados en las industrias eléctrica, química, farmacéutica y automotriz. Dietilenglicol: Anticongelante, espesante sustitutivo, humectante, plastificante y solvente, aditivo auxiliar, solvente secundario, resina de poliéster. Aplicados en las industrias textilera, farmacéuticas, cosmética, papelera, cementera y automotriz. Flavonoides: Antioxidantes, proliferación de células. Aplicados en la industria cosmética. Entre otros compuestos químicos (metabolitos secundarios) con importancia antibiótica, anti-alérgica y anticancerígena.

Tabla 2. Demanda de personal de la guadua por actividad económica. [6]

Actividad	Demanda de personal
Propagación y viveros	Profesionales técnicos y tecnólogos capacitados para realizar control de calidad en el material forestal que se obtiene en los viveros, ej., propagación in vitro.
Establecimiento de plantaciones	Demanda de personal técnico preparado para supervisar las obras que realizan las cuadrillas encargadas de las obras de trazado, siembra y ahoyado.
Aprovechamiento	Trabajador de mano de obra calificada en la intervención y manejo de guaduales, que realicen inventarios forestales y conozcan de silvicultura de guadua.
Preservación y secado	Jefes de planta con capacitación técnica sobre métodos de preservación y secado.
Artesanía	Asesores en mercadeo y comercialización. Ingenieros industriales capacitados en construcción de maquinaria especializada y como asesores en el manejo de esta.
Muebles	Asesores en mercadeo y comercialización. Ingenieros industriales capacitados en construcción de maquinaria especializada y como asesores en el manejo de esta.
Construcción	Ingenieros civiles, arquitectos, tecnólogos en obras capacitados en construcción de guadua. Mano de obra calificada.
Laminados	Asesores en mercadeo y comercialización. Ingenieros industriales capacitados en construcción de maquinaria especializada y como asesores en el manejo de esta. Trabajadores calificados para operarios de plantas de laminados.
Asistencia	Biólogos, Ingenieros y tecnólogos forestales capacitados en el manejo, aprovechamiento y reposición de bosques de guadua.

Industria prospectiva: derivados industriales de la guadua (biomateriales, etc.)

Si bien Colombia está lejos de implementar una industria altamente tecnificada en sus cultivos tradicionales, es importante resaltar que, tras la demanda internacional de guadua en los últimos años, se han venido adelantando estudios que aumentan el valor agregado de este recurso en la industria de biomateriales que derivan en el empleo de fibras, laminados, productos artesanales y diversas formas estructurales. Por lo tanto, el potencial económico es enorme para Colombia y sus regiones en las que se desea reemplazar el uso de cultivos ilícitos, pues como se describió anteriormente, el país posee una variedad excepcional de especies de bambúes leñosos y herbáceos, y la división del trabajo, así como la generación de empleos se configuraría en un panorama prometededor.[20]

Entre las innumerables promesas de esta planta, debido a su alta pirólisis *G. angustifolia* se configura como un candidato excepcional en la producción de bioetanol y otros biocombustibles [21],[22] [23].

Las fibras naturales son las más promisorias para sustituir a las fibras sintéticas y otros polímeros, debido a que no son tóxicas, son no abrasivas, poseen baja densidad, mínimo impacto ambiental y son biodegradables, e incluso poseen propiedades mecánicas similares comparadas con otras fibras sintéticas, como las fibras de vidrio, carbono y Kevlar (Rajesh, Pitchaimani, & Rajini, 2016). A pesar de los avances, las fibras naturales poseen ciertas limitaciones empleadas como agentes de reforzamiento en termoplásticos debido a su incompatibilidad fisicoquímica entre las fibras hidrofílicas y la matriz hidrofóbica, cuando son usadas como refuerzo en matrices poliméricas, como en el caso de la guadua [24].

Además, según el observatorio de Agro cadenas de Colombia y en concordancia con el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural (MADR) respecto a estudios realizados en los últimos 25 años (período de mayor desarrollo de la industria en países orientales como China), dicha implementación de proyectos de producción sostenible aporta un valor agregado al material vegetal recolectado, generando buenos ingresos lo que mejora considerablemente la calidad y estilo de vida de la población colombiana. Dentro de las propuestas abiertas al mercado,

que involucran la implementación de proyectos de innovación y aprovechamiento del material vegetal se pueden obtener a partir de estas plantas, metabolitos entre otras sustancias, que tienen su principal aplicación en la industria farmacéutica, cosmética y alimentaria [15].

Otros productos con valor agregado que derivan de la transformación de plantas de *G. angustifolia* y en concordancia con investigaciones realizadas [6] son: Vinagre de bambú Es un producto obtenido durante las etapas preliminares del proceso de producción del carbón a partir de tallos y residuos de la planta. En este proceso el vapor producido de se condensa y recolecta como vinagre de bambú [25]. Dentro de los principales usos cosméticos de este producto se encuentra el tratamiento de la dermatitis atópica entre otras enfermedades de la piel; además de sus propiedades antiinflamatorias, antibióticas (contra *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* y *Pseudomonas aeruginosa*; [15] y antifúngicas [20]. Por otro lado, es utilizado en el campo agrícola como pesticida, y agente de control de otros vegetales que se constituyen como flora acompañante [13].

Carbón de bambú. Este, se caracteriza por su alta porosidad y su gran capacidad de absorción, que le permiten desodorizar, desinfectar, purificar, absorber la humedad e inclusive bloquear ondas electromagnéticas. Su principal aplicación comercial, alrededor del mundo, es la producción del carbón activado de bambú [15].

Las hojas de bambú. A partir de las hojas de bambú, se pueden extraer compuestos con actividad antioxidante, comúnmente denominados AOB (antioxidantes del bambú), los cuales tienen importantes propiedades bioquímicas y metabólicas tales como la capacidad de bloquear reacciones en cadena de auto-oxidación lipídica, la captura de nitratos [17] y su extensivo uso en la preservación de alimentos cárnicos como pescados y aceites en el mercado Chino; además de su capacidad de disminuir efectivamente la producción de acrilamida (agente tóxico, mutagénico y carcinogénico [20][26].

Los bambúes comestibles. Los brotes de bambú son un elemento fundamental en la comida oriental, especialmente la comida china. Además de su expresa rentabilidad en el mercado norteamericano, se destacan por sus propiedades alimenticias y gran contenido de potasio. [14][27].

ANÁLISIS Y RESULTADOS

Teniendo en cuenta el complejo escenario que plantea el posconflicto dentro del marco del Acuerdo Final para La Terminación del Conflicto y La Construcción de una Paz Estable y Duradera en Colombia y en consideraciones relacionadas con la Reforma Rural Integral y Sustitución de Cultivos Ilícitos, aquí se visualiza una propuesta novedosa y viable de sustitución voluntaria de cultivos de coca por cultivos de *G. angustifolia*, que involucra a las comunidades de Tumaco, Nariño afectadas por la guerra y el narcotráfico en la región del litoral Pacífico colombiano.

El incremento de cultivos ilícitos en las regiones fronterizas de Colombia, entre las que la región de Nariño repunta, es un problema que trasciende las fronteras nacionales y pone en riesgo, no sólo la implementación y el éxito de los acuerdos de Paz, sino el bienestar y el porvenir de todas las comunidades involucradas en el desarrollo del conflicto. Por esta razón de seguridad es importante que de un lado, instituciones como la Policía Nacional, hagan su participación activa en las comunidades y cuenten con mayor presencia del Gobierno Nacional, y de otro lado, las diversas organizaciones comunitarias y entidades territoriales velen por la participación de la ciudadanía en la implementación de los acuerdos, delimitación de zonas para la agricultura y reemplazo por cultivos sostenibles (o lo que es lo mismo, el Desarrollo Alternativo -DA- [9], siempre basados en la sustitución voluntaria de cultivos ilícitos, basados en la educación y el acompañamiento de la Policía Nacional. Para estas tareas el PNIS y las ZRC serán importantes estrategias de articulación, en este caso, se propone su inserción en las zonas y veredas de Tumaco destinadas al cultivo de la guadua.

Es importante realizar un acercamiento con las comunidades y establecer un censo para evaluar la fuerza laboral y la disponibilidad del terreno para el cultivo y posterior distribución y comercialización de la guadua y sus derivados potenciales. Según la experiencia de los últimos años, con respecto a la erradicación voluntaria no debemos descartar la erradicación forzada, sobre todo en aquellas zonas dominadas por bandas criminales, paramilitares y grupos disidentes guerrilleros. Para este proceso será clave la articulación de las fuerzas armadas y la Policía Nacional, que como vimos, en la primera parte

de esta propuesta, estará acompañando a las comunidades a través de su policía comunitaria. Y no desconocemos esta realidad, ya que, de los registros obtenidos de erradicación forzada, Cauca (28), Nariño (25), Caquetá (24) y Antioquia (17), fueron los departamentos con mayores casos[3].

Producto de la revisión documental es posible evidenciar nuevos campos de aplicación de la *G. angustifolia kunt* más allá del nivel de infraestructura se identifican campos prometedores en el sector industrial como: la incursión en el entorno farmacéutico, de prospección médica, culinaria, de conservación ambiental y desarrollo y control agrícola, además de biorremediación por medio de productos tales como el carbón activado; aun en el campo de infraestructura, los laminados, aglomerados, aplicaciones innovadoras tales como el desarrollo de composites donde se involucran elementos como las arcillas, los polímeros y otras fibras como el kevlar en diferentes proporciones con el fin de obtener nuevas propiedades en los materiales antibalísticos, y el desarrollo de fibras textiles que le brindan a las prendas mayor confort y que para el caso de la Policía Nacional de Colombia se convierte en un potencial, porque la elaboración de los uniformes con éste tipo de fibras, favorece el servicio, debido a las distintas condiciones climáticas que debe afrontar el uniformado en las regiones del país bien sea por calor o frío, se observa en los tejidos elaborados con fibras de guadua propiedades antisépticas y de aireación que serían fácilmente aprovechables. De esta manera estas aplicaciones permiten reconocer innovaciones con potencial de desarrollo industrial que ofrecen los derivados de la guadua para el desarrollo económico de las regiones.

La guadua como una alternativa viable y sostenible a ser implementada en la región de Tumaco, Nariño, por ser el departamento que mantiene los niveles más altos de producción de cultivos ilícitos; y que requiere de una estrategia de desarrollo territorial de mayor impacto, encontrando que desde estudios, trabajo en investigación desarrollo e innovación de nuevos productos derivados de la guadua tales como: fibras textiles, brotes para proveer alimento, derivados farmacéuticos, materiales compuestos con contenido de guadua para mejorar la resistencia de los materiales, producción de carbón activado para procesos de purificación, sistemas de cultivo que aporten a la disminución de la huella de carbono.

En Colombia se han desarrollado alternativas orientadas a la sustitución de cultivos tales como la reforestación que es considerada una oportunidad para la recuperación de los bosques que ha dejado el uso del suelo para cultivos de *G. angustifolia kunt*, otra perspectiva se orienta como parte del desarrollo rural basada en una economía legal, por lo que se requiere de éste tipo de estudios para los territorios que permitan visualizar no solo la producción de la materia prima sino, la oportunidad del valor agregado que se le otorga a partir de los subproductos que para el caso de estudio ofrece la guadua. Pero así como existe la esta planta son más los cultivos legales que se pueden implementar en las otras regiones deterioradas, ambiental, social y económicamente por la economía que dejan los cultivos ilícitos.

Teniendo en cuenta los acuerdos de paz de 2016 y a los puntos abarcados en la Reforma Rural Integral y Sustitución de Cultivos Ilícitos, se hace necesario el desarrollo de propuestas alternativas y viables destinadas a dar una solución a las comunidades en conflicto para que se encaren soluciones definitivas al problema de las drogas ilícitas que plantea el posconflicto.

Con el objetivo de implementar con éxito esta estrategia se traza un plan basado en cuatro ejes: 1) Participación activa de las comunidades en la erradicación voluntaria de cultivos de coca (autoridades locales, ZRC, asociaciones de productores y líderes comunitarios 2) Reforzamiento de las condiciones de seguridad en las zonas de sustitución por parte de la presencia estatal y de la policía nacional 3) Estudio del terreno para la socialización e implementación del cultivo alternativo de la guadua y 4) Monitoreo y acompañamiento constante de las fuerzas de seguridad y el Estado a las comunidades para que comercialicen sus productos y deriven del cultivo de la guadua una opción de sustento económico permanente y duradero. 4, Articulación con plan de economía naranja, de emprendedores o del sector industrial que apoye las iniciativas que se presentan.

CONCLUSIÓN

En el presente estudio genera una novedosa propuesta de desarrollo territorial para Tumaco, Nariño basada en el cultivo sostenible de Guadua angustifolia Kunth como estrategia para la sustitución voluntaria de cultivos ilícitos en una de

las regiones más afectadas por esta problemática nacional en los últimos años.

El éxito para la erradicación de cultivos ilícitos se fundamente en estudios rigurosos de las condiciones de la región para la producción de materias primas de manera sostenible y el desarrollo de estudios novedosos que le den valor agregado para ser producidos y comercializados en la región con el apoyo del gobierno local, el liderazgo de la comunidad y las garantías de seguridad que les de la Policía Nacional de Colombia.

Por último, teniendo en cuenta que el mercado nacional y mundial del bambú ha mostrado una creciente demanda en los últimos años, la guadua podría configurarse en una parte importante y sostenible dentro de la economía colombiana y la erradicación de los cultivos ilícitos. Desde la Policía se hace un llamado al país y a la ciudadanía para que conozcan, apoyen y promuevan éste tipo de iniciativas regionales de desarrollo innovador destinadas a generar modelos alternativos y sostenibles de crecimiento y desarrollo de las comunidades, de cara a la construcción de un país seguro y en paz.

REFERENCIAS

- [1] Presidencia de la República and FARC-EP, “ACUERDO DE PAZ EN COLOMBIA”, *Acuerdo final para la terminación del conflicto y la construcción de una paz estable y duradera*. pp. 1-310, 2016, [Online]. Available: [http://www.altocomisionadoparalapaz.gov.co/procesos-y-conversaciones/Documentos compartidos/24-11-2016NuevoAcuerdoFinal.pdf](http://www.altocomisionadoparalapaz.gov.co/procesos-y-conversaciones/Documentos%20compartidos/24-11-2016NuevoAcuerdoFinal.pdf).
- [2] Proyecto de Ley “Políticas públicas y paz territorial: perspectivas sobre la incidencia de la comunidad internacional a partir de los puntos 1 y 2 de los acuerdos de La Habana en el norte del Cauca 2016-2017”, *Dk*, vol. 53, no. 9, pp. 1689-1699, 2017, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [3] UNDOC, *Monitoreo de territorios afectados por cultivos ilícitos 2016*. 2018.
- [4] R. Bonnet, J. J. Corral, and M. Barrera, “Acuerdo de paz: reforma rural, cultivos ilícitos, comunidades y costo fiscal”, *Bogotá DC. Investig. Econmica y Soc.*, pp. 1-123, 2017.

- [5] E. B. Elizondo, “Desarrollo de un modelo de producción de bambú guadua mediante la aplicación de técnicas silviculturales óptimas para la cuantificación del crecimiento y la capacidad de almacenamiento de carbono en plantaciones (*Guadua angustifolia*) en la Zona Sur de Co.”, 2015.
- [6] X. Londoño, F. Que, H. A. N. Contribuido, A. L. Desarrollo, D. E. L. Cultivo, and D. E. Guadua, “El bambú en Colombia”, vol. 11, no. 3, pp. 143-154, 2011.
- [7] César Leonardo Ardila Pinilla, “Determinación de los valores de esfuerzos admisibles del bambú”, p. 93, 2013, [Online]. Available: <http://www.bdigital.unal.edu.co/12616/1/ardilapinillacesar.2013.pdf>.
- [8] A. P. G. Vivianan Marcela García Valencia, Kelly Johanna Medina Suarez, *Indicadores de Evaluación de Sostenibilidad Ambiental a Partir del Uso de la Guadua en Viviendas en Colombia*. 2016.
- [9] R. Bonnet, J. J. Corral, and M. Barrera, “Junguito Perfetti del & Delgado Acuerdo de paz: reforma rural, cultivos ilícitos, comunidades y costo fiscal”, *Bogotá DC Investig. Económica y Soc.*, pp. 1-123, 2017.
- [10] D. L. E. Y. Número, “REPUBLICA DE COLOMBIA PRESIDENCIA DE LA REPÚBLICA”, pp. 1-13, 2017.
- [11] Fundación Paz y Reconciliación, “Como va la paz”, *Fund. Paz y Reconciliación*, p. 202, 2018, [Online]. Available: <https://pares.com.co/wp-content/uploads/2018/06/INFORME-FINAL-2018-ilovepdf-compressed.pdf>.
- [12] M. Borja, “Perspectivas territoriales del acuerdo de paz,” *Anal. Polit.*, vol. 30, no. 90, pp. 61-76, 2017, doi: 10.15446/apol.v30n90.68556.
- [13] P. Guznay, “Guadua Angustifolia”, *Palma Trop. S.A.*, vol. 60, no. 61, p. 4, 2004, [Online]. Available: http://www.4shared.com/office/7cBG17R7/guadua_angustifolia_-_por_guzn.htm?locale=es.
- [14] A. I. Mejía G *et al.*, “Plantas del género Bambusa: Importancia y aplicaciones en la industria farmacéutica, cosmética y alimentaria”, *Vitae*, vol. 16, no. 3, pp. 396-405, 2009.
- [15] A. Mejía G *et al.*, “Plantas del género Bambusa: importancia y aplicaciones en la industria farmacéutica”, *Vitae Rev. La Fac. Química y Farm.*, vol. 16, no. 3, pp. 396-405, 2009.
- [16] D. Márquez de Hernández, Liliana; Marín Ch., “PROPAGACIÓN Y CRECIMIENTO DE *Guadua amplexifolia*,” *Bioagro*, no. 1316-3361, pp. 191-198, 2011.
- [17] M. Á. Ramírez-Niño and M. Á. Navarro-Ramirez, “Análisis de metales pesados en suelos irrigados con agua del río Guatiquía. (Heavy Metal Analysis on Soils Irrigated with Water from the Guatiquía River)”, *Ciencia En Desarrollo*, vol. 6, no. 2, pp. 167-175, 2015, doi: 10.19053/01217488.3787.
- [18] J. A. Osorio, J. M. Vélez, and H. J. Ciro, “Determinación de la relación de Poisson de la *Guadua angustifolia* Kunth a partir de procesamientos de imágenes y su relación con la estructura interna”, *Rev. Fac. Nac. Agron. Medellín*, vol. 60, no. 2, pp. 4067-4076, 2007, [Online]. Available: http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0304-28472007000200013&script=sci_arttext.
- [19] L. Helena, S. Villamizar, P. V. Samper, J. Manuel, and Á. Villegas, “de la *Guadua* en Colombia”, 2012.
- [20] E. S. D. Álvarez, C. G. Cabrera, and A. C. Contreras, “Estudios para el aprovechamiento potencial de hojas de *guadua angustifolia* kunth (poaceae), para el sector cosmético”, *Rev. Cuba. Farm.*, vol. 49, no. 3, pp. 535-542, 2015.
- [21] V. Cárdenas, M. Gómez, and L. Padilla, “Degradación de celulosa y producción de etanol a partir del aserrín de *guadua* utilizando el sistema biológico (*Aspergillus nige* -*Saccharomyces cerevisia*)”, *Siquia*, pp. 1-9, 2009.
- [22] J. J. Murcia-Mesa *et al.*, “Methylene blue degradation over M-TiO₂ photocatalysts (M= Au or Pt)”, *Ciencia En Desarrollo*, vol. 8, no. 1, pp. 109-117, 2017, doi: 10.19053/01217488.v8.n1.2017.5352.
- [23] M. B. Folgueras, F. J. Fernández, C. R. Ardila, M. Alonso, and S. Lage, “Fast pyrolysis of *Guadua angustifolia*-Kunth”, *Energy Procedia*, vol. 136, pp. 60-65, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.10.283.

- [24] R. Izquierdo, L. Novillo, and J. Mocha, "Materiales Nobles de la Naturaleza: Caso Caña Guadua de Olon Provincia de Santa Elena Ecuador", *Univ. y Soc.*, vol. 9, no. 2, pp. 313-318, 2017.
- [25] A. Inés, M. Gallón, G. Ramírez López, H. Darío, and P. Torres, "Identificación de compuestos volátiles del vinagre de Guadua angustifolia Kunth. (guadua) Identification of volatile compounds in vinegar from Guadua angustifolia Kunth. (guadua)", *Rev. Cuba. Plantas Med.*, vol. 16, no. 2, pp. 190-201, 2011, [Online]. Available: <http://scielo.sld.cu>.
- [26] L. Chan, W. Cheung, and G. Mckay, "Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon", *Desalination*, vol. 218, no. 1-3, pp. 304-312, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.desal.2007.02.026.
- [27] M. T. Mauricio, "Microindustria-escuela de brotes comestibles (Bamboo Shoots). Una estrategia para combatir la pobreza rural en la Sierra Nororiental del Estado de Puebla, México", *11th World Bamboo Congr.*, 2018.

Solar thermal and electricity. A state of the art

Energía solar térmica y electricidad. Un estado del arte

Debrayan Bravo Hidalgo^a
Alexander Báez Hernández^b

Fecha de Recepción: 25.03.2020
Fecha de Aceptación: 17.05.2020
Doi: <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.10656>

Abstract

The objective of this contribution is to provide a state-of-the-art on research in solar thermal electricity systems. This objective is achieved using Scopus, and the softwares “Publish or Perish” and “VOSviewer”. The results of the research show the behavior of scientific productivity in this area. As well as the most productive thematic areas. Nations that lead the research in the generation of electric power on a large scale, using solar thermal energy. Network of scientific collaboration among nations, referring to the research of electricity generation through solar thermal energy. Correlation network among the most productive authors, in this subject within the Scopus directory. Most cited articles by each of the main journals that disseminate this theme. Conceptual bases of the generation of electricity with solar thermal energy. Properties of thermal energy storage technologies (TES) in power plants with parabolic solar concentrators or solar concentration towers. Current technologies and trends. Technological trends. Trends in the global energy market.

Keywords: electricity generation, solar thermal energy, thermal energy storage, energy market trends, text mining.

Resumen

El objetivo de esta contribución es proporcionar un estado del arte de las investigaciones en sistemas de energía solar térmica para la generación de electricidad. Este objetivo se logra utilizando Scopus y los softwares “Publish or Peish” y “VOSviewer”. Los resultados de la investigación muestran el comportamiento de la productividad científica en esta área. Así como las áreas temáticas más productivas. Naciones que lideran la investigación en la generación de energía eléctrica a gran escala, utilizando energía solar térmica. Red de colaboración científica entre naciones, referida a la investigación de generación eléctrica a través de energía solar térmica. Red de correlación entre los autores más productivos, en este tema dentro del directorio Scopus. Artículos más citados por cada una de las principales revistas que difunden este tema. Bases conceptuales de la generación de electricidad con energía solar térmica. Propiedades de las tecnologías de almacenamiento de energía térmica (TES) en plantas de energía con concentradores solares parabólicos o torres de concentración solar. Tendencias tecnológicas. Tendencias en el mercado energético mundial.

Palabras clave: generación de electricidad, energía solar térmica, almacenamiento de energía térmica, tendencias del mercado energético, minería de texto.

^a Universidad San Francisco de Quito, (USFQ) Ecuador, dbrayanbh@gmail.com

^b Universidad Central del Ecuador, (UCE), Ecuador, albaez@uce.edu.ec

1. INTRODUCTION

The electrical energy generated from solar thermal energy can be defined as the result of a process through which the collected solar energy is converted into electricity through the use of some type of device for converting heat into electricity [1-3]. It is mostly a thermal engine, but there are other options, such as solar chimneys with pneumatic turbines [4, 5]. Solar thermal electricity did not find its presence in electro-energy networks until the 1980s, although the basic technology for the production of mechanical energy that could be converted to electricity with a conventional generator was available for several decades [6]. The period of the eighties saw the birth of the first thermo-solar installations in order to produce electricity on a large scale [7]. This fact was a response to the challenges of the oil crisis of the 70s. These conditions promoted the improvement and optimization of the most diverse elements of solar capture [8, 9].

Solar thermal energy probably has the greatest potential of any other source of renewable energy in the tropics [10], but its development has been delayed due to the resistance of the energy market to large plants and the poor political and financial support of programs of incentives. However, at this time there is rapid development in both basic technology and market strategy, and the prospects for rapid growth now seem to be very clear in the global energy context [11, 12].

The research problem dealt with in this document is the representation of the most established technologies in the generation of electrical energy in solar thermal installations, and the technological and market trends of this ecological energy proposal. In this document you can find information such as: (i) Unestudios bibliometricos que destaca, entre otras informaciones, los artículos más citados por cada una de las principales revistas que difunden resultados de investigaciones en Solar thermal electricity. (ii) Bases conceptuales de la generación de electricidad con energía solar térmica. (iii) Most innovative contributions, for each of the techniques for generating electricity through solar thermal energy. (iv) Properties of thermal energy storage technologies (TES) in power plants with parabolic solar concentrators or solar concentration towers. Current technologies and trends. (v) Trends in the global energy market.

2. MATERIALS AND METHODS

For the selection and study of the information that allowed the development of this research, the academic directory “Scopus”, the “Publish or Perish” software and the “VOSviewer (POP)” software were used.

Scopus is a bibliographic database of abstracts and citations of scientific articles and journals. This directory covers approximately 18,000 titles from more than 5,000 publishers worldwide, covering 17,000 peer-reviewed journals in the areas of science, technology, social sciences, among others [13]. The Scopus directory, and the information analysis accessories that it provides to its subscribers, allowed the analysis of the performance of the research related to the generation of electricity from solar thermal energy. The “*Solar Thermal Electricity*” phrase was used as a search criterion in the title, abstract and keywords of the research published in Scopus. With the bibliometric analysis tools provided by Scopus, figures 1, 3, 4 and 7 were made.

Publish or Perish is a software program that retrieves and analyzes academic citations. It uses a variety of data sources (incl. Google Scholar and Microsoft Academic Search) to obtain the raw citations, then analyzes these and presents the following metrics: Total number of papers and total number of citations, average citations per paper, citations per author, papers per author, and citations per year, Hirsch’s h-index [14] and related parameters, and others. Through this program, the H index of the investigations referred to in tables 1 and 2 was determined.

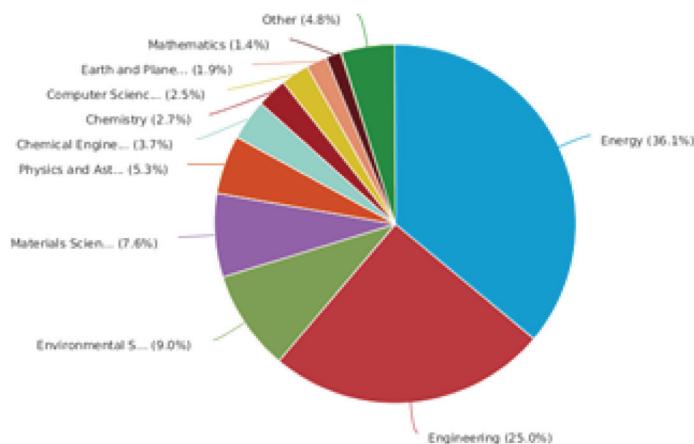
VOSviewer is a software tool for constructing and visualizing bibliometric networks. These networks may for instance include journals, researchers, or individual publications, and they can be constructed based on citation, bibliographic coupling, co-citation, or co-authorship relations. VOSviewer also offers text mining functionality that can be used to construct and visualize co-occurrence networks of important terms extracted from a body of scientific literature.

From Scopus, the data was imported in CSV format; and it was processed in the VOSviewer software. The information of the detected contributions contained: (i) Title. (ii) Keywords. (iii) Author. (iv) Year of publication. (v) Institution of the authors. (vi) Nationality. (vii) citation index.

Figure 3 shows how the scientific contributions detected by the different research areas are distributed. Research in energy and engineering are the most proliferating.

Documents by subject area

Scopus



Copyright © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved. Scopus® is a registered trademark of Elsevier B.V.

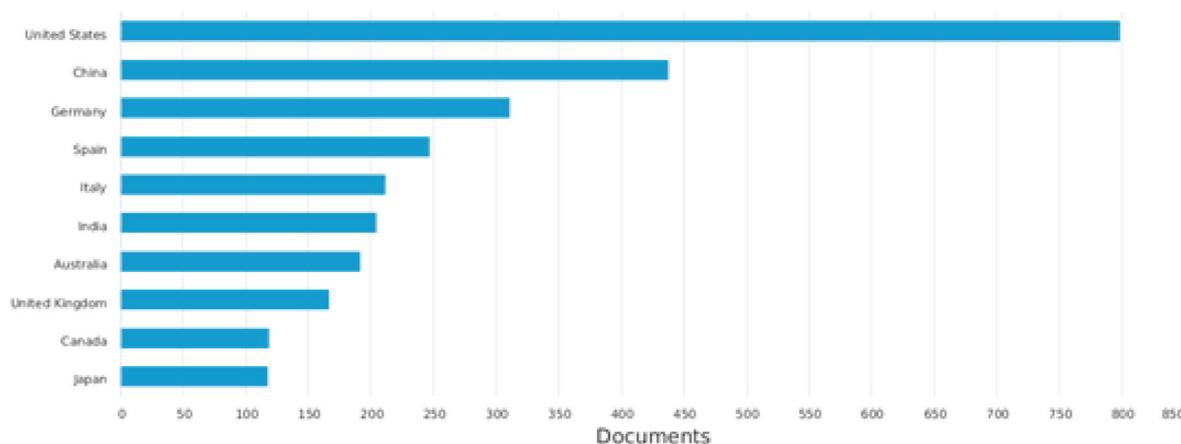
Figure 3. Percentage value of contributions for the different research areas detected in Scopus. TITLE-ABS-KEY (solar AND thermal AND electricity).

The great economic powers worldwide see in the thermo solar generation a financially viable alternative and ecology, in the face of the adversities that the energy market currently presents. This can be corroborated in the information shown in figure 4.

Documents by country or territory

Scopus

Compare the document counts for up to 15 countries/territories



Copyright © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved. Scopus® is a registered trademark of Elsevier B.V.

Figure 4. Nations that lead the research in the generation of electric power on a large scale, using solar thermal energy. TITLE-ABS-KEY (solar AND thermal AND electricity)

Figure 5 shows how you relate to the aforementioned nations, in terms of research collaborations and scientific productivity. It is evident that the current economic powers emerge as the epicenter of international scientific collaborations in this field.

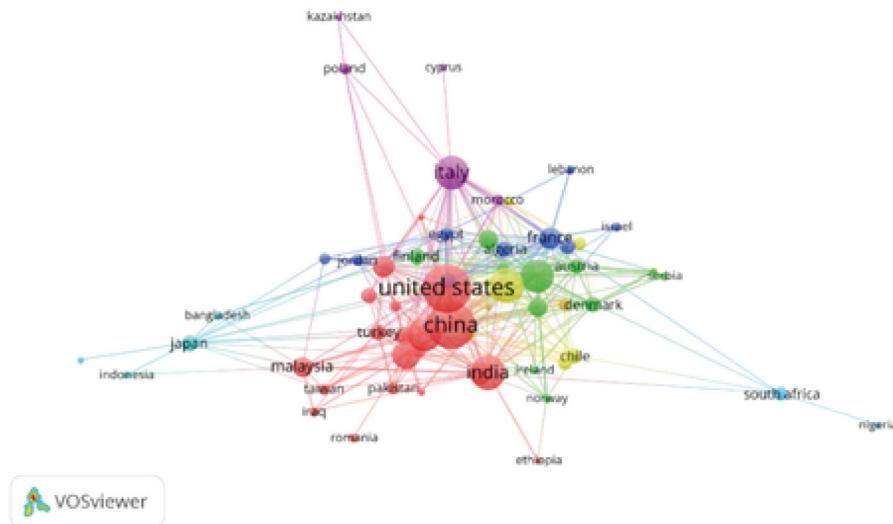


Figure 5. Network of scientific collaboration among nations, referring to the research of electricity generation through solar thermal energy.

The author of greater productivity globally is a member of the Institute of Engineering Thermophysics Chinese Academy of Sciences, Beijing, China. His name is Hongguang Jin, and he has 32 scientific contributions in the academic research catalog Scopus. Said catalog records 3313 citations of the researches of this author. Figure 6 shows the co-authorship network among the most

productive authors of the last three years. The range of colors of this graphic allows to locate the researchers in the period of time. The size of the boxes named, establishes the intensity of the scientific production of each author. In the graph you can see that there is a strong correlation between these authors, which justifies that the sizing of these tables is very balanced.

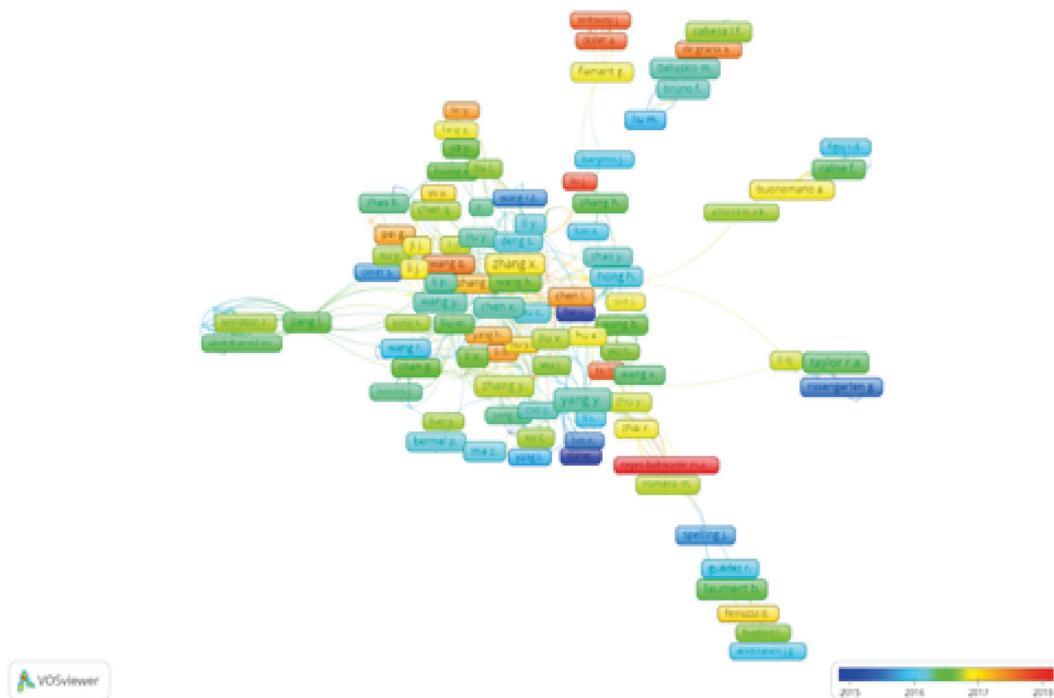


Figure 6. Correlation network among the most productive authors, in this subject within the Scopus directory.

The journals that offer the greatest visibility to research in the area of electricity generation from solar thermal energy are: Energy Proceia, Solar

Energy, Renewable Energy, Energy, and Applied Energy. See figure 7.

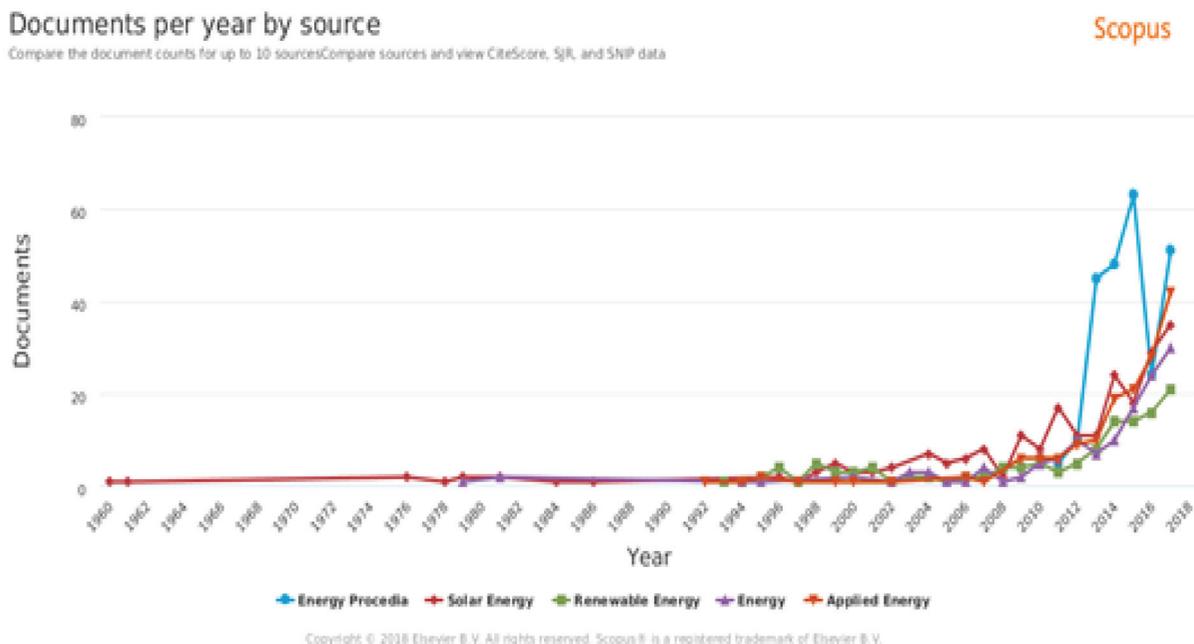


Figure 7. Journals that offer greater socialization worldwide, to the topic addressed. TITLE-ABS-KEY (solar AND thermal AND electricity).

Table 1 shows the contributions most referenced or cited by the international scientific community; for each of the magazine shown in Figure 7. The Hirsch index (h) of each investigation is expressed in the last column of this table. The h index was detected using Publish or Perish software. This tool allowed defining the projection in terms of citations, of each of these articles, not only within the Scopus academic directory, but also in Google Scholar, Science Direct and the Web of Science.

The main result evidenced by this table is that research in thermal accumulation systems represents a fundamental part in the process of optimization and economic competitiveness of electric power generation systems based on solar thermal energy [19].

Table 1. Most cited articles by each of the main journals that disseminate this theme.

Source title	Article title	Authors	Abstract	Keywords	Year	Index H detected	Reference
<i>Energy Procedia</i>	A high-efficiency solar thermal power plant using a dense particle suspension as the heat transfer fluid	J. Spelling, A. Gallo, M. Romero, J. González.Aguilar	A novel solar power plant concept is presented, based on the use of a dense particle suspension as the heat transfer fluid which allows receiver operation at high temperatures (above 650°C), opening the possibility of using high-efficiency power generation cycles such as supercritical Rankine cycles. A 50 MW solar power plant was designed based on this new heat transfer fluid and compared with a conventional molten salt solar power plant. The supercritical Rankine-cycle power block increases the thermal conversion efficiency from 39.9% to 45.4%, corresponding to a 9.6% reduction in the size of the heliostat field. The operating temperature range is increased by 24.5%, which leads to a 12.5% increase in storage density and a 22.5% reduction in the total storage volume. Parasitic power consumption is also reduced due to the elimination of the need for heat tracing. Overall, the combination of increased cycle efficiency, increased storage density and reduced parasitics leads to a predicted electricity cost reduction of 10.8%	Dense particle suspension, supercritical steam-cycle, high efficiency solar power	2015	28	[20]
<i>Solar Energy</i>	Analysis of HTFs, PCMs and fins effects on the thermal performance of shell-tube thermal energy storage units	Zhuo Li, Zhi-Gen Wu	In solar thermal power plant, the thermal energy storage (TES) system is a key component which includes thermal energy storage unit, thermal energy storage material and heat transfer fluid (HTF). We numerically simulate the dynamical thermal performances of shell-tube TES units with diverse geometric configurations, phase change materials (PCMs) including pure NaNO ₃ and a composite of NaNO ₃ /expanded graphite (EG), and HTFs such as synthetic oil and molten salts. In the charging/discharging process, the conjugated heat transfer behavior between the thermal storage unit and thermal carriage channel is specially concerned. Effects of the extended fin, PCMs and HTFs on improving heat performance are examined and quantified with total heat flux and effective Nusselt numbers. Together with the presented diagrams of PCM phase evolution, the roles of heat conduction and natural convection in influencing the thermal behavior of the TES units are clearly revealed.	Thermal energy storagePhase change materialHeat transfer fluidEnhancing heat transfer	2015	35	[21]

<i>Renewable Energy</i>	Design and feasibility of high temperature shell and tube latent heat thermal energy storage system for solar thermal power plants	S. Saeed Mostafavi,Tehrani, Robert A. Taylor, Pouya Saber, Gonzalo Diarce	<p>The nonuniform phase distribution of PCM due to natural convection results in a considerable time spent in the end of the charging/discharging processes. The results show that both the full melting time and solidification time can be shortened at least 14%, benefited from using the extended fins and the composite. This study is expected to provide an apprehensive interpretation of thermal transport mechanism and rational advices in optimizing the TES system operation.</p> <p>A simple shell and tube heat exchanger provide a straightforward design for near-term integration of latent heat thermal energy storage (LHTES) systems in concentrated solar thermal-tower (CST-tower) plants, but currently there is no literature available for this configuration in the 286–565 °C temperature range. Therefore, the primary objective of this work is to evaluate the potential of this configuration for CST-tower plants. In addition, a proper design method of this storage configuration should simultaneously account for the effects of geometric parameters and the number of modules. The present work optimizes these parameters for market ready phase change materials (PCM) that are suitable in the aforementioned temperature range. This optimization consisted of fixing the PCM volume while varying the other geometric parameters (namely, L, L/d, R/ro) simultaneously over a wide range. The goal was to achieve the highest amount of total stored/delivered energy with a minimum heat transfer surface area. This analysis revealed that there was an optimum area between 36 and 63 m2 GJ-1 (or 0.12–0.22 m2 kWhth-1), depending on the PCM employed. This optimum surface area can be obtained with several combinations of geometric parameters, but only certain combinations were found to achieve the highest total stored/delivered energy. The charging and discharging efficiency for the selected PCMs was found to be ~99% and 75–85%,respectively. Using the optimized designs, the cost of this shell and tube LHTES system was found to vary between 27 and 170 US\$ kWhth-1, which indicates that with further development it may be competitive with conventional sensible storage systems (e.g. two-tank molten salts).</p>	High temperature Phase change material Concentrating solar power Parametric analysis Optimization Shell and tube tank	2017	25	[22]
-------------------------	--	---	--	---	------	----	------

<i>Energy</i>	Optimization of multiple receivers solar power tower systems	E. Carrizosa, C. Domínguez-Bravo, E. Fernández-Cara, M. Quero	<p>In this article a new procedure to optimize the design of a solar power tower system with multiple receivers is presented. The variables related to the receivers (height, aperture tilt angle, azimuth angle and aperture size) as well as the heliostat field layout are optimized seeking to minimize the levelized cost of thermal energy. This is a high dimensional optimization problem with black-box nonconvex objective function.</p> <p>The proposed strategy alternatively optimizes the receivers and the heliostat field. A separate aiming region is considered for each receiver. The aiming regions, the number of heliostats and their locations are obtained with the proposed procedure. Specifically, heliostat positions are obtained through a pattern-free greedy-based location method.</p>	Solar thermal power, Heliostat field layout, Nonconvex optimization, Greedy algorithm, Multiple receivers	2015	14	[23]
<i>Applied Energy</i>	Application of phase change materials for thermal energy storage in concentrated solar thermal power plants: A review to recent developments	Ben Xu, Peiwen Li, Cholik Chan	<p>The objective of this paper is to review the recent technologies of thermal energy storage (TES) using phase change materials (PCM) for various applications, particularly concentrated solar thermal power (CSP) generation systems. Five issues of the technology will be discussed based on a survey to the state-of-the-art development and understandings. The first part is about various phase change materials (PCM) in thermal storage applications and recent development of PCM encapsulation technologies. The second is the current status of research and application of latent heat storage systems in CSP plants. The third is the mathematical modeling and numerical simulations to the phenomenon of latent heat thermal storage. The fourth is about the issues of integration of a PCM-based TES unit into a power generation system and the operation. The last part is a discussion about the cost issues and comparison between sensible and latent heat TES systems. The surveyed information will be very helpful to researchers and engineers in energy storage industry and particularly solar thermal power industry.</p>	Concentrated solar power (CSP), Thermal energy storage (TES), Phase change material (PCM), Latent heat	2015	171	[24]

Conceptual bases of the generation of electricity with solar thermal energy.

a) *Solar thermoelectric system with parabolic troughs.*

Thermal solar powered plants that use cylindrical-parabolic cutters use a curved cylindrical mirror to reflect direct solar radiation on a glass tube containing a heat carrier fluid located along the cylinder, positioned at the focal point of these screens reflectors. The variations of the solar

position during the day, is followed by tilting the cylinder from East to West, ensuring that the direct radiation remains focused on the sensor [16, 25]. The receiver conduit is enclosed in a glass chamber and vacuum. The fluid containing the captured thermal energy is transported to a thermal engine where approximately one third of this energy is transformed into electricity [26]. These systems, due to their thermal accumulation facilities, have the ability to operate with a certain autonomy, in the absence of sunlight. This process is detailed in figure 8.

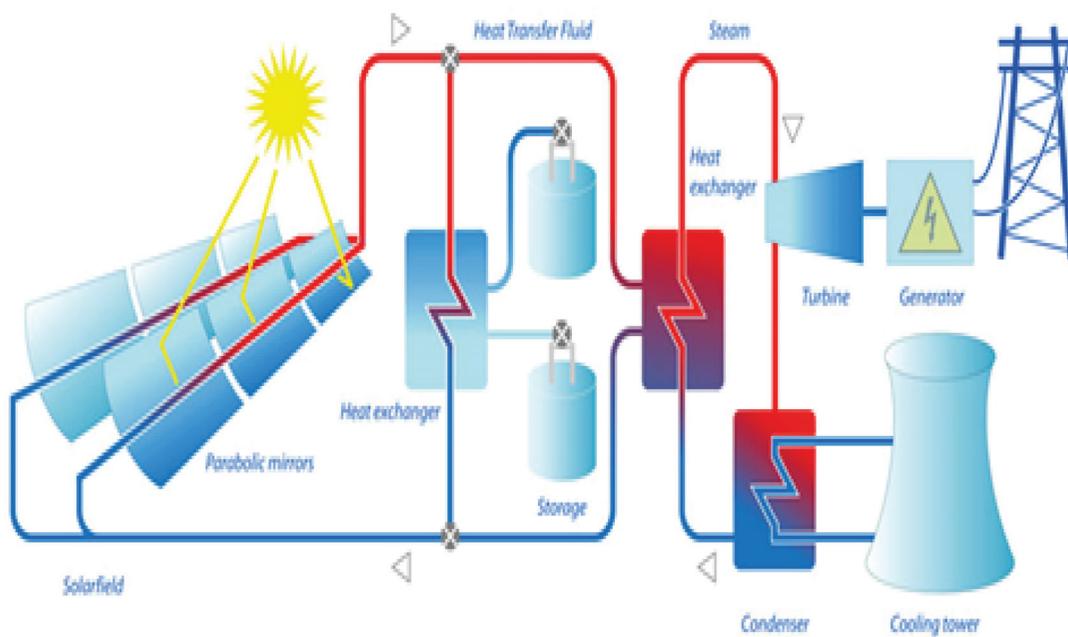


Figure 8. Thermoelectric system activated with solar energy from parabolic collectors.

b) *Solar central tower thermoelectric system.*

A central tower solar installation, also known as a heliostat power plant, is a type of solar oven that uses a tower to receive concentrated sunlight. For this, it uses a group of flat, mobile mirrors called heliostats, which allow to focus the solar rays in a collector space located in the tower, this area is called the solar oven [27, 28]. Figure 9 illustrates the described process. The initial designs used these focused rays to heat water and used the resulting steam to drive a turbine. New designs have been obtained using liquid sodium and systems are now in operation that use molten salts as working

fluids (40% potassium nitrate, 60% sodium nitrate). These working fluids have a high heat capacity, which can be used to store thermal energy. These heat carriers are responsible for supplying the necessary energy for the water to become the steam used to power the turbines. These designs also allow the generation of electrical energy even in the absence of solar radiation.

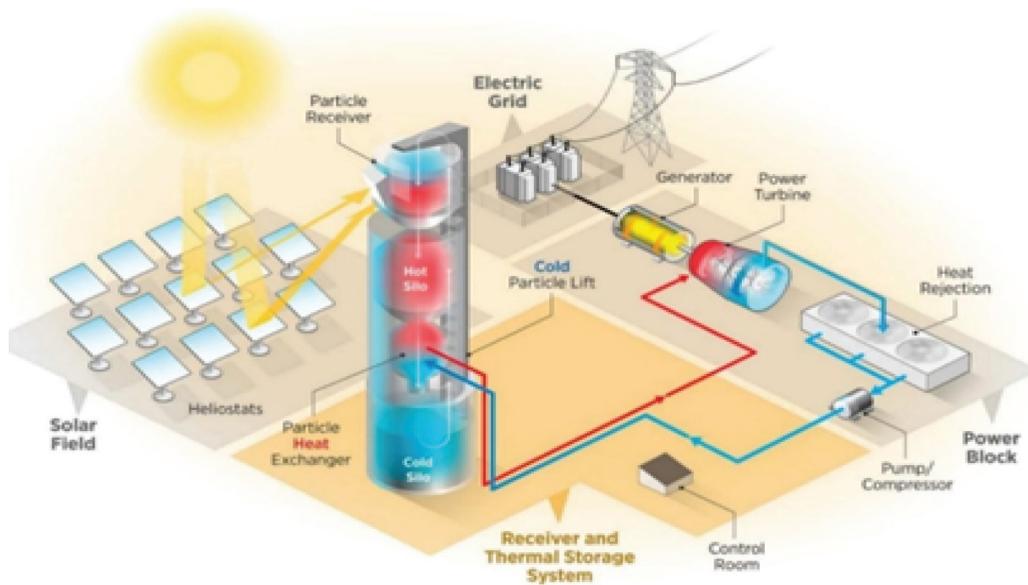


Figure 9. Thermoelectric system activated with energy from a solar concentration tower.

c) Solar chimneys.

Solar chimneys represent a technology that combines solar thermal, wind and geothermal technology for electrical generation based on a phenomenon as simple as natural convection [29, 30]. The plant consists of a circular surface of land that is covered with a transparent material with a

central hollow tower, the air when heated ascends by the chimney moving turbines that are inside [31-33]. A pipeline buried in the ground serves as thermal storage, guaranteeing operation 24 hours a day even without solar radiation. Figure 10 exemplifies this technology.

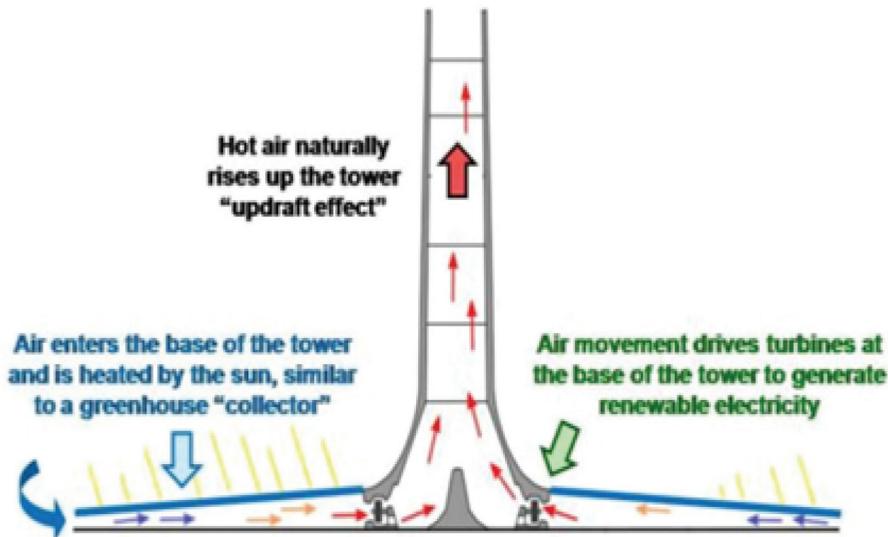


Figure 10. Solar tower or chimney.

Table 2 shows the most innovative research in recent years; for each of the techniques for generating electricity from solar thermal energy, discussed above. This criterion is the opinion

of the authors of this article, and is based on techniques and materials proposed in these scientific contributions.

Table 2. Most innovative contributions, for each of the techniques for generating electricity through solar thermal energy.

Article title	Authors	Abstract	Keywords	Year	Reference
Multi-criteria optimization of an integrated energy system with thermoelectric generator, parabolic trough solar collector and electrolysis for hydrogen production	Habibollahzade A, Gholamian E, Ahmadi P, Behzadi A	<p>In this research paper, a newly energy system consisting of parabolic trough solar collectors (PTSC) field, a thermoelectric generator (TEG), a Rankine cycle and a proton exchange membrane (PEM) is proposed. The integration is performed by establishing a TEG instead of the condenser as power generation and cooling unit thereafter surplus power output of the TEG is transferred to the PEM electrolyzer for hydrogen production. The integrated renewable energy system is comprehensively modeled and influence of the effective parameters is investigated on exergy and economic indicators through the parametric study to better understand the system performance. Engineering equation solver (EES) as a potential engineering tool is used to simulate the system and obtain the desired results. In order to optimize the system, a developed multi-objective genetic algorithm MATLAB code is applied to determine the optimum operating conditions of the system. Obtained results demonstrate that at optimum working condition from exergy viewpoint, exergy efficiency and total cost are 12.76% and 61.69 \$/GJ, respectively. Multi-objective optimization results further show that the final optimal point which is well-balanced between exergy efficiency and total cost, has the maximum exergy efficiency of 13.29% and total cost of 63.96 \$/GJ, respectively. The corresponding values for exergy efficiency and total cost are 10.01% and 60.21 \$/GJ for optimum working condition from economic standpoint. Furthermore, hydrogen production at well-balanced operating condition would be 2.28 kg/h. Eventually, the results indicate that establishing the TEG unit instead of the condenser is a promising method to optimize the performance of the system and reduce total cost.</p>	Multi-objective optimization, PEME, PTSC, Solar collector, TEG, Thermoelectric generator	2018	[20]
Numerical Modeling of a Two-tower Type Fluidized Receiver for High Temperature Solar Concentration by a Beam-down Reflector System	Matsubara, K. Sakai, H. Kazuma, Y. Sakurai, A. Kodama, T. Gokon, N. Cho, H. S. Yoshida, K.	<p>This study describes the flow and thermal field of a two-tower fluidized receiver, aimed to be incorporated into a beam-down reflector system. An experimental visualization and numerical simulation were made to accumulate phenomenological knowledge, in order to complete the design of a demonstration model. Visualization of the cold particle bed with no irradiation revealed that global circulation occurs between the two towers by the aeration with different line velocities. The numerical simulation revealed that this global circulation enhances the transport of sensible heat from the irradiated layer in the high pressure tower to the low pressure tower. The global circulation in the two-tower fluidized receiver has the potential to be extended for use in a thermal receiver and direct storage system. Unexpectedly, local circulations occur on the high and low pressure sides, and are stronger than the global circulation. These local circulations contribute to the thermal mixing in each tower. The bottom distributor on the low pressure side can cause an uprising flow which leads to the local circulation. The design of the distributor is suggested to be elaborated based on these findings.</p>	Beam-down reflector system Fluidized bed Numerical simulation Solar receiver Computer simulation Fluidization Numerical models Reflection Solar energy Towers Cold particles Global circulation High temperature Low pressures Reflector system Solar concentration Thermal mixing Fluidized beds	2015	[34]

<p>Mathematical evaluation of solar chimney power plant collector; integrated with external heat source for non-interrupted power generation</p>	<p>Aurybi, M. A. Gilani, S. I. Al-Kayiem, H. H. Ismaeel, A. A.</p>	<p>One of the largest challenges in the use of solar energy for power generation is the interruption at night and during cloudy weather. This study proposed a new technique of integrating the solar chimney power plant with an external heat source. The integration can be achieved by installing “Thermal Enhancing Channels” inside the collector region between the canopy and the ground to enhance the kinetic energy of the air inside the collector, eventually allowing the plant to operate at night. The thermo-fluid dynamics of the proposed hybrid system were modeled mathematically to evaluate the performance of the proposed model. The analysis gave a good propaedeutic overview of solar chimney power plant integrated with an external heat source. The results showed that the temperature of the air inside the collector could be increased by the addition of thermal enhancing channels within the collector of the solar chimney. The increasing percentage of the temperature for the air inside the collector reached to 5.88% and for power generation 23.1% when the wall temperature of thermal enhancing channels is 100°C and solar intensity 1000 W/m².</p>	<p>Energy recovery Hybrid energy system Integrated solar collector Solar chimney power plant Thermal enhancement channels Chimneys Hybrid systems Integration Kinetic energy Kinetics Solar energy Integrated solar collectors Thermal enhancement Solar chimneys</p>	<p>2018</p>	<p>[35]</p>
--	--	---	---	-------------	-------------

The Solar Thermal Electricity (STE) plants that are currently in operation and under construction have been revised. The details of its solar collector configuration, solar field operating conditions, Thermal Energy Storage TES systems and cooling methods are summarized in Table 3 for the two most mature technologies, parabolic solar concentrators and solar concentration towers.

Table 3. Properties of thermal energy storage technologies (TES) in power plants with parabolic solar concentrators or solar concentration towers. Current technologies and trends [36, 37].		
Properties or characteristics	Parabolic solar concentrators	Solar concentration towers
Technological maturity		
Key technology providers		
Operating temperature of solar field (°K)	563-663	563-838
Typical plant capacity (KWe)	100 000	50 000-100 000
Power block cycle	Superheated steam Rankine	Saturated steam Rankine Superheated steam Rankine
Collector concentration (suns)	70–80	> 1000
Plant peak efficiency (%)	14-20	23-35
Annual average conversion efficiency (%)	13-15	14-18
Power block fluid conditions	steam 653 °K / 10 MPa	steam 813 °K / 10MPa–16MPa
Power cycle efficiency (%)	37.7	41.6
Heat transfer fluid	Synthetic oil, wáter / Direct Steam Generation (DSG), molten salt (demo), air (demo)	Water/steam (DSG), molten salt, air (demo)
Annual capacity factor (%)	20–25 without TES 40–53 with 6 h TES	40–45 with 6–7.5 h TES 65–80 with 12–15 h TES
Storage temperature range (°K)	566–666	563–838 for Molten Salt storage 393–603 for Steam Accumulators
Cooling method	Wet	Wet, dry
Suitable for air cooling	Low to good	Good
Water requirement (m ³ / MWh)	3 (wet cooling) 0.4–1.7 (hybrid cooling) 0.3 (dry cooling)	1.8–2.8 (wet cooling) 0.3–1 (hybrid cooling) 0.3 (dry cooling)
Cost capital (US \$ / kW) established by Organization of Economic Co-operation and Development (OECD)	4700–7300 (without TES) 3100–4050 (without TES, non-OECD countries) 6400–10700 (with TES)	6400–10700 (with TES)

4. DISCUSSION

Technological trends

a) *Thermal storage facilities.*

The accumulation or thermal storage facilities allow to have energy in the absence of sunlight. This fact attenuates the difficulty represented by the intermittency in the incidence of the astro

king in our world [38]. Thermal accumulation technology also helps to smooth fluctuations in energy demand during different periods of the day [39].

The trend in the use of storage material or thermal accumulation has been the molten salt. This is mainly suitable for generation with Rankine cycles. An interesting new option that is experienced is the ionic liquids, which are liquid

salts at low temperature, but which can be used as a heat transfer fluid up to 400 °C. These could possibly replace the molten salt in the future and provide an excellent non-flammable option for heat transfer and accumulation [40].

However, thermal storage in solid materials such as alumina, concrete or rock is increasingly popular in air heat transfer systems using volumetric receivers and may be considered in the future for use with Brayton or Stirling cycle turbines [41, 42].

b) Electrical conversión.

Rankine cycle motors seem to be the best option for plants that operate with parabolic solar collectors due to temperature conditions, on the other hand, the micro-turbines of the Brayton cycle are replacing Stirling engines in the market for this type of installation, with solar capture systems by tracking two axes; this fact leads to a significant reduction in costs [43, 44].

Organic low-temperature Rankine cycle engines operating with vacuum and parabolic tube collectors may be feasible as replacement options for photovoltaic panels in the future. Currently these are more expensive than photovoltaic systems due to the high cost of the engine; as motor costs fall with the increase in production, this could change [45].

Australian researchers are developing beam splitter technology to produce hybrid photovoltaic / thermal systems with very high global efficiency [46].

c) Reflector.

Most advanced systems now use a thin, mechanically thin glass (<1 mm) backed with silver. Aluminum is currently used in the production of vacuum tubes. It is expected that this practice will be generalized mainly in collectors working at low temperatures [47].

d) Configuration.

There is a trend towards an increasing trend towards Fresnel single-axle and two-axle systems. These allow lower structural costs, fixed receivers and a relatively easy reflector cleaning [48, 49].

e) Propensions to a new market. Urban buildings.

There is a growing acceptance for small modular systems, which can be installed in Hurdian buildings. The highly compact Fresnel systems and those of multi-solar towers, can offer spatial and aesthetic advantages on the roof surfaces of the buildings in cities. These can be used as combined heat and electric power systems where the plant is located close to the energy service consumer. This practice has the additional benefit of the reduction of energy losses due to transportation, which are important in the case of large generating plants that are usually located on the outskirts of cities[50]. There is a growing acceptance for small modular systems, which can be installed in Hurdian buildings. The highly compact Fresnel systems and those of multi-solar towers, can offer spatial and aesthetic advantages on the roof surfaces of the buildings in cities. These can be used as combined heat and electric power systems where the plant is located close to the energy service consumer[51]. This practice has the additional benefit of the reduction of energy losses due to transportation, which are important in the case of large generating plants that are usually located on the outskirts of cities.

Trends in the global energy market

a) Next five years.

In the coming years there will be an inevitable impulse in the commercial activity of solar thermal electricity due to the many programs and strategies for the implementation of renewable energy sources. Gram porte of the world energy generation that today is based on the burning of hydrocarbons, you will see the solar thermal alternative as a serious competitor [26]. This alternative is an effective and efficient solution to the problems of energy availability, environmental pollution and geopolitical tensions that currently threaten existence itself.

As can be seen in figure 2, the countries at the head of these technological practices represent developed nations. In order to be able to socialize this technology in developing countries, the Global Environment Fund has resources, but the bureaucratic setbacks and dependence on the oil and gas market limit the fertile environmentally

responsible energy market in these nations. The equity and integrity of the incentives for renewable energy technologies will provoke the desired increase in solar thermal activity [52].

b) *Next decades.*

In the next 50 years, the market for solar thermal electricity must increase drastically to meet the growing energy demand and achieve today's necessary ecological energy management. Solar thermal generation has the least restrictions on the basis of resources that are requested to satisfy the expected generation requirements. In the works of D. Mills and RE Aguilar [53, 54] it is stated that the growth rates of generation with solar energy must exceed 25% per year during the next three decades so that the solar thermal electric generation reaches a dominant position in the market in the year 2050. To access the energy market in an impressive way, it will be necessary to install a thermal accumulation system coupled to these avocados, which will guarantee the stability of the electro-energy delivery to the grid.

Limitations of the investigation: The work is limited to reviews of articles contained in the Scopues directory. Only in English language. 75.9% of the contributions related in this work, are in the 2016-2018 period.

5. CONCLUSIONS

The energy crisis facing the planet and the political tensions that stem from it, evidence the need to focus on energy strategies that allow for independence and availability. Solar energy is a source of clean energy, free from the pressures of the political-economic environment and abundant in the most populated areas of the planet.

Scientists and researchers have made great progress in terms of efficiency and economic feasibility in the processes of generating electricity in thermo-solar installations. The great advantages of distributed generation and on-site generation, which this practice provides, in terms of quality of the energy service, is undeniable. We are facing a new industrial revolution, an opportunity to preserve the environment of our existence which is finite and vulnerable. Researchers in the countries of the world economic axis see this energy practice as a viable alternative. On the other

hand, the thermal accumulation facilities allow to have energy in the absence of sunlight. This technique also allows smoothing fluctuations in energy demand during different periods of the day, increasing the competitiveness of solar thermal electricity systems.

6. BIBLIOGRAPHIC REFERENCES

- [1] Q. Li, A. Shirazi, C. Zheng, G. Rosengarten, J. A. Scott, and R. A. Taylor, "Energy concentration limits in solar thermal heating applications," (in English), *Energy*, Article vol. 96, pp. 253-267, 2016.
- [2] J. Mahmoudimehr and L. Loghmani, "Optimal management of a solar power plant equipped with a thermal energy storage system by using dynamic programming method," (in English), *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, Article vol. 230, no. 2, pp. 219-233, 2016.
- [3] S. Mihoub, A. Chermiti, and H. Beltagy, "Methodology of determining the optimum performances of future concentrating solar thermal power plants in Algeria," (in English), *Energy*, Article vol. 122, pp. 801-810, 2017.
- [4] M. Labordena, A. Patt, M. Bazilian, M. Howells, and J. Lilliestam, "Impact of political and economical barriers for concentrating solar power in Sub-Saharan Africa," (in English), *Energy Policy*, Article vol. 102, pp. 52-72, 2017.
- [5] C. Prieto *et al.*, "Effect of the impurity magnesium nitrate in the thermal decomposition of the solar salt," (in English), *Solar Energy*, Article in Press 2018.
- [6] D. Mills, "Advances in solar thermal electricity technology," *Solar energy*, vol. 76, no. 1, pp. 19-31, 2004.
- [7] K. K. D. Repole and S. M. Jeter, "Design and analysis of a high temperature particulate hoist for proposed particle heating concentrator solar power systems," 2016, vol. 1: American Society of Mechanical Engineers.
- [8] A. A. Navarro, L. Ramírez, P. Domínguez, M. Blanco, J. Polo, and E. Zarza, "Review and validation of Solar Thermal Electricity

- potential methodologies,” (in English), *Energy Conversion and Management*, Article vol. 126, pp. 42-50, 2016.
- [9] C. Ortiz, M. C. Romano, J. M. Valverde, M. Binotti, and R. Chacartegui, “Process integration of Calcium-Looping thermochemical energy storage system in concentrating solar power plants,” (in English), *Energy*, Article vol. 155, pp. 535-551, 2018.
- [10] D. Bravo Hidalgo, “Energía y desarrollo sostenible en Cuba,” *Centro Azúcar*, vol. 42, pp. 14-25, 2015.
- [11] T. Markvart, *Solar electricity*. John Wiley & Sons, 2000.
- [12] W. Ding, A. Bonk, J. Gussone, and T. Bauer, “Electrochemical measurement of corrosive impurities in molten chlorides for thermal energy storage,” (in English), *Journal of Energy Storage*, Article vol. 15, pp. 408-414, 2018.
- [13] R. Cañedo Andalia, R. Rodríguez Labrada, and M. Montejo Castells, “Scopus: la mayor base de datos de literatura científica arbitrada al alcance de los países subdesarrollados,” *Acimed*, vol. 21, no. 3, pp. 270-282, 2010.
- [14] A.-W. Harzing, *The publish or perish book*. Tarma Software Research, 2011.
- [15] B. J. Alqahtani and D. Patiño-Echeverri, “Integrated Solar Combined Cycle Power Plants: Paving the way for thermal solar,” (in English), *Applied Energy*, Article vol. 169, pp. 927-936, 2016.
- [16] C. Prieto, A. Rodríguez, D. Patiño, and L. F. Cabeza, “Thermal energy storage evaluation in direct steam generation solar plants,” (in English), *Solar Energy*, Article vol. 159, pp. 501-509, 2018.
- [17] G. Peiró, C. Prieto, J. Gasia, A. Jové, L. Miró, and L. F. Cabeza, “Two-tank molten salts thermal energy storage system for solar power plants at pilot plant scale: Lessons learnt and recommendations for its design, start-up and operation,” (in English), *Renewable Energy*, Article vol. 121, pp. 236-248, 2018.
- [18] L. André and S. Abanades, “Evaluation and performances comparison of calcium, strontium and barium carbonates during calcination/carbonation reactions for solar thermochemical energy storage,” (in English), *Journal of Energy Storage*, Article vol. 13, pp. 193-205, 2017.
- [19] D. B. Hidalgo, “Una Revisión sobre Materiales para Almacenamiento de Energía Solar Térmica,” *Ingeniería*, vol. 23, no. 2, pp. 144-165, 2018.
- [20] A. Habibollahzade, E. Gholamian, P. Ahmadi, and A. Behzadi, “Multi-criteria optimization of an integrated energy system with thermoelectric generator, parabolic trough solar collector and electrolysis for hydrogen production,” (in English), *International Journal of Hydrogen Energy*, Article vol. 43, no. 31, pp. 14140-14157, 2018.
- [21] Z. Li and Z. G. Wu, “Analysis of HTFs, PCMs and fins effects on the thermal performance of shell-tube thermal energy storage units,” *Solar Energy*, Article vol. 122, pp. 382-395, 2015.
- [22] S. S. M. Tehrani, R. A. Taylor, P. Saberi, and G. Diarce, “Design and feasibility of high temperature shell and tube latent heat thermal energy storage system for solar thermal power plants,” *Renewable Energy*, Article vol. 96, pp. 120-136, 2016.
- [23] E. Carrizosa, C. Domínguez-Bravo, E. Fernández-Cara, and M. Quero, “Optimization of multiple receivers solar power tower systems,” *Energy*, Article vol. 90, pp. 2085-2093, 2015.
- [24] B. Xu, P. Li, and C. Chan, “Application of phase change materials for thermal energy storage in concentrated solar thermal power plants: A review to recent developments,” (in English), *Applied Energy*, Review vol. 160, pp. 286-307, 2015.
- [25] C. Sharma, A. K. Sharma, S. C. Mullick, and T. C. Kandpal, “A study of the effect of design parameters on the performance of linear solar concentrator based thermal power plants in India,” (in English), *Renewable Energy*, Article vol. 87, pp. 666-675, 2016.
- [26] L. Zhu, Y. Zhu, D. Gu, H. Wu, and B. Wang, “Solar STEP coal conversion: Fully solar-driven thermo- and electrochemical process for efficient transformation of coal to light

- fuel plus hydrogen,” (in English), *Applied Catalysis B: Environmental*, Article vol. 209, pp. 372-382, 2017.
- [27] B. M. Ziapour, M. Saadat, V. Palideh, and S. Afzal, “Power generation enhancement in a salinity-gradient solar pond power plant using thermoelectric generator,” (in English), *Energy Conversion and Management*, Article vol. 136, pp. 283-293, 2017.
- [28] Y. Grosu, O. Bondarchuk, and A. Faik, “The effect of humidity, impurities and initial state on the corrosion of carbon and stainless steels in molten HitecXL salt for CSP application,” (in English), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Article vol. 174, pp. 34-41, 2018.
- [29] S. Kiwan, M. Al-Nimr, and Q. I. Abdel Salam, “Solar chimney power-water distillation plant (SCPWDP),” (in English), *Desalination*, Article vol. 445, pp. 105-114, 2018.
- [30] S. Jamali, M. Yari, and S. M. S. Mahmoudi, “Enhanced power generation through cooling a semi-transparent PV power plant with a solar chimney,” (in English), *Energy Conversion and Management*, Article vol. 175, pp. 227-235, 2018.
- [31] P. Zou, Q. Chen, Y. Yu, Q. Xia, and C. Kang, “Electricity markets evolution with the changing generation mix: An empirical analysis based on China 2050 High Renewable Energy Penetration Roadmap,” (in English), *Applied Energy*, Article vol. 185, pp. 56-67, 2017.
- [32] R. Rabehi, A. Chaker, T. Ming, and T. Gong, “Numerical simulation of solar chimney power plant adopting the fan model,” (in English), *Renewable Energy*, Article vol. 126, pp. 1093-1101, 2018.
- [33] S. Lal and S. C. Kaushik, “CFD simulation studies on integrated approach of solar chimney and borehole heat exchanger for building space conditioning,” (in English), *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering*, Article vol. 62, no. 4, pp. 255-260, 2018.
- [34] K. Matsubara *et al.*, “Numerical Modeling of a Two-tower Type Fluidized Receiver for High Temperature Solar Concentration by a Beam-down Reflector System,” 2015, vol. 69, pp. 487-496: Elsevier Ltd.
- [35] M. A. Aurybi, S. I. Gilani, H. H. Al-Kayiem, and A. A. Ismaeel, “Mathematical evaluation of solar chimney power plant collector, integrated with external heat source for non-interrupted power generation,” (in English), *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, Article vol. 30, pp. 59-67, 2018.
- [36] S. Kuravi, J. Trahan, D. Y. Goswami, M. M. Rahman, and E. K. Stefanakos, “Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 39, no. 4, pp. 285-319, 2013/08/01/ 2013.
- [37] P. Viebahn, Y. Lechon, and F. Trieb, “The potential role of concentrated solar power (CSP) in Africa and Europe—A dynamic assessment of technology development, cost development and life cycle inventories until 2050,” *Energy Policy*, vol. 39, no. 8, pp. 4420-4430, 2011/08/01/ 2011.
- [38] T. L. Ruwa, H. H. Adun, and S. Abbasoglu, “Thermal Energy storage for solar power plant applications,” in *13th HONET-ICT International Symposium on Smart MicroGrids for Sustainable Energy Sources Enabled by Photonics and IoT Sensors, HONET-ICT 2016*, 2016, pp. 170-174.
- [39] W. Su, J. Darkwa, and G. Kokogiannakis, “Development of microencapsulated phase change material for solar thermal energy storage,” *Applied Thermal Engineering*, Article vol. 112, pp. 1205-1212, 2017.
- [40] E. González-Roubaud, D. Pérez-Osorio, and C. Prieto, “Review of commercial thermal energy storage in concentrated solar power plants: Steam vs. molten salts,” (in English), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Review vol. 80, pp. 133-148, 2017.
- [41] A. Fallahi, G. Guldentops, M. Tao, S. Granados-Focil, and S. Van Dessel, “Review on solid-solid phase change materials for thermal energy storage: Molecular structure and thermal properties,” (in English), *Applied Thermal Engineering*, Review vol. 127, pp. 1427-1441, 2017.

- [42] R. Shi, D. Chandra, A. Mishra, A. Talekar, M. Tirumala, and D. J. Nelson, "Thermodynamic reassessment of the novel solid-state thermal energy storage materials: Ternary polyalcohol and amine system pentaglycerine-tris(hydroxymethyl)-amino-methane-neopentylglycol (PG-TRIS-NPG)," (in English), *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Article vol. 59, pp. 61-75, 2017.
- [43] A. S. Wardhana, H. Suryatmojo, and M. Ashari, "Design of parabolic solar concentrator to improve the optical efficiency for thermal engine generator using dual reflector Gregorian method," 2016, pp. 457-464: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.
- [44] J. Wu, H. Hou, and Y. Yang, "The optimization of integration modes in solar aided power generation (SAPG) system," (in English), *Energy Conversion and Management*, Article vol. 126, pp. 774-789, 2016.
- [45] E. Albizzati, "Evaluación de la sustentabilidad de instalaciones solares con colectores de placa plana y tubos evacuados," (in Spanish), *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, Article vol. 32, no. 3, pp. 315-322, 2016.
- [46] M. Abdelhamid *et al.*, "Novel double-stage high-concentrated solar hybrid photovoltaic/thermal (PV/T) collector with nonimaging optics and GaAs solar cells reflector," (in English), *Applied Energy*, Article vol. 182, pp. 68-79, 2016.
- [47] P. Ungureşan, D. Petreuş, A. Pocola, and M. BĂlan, "Potential of Solar ORC and PV Systems to Provide Electricity under Romanian Climatic Conditions," 2016, vol. 85, pp. 584-593: Elsevier Ltd.
- [48] C. K. Yang, T. C. Cheng, C. H. Cheng, C. C. Wang, and C. C. Lee, "Open-loop altitude-azimuth concentrated solar tracking system for solar-thermal applications," (in English), *Solar Energy*, Article vol. 147, pp. 52-60, 2017.
- [49] W. Zhu, Y. Deng, and L. Cao, "Light-concentrated solar generator and sensor based on flexible thin-film thermoelectric device," (in English), *Nano Energy*, Article vol. 34, pp. 463-471, 2017.
- [50] Y. Zhang, X. Bai, F. P. Mills, and J. C. V. Pezzey, "Rethinking the role of occupant behavior in building energy performance: A review," (in English), *Energy and Buildings*, Review vol. 172, pp. 279-294, 2018.
- [51] R. Sekar, D. S. Suresh, and H. Naganagouda, "A review on power electronic converters suitable for renewable energy sources," in *2017 International Conference on Electrical, Electronics, Communication Computer Technologies and Optimization Techniques, ICEECCOT 2017*, 2018, vol. 2018-January, pp. 501-506: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.
- [52] D. Bravo Hidalgo, "CLIMATIZACIÓN SOLAR DE EDIFICACIONES," *Centro Azúcar*, vol. 42, pp. 72-82, 2015.
- [53] D. Mills, "Advances in solar thermal electricity technology," *Solar Energy*, vol. 76, no. 1-3, pp. 19-31, 1// 2004.
- [54] R. E. Aguilar Alvarez *et al.*, "Technical and economic feasibility of a solar-bio-powered waste utilization and treatment system in Central America," (in English), *Journal of Environmental Management*, Article vol. 184, pp. 371-379, 2016.

Anillos totales de fracciones y anillos de Hermite

Total rings of fractions and Hermite rings

C. Granados Pinzón^{a,*}
W. Olaya León^{b,*}

Fecha de Recepción: 03.02.2020

Fecha de Aceptación: 17.05.2020

Doi: <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.10223>

Resumen

En este artículo se estudian propiedades generales de los anillos totales de fracciones y los anillos de Hermite. Por otra parte se encuentra una relación entre estos anillos y las K -álgebras finitas. Una K -álgebra finita es una álgebra conmutativa con unidad de dimensión finita como espacio vectorial sobre un cuerpo K . Más exactamente, se prueba que las K -álgebras finitas son anillos totales de fracciones y anillos de Hermite. Además, se muestra que el producto directo de cuerpos es también ejemplo de anillo total de fracciones y anillo de Hermite.

Palabras clave: Localización, producto directo de anillos, anillo de Hermite y K -álgebra finita..

Abstract

In this paper, we show general properties of total rings of fractions and of Hermite rings. We study the relationships between those rings and the finite dimensional K -algebras. A finite dimensional K -algebra is a commutative algebra with unit such that this is finite dimensional as vector space over a field K . We proof that the finite dimensional K -algebras are total rings of fractions and also Hermite rings. In addition, we show that direct product of fields is another example of total ring of fractions and Hermite ring.

Key words: Localization, direct product of rings, Hermite ring and finite dimensional K -algebra.

^aEscuela de Matemáticas, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

*Correo electrónico: cigranad@uis.edu.co

^bEscuela de Matemáticas, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

*Correo electrónico: wolaya@uis.edu.co

1. Introducción

La construcción de los anillos de fracciones es similar a la de los números racionales a partir de los números enteros, desde el punto de vista del álgebra conmutativa esta construcción tiene mucha importancia porque relaciona dos áreas de la matemática, el álgebra y la geometría.

En 1926, H. Grell, un alumno de E. Noether, definió el anillo de fracciones de un dominio entero; su extensión a anillos noetherianos se dio en 1944 por Chevalley y en 1948, Uzkov la definió en el caso general [4]. En adelante, se entiende por anillo a un anillo conmutativo con unidad. Sean R un anillo y S un subconjunto multiplicativo de R , es decir, $1 \in S$ y si $s, t \in S$ entonces $st \in S$. Se define en $R \times S$ la relación de equivalencia $(f, g) \sim (u, v) \Leftrightarrow (fv - gu)s = 0$ para algún $s \in S$. En el conjunto cociente $R_S := (R \times S) / \sim$, se denota a la clase de equivalencia de (f, g) como $\frac{f}{g}$ y se definen las operaciones suma y producto así:

$$\frac{f}{g} + \frac{u}{v} = \frac{fv + gu}{gv} \quad \text{y} \quad \frac{f}{g} \frac{u}{v} = \frac{fu}{gv}.$$

Estas operaciones están bien definidas y hacen de R_S un anillo conmutativo con unidad, donde el cero es $\frac{0}{s}$, para $s \in S$ y la unidad es $\frac{s}{s}$, para $s \in S$. Más aún, se tiene un homomorfismo canónico de anillos $\varphi : R \rightarrow R_S$ dado por $\varphi(f) := \frac{f}{1}$ que en general no es inyectivo. El anillo R_S se llama *anillo de fracciones* o *localización de R por S* . La construcción anterior generaliza la construcción del cuerpo de los números racionales \mathbb{Q} a partir del dominio de los números enteros \mathbb{Z} , donde $S = \mathbb{Z} - \{0\}$. En general, si R es un dominio entero y $S = R - \{0\}$, entonces S es un subconjunto multiplicativo y $R_S := K(R)$ es el cuerpo de fracciones de R . En este caso, el morfismo canónico $\varphi : R \rightarrow K(R)$ es inyectivo [1, 3, 5, 14]. Si \mathfrak{p} es un ideal primo de R , entonces $S = R - \mathfrak{p}$ es un subconjunto multiplicativo y en este caso se usa la notación $R_S = R_{\mathfrak{p}}$. Si S_0 es el subconjunto de los no divisores de cero de un anillo R , entonces S_0 es un subconjunto multiplicativo y el anillo $S_0^{-1}R := R_{S_0}$ es llamado *anillo total de fracciones de R* .

La relación del anillo total de fracciones con otros anillos es un tema de investigación en álgebra conmutativa [2, 10]. En este artículo se estudia la relación de los anillos totales de fracciones con los dominios euclídeos, los productos directos de cuerpos y las

K -álgebras finitas. Se entiende por K -álgebra finita a una álgebra conmutativa con unidad y de dimensión finita como K -espacio vectorial. Además, los anillos de Hermite son de interés permanente entre los investigadores para resolver la conjetura relacionada con estos anillos [12, 13, 15, 16, 17]. Aquí se muestra que los anillos locales, las K -álgebras finitas y el producto directo de cuerpos son anillos de Hermite. Nuestro interés por estos anillos se basa en un problema abierto en geometría proyectiva, el cual consiste en caracterizar la recta proyectiva sobre anillos [6, 9, 11]. Más exactamente, queremos caracterizar las rectas proyectivas sobre anillos totales de fracciones y sobre anillos de Hermite. En dirección a este fin, se han estudiado las K -álgebras finitas en [7] y [6] es un estudio inicial de la recta proyectiva sobre anillos totales de fracciones.

En la sección siguiente se define el anillo total de fracciones de forma un poco distinta a la enunciada arriba, se muestra la relación de estos anillos con los dominios euclídeos y se prueba que el producto directo de anillos totales de fracciones es un anillo total de fracciones. En la tercera sección se estudian los anillos de Hermite y se muestra que los anillos locales y el producto directo de anillos de Hermite son anillos de Hermite. En consecuencia, se tiene que el producto directo de cuerpos es ejemplo tanto de anillo total de fracciones como anillo de Hermite. Finalmente, en la cuarta sección se muestra que las K -álgebras finitas son anillos totales de fracciones y también anillos de Hermite.

2. Anillo total de fracciones

Definición 2.1. Un anillo R es un *anillo total de fracciones* si sus elementos son invertibles o divisores de cero.

Ejemplo 2.2. Un cuerpo es un anillo total de fracciones y un dominio entero que no es un cuerpo no es anillo total de fracciones. En particular, el anillo $K[x]$ de polinomios con coeficientes en un cuerpo K no es un anillo total de fracciones, pues x no es ni invertible ni divisor de cero en $K[x]$.

Definición 2.3. Se dice que un anillo R es un *dominio euclídeo* si R es un dominio entero y existe una aplicación $\delta : R - \{0\} \rightarrow \mathbb{N}$ tal que

1. $\delta(a) \leq \delta(ab)$ para todos $a, b \in R - \{0\}$.

2. Si $a \in R - \{0\}$, para cada $b \in R$ existen $c, r \in R$ tales que $b = ac + r$, $\delta(r) < \delta(a)$ ó $r = 0$.

Ejemplo 2.4. Los siguientes son ejemplos de anillos euclídeos:

1. El anillo de números enteros \mathbb{Z} con $\delta(n) = |n|$,
2. El anillo $K[x]$ de polinomios con coeficientes en el cuerpo K con $\delta(p(x)) = \text{gr}(p(x))$.

Como todo ideal de un anillo euclídeo R es principal, entonces $fR + gR = dR$ si $f, g \in R$ y $d = \text{mcd}(f, g)$. Luego, se tiene la identidad de Bézout.

Identidad de Bézout:

$$d = \lambda f + \mu g \text{ donde } \lambda, \mu \in R.$$

La Proposición 2.5 relaciona el dominio euclídeo con el anillo total de fracciones y permite mostrar otros ejemplos.

Proposición 2.5. Si R es un dominio euclídeo y $0 \neq f \in R$, entonces $R/(f)$ es un anillo total de fracciones.

Demostración. Sea $g + (f) \in R/(f)$ y supongamos que $d = \text{mcd}(f, g)$. Por la identidad de Bézout, existen $\lambda, \mu \in R$ tales que $\lambda f + \mu g = d$. Por tanto,

$$\begin{aligned} (g + (f))(\mu + (f)) &= g\mu + (f) \\ &= g\mu + \lambda f + (f) = d + (f). \end{aligned}$$

Consideremos los dos casos siguientes:

1. Si d es invertible en R , entonces $d + (f)$ es invertible en $R/(f)$ y por tanto $g + (f)$ también lo es.
2. Si d no es invertible, como $d|f$ y $d|g$, existen $c_1, c_2 \in R$ tales que $f = c_1d$, $g = c_2d$. Luego $c_1 + (f) \neq 0$ ya que f no divide a c_1 pues d no es invertible. Ahora, como $(g + (f))(c_1 + (f)) = gc_1 + (f) = c_2dc_1 + (f) = 0 + (f)$, entonces $g + (f)$ es divisor de cero.

□

Por la Proposición 2.5 se tienen los ejemplos:

1. Consideremos el anillo \mathbb{Z} y $0 \neq n \in \mathbb{Z}$. Entonces el anillo $\mathbb{Z}/(n)$ es un anillo total de fracciones.

2. Sea $K[x]$ el anillo de polinomios con coeficientes en el cuerpo K . Entonces los anillos $K[x]/(f(x))$, con $f(x) \neq 0$, son anillos totales de fracciones, en particular, el cuerpo complejo

$$\mathbb{C} = \frac{\mathbb{R}[x]}{(x^2 + 1)} = \{a + bi : a, b \in \mathbb{R}, i^2 = -1\},$$

el anillo de los paracomplejos

$$\mathbb{P} = \frac{\mathbb{R}[x]}{(x^2 - 1)} = \{a + bj : a, b \in \mathbb{R}, j^2 = 1\}$$

y el anillo de los números duales

$$\mathbb{D} = \frac{\mathbb{R}[x]}{(x^2)} = \{a + b\varepsilon : a, b \in \mathbb{R}, \varepsilon^2 = 0\}$$

son anillos totales de fracciones.

Proposición 2.6. Si R es un anillo total de fracciones, entonces

$$A = \frac{R[x]}{(x^2)} = \{a + b\gamma : a, b \in R, \gamma^2 = 0\}$$

es anillo total de fracciones.

Demostración. Sean $a + b\gamma, c + d\gamma \in A$. Por la fórmula del producto,

$$(a + b\gamma)(c + d\gamma) = ac + (bc + ad)\gamma.$$

Como R es anillo total de fracciones, tenemos dos posibilidades:

1. $a + b\gamma \in A$ es invertible si y sólo si $a \in R$ es invertible. En efecto, si $a \in R$ es invertible entonces existen $c, d \in R$, $(c, d) \neq (0, 0)$ tales que $ac = 1$ y $bc + ad = 0$, luego a es invertible en R . Recíprocamente, si a es invertible en R ,

$$(a + b\gamma)(a^{-1} - ba^{-2}\gamma) = 1.$$

Luego $a + b\gamma$ es invertible.

2. $a + b\gamma \in A$ es divisor de cero si y sólo si $a \in R$ es divisor de cero. En efecto, si $a + b\gamma \in A$ es divisor de cero, existen $c, d \in R$, $(c, d) \neq (0, 0)$ tales que $ac = bc + ad = 0$. Así, si c es divisor de cero, a es divisor de cero de R ; y si $c = 0$ entonces $ad = 0$ luego a es divisor de cero. Recíprocamente, si a es divisor de cero en R , existe $c \neq 0$ con $ac = 0$ y $bc + ad = 0$. En consecuencia, $a + b\gamma \in A$ es divisor de cero.

□

2. Existe un homomorfismo

$$\begin{aligned} \varphi : R &\rightarrow \Sigma \\ a &\mapsto \frac{a}{1} \end{aligned}$$

Proposición 2.7. Sean R un anillo, $S \subset R$ un subconjunto multiplicativo y $S^{-1}R = \{\frac{a}{b} : a \in R \text{ y } b \in S\}$. Consideremos el homomorfismo canónico

$$\begin{aligned} \varphi : R &\rightarrow S^{-1}R \\ a &\mapsto \frac{a}{1} \end{aligned}$$

Entonces

1. $\frac{a}{s} \in S^{-1}R$ es invertible si y sólo si existen $b \in R$ y $u \in S$ con $abu \in S$.
2. $\frac{a}{s} \in S^{-1}R$ es divisor de cero si y sólo si existe $b \in R$ tal que
 - (i) $bv \neq 0$ para todo $v \in S$,
 - (ii) existe $u \in S$ con $abu = 0$.
3. $a \in \text{Ker}(\varphi)$ si y sólo si existe $s \in S$ con $as = 0$.

Demostración. 1. $\frac{a}{s} \in S^{-1}R$ es invertible si y sólo si existe $\frac{b}{t} \in S^{-1}R$ tal que $\frac{a}{s} \frac{b}{t} = 1$ y esto equivale a que existe $u \in S$ tal que $(ab - st)u = 0$ luego $abu = stu \in S$. Recíprocamente, si $v := abu \in S$ entonces $\frac{abus}{sv} = 1$.

2. $\frac{a}{s} \in S^{-1}R$ es divisor de cero si y sólo si existe $\frac{b}{t} \neq 0$ tal que $\frac{a}{s} \frac{b}{t} = 0$ y esto equivale a que existe $u \in S$ tal que $abu = 0$ y $bv \neq 0$ para todo $v \in S$.

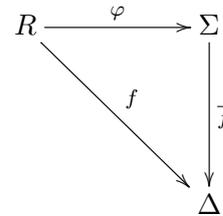
3. Inmediato. □

Observación 2.8. Si a es invertible en R , lo es en $S^{-1}R$ porque $aa^{-1}(1) = 1 \in S$. Pero si a es divisor de cero en R no necesariamente lo es en $S^{-1}R$ e incluso puede ser invertible en este anillo. Por ejemplo, en $R = \mathbb{Z}/(6)$, $\bar{2}$ es divisor de cero en R pero si $S = \{\bar{1}, \bar{2}, \bar{4}\}$ entonces S es un subconjunto multiplicativo y $\bar{2} \in S$ luego $\bar{2}$ es invertible en $S^{-1}R = \{\bar{0}, \bar{1}, \bar{2}\}$. Recíprocamente, a puede ser invertible en $S^{-1}R$ sin serlo en R y si a es divisor de cero en $S^{-1}R$ entonces a es divisor de cero en R .

Proposición 2.9. Sea S el subconjunto multiplicativo de los no divisores de cero de un anillo R . Consideremos el anillo $\Sigma = S^{-1}R = \{\frac{a}{b} : a \in R, b \in S\}$ entonces

1. Σ es un anillo total de fracciones.

tal que para todo anillo total de fracciones Δ y todo homomorfismo $f : R \rightarrow \Delta$ existe un único homomorfismo $\bar{f} : \Sigma \rightarrow \Delta$ con el cual el diagrama siguiente es conmutativo:



Demostración. 1. Sea $z = \frac{a}{b} \in \Sigma$. Si $a \in S$ entonces $a(1)(1) \in S$ luego, por la Proposición 2.7, z es invertible. Si $a \notin S$ entonces a es divisor de cero, luego existe $0 \neq c \in R$ tal que $ac = 0$. Así, $ac1 = 0$ y $cs \neq 0$ para todo $s \in S$ pues los elementos de S no son divisores de cero luego, por la Proposición 2.7, z es divisor de cero.

2. Es consecuencia de la propiedad universal de los anillos de fracciones ya que todo homomorfismo unitario de anillos transforma elementos invertibles en invertibles. □

El homomorfismo φ , de la Proposición 2.9, es inyectivo. En efecto, si $\varphi(a) = \frac{a}{1} = 0$, existe $b \in S$ tal que $ab = 0$ pero como S está formado por los elementos no divisores de cero entonces $a = 0$.

Definición 2.10. El anillo $\Sigma = S^{-1}R = \{\frac{a}{b} : a \in R, b \in S\}$, dado en la Proposición 2.9, se llama *anillo total de fracciones de R* .

Proposición 2.11. Un anillo Σ es anillo total de fracciones si y sólo si existe R , no necesariamente único, tal que Σ es el anillo total de fracciones de R .

Demostración. Si Σ es un anillo total de fracciones entonces Σ es el anillo total de fracciones de Σ . Recíprocamente, si Σ es el anillo total de fracciones de un anillo R , por la Proposición 2.9, Σ es un anillo total de fracciones. El anillo R no es único pues si Σ es el anillo total de fracciones de un anillo $R \neq \Sigma$, se tiene que Σ también es el anillo total de fracciones de Σ . □

El siguiente es otro ejemplo de anillo total de fracciones.

Ejemplo 2.12. Sean K un cuerpo y

$$R = K[x, y]_{(x,y)} / (xy, y^2).$$

1. $K[x, y]_{(x,y)}$ es un anillo local con ideal maximal $\mathfrak{m} = (x, y)$ donde identificamos $\frac{x}{1} = x$ y $\frac{y}{1} = y$. Note que R es un anillo local con ideal maximal $\mathfrak{m} = (\bar{x}, \bar{y})$, donde $\bar{x} = x + (xy, y^2)$ y $\bar{y} = y + (xy, y^2)$.
2. R es un anillo total de fracciones ya que los elementos que no están en el maximal \mathfrak{m} son invertibles por ser R anillo local y los elementos de \mathfrak{m} son divisores de cero pues existe $0 \neq \bar{y} \in \mathfrak{m}$ tal que $(\alpha\bar{x} + \beta\bar{y})\bar{y} = 0$ para todos $\alpha, \beta \in R$.
3. Los elementos de R admiten una escritura única como $\frac{a+\bar{x}A(\bar{x})+c\bar{y}}{b+\bar{x}B(\bar{x})+d\bar{y}}$ con $a, b, c, d \in K, b \neq 0$ y $A, B \in K[\bar{x}]$. Además los elementos de $R/(\bar{y})$ admiten una escritura única como $\frac{a+\bar{x}A(\bar{x})}{b+\bar{x}B(\bar{x})}$ con $a, b \in K, b \neq 0$ y $A, B \in K[\bar{x}]$. Note que $R/(\bar{y}) \simeq K[\bar{x}]_{(\bar{x})}$ y como $K[\bar{x}]_{(\bar{x})}$ es un dominio entero, entonces el ideal (\bar{y}) es primo y $(\bar{y}) \subset \mathfrak{m}$.

Observación 2.13. Si R es un anillo total de fracciones y \mathfrak{a} es un ideal de R , entonces R/\mathfrak{a} no es en general un anillo total de fracciones, por ejemplo, sea R el anillo total de fracciones del Ejemplo 2.12. Como (\bar{y}) es un ideal primo no maximal de R entonces $R/(\bar{y})$ es un dominio entero y no es cuerpo. En consecuencia, $R/(\bar{y})$ no es anillo total de fracciones.

2.1. Producto directo de anillos

Consideremos el producto directo de una familia de anillos $\{R_i\}_{i \in I}$. Es decir, dada $\{R_i\}_{i \in I}$, existe un anillo $R = \prod_{i \in I} R_i$ junto con los homomorfismos de anillos $\mathbf{i}_i : R_i \rightarrow R, i \in I$, tal que para todo anillo S y para todos los homomorfismos $\varphi_i : R_i \rightarrow S$, existe un único homomorfismo $\varphi : R \rightarrow S$ con $\varphi_i = \varphi \circ \mathbf{i}_i$, ver [1, 8].

La suma directa de la familia anterior es el conjunto

$$\bigoplus_{i \in I} R_i := \left\{ (f_i) \in \prod_{i \in I} R_i : \text{casi todos los } f_i = 0 \right\}$$

donde por “casi todos” queremos decir “todos, excepto un número finito”.

Observe que si el conjunto de índices I es finito, entonces

$$\bigoplus_{i \in I} R_i = \prod_{i \in I} R_i.$$

La Proposición 2.14 caracteriza los elementos invertibles y los divisores de cero de un producto directo de anillos, ver [7]. Sea $\pi_i : R \rightarrow R_i$ la proyección i -ésima, es decir para $\mathbf{f} = (f(i))_{i \in I} \in R$, $\pi_i(\mathbf{f}) = f(i)$.

Proposición 2.14. Sean $R = \prod_{i \in I} R_i$ y $\mathbf{f} = (f(i))_{i \in I} \in R$. Entonces

- (1) \mathbf{f} es invertible si y sólo si, para todo $i \in I$, $\pi_i(\mathbf{f}) = f(i)$ es invertible.
- (2) \mathbf{f} es un divisor de cero si y sólo si existe $i \in I$ tal que $\pi_i(\mathbf{f}) = f(i)$ es divisor de cero.

Demostración. Se sigue de las definiciones. \square

El Corolario 2.15 muestra que el producto de anillos totales de fracciones es anillo total de fracciones y, en particular, el producto directo de cuerpos es anillo total de fracciones.

Corolario 2.15. Si para todo $i \in I, R_i$ es un anillo total de fracciones, entonces $R = \prod_{i \in I} R_i$ es también anillo total de fracciones.

Demostración. Consecuencia de la Proposición 2.14 ya que R_i es anillo total de fracciones para todo $i \in I$. \square

Corolario 2.16. Sean $R = \prod_{i \in I} R_i$ y $\mathbf{f} = (f(i))_{i \in I} \in R$. Si para todo $i \in I, R_i$ es un cuerpo, entonces

1. \mathbf{f} es invertible si y sólo si $f(i) \neq 0$ para todo $i \in I$.
2. \mathbf{f} es un divisor de cero si y sólo si existe $i \in I$ tal que $f(i) = 0$.
3. R es un anillo total de fracciones.

Demostración. Las dos primeras afirmaciones se tienen por la Proposición 2.14 y la tercera por el Corolario 2.15. \square

Corolario 2.17. Si, para todo $i \in I, R_i$ es un anillo y $R = \prod_{i \in I} R_i$ es un anillo total de fracciones entonces R_i es un anillo total de fracciones, para todo $i \in I$.

Demostración. Consecuencia de la Proposición 2.14 ya que R es anillo total de fracciones. \square

3. Anillo de Hermite

Si M es un R -módulo libre, toda base $\mathcal{B} = \{\mathbf{u}_i\}_{i \in I}$ de M induce un isomorfismo $M \simeq R^I$ que asocia a cada $\mathbf{a} \in M$ sus coordenadas $(a_i)_{i \in I}$ en la base \mathcal{B} .

Definición 3.1. Sean M un R -módulo libre y $\mathcal{B} = \{\mathbf{u}_i\}_{i \in I}$ una base de M . Definimos $I(\mathbf{a})$ como el ideal de R generado por las “coordenadas” de \mathbf{a} en \mathcal{B} . Es decir, si $\mathbf{a} = \sum_{i \in I} a_i \mathbf{u}_i$, entonces $I(\mathbf{a}) = (\{a_i\}_{i \in I})R = (\{a_i\}_{i \in I})$.

Proposición 3.2. $I(\mathbf{a})$ es independiente de la base \mathcal{B} elegida.

Demostración. Sea $\mathcal{B}' = \{\mathbf{v}_i\}_{i \in I}$ otra base de M . Entonces $\mathbf{v}_i = \sum_{j \in I} c_{ij} \mathbf{u}_j$ donde para todo $i, \#(j : c_{ij} \neq 0) < \infty$. Luego

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= \sum_{i \in I} b_i \mathbf{v}_i = \sum_{i \in I} b_i \sum_{j \in I} c_{ij} \mathbf{u}_j \\ &= \sum_{j \in I} \left(\sum_{i \in I} c_{ij} b_i \right) \mathbf{u}_j. \end{aligned}$$

Además, como $\mathbf{a} = \sum_{j \in I} a_j \mathbf{u}_j$, entonces $a_j = \sum_{i \in I} c_{ij} b_i$ y $(\{a_j\}_{j \in I}) \subset (\{b_i\}_{i \in I})$. Por simetría en la prueba tenemos que $(\{b_i\}_{i \in I}) \subset (\{a_j\}_{j \in I})$ y por tanto $(\{a_j\}_{j \in I}) = (\{b_i\}_{i \in I})$. \square

Definición 3.3. Sea M un R -módulo libre de rango finito.

1. Un elemento $\mathbf{a} \in M$ se dice *unimodular* si $I(\mathbf{a}) = R$.
2. Un elemento $\mathbf{a} \in M$ se llama *complementable* si existe una base de M que contiene a \mathbf{a} .
3. Un anillo R se llama *anillo de Hermite* si para todo M , R -módulo libre de rango finito, cada elemento unimodular es complementable.

Observación 3.4. Sea $M = R^n$.

1. Un vector fila $(a_1, \dots, a_n) \in R^n$ es unimodular si y sólo si existen $\lambda_1, \dots, \lambda_n \in R$ tales que $\lambda_1 a_1 + \dots + \lambda_n a_n = 1$.
2. Un elemento $(a_1, \dots, a_n) \in R^n$ es complementable si y sólo si existe una matriz A invertible de tamaño $n \times n$ cuya primera fila es (a_1, \dots, a_n) .

3. Un anillo R es Hermite si y sólo si, para todo n , todo vector $(a_1, \dots, a_n) \in R^n$ unimodular es complementable.

En 1.976 la conjetura de los anillos de Hermite se enunciaba como (ver [13, 12, 17]): Si R es un anillo de Hermite, entonces $R[x]$ es también un anillo de Hermite. Esta conjetura es equivalente a que si R es un anillo conmutativo y $v = (v_0(x), \dots, v_n(x))$ es una fila unimodular sobre $R[x]$ tal que $v(0) = (1, 0, \dots, 0)$ entonces v puede ser complementada a una matriz en $GL_{n+1}(R[x])$. Mnif y Yengui en [15] presentan un algoritmo para complementar filas unimodulares sobre anillos noetherianos pero finalmente Yengui en [17] prueba la conjetura en el caso en que R tiene dimensión de Krull menor o igual a 1, y su demostración depende en gran medida de Roitman [16].

Ejemplo 3.5. Un cuerpo y el dominio \mathbb{Z} son ejemplos de anillos de Hermite. Además, el anillo de polinomios $K[x_1, \dots, x_n]$, con K cuerpo, es ejemplo de anillo de Hermite debido al Teorema de Quillen-Suslin.

Veamos un ejemplo de un anillo que no es Hermite [16].

Ejemplo 3.6 (Una fila unimodular que no es complementable). Consideremos el anillo de polinomios reales sobre la 2-esfera S^2 ,

$$R = \frac{\mathbb{R}[x, y, z]}{(x^2 + y^2 + z^2 - 1)}.$$

Entonces $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) \in R^3$ es una fila unimodular pues $\bar{x} \bar{x} + \bar{y} \bar{y} + \bar{z} \bar{z} - 1 = \bar{0}$. Ahora veamos que $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ no es complementable:

Supongamos que $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ es complementable es decir que existe $Q \in GL_3(R)$ tal que

$$Q = \begin{pmatrix} \bar{x} & \bar{y} & \bar{z} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

Considere $B = (Q^t)^{-1}$ entonces $BQ^t = I_3$ y

$$\begin{aligned} &\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{x} & a_{21} & a_{31} \\ \bar{y} & a_{22} & a_{32} \\ \bar{z} & a_{23} & a_{33} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Entonces, la aplicación

$$\begin{aligned} \phi : S^2 &\rightarrow \mathbb{R}^3 \\ p &\mapsto (b_{21}(p), b_{22}(p), b_{23}(p)) \end{aligned}$$

es un campo vectorial analítico sobre S^2 tal que nunca se anulan las tres componentes al mismo tiempo, pues es una fila de una matriz invertible y esto no es posible por la topología de S^2 .

En la Proposición 3.7 vemos otro ejemplo importante de anillo de Hermite.

Proposición 3.7. Sea R un anillo local, es decir, R tiene un único ideal maximal. Entonces R es anillo de Hermite.

Demostración. Sea \mathfrak{m} el ideal maximal de R . Para toda fila unimodular $(a_1, \dots, a_n) \in R^n$ existen $x_1, \dots, x_n \in R$ tales que $a_1x_1 + \dots + a_nx_n = 1$. Entonces el ideal generado por x_1, \dots, x_n cumple que $(x_1, \dots, x_n) \not\subseteq \mathfrak{m}$. Esto es, existe i tal que $x_i \notin \mathfrak{m}$. Luego x_i es invertible, es decir, existe $x_i^{-1} \in R$ tal que $x_ix_i^{-1} = 1$. Así, existe una matriz con determinante 1,

$$\begin{vmatrix} x_1 & x_2 & \cdots & x_{i-1} & x_i & x_{i+1} & \cdots & x_n \\ \lambda & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \end{vmatrix} = \lambda x_i.$$

Note que $\lambda x_i = 1$ si $\lambda = (-1)^{i+1}x_i^{-1}$. En consecuencia R es un anillo de Hermite. \square

Observe que un anillo local es Hermite pero no es necesariamente anillo total de fracciones. Por ejemplo, $\mathbb{Z}/(6)$ es un anillo total de fracciones y no es anillo local, de igual forma existen anillos locales que no son anillos totales de fracciones.

Proposición 3.8. Sea $\{R_i\}_{i \in I}$ una familia de anillos de Hermite, entonces $R = \prod_{i \in I} R_i$ es anillo de Hermite.

Demostración. Consideremos la proyección i -ésima, $\pi_i : R \rightarrow R_i$. Para toda fila unimodular

$(\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n) \in R^n$, existen $\mathbf{b}_1, \dots, \mathbf{b}_n \in R$ tales que $\mathbf{b}_1\mathbf{a}_1 + \dots + \mathbf{b}_n\mathbf{a}_n = \mathbf{1}$. Aplicando la proyección i -ésima, $\pi_i(\mathbf{b}_1)\pi_i(\mathbf{a}_1) + \dots + \pi_i(\mathbf{b}_n)\pi_i(\mathbf{a}_n) = 1$, entonces $(\pi_i(\mathbf{a}_1), \dots, \pi_i(\mathbf{a}_n))$ es una fila unimodular para todo $i \in I$. Por otra parte, como R_i es un anillo de Hermite, existe una matriz invertible $M_i = (\alpha_{rs}^i)_{1 \leq r, s \leq n}$ con primera fila $(\pi_i(\mathbf{a}_1), \dots, \pi_i(\mathbf{a}_n))$ para todo $i \in I$, por tanto, existe $M = (\alpha_{rs})_{1 \leq r, s \leq n}$ invertible con primera fila $(\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n)$. En efecto, definiendo α_{rs} como $\pi_i(\alpha_{rs}) = \alpha_{rs}^i$ para todo $i \in I$ y como π_i es un homomorfismo de anillos entonces, para todo $i \in I$,

$$\begin{aligned} &\pi_i \left(\det \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 & \cdots & \mathbf{a}_n \\ \alpha_{21} & & \alpha_{2n} \\ \vdots & & \vdots \\ \alpha_{n1} & & \alpha_{nn} \end{pmatrix} \right) \\ &= \det \pi_i \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 & \cdots & \mathbf{a}_n \\ \alpha_{21} & & \alpha_{2n} \\ \vdots & & \vdots \\ \alpha_{n1} & & \alpha_{nn} \end{pmatrix} \\ &= \det \begin{pmatrix} \pi_i(\mathbf{a}_1) & \cdots & \pi_i(\mathbf{a}_n) \\ \alpha_{21}^i & & \alpha_{2n}^i \\ \vdots & & \vdots \\ \alpha_{n1}^i & & \alpha_{nn}^i \end{pmatrix} = 1. \end{aligned}$$

Luego la matriz M tiene determinante uno ya que $\det(\alpha_{rs})_{1 \leq r, s \leq n} = 1$ si y sólo si $\pi_i(\det(\alpha_{rs})_{1 \leq r, s \leq n}) = 1$ para todo $i \in I$. En consecuencia, R es anillo de Hermite. \square

Corolario 3.9. Un producto directo de cuerpos es anillo de Hermite.

Observación 3.10. Un subanillo de un anillo de Hermite no es en general Hermite y un cociente de un anillo de Hermite tampoco es Hermite. Por ejemplo, el anillo del Ejemplo 3.6 es un dominio entero por tanto su cuerpo de fracciones $\text{Fr}(R)$ es anillo de Hermite, $R \subset \text{Fr}(R)$ y R no es Hermite. Además $\mathbb{R}[x, y, z]$ es un anillo de Hermite y $R = \mathbb{R}[x, y, z]/(x^2 + y^2 + z^2 - 1)$ no lo es.

4. Álgebra finita sobre un cuerpo K

Considere A una K -álgebra finita, es decir, A es una álgebra conmutativa con unidad y de dimensión finita como espacio vectorial sobre un cuerpo K , su dimensión se denota por $\dim_K A$. En [7] hemos estudiado con más detalle las K -álgebras finitas. Existen,

salvo isomorfismos, tres álgebras de dimensión 2 sobre \mathbb{R} :

$$\mathbb{C} = \frac{\mathbb{R}[x]}{(x^2 + 1)}, \quad \mathbb{P} = \frac{\mathbb{R}[x]}{(x^2 - 1)}, \quad \mathbb{D} = \frac{\mathbb{R}[x]}{(x^2)}.$$

Esto es debido a que en una extensión de grado 2 de \mathbb{R} ,

$$A = \frac{\mathbb{R}[x]}{(x^2 + bx + c)}$$

se pueden dar tres casos según $x^2 + bx + c$ tenga dos raíces imaginarias, dos raíces reales distintas o una raíz doble. Los conjuntos \mathbb{C} , \mathbb{P} , \mathbb{D} son, respectivamente, los números complejos, los números paracomplejos y los números duales. Note que \mathbb{C} es un cuerpo, mientras que \mathbb{P} y \mathbb{D} no lo son pues \mathbb{P} tiene divisores de cero y \mathbb{D} tiene además elementos nilpotentes.

Las rectas proyectivas sobre las \mathbb{R} -álgebras \mathbb{C} , \mathbb{P} , \mathbb{D} generan las tres geometrías clásicas del plano, Moebius, Laguerre y Minkowski, ver [9]. Un problema abierto en geometría proyectiva es caracterizar la recta proyectiva sobre anillos. Existen trabajos recientes sobre este tema pero en general es una teoría muy incompleta. En [11] se presenta un trabajo sobre la geometría correspondiente a la \mathbb{R} -álgebra tridimensional $\frac{\mathbb{R}[x]}{(x^3)}$ y [6] es un estudio inicial de las rectas proyectivas sobre anillos totales de fracciones.

Proposición 4.1. ([7], Proposición 2.2). A es una K -álgebra finita si y sólo si A es una suma directa de K -álgebras finitas locales.

Proposición 4.2. Toda K -álgebra finita es un anillo total de fracciones.

Demostración. Sean A una K -álgebra finita y $\dim_K A = n$. Para todo $u \in A$, existe $r < n$ tal que $1, u, \dots, u^r$ son linealmente independientes y u^{r+1} depende linealmente de $\{1, u, \dots, u^r\}$ luego existen $b_0, b_1, \dots, b_r \in K$ tales que $u^{r+1} = b_r u^r + \dots + b_0 1$ y tenemos dos casos:

1. Si $b_0 = 0$ entonces $0 = u^{r+1} - b_r u^r - \dots - b_1 u = u(u^r - \dots - b_2 u - b_1 1)$, luego, u es divisor de cero. Note que $u^r - \dots - b_2 u - b_1 1 \neq 0$ ya que $1, u, \dots, u^r$ son linealmente independientes.
2. Si $b_0 \neq 0$ entonces $1 = b_0^{-1} u(u^r - \dots - b_2 u - b_1 1)$, por tanto, u es invertible.

En consecuencia, A es un anillo total de fracciones. \square

El ejemplo más simple de las K -álgebras finitas es el de las K -álgebras $A = \frac{K[x]}{(f(x))}$ caracterizadas por la existencia de $u \in A$ tal que $1, u, \dots, u^{n-1}$ es base de A como K -espacio vectorial. Obviamente no toda K -álgebra finita es de este tipo, por ejemplo, en $A = \frac{\mathbb{R}[x,y]}{(x,y)^2}$ todo elemento al cuadrado es cero, luego no puede existir $u \in A$ tal que $1, u, u^2$ sea base de A como K -espacio vectorial. El siguiente es ejemplo de anillo total de fracciones y anillo de Hermite que no es \mathbb{R} -álgebra finita.

Ejemplo 4.3. (Un anillo total de fracciones con maximal no nilpotente)

Sea $\mathbb{R}[[x, y]]$ el anillo de series de potencias con coeficientes en \mathbb{R} . Consideremos el anillo

$$R = \frac{\mathbb{R}[[x, y]]}{(x(x+y), y(x+y))} = \{a + b\bar{y} + \bar{x}s(\bar{x}) : a, b \in \mathbb{R} \text{ y } s(\bar{x}) \in \mathbb{R}[[\bar{x}]]\}.$$

Note que los elementos de R satisfacen que $\bar{x}^2 = \bar{y}^2 = -\bar{x}\bar{y}$ y en general para cada $r \geq 2$, $\bar{x}^r = (-1)^s \bar{y}^s \bar{x}^{r-s}$ para todo $s = 1, \dots, r$. El producto de dos elementos en R es

$$(a + b\bar{y} + \bar{x}s(\bar{x}))(c + d\bar{y} + \bar{x}t(\bar{x})) = ac + (ad + bc)\bar{y} + \bar{x}h(\bar{x}),$$

donde $h(\bar{x}) \in \mathbb{R}[[\bar{x}]]$. Veamos que R es un anillo total de fracciones.

1. Si $a \neq 0$ entonces $a + b\bar{y} + \bar{x}s(\bar{x})$ es invertible. En efecto, por la fórmula del producto,

$$\begin{aligned} & (a + b\bar{y} + \bar{x}s(\bar{x}))(a - b\bar{y} + \bar{x}s(\bar{x})) \\ &= (a + \bar{x}s(\bar{x}))^2 - b^2\bar{y}^2 \\ &= (a + \bar{x}s(\bar{x}))^2 - b^2\bar{x}^2 \\ &= a^2 + \bar{x}h(\bar{x}) \end{aligned}$$

donde $h(\bar{x}) = 2as(\bar{x}) + \bar{x}(s(\bar{x}))^2 - b^2\bar{x}$. Note que $a^2 + \bar{x}h(\bar{x}) \in \mathbb{R}[[\bar{x}]]$ es invertible ya que $a \neq 0$ luego existe $r(\bar{x}) \in \mathbb{R}[[\bar{x}]]$ tal que $(a + b\bar{y} + \bar{x}s(\bar{x}))(a - b\bar{y} + \bar{x}s(\bar{x}))r(\bar{x}) = 1$. En consecuencia, $a + b\bar{y} + \bar{x}s(\bar{x})$ es invertible.

2. Si $a = 0$ entonces $a + b\bar{y} + \bar{x}s(\bar{x})$ es un divisor de cero. En efecto, si $a = 0$ entonces existe $\bar{x} + \bar{y} \in R$ tal que $(b\bar{y} + \bar{x}s(\bar{x}))(\bar{x} + \bar{y}) = 0$.

Note que R es anillo local con ideal maximal (\bar{x}, \bar{y}) pues está formado por las no unidades de R . Además,

R no es nilpotente pues si lo fuera existiría $n \in \mathbb{N}$

tal que $(\bar{x}, \bar{y})^n$ y en particular existiría $n \in \mathbb{N}$ tal que $\bar{x}^n = 0$. Como $\bar{x} = x + (x(x+y), y(x+y))$ entonces $\bar{x}^n = x^n + (x(x+y), y(x+y)) = 0$ esto es $x^n \in (x(x+y), y(x+y))$. Luego $x+y$ divide a x^n y esto es absurdo. En consecuencia, R es un anillo total de fracciones y anillo local pero no es \mathbb{R} -álgebra finita. Además, por la Proposición 3.7, R es anillo de Hermite.

Proposición 4.4. Toda K -álgebra finita es un anillo de Hermite.

Demostración. Sea A una K -álgebra finita. Por la Proposición 4.1, existen A_1, \dots, A_r K -álgebras locales finitas tales que $A = A_1 \times \dots \times A_r$. Puesto que A_1, \dots, A_r son anillos locales, por la Proposición 3.7, A_1, \dots, A_r son anillos de Hermite y por la Proposición 3.8, el producto de anillos de Hermite es un anillo de Hermite. En consecuencia, A es un anillo de Hermite. \square

5. Conclusiones

En este artículo se han estudiado propiedades generales de anillos totales de fracciones y anillos de Hermite. Se consideran las K -álgebras finitas para probar que estas son anillos totales de fracciones y anillos de Hermite. Además, se mostró que el producto directo de cuerpos es también un anillo total de fracciones y anillo de Hermite.

La relación del anillo total de fracciones con otros anillos es un tema de investigación en la actualidad en álgebra conmutativa [2, 10]. Además, resolver la conjetura de los anillos de Hermite es de interés permanente entre los investigadores [12, 13, 15, 16, 17]. Nuestro interés en estos dos anillos se basa en un problema abierto en geometría proyectiva, el cual consiste en caracterizar la recta proyectiva sobre anillos [6, 9, 11]. Existen trabajos recientes sobre este tema pero en general es una teoría muy incompleta. [11] es un trabajo sobre la geometría correspondiente a la \mathbb{R} -álgebra tridimensional $\frac{\mathbb{R}[x]}{(x^3)}$. Más exactamente, queremos caracterizar las rectas proyectivas sobre anillos totales de fracciones y anillos de Hermite. Para alcanzar este fin, se han estudiado las K -álgebras finitas en [7] y [6] es un estudio preliminar de la recta proyectiva sobre anillos totales de fracciones.

6. Agradecimientos

Los autores desean agradecer a los árbitros de la revista por sus comentarios y sugerencias.

Referencias

- [1] F. Anderson and K. Fuller, Rings and Categories of Modules, Second Edition, Springer-Verlag, New York, 1992. 2, 5
- [2] M. Arapovic, "Characterizations of the 0-dimensional rings", Glasnik Matematički, vol. 18, no. 38, pp. 39-46, 1983. 2, 9
- [3] M.F. Atiyah y I.G. Macdonald, Introducción al álgebra conmutativa, Editorial Reverté S. A., Barcelona, 1980. 2
- [4] N. Bourbaki, Commutative algebra, Springer-Verlag, Translated from the french, Reprint of the 1972 edition, 1989. 2
- [5] D. Eisenbud, Commutative Algebra, with a view toward Algebraic Geometry, Springer-Verlag, New York, 1995. 2
- [6] C. Granados Pinzón, Tesis doctoral: Álgebras finitas sobre un cuerpo. La recta proyectiva, Universidad de Valladolid, Valladolid, 2015. 2, 8, 9
- [7] C. Granados Pinzón y W. Olaya León, " K -álgebras finitas conmutativas con unidad, Ingeniería y Ciencia", vol. 12, no. 24, pp. 31-49, 2016. 2, 5, 7, 8, 9
- [8] C. Granados Pinzón, W. Olaya León y S. Pinzón, "Estimación del cardinal del espectro maximal de un producto de cuerpos", Ciencia en Desarrollo, vol. 9, no. 2, pp. 83-93, 2018. 5
- [9] E. Hartmann, "Planar Circle Geometries: an introduction to Moebius-, Laguerre- and Minkowski-planes", Darmstadt University of Technology, 2004. Disponible en: <http://www.mathematik.tu-darmstadt.de/~ehartmann/circlegeom-introd.pdf> 2, 8, 9
- [10] M. Hashimoto, "Equivariant total ring of fractions and factoriality of rings generated by semi-invariants", Communications in Algebra 43, pp. 1524-1562, 2015. 2, 9
- [11] H. Havlicek and K. List, "A three-Dimensional Laguerre geometry and its visualization, In proceedings-Dresden Symposium geometry:

- constructive and kinematic”, Institut für geometrie TU Dresden, Dresden pp. 122-129, 2003. arXiv:1304.0223v1 [math.AG] 31 Mar 2013. 2, 8, 9
- [12] T.Y. Lam, Serre’s Problem on Projective Modules, Springer Monographs in Mathematics, 2006. 2, 6, 9
- [13] T.Y. Lam, Serre’s conjecture, Lecture notes in mathematics 635, Springer-Verlag, Berlin-New York, 1978. 2, 6, 9
- [14] H. Matsumura, Commutative Ring Theory, Cambridge University Press, Cambridge, 1989. 2
- [15] A. Mnif and I. Yengui, “An algorithm for unimodular completion over Noetherian rings”, J. Algebra 316, pp. 483-498, 2007. 2, 6, 9
- [16] M. Roitman, “Completing Unimodular Rows to Invertible Matrices”, J. Algebra 49, pp. 206-211, 1977. 2, 6, 9
- [17] I. Yengui, “The Hermite ring conjecture in dimension one”, J. Algebra 320, pp. 437-441, 2008. 2, 6, 9

Fibras núcleo/coraza de Carboximetilcelulosa/ Ácido Poliláctico cargadas con Curcumina.

Core/shell fibers of Carboxymethylcellulose/ Poly(lactic acid) loaded with Curcumin

Jadileyg Gabriela León Pérez^a
Gethzemani Mayeli Estrada Villegas^{b,c}
Juan Morales-Corona^c
Roberto Olayo^c
Roberto Olayo-Valles^{c*}

Fecha de Recepción: 14.03.2020

Fecha de Aceptación: 17.05.2020

Doi: <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.10864>

RESUMEN

Para dosificar curcumina (Cur) evitando su degradación, se diseñó un material polimérico que consta de fibras con estructura núcleo/coraza. Se utilizó la técnica de electrohilado coaxial para obtener de fibras con núcleo de ácido poliláctico (PLA) y coraza de carboximetilcelulosa (CMC). Fibras de CMC/PLA fueron comparadas con fibras convencionales de PLA cargadas con curcumina. Imágenes de microscopía electrónica de barrido permitieron caracterizar la estructura núcleo/coraza de las fibras de CMC/PLA-Cur. La presencia de Cur en las fibras fue confirmada por espectroscopía Raman. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido mostraron el efecto de la incorporación de Cur en el comportamiento térmico y permitió contrastar las fibras de PLA con las de CMC/PLA. Se realizaron experimentos de liberación de Cur a pH fisiológico y los resultados se ajustaron al modelo de Korsmeyer-Peppas. La tasa de liberación de fibras de CMC/PLA es significativamente menor a la de fibras de PLA sin coraza.

Palabras clave: Carboximetilcelulosa, Poli(ácido láctico), Curcumina, Fibras Núcleo/Coraza, Electrohilado Coaxial.

Abstract

To dose curcumin (Cur) while avoiding its degradation, a polymeric material consisting of fibers with core/shell structure was designed. Coaxial electrospinning allowed us to obtain fibers with poly(lactic acid) (PLA) core, and carboxymethylcellulose (CMC) shell. CMC/PLA fibers were compared with conventional PLA fibers. Scanning electron microscopy images allowed us to characterize the core/shell structure of CMC/PLA-Cur fibers. The presence of Cur in the fibers was confirmed by Raman spectroscopy. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry showed the effect of Cur on the thermal behavior of the fibers, and showed contrasting behavior between CMC/PLA and PLA fibers. Cur release experiments were performed at physiological pH and the results were fitted with the Korsmeyer-Peppas model. The release rate of CMC/PLA fibers was significantly lower than PLA fibers.

Keywords: Carboxymethylcellulose, Poly (lactic acid), Curcumin, Core/Shell Fibers, Coaxial Electro-spinning.

^a Grupo de Investigación en desarrollo y aplicación de nuevos materiales – DANUM, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Boyacá, Colombia.

^b CONACyT-Centro de Investigación en Química Aplicada, Av. Alianza Sur 204, Parque de Innovación Investigación Tecnológica, Apodaca, Nuevo León, 66629 México.

^c Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, Av. San Rafel Atlixco 186, Col. Vicentina, Ciudad de México, 09340, México.

* Autor de correspondencia: rolv@xanum.uam.mx

RESUMEN GRAFICO

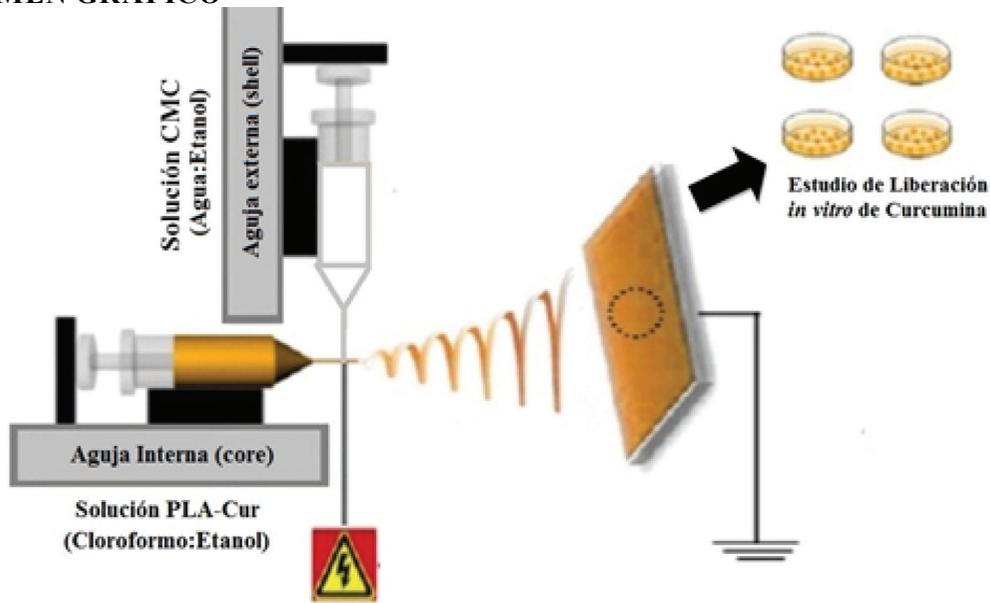


Figura 1. Proceso de electrohilado para la obtención de fibras núcleo/coraza de CMC/PLA-Cur.

1. INTRODUCCIÓN

Para que el perfil de liberación de fármacos sea efectivo se requiere de materiales que posibiliten esta acción. Actualmente se están desarrollando sistemas de liberación controlada de fármacos utilizando fibras poliméricas con una configuración núcleo/coraza que incorporan moléculas de fármaco de forma segura, manteniendo la dosis del medicamento dentro de los niveles terapéuticos y reduciendo la frecuencia de administración [1].

En el caso de sistemas de liberación controlada de fármaco empleando fibras núcleo/coraza, la estructura de la fibra es de gran interés, ya que proporciona mayor control de las propiedades químicas y mecánicas [2][3]. Una de las mayores ventajas de esta técnica es la flexibilidad para la selección de diferentes materiales que conformarían su estructura. Las fibras con un material de núcleo mecánicamente más fuerte y un material de cubierta funcional [4] permiten mejorar el área superficial de la fibra y la funcionalidad del material [5], encapsulando el fármaco en el núcleo de la fibra, de tal manera que la capa de la cubierta polimérica actúe como barrera para reducir la liberación explosiva del fármaco [4].

La encapsulación de agentes bioactivos, como fármacos y factores de crecimiento, ha sido objeto de estudio en aplicaciones de biomateriales para ingeniería de tejidos. En particular se han utilizado

materiales con estructura núcleo/coraza con este fin. Ejemplos representativos de ello se encuentran en regeneración de los conductos de nervio periférico, fabricación de armazones vasculares unidos con heparina, nanofibras cortas inyectables mínimamente invasivas para la ingeniería del tejido cardíaco, evaluación *in vitro* e *in vivo* de la liberación de proteína morfogenética ósea recombinante para la regeneración del defecto óseo, andamios coaxiales electrohilados para la diferenciación condrogénica, entre otros [6] [7].

La curcumina (Cur) ha sido objeto de estudio debido a sus propiedades antiinflamatorias, antioxidantes, anticancerígenas, antimutagénicas, anticoagulantes, antibacterianas, antifúngicas, entre otras [8]. Aparentemente, su estructura compuesta por dos anillos aromáticos conectados por dos grupos carbonilo insaturados que se estabilizan mediante puentes de hidrógeno asociados al grupo OH central, son considerados los sitios funcionales responsables de la actividad biológica del fármaco [9]. Sin embargo, la naturaleza hidrofóbica de este compuesto y su baja estabilidad a pH fisiológico dificulta su dosificación.

Este estudio tiene como objetivo el desarrollo de un material polimérico compuesto por fibras núcleo-coraza para la liberación controlada de Cur. Se emplearon fibras con núcleo de ácido poliláctico (PLA) cargado con Cur y coraza de carboximetilcelulosa (CMC). El PLA es uno de los

polímeros con mayor potencial biomédico debido a sus excelentes propiedades físicas y mecánicas, es altamente versátil y puede utilizarse para distintas formulaciones [10]. Por su parte, la CMC es un polímero biocompatible, biodegradable, que tiene la capacidad de encapsular fármacos poco solubles en agua, extender el tiempo de liberación y mejorar la biodisponibilidad del fármaco [11]. Se evaluó el perfil de liberación de Cur en medio fisiológico ajustándolo al modelo de Korsmeyer-Peppas.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Materiales

PLA (45,000 g/mol) fue obtenido de Natureworks (USA), CMC (Mw 90,000 g/mol) y PEO (agente tensoactivo) (Mw 900 kDa) de Sigma Aldrich. Cur (GNC Herbal Plus) fue purificada por extracción líquido-líquido hasta alcanzar una pureza del 98%. Cloroformo ($\geq 99.99\%$) y etanol ($\geq 99.92\%$) fueron obtenidos de J.T Baker SOLUSORB. Para el estudio de liberación *in vitro* de Cur se preparó Buffer Fosfato Salino (PBS) a pH=7,4, compuesto por cloruro de sodio (NaCl) (Sigma Aldrich, 99%), cloruro de potasio (KCl) (Sigma Aldrich, 99%), fosfato disódico (Na_2HPO_4) (Sigma Aldrich, 99.95%) y fosfato monopotásico (KH_2PO_4) (Sigma Aldrich, 98%).

2.2. Preparación de las soluciones poliméricas de PLA-Cur y CMC

Para determinar los parámetros óptimos para la obtención de fibras se prepararon, en primera instancia, fibras simples de PLA-Cur y fibras de CMC por separado usando la técnica de electrohilado convencional. Las fibras de PLA-Cur se prepararon siguiendo el procedimiento reportado por León, *et al.* [12]. Se disolvió 1.0 g de PLA en 10 mL de una mezcla de cloroformo/etanol en proporción 9:1 en volumen, y se agregó 0.05 g de Cur. Esta solución se mantuvo con agitación magnética durante 12 horas a temperatura ambiente.

Por otra parte, para obtener fibras de CMC, se disolvieron 0.1 g de CMC y 0.1 g de poli(óxido de etileno) (PEO) (tensoactivo) en 10 mL de una mezcla de agua/etanol en proporción 1:1 en volumen. Esta solución se mantuvo con agitación magnética a 20 °C durante 12 Se probaron diferentes condiciones en el proceso de electrohilado para obtener fibras simples. Las condiciones que

permitieron obtener fibras sin defectos se usaron en el proceso coaxial.

2.2.1 Electrohilado Coaxial

Para la fabricación de fibras núcleo/coraza se empleó la técnica de electrohilado coaxial utilizando una boquilla coaxial con un diámetro interno de 0.8 mm y un diámetro externo de 2.0 mm. El flujo de las soluciones fue establecido por dos bombas de inyección de jeringa con velocidades de flujo de 0.2 y 2 mL/h, para las soluciones de PLA-Cur (núcleo) y CMC (coraza), respectivamente. Se aplicó un voltaje de 24 kV y la distancia entre la aguja y el colector fue de 25 cm. El proceso de electrohilado se llevó a cabo a 25 °C.

2.3. Caracterización

La morfología de la superficie de las fibras fue observada mediante microscopía electrónica de barrido (Scanning Microscope JEOL JSM 7600F). Los tamaños de las fibras se midieron en el software ImageJ (National Institutes of Health) y las distribuciones de tamaño se ajustaron a una distribución lognormal cuya función de densidad de probabilidad es descrita por la Ecuación 1.

$$p(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d \ln \sigma_g} \exp \left(-\frac{\ln\left(\frac{d}{d_g}\right)^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right) \quad (1)$$

En la Ecuación 1, d es el diámetro de las fibras, d_g es el diámetro medio geométrico y σ_g es la desviación estándar geométrica.

La composición química de las fibras se caracterizó mediante espectroscopía Raman (Alpha300 RA). El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo Pyris 1 TGA (Perkin Elmer) cuyo porcentaje de pérdida de peso en función de la temperatura se midió en el intervalo de temperatura de 30 °C a 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo una atmósfera controlada de nitrógeno. Las transiciones térmicas de las fibras poliméricas conteniendo el fármaco, se caracterizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC 2820 Modulated DSC, TA Instruments) en el intervalo de temperatura de 0

°C a 220 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, bajo atmósfera de nitrógeno.

2.4. Estudio de liberación *in vitro*

Siguiendo el procedimiento previamente reportado por León, *et al.* [12], el análisis de liberación del fármaco se realizó usando muestras de PLA-Cur y CMC/PLA-Cur con un peso promedio de 5.5 mg, estas fueron inmersas en 10 mL de una mezcla de buffer de fosfato salino (PBS): etanol con proporción 70:30 en volumen, a pH 7.4, 37°C y se colocaron bajo agitación magnética continua. La concentración de Cur en el medio se determinó utilizando espectrometría ultravioleta-visible (Cary 8454, Agilent Technologies) midiendo la absorbancia a una longitud de onda de excitación de 420 nm. Una vez evaluado el analito, se dispuso de nuevo en la solución original.

2.5. Modelado del perfil de liberación de Cur

Se han reportado diversos factores que afectan la velocidad a la que un fármaco se libera de

una matriz polimérica en una fase líquida. En este estudio, los perfiles de liberación de Cur. a partir de fibras de PLA y de PLA/CMC fueron modelados con el modelo de Korsmeyer-Peppas (Ecuación 2).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n$$

En la Ecuación 2, M_t es la cantidad acumulada de Cur liberada en el tiempo t , M_∞ es la cantidad de Cur liberada a tiempos largos, k es la constante de tasa de liberación y n es un coeficiente que se relaciona con el mecanismo de liberación [13].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Morfología y estructura de las fibras

La morfología de las fibras electrohiladas se observó mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 2).

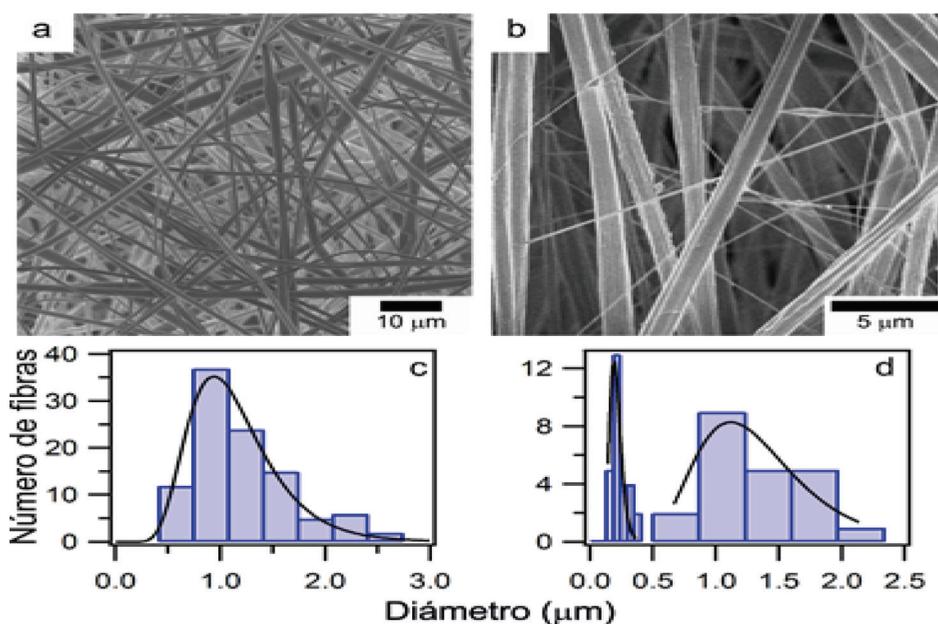


Figura 2. Imágenes de SEM y distribuciones de tamaño de fibras de PLA-Cur 5% (a, c) y CMC/PLA-Cur 5% (b, d).

A partir de las imágenes de SEM se obtuvieron histogramas de tamaño de las fibras (Figura 2). Las distribuciones de tamaño que muestran los histogramas son mejor descritas por distribuciones

lognormal. A los histogramas se les ajustó una curva de distribución lognormal cuyos parámetros se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de ajustes de distribución lognormal a las distribuciones de tamaño.

	PLA-Cur 5%	CMC/PLA-Cur 5%	
d_g (μm)	0.94	0.19	1.12
σ_g	0.37	0.23	0.34

En la Fig. 2(a), las fibras de PLA cargadas con curcumina presentan una pequeña protuberancia atribuida posiblemente a la acumulación de droga en la fibra. Los tamaños de fibras obtenidos dan como resultado diámetros promedio de $0.94 \mu\text{m}$.

Por su parte, en las fibras electrohiladas de CMC/PLA-Cur 5% presentes en la Fig. 2(b) se puede apreciar una estructura tipo núcleo-coraza, además estas fibras están alineadas, posiblemente por el efecto de la velocidad angular del colector. La inclusión de CMC en la fibra promueve el aumento del diámetro de la fibra con respecto a las que no están recubiertas como se puede apreciar en su distribución de tamaños (Fig. 2(d)). Aparentemente es una matriz fibrosa con mayor tamaño de poros y con un diámetro promedio de $1.12 \mu\text{m}$ además presenta fibras más pequeñas enredadas en las fibras de mayor diámetro, las cuales tienen un diámetro promedio de $0.19 \mu\text{m}$.

Esta distribución bimodal en las fibras de CMC/PLA-Cur 5% se puede tener su causa en la incompatibilidad de las dos soluciones poliméricas. Desarrollar este tipo de material era un desafío debido a la naturaleza de los polímeros. El PLA es un polímero hidrofóbico, mientras por su parte la CMC es hidrofílico, por ello, fue necesario usar el etanol como co-solvente y el PEO como tensoactivo con el fin de disminuir la tensión superficial de las soluciones, aumentar la miscibilidad de los polímeros e incrementar la conductividad de las soluciones para hacer más eficaz el proceso de electrohilado [14]. Sin embargo durante el proceso, la interacción de las soluciones hidrofílica-hidrofóbica durante la formación del cono de Taylor promovieron la formación de fibras simples más delgadas que acompañan a las fibras recubiertas.

Posteriormente, para corroborar la estructura núcleo/coraza, una muestra de CMC/PLA-Cur 5% se sumergió en nitrógeno líquido y se realizó una criofractura para no afectar la estructura de la fibra. En la Fig. 3 se muestra una imagen obtenida de esta muestra. Se puede apreciar que la fibra tiene una estructura núcleo/coraza. El tamaño del núcleo es

de $(1.1 \pm 0.1) \mu\text{m}$; mientras que la fibra completa tiene un diámetro de $(1.7 \pm 0.2) \mu\text{m}$. Por lo tanto, la coraza tiene un grosor de $(0.3 \pm 0.1) \mu\text{m}$.

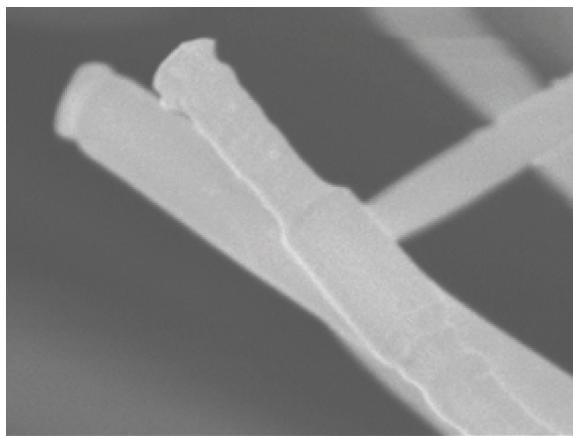


Figura 3. Imágenes SEM andamio de CMC/PLA-Cur 5%.

Esta estructura núcleo/coraza en el andamio de CMC/PLA-Cur 5%, compuesta por un núcleo de mayor tamaño y una envoltura más delgada, puede contribuir para que el fármaco cargado en las fibras núcleo de PLA permanezca activo después de someterse a diversos medios, prolongando el tiempo en que el fármaco puede almacenarse en la matriz polimérica sin perder su efecto terapéutico.

3.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman proporciona una alta sensibilidad para determinar compuestos polifenólicos y carotenos como la curcumina [12].

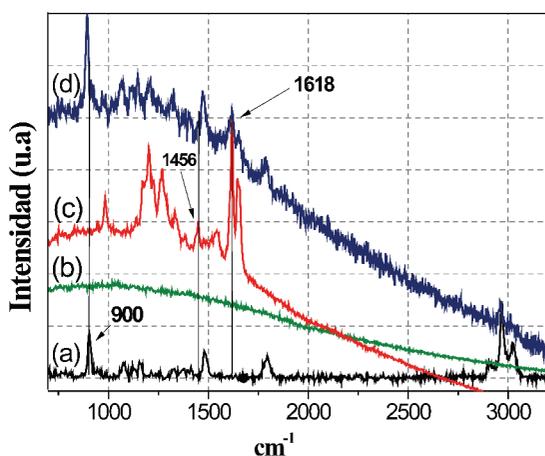


Figura 4. Espectro Raman de PLA (a), CMC (b), Cur (c) y CMC-PLA 5% (d).

Estos espectros presentan las vibraciones del estiramiento asimétrico del CH_3 del PLA a 3018 cm^{-1} y estiramientos simétricos a 2968 y 2902

cm^{-1} . El espectro presenta un pico a 900 cm^{-1} atribuido a la vibración de estiramiento del enlace C-COO del PLA [15]. Así mismo, se presentan señales correspondientes a la curcumina que se identifican por picos intensos entre 1644 y 1618 cm^{-1} , las cuales son atribuidas a vibraciones de estiramiento del enlace C=C y C=O de cadena intercalada, respectivamente. Además de ello, las bandas débiles en el rango de 1548 - 1456 cm^{-1} , corresponden a vibraciones de estiramiento del enlace C=C del anillo de benceno y vibración de flexión olefínica del enlace C-H del benceno, respectivamente [12].

Los andamios núcleo/coraza de CMC/PLA-Cur 5% presentan una señal a 894 cm^{-1} que se atribuye al enlace C-COO del PLA, la cual, a su vez se intensifica con la presencia de la CMC en la fibra [15]. Las señales correspondientes a la curcumina disminuyen su intensidad y también presentan un desplazamiento de bandas a causa de la emisión fluorescente del fármaco, la cual genera, además de ello, un espectro sin línea base horizontal [16]. Sin embargo, los espectros obtenidos mediante la espectroscopia Raman permitieron determinar la presencia del fármaco en las fibras.

3.3. Análisis térmico

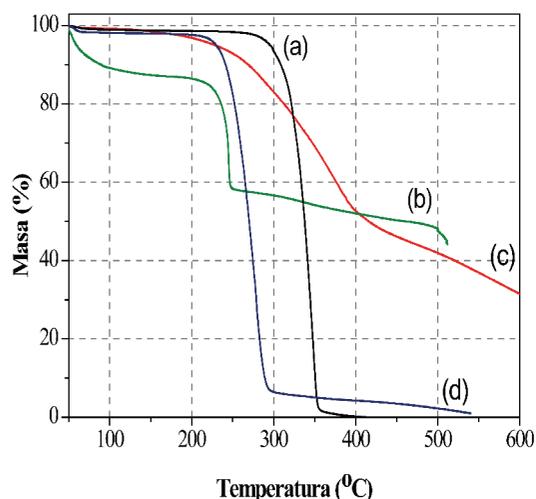


Figura 5. Termograma TGA de PLA (a), CMC (b), Cur (c) y CMC/PLA-Cur 5% (d).

El PLA es un material térmicamente estable y que no absorbe humedad del ambiente, su degradación térmica comienza hasta a una temperatura de 260°C , y se degrada completamente en un solo paso a una temperatura de 360°C [17]. El termograma

de CMC presenta una primer caída de masa entre 40 y 110°C , la cual indica que el material captura humedad siendo aproximadamente, el 12% de su masa inicial [18]. Se mantiene casi estable hasta los 200°C y ahí inicia una caída de masa importante que finaliza a los 250°C , en esta transición la CMC pierde el 30% de su masa inicial. Esta pérdida de masa se puede atribuir a la descomposición de los grupos COO que se descarboxilan en este intervalo de temperatura. Por último, entre 260 - 510°C , la CMC pierde 10% de su masa, teniendo aún 45% de su masa inicial, quedando en la zona de calentamiento restos calcinados de la CMC.

El termograma de la curcumina indica que es un material que absorbe poca humedad. Aproximadamente el 3% de su masa se mantiene estable hasta 200°C en donde inicia la primer descomposición térmica que finaliza a 410°C , en la cual se ha perdido la mitad de su masa. A esta temperatura se presenta un punto de inflexión donde la curva de descomposición es más suave y llega a 600°C conservando aún el 32% de su masa inicial. Presentándose además, en la zona de calentamiento, restos de curcumina que se degradaron a una temperatura superior a la que se llevó a cabo el estudio.

Las fibras núcleo/coraza presentan una ligera pérdida de peso, 3%, alrededor de los 120°C atribuida a la presencia de CMC en la fibra. Su descomposición térmica inicia a 210°C , realizándose en un sólo paso como el PLA y finalizando esta etapa con el 5% de su masa inicial a 290°C . Posteriormente, continúa degradación hasta llegar a 550°C en donde se ha consumido todo el material. Se hace evidente un desplazamiento en la temperatura de degradación, efecto atribuido a la presencia de CMC y curcumina. Y aunque la concentración de Cur es baja, estos resultados indican que probablemente los productos de degradación del fármaco inducen la degradación de PLA y CMC en las fibras núcleo/coraza, generando así la degradación de CMC/PLA-Cur a temperaturas menores en comparación del PLA.

El análisis térmico mediante DSC proporcionó la información acerca de las transiciones térmicas de los materiales diseñados, como se muestra en la Figura 6.

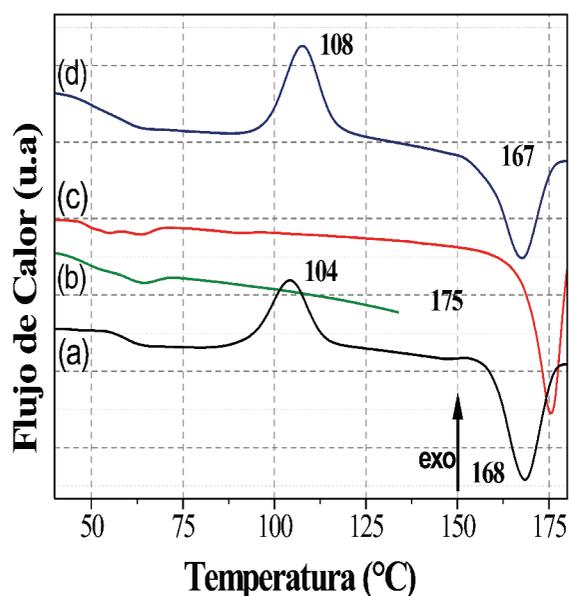


Figura 6. Termograma DSC de PLA (a), CMC (b), Cur (c), CMC/PLA-Cur 5% (d).

La curva de Cur presenta un pico endotérmico a 175°C correspondiente al punto de fusión. Mientras que el PLA exhibe tres transiciones principales, la T_g a 62°C, la temperatura de cristalización (T_c) a 104°C, y su temperatura de fusión (T_m) a 168°C, las cuales coinciden con lo reportado por León, *et al* [12]. La CMC presenta la T_g alrededor de 64°C atribuida a los efectos de eliminación de agua [19].

La incorporación de Cur en las fibras de PLA y CMC/PLA presenta una ligera variación de los valores de T_g , T_c y T_m . Esto como consecuencia del incremento generado por la movilidad de las cadenas poliméricas, debida a la ruptura de enlaces, los cuales producen un aumento del valor de la T_g y T_c y disminución relativa de la T_m , presentando un mayor empaquetamiento en las zonas amorfas del material con el fármaco y facilitando la formación de más zonas cristalinas para una mayor interacción entre cadenas [20].

3.4. Perfiles de liberación de Cur *in vitro*

Los resultados del estudio de liberación *in vitro* se muestran en la Figura 7. Se utilizó una curva de calibración con concentraciones de 4 a 40 mg/L para determinar la concentración del fármaco y así poder obtener los perfiles de liberación de Cur. Se tomaron periódicamente alícuotas del medio de liberación y se midió su absorbancia a una longitud de onda de 420 nm durante las primeras 8 horas de liberación [12]. Después de este tiempo, la Cur

fue inestable al pH de trabajo (pH=7.4). Esto como resultado de la degradación del compuesto en medio fisiológico, producto de la desprotonación del OH fenólico de la estructura de la droga [21].

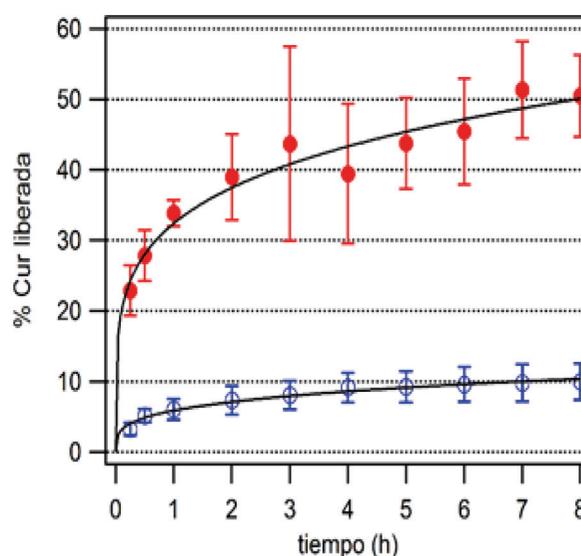


Figura 7. Liberación de Cur a pH 7.4 de PLA-Cur 5% (rojo) y CMC/PLA-Cur 5% (azul).

De acuerdo con lo anterior, la Cur puede ser detectada en tiempos de dosificación cortos en este medio, debido a que el fármaco es una molécula fotosensible, inestable a pH fisiológico y que se degrada fácilmente en el medio de liberación (PBS). Inicialmente, presenta una degradación molecular, seguida de una degradación química, y aunque se ha demostrado, en otras investigaciones, que los productos de degradación son bioactivos y contribuyen a los efectos farmacológicos de la curcumina, en este estudio a pH 7.4 se decidió determinar el perfil de liberación para las 8 horas iniciales [22].

Los dos sistemas muestran una liberación gradual y constante en las primeras 8 horas. El perfil de liberación de CMC/PLA-Cur 5% es más controlado y presenta tasas de dosificación de 9.9%. Mientras que para las fibras de PLA-Cur el porcentaje de liberación es del 65% en el mismo tiempo.

La velocidad de liberación del fármaco en las fibras núcleo/coraza es más lenta debido a la configuración del material y los polímeros que la componen [6]. La configuración de fibras recubiertas CMC/PLA influye en el coeficiente de difusión del fármaco, el cual está relacionado

directamente con la masa molecular del polímero debido a que los polímeros de cadenas pequeñas (PLA) ofrecen menos restricción para la difusión del fármaco que los de cadenas largas (CMC) [23]. Es por ello que los porcentajes de liberación de Cur son mayores en las fibras de PLA a pH 7.4 cuando no tiene la coraza de CMC.

3.5. Modelamiento matemático

El modelo de Korsmeyer-Peppas se utilizó para estudiar el perfil de liberación de la droga a partir de formas de dosificación poliméricas y analizar si puede estar involucrado más de un tipo de mecanismo en el sistema [24]. Los resultados del ajuste matemático a pH=7.4 se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2. Ajuste matemático Korsmeyer-Peppas a pH 7.4.

	<i>k</i>	<i>n</i>
PLA-Cur 5%	32 ±1	0.21±0.2
CMC/PLA-Cur 5%	5.9±0.2	0.27±0.02

De acuerdo con la Tabla 2, en el ajuste matemático realizado mediante Korsmeyer-Peppas se obtuvieron valores de r^2 cercanos a 0.9 para los dos sistemas de liberación, los cuales indican que el ajuste del modelo no pierde la correlación entre las variables. Sin embargo, el mecanismo de liberación del fármaco y su interpretación se determina mediante los valores de *n* obtenidos, los cuales, a su vez, se interpretan de acuerdo con la geometría del material portador del fármaco [13].

En este estudio, los resultados obtenidos para el coeficiente de difusión tienen, en los dos casos, valores inferiores a 0.45 (valor de *n* para cilindros). Estudios indican que estos valores de *n* ($n < 0.45$) corresponden a una liberación de fármaco controlada por difusión de tipo Fickiano [13]. Este mecanismo denota difusión libre dependiente solo de la concentración por lo que en esta etapa solo se libera la curcumina superficial. En PCL-Cur se tiene curcumina en la superficie y algunas de las aglomeraciones de la fibra se abren para liberar la droga, esto hace que lo liberado llegue al 50% en los tiempos cortos (8h.) mientras que en el caso de CMC/PLA-Cur la coraza de CMC impide la liberación y solo el 10 % de la droga es liberada.

5. CONCLUSIONES

El diseño de este material es un aporte complementario para el estudio realizado con fibras electrohiladas de PLA cargadas con Cur. Las fibras núcleo/coraza de CMC/PLA-Cur protegen la degradación de Cur y dan información adicional sobre el diseño de una matriz polimérica con aplicación en sistemas de liberación controlada. Se presentaron diferencias en la morfología de las fibras al adicionar la droga en las soluciones poliméricas, las cuales, además presentaron modificaciones en las propiedades estructurales y térmicas del material.

Las fibras núcleo/coraza obtenidas presentaron un perfil de liberación de tiempos cortos en el que sólo se dosificó el 10% de la droga, esto podría representar un aporte en estudios posteriores *in vivo* manteniendo un perfil de dosificación prolongado y protegiendo la droga del pH del medio para evitar su degradación.

REFERENCIAS

- [1] R. A. Perez and H. W. Kim, "Core-shell designed scaffolds for drug delivery and tissue engineering", *Acta Biomater*, vol. 21, no. March, pp. 2–19, 2015, doi: 10.1016/j.actbio.2015.03.013.
- [2] S. S. Rao *et al.*, "Mimicking white matter tract topography using core-shell electrospun nanofibers to examine migration of malignant brain tumors", *Biomaterials*, vol. 34, no. 21, pp. 5181–5190, 2013, doi: 10.1016/j.biomaterials.2013.03.069.
- [3] Á. P. Sánchez Cepeda, R. Vera Graziano, E. de J. Muñoz Prieto, E. Y. Gomez Pachón, M. J. Bernard Bernard, and A. Maciel Cerda, "Preparación y caracterización de membranas poliméricas electrohiladas de polycaprolactona y quitosano para la liberación controlada de clorhidrato de tiamina", *Ciencia En Desarrollo*, vol. 7, no. 2, p. 133, 2016, doi: 10.19053/01217488.v7.n2.2016.4818.
- [4] "Methods for electrospinning core-shell fibers", 2016. http://electrospintech.com/coreshellmethod.html#V-_bKljhDIU.
- [5] A. Vaseashta, "Nanostructured Materials Based Next Generation", *Nanostructured Adv. Mater*, pp. 1-30, 2005.

- [6] L. E. Sperling, K. P. Reis, P. Pranke, and J. H. Wendorff, "Advantages and challenges offered by biofunctional core-shell fiber systems for tissue engineering and drug delivery", *Drug Discov. Today*, vol. 21, no. 8, pp. 1243-1256, 2016, doi: 10.1016/j.drudis.2016.04.024.
- [7] L. Lizarazo-fonseca, E. de J. Muñoz Prieto, R. Vera Graziano, B. Camacho, G. Salguero, and I. Silva-cote, "Electrospun poly (ϵ -caprolactone)/ collagen scaffolds with potential use for skin regeneration", *Ciencia En Desarrollo*, vol. 10, no. 2, 2019.
- [8] X. Cai, Z. Fang, J. Dou, A. Yu, and G. Zhai, "Bioavailability of Quercetin: Problems and Promises", *Curr. Med. Chem.*, vol. 20, no. 20, pp. 2572-2582, 2013, doi: 10.2174/09298673113209990120.
- [9] G. R. B. Irving, A. Karmokar, D. P. Berry, K. Brown, and W. P. Steward, "Curcumin: The potential for efficacy in gastrointestinal diseases", *Best Pract. Res. Clin. Gastroenterol.*, vol. 25, no. 4-5, pp. 519-534, 2011, doi: 10.1016/j.bpg.2011.09.005.
- [10] M. Herryman and G. Blanco, "Ácido láctico y poliláctico: Situación actual y tendencias", *Red Rev. Científicas América Lat. el Caribe, España y Port.*, vol. 39, pp. 49-59, 2005.
- [11] Z. Rao *et al.*, "Carboxymethyl cellulose modified graphene oxide as pH-sensitive drug delivery system", *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 107, no. PartA, pp. 1184-1192, 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.09.096.
- [12] J. Leon *et al.*, "Caracterización y Estudio De Liberación De Curcumina Cargada En Microfibras De Acido Polilactico", *Rev. la Fac. Ciencias Univesidad Nac. De Colombia*, vol. 9, no. 1, pp. 125-141, 2020, doi: 10.15446/rev.fac.cienc.v9n1.81966.
- [13] S. Dash, P. N. Murthy, L. Nath, and P. Chowdhury, "Kinetic Modeling on Drug Release From Controlled Drug Delivery Systems", *Acta Pol Pharm*, vol. 67, no. 217-223, 2010.
- [14] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-E. Teo, T.-C. Lim, and Z. Ma, "Electrospinning Process", in *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, 2005, pp. 1-11.
- [15] M. A. CuiFFo, J. Snyder, A. M. Elliott, N. Romero, S. Kannan, and G. P. Halada, "Impact of the fused deposition (FDM) printing process on polylactic acid (PLA) chemistry and structure," *Appl. Sci.*, vol. 7, no. 6, pp. 631-632, 2017, doi: 10.3390/app7060579.
- [16] E. López-Tobar, G. P. Blanch, M. L. Ruiz Del Castillo, and S. Sanchez-Cortes, "Encapsulation and isomerization of curcumin with cyclodextrins characterized by electronic and vibrational spectroscopy", *Vib. Spectrosc.*, vol. 62, pp. 292-298, 2012, doi: 10.1016/j.vibspec.2012.06.008.
- [17] F. X. Espinach, S. Boufi, M. Delgado-Aguilar, F. Julián, P. Mutjé, and J. A. Méndez, "Composites from poly(lactic acid) and bleached chemical fibres: Thermal properties", *Compos. Part B Eng.*, vol. 134, pp. 169-176, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.09.055.
- [18] E. Duhoranimana *et al.*, "Effect of sodium carboxymethyl cellulose on complex coacervates formation with gelatin: Coacervates characterization, stabilization and formation mechanism", *Food Hydrocoll*, vol. 69, pp. 111-120, 2017, doi: 10.1016/j.foodhyd.2017.01.035.
- [19] E. Siqueira, V. Botaro, and K. Novack, "Thermal and mechanical properties of films prepared with purified and unpurified carboxymethylcellulose (CMC)", in *Investigation of the mechanical properties of magnesium metal matrix composites with a fine dispersion of CeO2 particles*, 2014, no. 1, pp. 2665-2672, doi: 10.2466/pr0.1981.48.1.335.
- [20] P. Pages, F. Carrasco, J. Gamez, and L. Maspoch, "Procesado del ácido poliláctico (PLA) y de nanocompuestos PLA/montmorillonita en planta piloto: Estudio de sus cambios estructurales y de su estabilidad térmica", *Afinidad LXVI*, vol. 67, no. 545, pp. 107-113, 2010.
- [21] Y. J. Wang *et al.*, "Stability of curcumin in buffer solutions and characterization of its degradation products", *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 15, no. 12, pp. 1867-1876, 1997, doi: 10.1016/S0731-7085(96)02024-9.
- [22] J. Gonzalez and A. Et, "Curcumin and curcuminoids: chemistry, structural studies and biological properties", *An. Real Acad Farm*, vol. 81, no. 4, pp. 278-310, 2015.

- [23] J. Siepmann and A. Göpferich, "Mathematical modeling of bioerodible, polymeric drug delivery systems", *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 48, pp. 229-247, 2001, doi: 10.1080/01430750.2017.1324812.
- [24] J. Fernández, R. González, and G. Estevez, "Cinética de liberación de cefalexina desde un biomaterial compuesto por HAP-200/POVIAC/CaCO₃", *An. R. Acad. Nac. Farm.*, vol. 75, no. 3, pp. 345-363, 2009.

Optimization of the Transesterification Process of Palm Oil using Ultrasound-based Technique

Alfonso Enrique Ramírez Sanabria^a

Lizbeth Lorena López^b

Mara Isabel Orozco^c

Fecha de Recepción: 11.01.2020

Fecha de Aceptación: 27.04.2020

Doi: <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.11142>

Abstract

This paper shows the results in the transesterification process on high oleic palm oil using the sonication –US– technique in combination with heterogeneous catalysts. The effect was evaluated separately from the US assistance and the catalyst (TiO_2 , CaO , MgCO_3 , Na_2CO_3 and K_2CO_3). Subsequently, the biodiesel obtained using the combination of US and catalysts was evaluated and optimal performances are achieved when using this combination, but it is Na_2CO_3 that provides the best results, generating a 71% conversion at 12h and in a 1:6 oil:alcohol ratio.

Keywords: Biodiesel, sonication, transesterification, heterogeneous catalysis

1. INTRODUCTION

The topic of biofuels and more specifically biodiesel synthesis by transesterification reaction using oil, a catalyst and a short chain alcohol is an interesting subject. Transesterification is a process where an ester is transformed into another through interchange of the alkoxy moiety. Since the reaction is an equilibrium process, the reaction needs to be accelerated by a catalyst [1]. The use of catalysts (homogeneous acid and homogenous bases) has technical and environmental disadvantages, due to the need for neutralization and filtration processes to remove the salts formed, which generates additional costs in the separation and purification of the final products [2] [3].

Síntesis de cinamato de metilo, a través de un procedimiento de bajo impacto ambiental, y evaluación de su actividad antifúngica como potencial preservante de maderas]. In recent years, the reported works that involve the development

of heterogeneous catalysts for transesterification reactions have been quite extensive, showing clearly the tendency to replace the homogeneous ones; contributing to the elimination of additional stages of the process and improving its economy [4].

The variables with the highest consideration in the transesterification reaction are: the alcohol / oil molar ratio, the amount of catalyst and the temperature, its effect being evaluated by kinetic studies and few using statistical designs. The alcohol / oil molar ratio varies from 0.1: 1 - 24: 1. The concentration of the catalyst varies from 0.25% - 6% by weight regarding to the oil. The temperatures found mostly are set at 60 °C, but the intervals are between 37 °C-75 °C. The studies in their entirety focus on controlled laboratory reactions in batch reactors with small reaction volumes (500 mL - 3 L) [5].

Most of the production studies of Biodiesel assisted by sonication are focused on the transes-

^a Grupo de investigación de Catalisis, Departamento de Química. Universidad del Cauca.
aramirez@unicauca.edu.co

^b Grupo de Investigación en Electroquímica y Medio Ambiente. Universidad Santiago de Cali.

^c Escuela de ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería. Universidad Nacional Abierta y a Distancia(UNAD)

terification with homogeneous catalysts, being Stavarache [6] who first carried out transesterification reactions using NaOH as a catalyst, using radiation frequencies ranging between 28 and 40 kHz. The main consequences of using this techni-

que are the reduction in reaction times, increase in the production of alkyl esters (mainly methyl and ethyl), and reduction in the amount of catalyst. Table 1 summarizes some examples of the use of Ultrasound in obtaining Biodiesel.

Table 1. Obtaining Biodiesel using catalysis and assistance with US

Oil	Reaction conditions	Catalyst	Results	Reference
Palm	Frequencies of 28 - 40 kHz and the oil: alcohol ratio is 1: 6.	K_2CO_3	Reaction time is reduced	[7]
Canola	20 kHz, the oil: alcohol ratio was between 4-12, the temperature ranged between 45-60°C.	CaO, calcined dolomite and calcium diglyceroxide (CaDG)	Percentages in Biodiesel of 98.7%, 95.9% and 86.3%	[8]
Mix of Jatropha (15%), Castor (25%), rubber (20%), Cotton (25%) and frying waste (15%)	20 kHz, the oil: alcohol ratio was 10.62, the temperature was 62.5°C.	Cu_2O		[9]
Frying waste	20 kHz, the oil: alcohol ratio was 1: 4 and 1: 8, the temperature was between 40-60°C, irradiation time between 6-10 min.	KOH	Conversions of 97%	[10]
Frying waste	20 kHz, the oil: alcohol ratio was 1:15, the temperature was 57°C, irradiation time was 60 min.	Hydrotalcite	Production of 76.45% of biodiesel	[11]
Soy	20 kHz, the oil: alcohol ratio was 1: 3, the temperature was between 30-90°C, catalyst% 0.2-0.6%.	KOH	Reduction in reaction times	[12]
Canola and Flaxseed	20 kHz, the oil: alcohol ratio was 1: 6 and 1: 8, the temperature was between 65°C, irradiation time was between 15-30 min.	KOH	Maximum performance of 83.4	[13]
Moringa	20 kHz, the oil: alcohol ratio was from 1: 5 to 1: 1: 7, the temperature between 40-50°C, reaction time of 60 min, catalyst concentration of 1-1.5%.	KOH	The optimum reaction temperature is close to 50 °C to 1.5% catalyst	[14]
Castor	20 kHz, the oil: alcohol ratio was 1: 3 to 1: 1: 7, the temperature was 42°C, reaction time 90 min.	$KOCH_3$	Reduction in reaction times and good performance percentages	[15]

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1 Catalysts

This study was carried out using the following solid catalysts (heterogeneous): MgCO_3 (Acros Organics, extra pure), Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich, $\geq 99.0\%$), K_2CO_3 (Sigma-Aldrich reagent grade, $\geq 98\%$, TiO_2 (Aeroxide, P25) y CaO (Acros Organics, 97%). Before use, the solids are passed through a series of sieves with progressively smaller openings to guarantee a homogeneous grain size. Each catalyst was reacted with methanol and High Oleic Palm Oil –HOPO– in percentages of 1% and 3% regarding the total mass in order to carry out the transesterification of the triacylglycerides of palm oil in methanol (molar ratio 1:6) to obtain biodiesel using ultrasound equipment as a homogenizing medium.

2.2 Transesterification reaction

The HOPO (125 g) is mixed with an excess of methanol (25 g) for a molar ratio of 1:6 and the catalyst (1% and 3% by mass), then the mixture is homogenized by the ultrasound equipment (frequency 20kHz) performing tests of 6 and 12 minutes at a temperature of 42°C with a subsequent solution rest in order to achieve the separation of both biodiesel and glycerin produced at a minimum time of 48 hours and thus ensure a total separation. The formation of 11.96 g of glycerol^d is expected when all the oil reacts, which is a reference value for calculating the conversion percentage of each of the catalysts, comparing them with the amount of glycerin produced in each reaction [15].

$$\% \text{ conversion} = \frac{\text{g glycerol obtained} \times 100}{11.96 \text{ g}}$$

The reaction products were analyzed by gas chromatography using a chromatograph Shimadzu model G14A with FID detector and dodecane (Sigma-Aldrich) as internal standard. Analyses were carried out with temperature program from 333 to 513 K (with a slope of 288 K min^{-1}) and at 473 and final temperature was maintained for 5 min isothermally. The fatty acid methyl esters -FAMES- C16: 0 (Palmitic), C18: 0 (Stearic),

^d For the calculation, HOPO MW is assumed to be 936.38 g/mol and 0.9615 g/mL its density. Which implies 125 mL of HOPO (0.13 mol), 25 g of methanol (0.78 mol). 4.5 g of Catalyst (3%).

C18: 1 (Oleic) and C18: 2 (Linoleic) response factors were determined by calibration performed with standards and were used for quantify the percentage of biodiesel yield obtained in every reaction.

The experiments are divided into groups and carried out in duplicate: i) establish the influence on the reaction rate of type of catalyst and sonication factors; ii) Establish the influence on the reaction rate of reaction time, percentage of catalyst and molar ratio oil:alcohol factors. Table 2.

Table 2. Reaction conditions in the transesterification of HOPO

Factor	Levels
A: Time	a1: 6 min
	a2: 12 min
B: Percentage of catalyst	b1: 1 %
	b2: 3 %
C: Molar ratio oil: alcohol ^e	c1: 1:6
	c2: 1:20

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Without catalyst

In absence of a catalyst, it is not possible to obtain Biodiesel (% Conversion = 0), which implies that the lone stirring by sonication under the reaction conditions has no effect for the reaction to take place and that the presence of a catalyst that reduces the activation energy that the reaction requires and thus being able to obtain the desired product, in this case methyl esters. The reactors in which the US is used are generally installed to mix the two substances, oil and alcohol, where the ultrasonic cavitation emulsifies both reactants in about 5-15 seconds [16].

3.2 Without the assistance of sonication

Another factor of importance to evaluate, mainly when what is wanted is to observe the effect of the ultrasound in the transesterification reaction is to quantify the efficiency of the processes without sonication assistance. Table 3 shows the

^e Only made with the best catalyst: K_2CO_3

efficiency percentages of the different catalysts (3%) tested without sonication assistance.

Table 3. Influence of the catalyst on the transesterification reaction without US

Test	Catalyst	Conversion (%)
1	TiO ₂	5
2	CaO	12
3	MgCO ₃	45
4	Na ₂ CO ₃	47
5	K ₂ CO ₃	42

The use of a catalyst manages to decrease the activation energy necessary to pass through the energy barrier in order for a chemical reaction to take place. In the case of the transesterification reaction, this is best given in the presence of basic type catalysts, preferably over acidic catalysts [17] Among the solids used is the TiO₂, which has more acid than basic characteristics [18] and this explains its catalytic behavior compared to the efficiency of the reaction, lower performance in the production of Biodiesel. As for the other solids, the percentage in conversion is greater than that of the TiO₂ and varies according to the basicity of the solid in the following order of efficiency: K₂CO₃ > MgCO₃ > Na₂CO₃ > CaO^f.

Tanabe [19] found the following basicity values for the solids mmol of base / g solid: CaO: 0.007, K₂CO₃: 0.067 y Na₂CO₃: 0.057. The basicity of CaO can be improved after a heat treatment for 3 hours a 650°C to 0.073 mmol of base/g solid. The activity of solids correlates perfectly with their degree of basicity.

3.3 In presence of catalyst and with sonication assistance

Once the effects of using a catalyst and using ultrasound were determined separately, we proceeded to evaluate the effect of the two variables as a whole, discarding TiO₂ due to its low conversion. Table 4 shows the conversion

percentages of the different basic catalysts tested with assistance of US.

Table 4. Influence of US on the transesterification reaction catalyzed by basic solids

Test	Catalyst	Conversion* (%)
1	CaO	19
2	MgCO ₃	68
3	Na ₂ CO ₃	71
4	K ₂ CO ₃	63

* Reaction conditions: % of the Catalyst. 3%, Time 12 min.

From the results, the combined effect of the catalyst in the presence of the US technique can be observed in Figure 1.

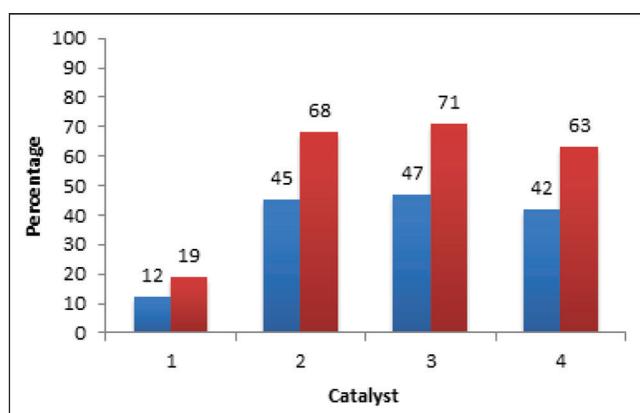


Figure 1. Effect of sonication on the transesterification reaction catalyzed by basic solids. 1. CaO. 2. MgCO₃. 3. Na₂CO₃. 4. K₂CO₃. Blue squares (without sonication). Red squares (with sonication)

In the mechanism of the base-catalyzed transesterification, the first step is the reaction of the base with the alcohol producing the protonated catalyst. After that, the nucleophilic attack of the alkoxide at the carbonyl group of the triglyceride, from which the alkyl ester (biodiesel) and the corresponding anion of the diglyceride are formed. Finally, the deprotonation of the solid, regenerate the catalyst starting another catalytic cycle [20].

It can be seen that in all cases, the percentages of obtaining methyl ester increase, on average by 50%, with the use of sonication. As mentioned in the conceptual framework, the sonication has the capacity to increase transport phenomena of mass, since the microbubbles that form and collapse generate changes in temperature and pressure that chemically affect the molecules in the medium [4].

^f pK_a: CaO (12.8). K₂CO₃ (6.05). Mg₂CO₃ (5.82) pK_b: Na₂CO₃ (3.67). Note. The pK_a values associated with bases is normally meant to refer to the true pK_a's of their conjugate acids; i.e., pK_a associated with HO⁻ is 15.7, which is the pK_a of H₂O. From: Haynes, William M., ed. (2011). CRC Handbook of Chemistry and Physics. (92nd ed.). Boca Raton, FL: . p. 4.55.

3.4 Reaction time effect

The time in obtaining Biodiesel through the transesterification of oils and the quality of the final product are closely related. From the previous results [15], it was decided to study the reaction at a shorter time, 6 min instead of 12 min. Table 5 shows the percentages of conversion of the different basic catalysts tested with assistance of sonication.

Table 5. Influence of US on the transesterification reaction catalyzed by basic solids. Reaction time effect

Test	Catalyst	Conversion* (%)
1	CaO	11
2	MgCO ₃	40
3	Na ₂ CO ₃	43
4	K ₂ CO ₃	35

*Reaction conditions: % of the Catalyst 3%, Time 6 min.

Percentages very close to those obtained using a catalyst in the absence of ultrasound are achieved, which indicates that the use of sonication succeeds in reducing the time the reaction takes by 50%. Figure 2 shows that over time the reaction occurs continuously, but it is noticeable that the speed is increased to a greater degree, higher slope, with the use of magnesium, sodium and potassium carbonates than that with the calcium oxide. As sonication cavitation emulsifies both reagents, oil and alcohol [16], and carbonates interact better with polar solvents than oxides [21] the combination of these two phenomena allows different reagents to diffuse more rapidly to the surface of the carbonates that made the oxide.

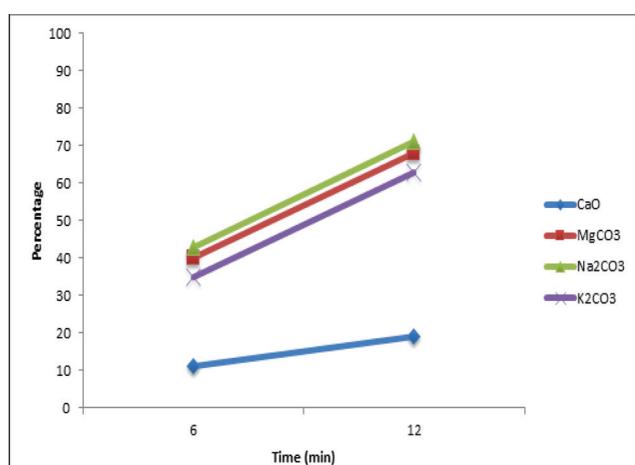


Figure 2. Effect of time on the transesterification reaction catalyzed by basic solids with sonication

3.5 Effect of catalyst percentage

The catalyst percentage was evaluated, instead of 3%, it was used 1%. Table 6 shows the conversion percentages of the different basic catalysts tested with assistance of sonication.

Table 6. Influence of US on the transesterification reaction catalyzed by basic solids. Effect of catalyst percentage

Test	Catalyst	Efficiency of the reaction * (%)
1	CaO	10
2	MgCO ₃	43
3	Na ₂ CO ₃	45
4	K ₂ CO ₃	40

* Reaction conditions: % of the Catalyst 1%, Time 12 min.

What can be seen, is that although the ultrasound manages to have a positive effect on the reaction by decreasing the times and increasing the efficiency, the presence of a catalyst is vital for the reaction to occur, as the percentage of the catalyst decreases, the percentages of yield are almost alike or less, to the reaction performed in the absence of US and only with catalyst. Figure 3 shows the comparison in the product acquisition percentages at the two different percentages of catalyst.

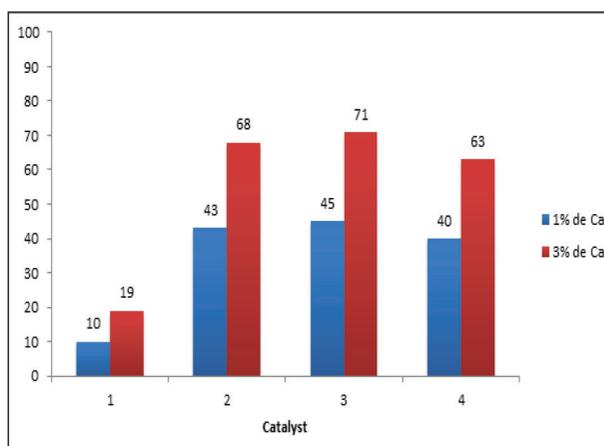


Figure 3. Effect of catalyst % on the transesterification reaction catalyzed by basic with sonication. 1. CaO. 2. MgCO₃. 3. Na₂CO₃. 4. K₂CO₃.

3.6 Effect of the molar ratio oil: alcohol

The test was done with the solid that showed the best catalytic results, Na₂CO₃, with a 1: 6 molar ratio of the reagents, where a percentage of biodiesel of 71% was obtained with sonication

during 12 minutes, and a total conversion was achieved, 100 %, when the ratio is 1:20.

The molar ratio oil: alcohol is one of the variables that affect the conversion of triglycerides present in the oil in alkyl esters. Stoichiometrically, the transesterification process requires 3 moles of alcohol per 1 mole of triglycerides, so the excess of alcohol in the reaction is required to obtain greater speed in the process and reach a greater conversion to alkyl esters because the reaction is reversible, and the excess allows the equilibrium to shift towards the side of the products [22].

4. CONCLUSIONS

When comparing the results obtained with homogeneous catalysts NaOH type and heterogeneous as K_2CO_3 , from the literature, it is observed that similar results are obtained which shows that this paper contributes to the use of technologies that allow to reduce the negative impacts on the environment, in the components of energy expenditure, decrease in reaction times, and the additional processes involved in the recovery of products using homogeneous catalysts.

Sodium carbonate showed the highest percentage of biodiesel production (71%), using 12h in an oil: alcohol ratio of 1: 6; so, it is intended to continue the study using this catalyst with the variation of other parameters that can similarly affect the percentages of performance such as temperature and frequency of ultrasound.

REFERENCES

- [1] J. Otera, "Transesterification," *Chem.Rev.*, vol. 93, pp. 1449-1470, 1993.
- [2] E. F. Carreño Flórez, M. Y. Ferrer Pacheco, and G. Peña Rodríguez, "Zeolitas Sódicas y Potásicas a partir de Cenizas Volantes Provenientes de la Combustion del Carbón de la Termoeléctrica Termotasajero S.A.S.", *Ciencia En Desarrollo*, vol. 10, no. 2, 2019, doi: 10.19053/01217488.v10.n2.2019.8035.
- [3] A. Enrique R. Sanabria, "Optimización del Proceso de Transesterificación de Aceite de Palma empleando la Técnica basada en Ultrasonido", Universidad Nacional Abierta y a Distancia, 2018.
- [4] W. W. S. Ho, H. K. Ng, and S. Gan, "Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production", *Appl. Therm. Eng.*, vol. 100, pp. 553-563, 2016, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.02.058.
- [5] M. Ortiz, P. Garcia, L. M. Lagunes, M. I. Arregoitia, I. Garcia, and M. . León, "Obtención de Biodiesel a partir de aceite crudo de Palma (*Elaeis guineensis* jacq): Aplicación del método de ruta ascendente", *Acta Univ.*, vol. 26, no. 5, pp. 3-10, 2016.
- [6] C. Stavarache, M. Vinatoru, R. Nishimura, and Y. Maeda, "Conversion of Vegetable Oil to Biodiesel Using Ultrasonic Irradiation", *Chem. Lett.*, vol. 32, no. 8, pp. 716-717, 2003, doi: 10.1246/cl.2003.716.
- [7] P. Mazo, L. Rios, and G. Restrepo, "Métodos Alternativos Para La Obtención De Biodiesel, Microondas y Ultrasonido", *Revista ION*, vol. 20, no. 1. pp. 51-57, 2007.
- [8] I. Korkut and M. Bayramoglu, "Selection of catalyst and reaction conditions for ultrasound assisted biodiesel production from canola oil", *Renew. Energy*, vol. 116, pp. 543-551, 2018, doi: 10.1016/j.renene.2017.10.010.
- [9] R. S. Malani, S. Patil, K. Roy, S. Chakma, A. Goyal, and V. S. Moholkar, "Mechanistic analysis of ultrasound-assisted biodiesel synthesis with Cu2O catalyst and mixed oil feedstock using continuous (packed bed) and batch (slurry) reactors", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 170, pp. 743-755, 2017, doi: 10.1016/j.ces.2017.03.041.
- [10] M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, S. Hosseinpour, Z. Khounani, and S. S. Hosseini, "Exergy-based sustainability analysis of a low power, high frequency piezo-based ultrasound reactor for rapid biodiesel production", *Energy Convers. Manag.*, vol. 148, pp. 759-769, 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2017.06.038.
- [11] M. R. Anuar and A. Z. Abdullah, "Ultrasound-assisted biodiesel production from waste cooking oil using hydrotalcite prepared by combustion method as catalyst", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 514, pp. 214-223, 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2016.01.023.
- [12] F. F. Pinheiro dos Santos, "Producción de Biodiesel asistida por ultrasonido", Universidade Federal do Ceará, 2009.

- [13] M. E. Fuentes-Campos, M. D. A. S., and S. T. G. G., "Ondas ultrasónicas aplicadas en el biodiésel producido con diferentes tipos de aceites vegetales", *Rev. del Inst. Investig. FIGMMG-UNMSM*, vol. 19, no. 38, pp. 147-151, 2016.
- [14] M. . Cano, "Evaluación de la producción de biodiesel a partir de aceite de moringa oleifera asistido por la técnica de ultrasonido", Universidad Libre, 2015.
- [15] D. R. Ortega, "Aceleración del proceso de transesterificación mediante una técnica basada en Ultrasonido", Universidad del Cauca, 2016.
- [16] Hielscher Ultrasound Technology, "Mezcla ultrasonica para la produccion de Biodiesel", 2018. www.hielscher.com/es/bioisel.
- [17] J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. John Wiley & Sons Inc., 1992.
- [18] E. Farfan-Arribas and R. J. Madix, "Role of defects in the adsorption of aliphatic alcohols on the TiO₂(110) surface", *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 41, pp. 10680-10692, 2002, doi: 10.1021/jp020729p.
- [19] K. Tanabe and T. Yamaguchi, "Basicity and acidity of solid surfaces", *J. Res. Inst. Catal.*, pp. 179-184, 1963.
- [20] U. Schuchardt, R. Sercheli, and R. Matheus, "Transesterification of Vegetable Oils : a Review General Aspects of Transesterification Transesterification of Vegetable Oils Acid-Catalyzed Processes Base-Catalyzed Processes", *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 9, no. 1, pp. 199-210, 1998, doi: 10.1590/S0103-50531998000300002.
- [21] F. R. Siegel, "Chapter 9: Properties and Uses of Carbonates", in *Developments in Sedimentology*, Elsevier, 1967.
- [22] V. Crespo, M. Martinez, and J. Aracil., "Biodiesel: Una alternativa real al gasoleo mineral", *Ing. Quim.*, no. 377(3), pp. 135-145, 2001.

Síntesis de $z\beta$ a partir de cenizas volantes, utilizadas en liberación controlada de nitratos

Synthesis of $z\beta$ from fly ashes, used in controlled release of nitrates

Jenny Andrea García Barrero^{a, b}
Mery Carolina Pazos Zarama^{a*}
Javier Ramiro Chaparro-Barajas^{a, d}
Deisy Alejandra Fonseca Martínez^a
Esperanza Pavón González^c
María Dolores Alba Carranza^c

Fecha de Recepción: 25.02.2020

Fecha de Aceptación: 29.04.2020

Doi: <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.10748>

Resumen

En este trabajo se sintetizó zeolita beta ($Z\beta$) usando cenizas volantes (CV) de la central eléctrica de carbón, Termopaipa, situada en Paipa, Boyacá (Colombia). Las cenizas se utilizaron para extraer el silicio (Si) y aluminio (Al), para lo cual se realizó un pretratamiento ácido seguido de proceso hidrotérmico con NaOH. Para la obtención de la zeolita beta se varió la fuente de silicio y aluminio del gel madre y el tiempo de cristalización, manteniendo una composición nominal igual a $50SiO_2: 1Al_2O_3: 25TEAOH: Na_2O: K_2O: 17H_2O$. En el primer experimento, las CV aportaron la fuente de aluminio, mientras que la fuente de silicio se obtuvo a partir de las CV y sílice fumante. La síntesis hidrotérmica se realizó a $170\text{ }^\circ\text{C}$ durante 40 h, lo cual condujo a la obtención de ZSM-5 junto con una fase secundaria de mordenita. En el segundo experimento, las CV aportaron la fuente de silicio y se requirió la adición de sulfato de aluminio octadecahidratado como fuente de aluminio. La síntesis hidrotérmica se realizó a $170\text{ }^\circ\text{C}$ y 60 h, lo cual condujo a una $Z\beta$ de alta pureza. Las zeolitas se caracterizaron usando DRX, FTIR, SEM y XRF. Las zeolitas se modificaron usando (3-aminopropil) trietóxisilano (APTES) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br). Los resultados muestran que la $Z\beta$ -APTES, con una capacidad de adsorción de $5\text{ mmol NO}_3^-/100\text{g}$ tiene el mayor potencial para la aplicación de liberación controlada de fertilizantes.

Palabras clave: Adsorción, cenizas volantes, liberación controlada, nitratos, zeolita beta.

Abstract

In this work, zeolite beta ($Z\beta$) was synthesized using fly ash (CV) from coal-fired Power Plant, Termopaipa, at Paipa, Boyacá (Colombia). The silicon and aluminum were extracted from fly ash, which performed by means an acid pretreatment followed by hydrothermal process with NaOH. To obtain the zeolite beta,

^a Grupo de investigación Desarrollo y Aplicación de Nuevos Materiales - DANUM, Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

^b Departamento de Química, FFCLRP - Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes 3900, Ribeirão Preto - SP, 14040-901, Brazil.

^c Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla (CSIC - Universidad de Sevilla), Avda. Américo Vespucio, 49.41092 Sevilla, España.

^d Instituto de Ciencia de los Materiales (CSIC/US), Programa Doctorado en Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales, Universidad de Sevilla, Av. Américo Vespucio s/n 41092 Sevilla, España.

* carolina.pazos@uptc.edu.co

silicon source and aluminum source of gel mother and crystallization time were varied, keeping a nominal composition, so that $50\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 25\text{TEAOH} : \text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} : 17\text{H}_2\text{O}$. In the first experiment, the CV provided the aluminum source, while the silicon source was obtained by CV and fumed silica, which were prepared by hydrothermal synthesis, kept at $170\text{ }^\circ\text{C}$ for 40 h, which led to obtain ZSM-5 together with a secondary phase of Mordenite. In the second experiment, the CV provided the source of silicon and were necessary the addition of aluminum sulphate octadecahydrate to complete the amount of aluminum source, which were prepared by hydrothermal synthesis, kept at $170\text{ }^\circ\text{C}$ for 60 h, which led to a phase of beta zeolite (Z β) highly pure. The zeolitic phases were characterized using DRX, FTIR, and SEM and by XRF. The zeolites were modified using (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) and hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br). The results show that the zeolite Z β -APTES with an adsorption capacity of $5\text{ mmol NO}_3^- / 100\text{g}$ have the mayor potential for controlled fertilizer release.

Keywords: Adsorption, beta zeolite, controlled release, fly ash, nitrates.

1. INTRODUCCIÓN

Alrededor del mundo, las centrales eléctricas que funcionan a base de carbón generan residuos de combustión conocidos como cenizas volantes (CV). Para el año 2013, la American Coal Ash Association reportó que, en Estados Unidos, la cantidad emitida de cenizas fue de 114.7 millones de toneladas [1]; para el año 2017, la masa de cenizas producida fue de 111.3 millones de toneladas, de las cuales tan solo 11 millones de toneladas se usaron en alguna aplicación tecnológica; como aditivo en cementos y yeso sintético para la agricultura [2]. Lo anterior hace prever, que este residuo se está acumulando y que requiere la atención de la comunidad científica, por el alto grado de impacto ambiental.

Desde varias décadas atrás, las investigaciones buscan alternativas potenciales para el reuso de las cenizas volantes; entre tales aplicaciones, se destaca la síntesis de materiales zeolíticos vía tratamiento hidrotérmico, el cual requiere temperaturas relativamente bajas (entre 80 y $100\text{ }^\circ\text{C}$) y presión autógena [3]–[6]; en algunos casos, no se requiere de la adición de otros reactivos. Sin embargo, la síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes procedentes de las centrales térmicas está limitada a la composición química, en cuanto a la relación Si/Al; en la mayoría de los casos se obtienen zeolitas tipo NaP1 y X que poseen estructuras con tamaños de poro pequeño (entre 2 y 4 \AA) [3], [7]. En este contexto, se puede verificar que son escasas las investigaciones enfocadas en la obtención de zeolitas de poro grande a partir de cenizas volantes; lo cual, es interesante puesto que se incrementa el rango de aplicaciones. En estos casos, síntesis de zeolitas requiere de la adición de fuentes de silicio y aluminio y de la presencia de un agente director de estructura.

Las zeolitas son aluminosilicatos porosos altamente ordenados, con una composición química general igual a , que poseen destacadas propiedades de acidez e intercambio que les permiten extensas aplicaciones industriales y ambientales [6], [8]; en efecto, las zeolitas se aplican como resinas de intercambio iónico, adsorbentes, materiales de relleno y catalizadores [9]. También como adsorbentes para remediación de suelos [8], [10], [11] y fuentes de agua. Además, las zeolitas, se han implementado en sistemas de liberación lenta de fármacos [12] y agroinsumos [13]–[15] como alternativa a los biopolímeros [16], [17]. La zeolita natural utilizada en agroinsumos es la clinoptilolita, la cual posee una estructura de poros de tamaño grande con diámetro de $4\text{--}7\text{ \AA}$ [18], formada por canales 2D interconectados.

La clinoptilolita tiene canales tipo A (formados por anillos de 10 miembros, con diámetro de $4.4 \times 7.2\text{ \AA}$) y canales tipo B (formado por anillos de 8 miembros, con diámetro de $4.1 \times 4.7\text{ \AA}$), los cuales van paralelos entre sí. Los canales tipo C (formado por anillos de 8 miembros, con diámetro de $4.0 \times 5.5\text{ \AA}$) intersectan los canales A y B [19], [20] y ajustan el uso de esta zeolita en la formulación de sistemas de liberación controlada de nutrientes de naturaleza aniónica como nitratos (NO_3^-) [20]; para lo cual, el material zeolítico requiere de procesos de funcionalización con cationes orgánicos u organosilanos. Hoy en día se ha llegado a demostrar la efectividad de los aluminosilicatos como sistemas de liberación lenta de agroinsumos, logrando reducir pérdidas por lixiviación, escorrentía y volatilización de nutrientes [21].

En las investigaciones reportadas hasta el momento se utilizan las zeolitas naturales por su bajo

costo y en menor frecuencia se han usado zeolitas sintéticas. El objetivo de este trabajo es obtener zeolita beta ($Z\beta$) a partir de cenizas volantes, procedentes de una central térmica, y evaluar el efecto de la modificación superficial del material zeolítico, usando cationes de hexadecilamonio (HDTMA) y 3-aminopropiltriétoxosilano (APTES), sobre la capacidad de adsorción del ion nitrato (NO_3^-) para su potencial aplicación en la liberación controlada de fertilizantes, habida cuenta de que la familia de la zeolita β , conformada por aluminosilicatos de fórmula general $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}]$, posee estructuras constituidas por anillos de 12 miembros (12 tetraedros), una configuración que le confiere un diámetro de poro grande ($7.5 \times 6.0 \text{ \AA}$) [22].

2. METODOLOGÍA

2.1. Pretratamiento cenizas volantes

Las cenizas volantes (C_0) fueron obtenidas de la central eléctrica Termopaipa, estación IV (Boyacá, Colombia). La muestra de cenizas volantes que se utilizó fue proporcionada por Bautista (2017), quien caracterizó previamente el material. Inicialmente se realizó un pretratamiento para la disminución en el contenido de hierro. Para ello, se tomaron 20 g de muestra, la cual fue sometida a un tratamiento ácido con una disolución de HCl 3M y se mantuvo bajo agitación constante (1,200 rpm) por 60 minutos y a temperatura ambiente, conservando una relación cenizas (g): solución (mL) de 1:5 [23]. Concluido el tiempo de agitación, se procedió a filtrar al vacío, se lavó con agua destilada hasta pH 7 y se secó en estufa de secado a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ toda la noche, con lo cual se obtuvo el sólido C_a .

2.2. Extracción hidrotérmica

En una segunda etapa, se realizó un proceso de extracción de la mayor cantidad de silicio de la muestra C_a , el cual se usa posteriormente como precursor de la zeolita. Para ello, se mezcló el sólido con una disolución de NaOH 1M conservando una relación solución (mL): cenizas (g) de 6:1 al interior de un recipiente sellado y hermético. Se sumergió el recipiente con dicha mezcla en baño de aceite a temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$, se mantuvo bajo agitación por 24 h y presión autógena [3], [23]. El sólido separado por filtración se lavó tres veces con agua a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, se etiquetó como C_1 .

La solución líquida filtrada que contiene alto contenido de sílice, se neutralizó con una solución de HCl 2M, hasta obtener pH 7. La solución permaneció en reposo por 18 h, tras lo cual ocurre con la formación de un gel, que se separó por centrifugación. Se descartó el sobrenadante, el sólido se secó a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h y se lavó dos veces con agua destilada; a este material se denomina S_1 .

2.3. Síntesis hidrotérmica de zeolitas

Se plantearon dos protocolos para la síntesis de la zeolita beta, conservando la composición del gel madre y la metodología propuesta por [24], la cual considera la siguiente composición nominal 50 SiO_2 : $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$: 25 TEAOH : Na_2O : K_2O : $17 \text{ H}_2\text{O}$.

En el **método 1**, la muestra S_1 , se utilizó como precursor del óxido de silicio, con base en los resultados de FRX aportando 81.87 % de las moles de silicio y se adicionaron 18.13 % de moles de silicio con sílica fumante (Sigma Aldrich) mientras que el 100 % de las moles de aluminio fueron aportadas por la muestra S_1 (3.08 % de Al). Para el **método 2**, la muestra S_1 se utilizó como el precursor del óxido de silicio (con un contenido de 91.3 % de Si), el aporte de aluminio provino de una fuente comercial ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ al 98 % de LOBA CHEMI), al igual que se usó cloruro de sodio (NaCl al 99.5 % de Panreac), cloruro de potasio (KCl al 99 %, grado reactivo (RD)), hidróxido de tetraetilamonio en solución (TEAOH al 35 % de Sigma Aldrich) e hidróxido de sodio (NaOH al 98 % de Sigma Aldrich).

La síntesis de la zeolita consistió en la preparación de dos soluciones A y B; para la solución A, se disolvió NaCl y KCl con agua destilada en un recipiente de teflón acoplado a un reactor de acero inoxidable, transcurridos 20 min de agitación a 500 rpm se adicionó la fuente de silicio bajo agitación durante 20 min hasta obtener un gel homogéneo. Por otro lado, la solución B consistió en la mezcla de la fuente de aluminio e hidróxido de sodio en agua, esta última se adicionó a la solución A. Se mantuvo bajo agitación constante durante 20 min, obteniendo un gel homogéneo que se llevó a un sistema hidrotérmico de $170 \text{ }^\circ\text{C}$ con un tiempo de cristalización de 40 h para el método 1 y 60 h para el método 2.

Al finalizar el tiempo de cristalización el sólido se lavó hasta alcanzar un pH igual a 7, mediante

centrifugado. Posteriormente, se secó a 60 °C y se calcinó a 540 °C por 10 h con una rampa de calentamiento de 8 °C min⁻¹, tras lo cual se obtuvo la zeolita sódica. La zeolita en su forma ácida se obtuvo poniendo en contacto la zeolita sódica con una solución de NH₄Cl 0.2M, en una relación sólido líquido de 1:50, manteniendo agitación constante a 1,200 rpm y 80 °C por 2 h. Luego se centrifugó el sólido a 4,000 rpm, a 4 °C durante 20 min. Esta etapa de intercambio catiónico se repitió tres veces con posterior lavado con agua destilada, para lo cual se suspendió el sólido y se mantuvo en agitación, durante 4 h conservando la relación sólido: líquido de 1:50. Finalmente el sólido se calcinó a 550 °C durante 2 h con rampa de calentamiento de 8 °C min⁻¹ con lo cual se obtuvo la zeolita protonada. La capacidad de intercambio catiónica externa (CICE), se midió por el método de azul de metileno [25], [26]

2.4. Modificación organofílica de los adsorbentes

Para realizar la modificación organofílica de las zeolitas se utilizaron dos procedimientos: intercambio catiónico con hexadecilamonio (HDTMA) y modificación por inserción usando 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES). Para el intercambio con HDTMA, se siguió la metodología propuesta por [27], [28]. El procedimiento consistió en mezclar 1 g de material zeolítico con 50 mL de una solución acuosa de HDTMA-Br (al 99 % de Sigma Aldrich), considerando la capacidad de intercambio catiónico 50, 100, 150 y 200 % siendo esta de 12.3 mmol de Na⁺/100 g y 5.09 mmol de Na⁺/100 g de material para ZB y ZSM-5, respectivamente (CICE). La mezcla zeolita: HDTMA se mantuvo bajo agitación durante 24 h, a temperatura de 80 °C. Posteriormente, el sólido se centrifugó a 4,000 rpm, por 30 min. Se realizaron cuatro lavados con agua destilada y posteriormente se secó a 50 °C. Las muestras se almacenaron para posterior análisis y evaluación. Los sólidos obtenidos se denominan: Al sólido que proviene del *método 1*, ZSM-5- HDTMA y el que proviene del *método 2*, ZB-HDTMA.

Para realizar la funcionalización con 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) se siguió la metodología propuesta por [29]; para ello, se pesaron 0.15 g de zeolita, previamente secada en estufa a 100 °C durante 4 h. El sólido se introdujo en un balón de fondo redondo que contenía 60

mL de tolueno (AppliChem Panreac) y 0.3 mL de APTES (Sigma Aldrich, 98%). Se montó un sistema de reflujo con agitación constante por 12 h. Al finalizar el tiempo programado el sólido en suspensión se separó por centrifugación y se lavó por triplicado con 2-propanol (AppliChem Panreac 99%). Los sólidos obtenidos se denominan al sólido que proviene del *método 1*, ZSM-5- APTES y el que proviene del *método 2*, ZB-APTES.

2.5. Adsorción en lotes

Los estudios de adsorción en lotes se realizaron a 25 °C y presión atmosférica de 73.3 kPa, mezclando 5 mg de zeolita con soluciones sintéticas de nitrato de potasio, a diferentes concentraciones (entre 3-10 mg/L de NO₃⁻), considerando isotermas de ocho puntos para cada material modificado. El tiempo de equilibrio para el proceso de adsorción fue de 24 h. Siguiendo el protocolo recomendado por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), la cuantificación se hizo por espectrofotometría UV-Vis; concluido el tiempo de agitación se dejó sedimentar y se separó con filtro membrana (0.45 μm); las alícuotas se almacenaron en recipientes de vidrio y finalmente se analizaron a λ = 220 nm [30].

2.6. Caracterización de materiales

El análisis químico elemental de las muestras C₀, C_a, C₁ y S₁, junto a los materiales zeolíticos obtenidos por el método 1 y método 2, se verificó por fluorescencia de rayos X (FRX) en un equipo Panalytical Minipal 2 PW4025 con fuente de rodio (Rh), empleando 20 kV y 5 μA por 240 s.

Para la identificación de fases cristalinas de las muestras C₀ y C_a se usó difracción de rayos X con radiación CoK_α (λ = 1.79 Å) y en el rango de registro de 10-80 °2θ. Mientras que para los materiales zeolíticos se usó un difractómetro de polvo marca Bruker modelo D8 Advance con geometría DaVinci, con radiación CuK_{α1} (1,54Å), a 40 kV y tamaño de paso igual a 0.02 °2θ, cada 0.4 s y rango de registro de 5°-35°. Las fases cristalinas se identificaron por medio del programa de acceso libre X'pert High Score.

Los materiales modificados con APTES, se analizaron en un equipo de análisis térmico, modelo evo Setaram, empleando 50 mg de material en rampa de calentamiento de 8 °C min⁻¹, desde

temperatura ambiente hasta 800 °C utilizando una velocidad de flujo de nitrógeno de 30 cm³ min⁻¹. Los materiales zeolíticos y los modificados con HDTMA se analizaron en un equipo FT-IR Nicolet IS 50- Thermo Scientific en el rango de 4,000 cm⁻¹–400 cm⁻¹. El tamaño de partícula y la morfología de los materiales se analizó en un microscopio electrónico de barrido Zeiss modelo RA-ZEI-001-EVO MA10. Las muestras fueron metalizadas con oro-paladio. Las imágenes se tomaron con aumentos entre 5,000X y 10,000X con potencia de 20 keV.

Finalmente, el área superficial de los materiales zeolíticos, se determinó mediante adsorción-desorción física de N₂ a 77 K en un equipo Micromeritics 3 Flex versión 3.02 con desgasificación en corriente de nitrógeno durante 8h.

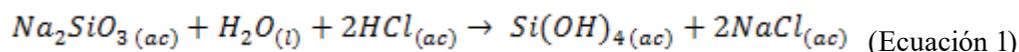
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de las cenizas volantes y productos de extracción

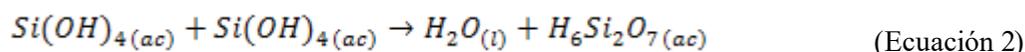
A partir del análisis por FRX de las cenizas volantes iniciales C₀, se encontró que su composición química es mayoritariamente de dióxido de silicio, presente en un 54.6 %, junto con Al₂O₃ en un 25.9 %, como elementos menores se encontró Fe, Na, Ti, Ca y P, como se aprecia en la Tabla 1. En cuando a la composición de las cenizas con

tratamiento ácido, Ca, se observa una disminución del contenido de Fe y Ca del 22.37 % y 47.91 %, respectivamente. Al respecto, en estas cenizas volantes y mediante difracción de rayos X, Bautista *et al.* (2017) identificaron mullita, cuarzo y hematita, en correlación con el análisis químico [31]. La fase mullita surge como una interacción SiO₂–Al₂O₃ a temperaturas mayores de 810 °C; además, en virtud del calentamiento (> 850 °C) también es posible considerar interacciones Fe³⁺-Al₂O₃ que forman fases estables (tipo espinela) [32], que hacen muy difícil la remoción de hierro aún bajo tratamientos con ácidos minerales concentrados [33].

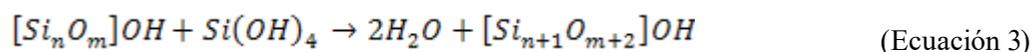
Usando la solución alcalina concentrada y en condiciones hidrotérmicas se solubilizan las fases de dióxido de silicio a silicato de sodio. En esta etapa, la adición de ácido clorhídrico a la solución de silicato de sodio da origen al ácido orto-silícico, ver Ec. (1). El Si(OH)₄ es únicamente estable en fase diluida, por tanto, en un medio con baja fracción de agua una molécula de ácido orto-silícico (H₄SiO₄) se une a una molécula homóloga a través de su grupo hidroxilo (-OH) próximo; la unión sucesiva de estas especies conforman un sol que se identifica en principio por el cambio de tonalidad de translúcido a opaco, posteriormente es formado un gel del ácido poli-silícico, ver Ec. (2) y (3). Lo anterior sería el proceso a partir del cual se obtiene el sólido, S₁.



Reacción de formación de ácido ortosilícico



Reacción de formación de sol



Reacción de formación del gel de ácido polisilícico

En la Tabla 1, se observa la composición química del sólido S₁, se observa el empobrecimiento de los elementos Al, Fe y K, junto con la pérdida total de Na, Ti y Ca, mientras que se destaca su alta composición de silicio (91.3%). Assawasangrat (2016), empleó el mismo procedimiento para la extracción de sílice a partir de cenizas de

cascarilla de arroz y obtuvo un contenido de silicio de 87.8 %. La diferencia en la composición ocurre por la constitución de las cenizas, las cuales en el caso de la cascarilla de arroz contienen material cristalino de tridimita y α-cristobalita que presentan mayor estabilidad frente a la fase mullita, presente en las CV [34].

Tabla 1. Análisis elemental por FRX de las cenizas volantes de la central térmica Termopaipa (Boyacá, Colombia) y productos de extracción.

Muestra	Tratamiento	Composición								
		Si	Al	Fe	Na	Ti	Ca	K	P	S
C ₀		54.6	25.9	8.18	3.4	1.96	1.92	1.8	0.67	0.49
C _a	3 M HCl – 1 h	55.9	25.6	6.35	4.60	2.15	1.00	2.20	0.10	-
S ₁	Producto de extracción	91.3	3.80	0.23				0.78	0.30	0.46

Los resultados de DRX de las cenizas volantes C₀ mostraron que posee las fases cristalinas mullita (M) y cuarzo (C), al igual que el producto de extracción C₁. En el material que resulta del tratamiento alcalino, se observa un mayor “ruido de fondo” en el patrón de difracción, que es característico del proceso de amorfización, como se observa al comparar los difractogramas (ver Figura 1). Sin embargo, cabe destacar la estabilidad química de las fases cristalinas que poseen las CV.

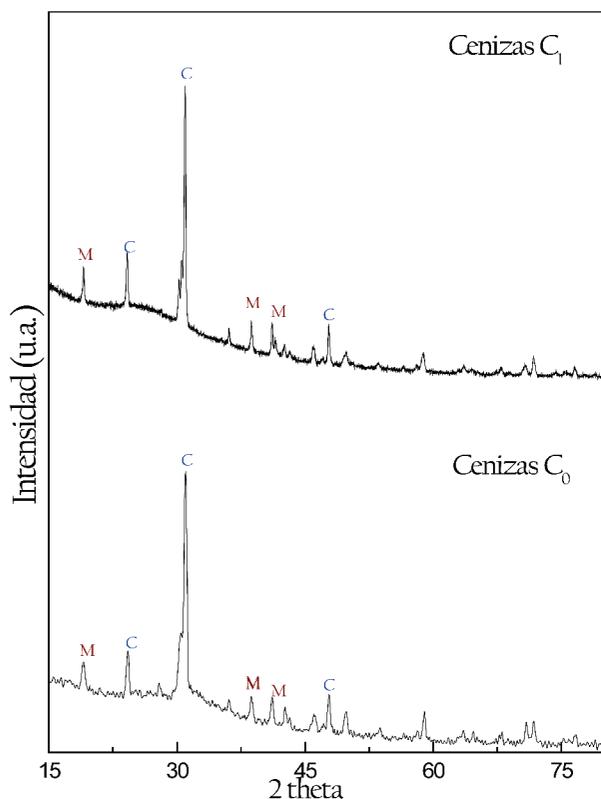


Figura 1. Patrón de difracción de rayos X de las cenizas volantes sin tratamientos (C₀) (Fuente: Bautista *et al.* (2017)), y cenizas, posterior a la extracción hidrotérmica (C₁) con las fases principales mullita (M) y cuarzo (C).

3.2. Caracterización de fases zeolíticas

La Figura 2 muestra los patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados siguiendo el método 1 y el método 2; los difractogramas se compararon con los patrones de difracción de la base de datos de X’pert (PDF 2 Release 2001). En la Figura 2a y 2b, se muestra el difractograma del material obtenido por el método 1, con agitación y tiempo de cristalización de 40 h, en el que no se adicionó la fuente comercial de aluminio. Se identificó la formación de la fase cristalina de zeolita ZSM-5, representada con las reflexiones que se observan en 7.96°, 8.91°, 14.78°, 23.10°, 23.9° y 24.4° 2θ. También, se observó una fase secundaria asociada a la mordenita, con reflexiones que se observan en la posición de 9.80°, 22.38°, 23.36° y 25.79° 2θ, que corresponden a dicha fase. Así mismo, este resultado concuerda con el espectro infrarrojo obtenido en la Figura 3a, en donde están presentes bandas a 541.4 cm⁻¹ que distinguen dos tipologías, la del bloque A: 5-5 y la del bloque B: 5-3; la señal de 1,220 cm⁻¹ se debe a las vibraciones de tensión asimétrica externas con cadenas de anillos de cinco miembros del enlace Si-O. Se observan señales a 786.4 cm⁻¹ y cercana a los 450 cm⁻¹ que son consecuencia de tensiones simétricas y modos de flexión de los tetraedros aluminosilicato (Si(Al)O₄). El rango que comprende números de onda desde 900-1,100 cm⁻¹ se atribuye a cambios estructurales del tipo sustitucional, que ocurre en estructuras sensibles a cambios de la red; la señal esperada a los 1,080 cm⁻¹ de tensiones asimétricas (Si,Al)—O está desplazada a 1,064 cm⁻¹, situación común cuando hay sustitución dentro de la estructura de Al³⁺ por Fe³⁺ [7, 24, 25].

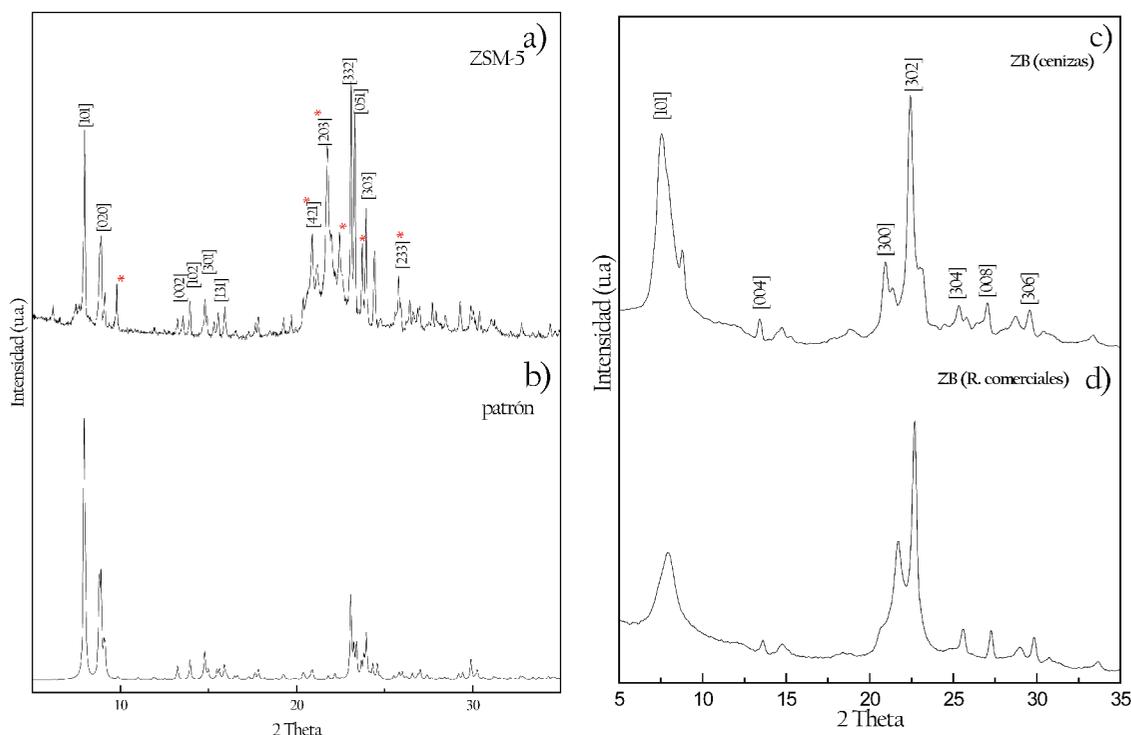


Figura 2. Patrón de difracción de rayos X de: a) Planos cristalográficos de fase ZSM-5 y mordenita (*), b) ZSM-5, c) planos cristalográficos de fase zeolita (Z β), d) Z β obtenida a partir de reactivos comerciales.

En la Figura 2c y 2d, se observa el patrón de difracción correspondiente al material sintetizado por el método 2, con la adición de una fuente comercial de aluminio y tiempo de cristalización de 60 h. Las señales principales de difracción que se observan en 7.6° , 20.9° , 22.4° y 23.2° 2θ , corresponden a los planos cristalinos característicos de la Z β . Se observan algunas diferencias en comparación con Z β obtenida de reactivos comerciales, como son la aparición de hombros adyacentes a las señales de los planos [101] y [300]; sobre este hecho [37], lo asociaron con la mayor proporción del polimorfo B con respecto al polimorfo A. Del mismo modo, este resultado se correlaciona con el espectro infrarrojo, en la Figura 3b donde están presentes señales características a 520 cm^{-1} y 570 cm^{-1} , relacionadas con las fuertes vibraciones de anillos dobles en enlaces externos de la tipología BEA, representado por unidades 5R, 5-5 o caras paralelas de anillos de cinco miembros. La banda de absorción a los 570 cm^{-1} está relacionada con la estructura de cuatro caras 5R plegadas en modo de sobre propias de la tipología de la Z β [37]–[39]. Las señales alrededor de los 500 cm^{-1} están rela-

cionadas con la combinación entre movimientos de vibración y flexión $T\leftarrow O\rightarrow T$, $T\leftarrow O\leftarrow T$ sujetas a desplazamientos que dependen del contenido de aluminio en la red siendo una consecuencia de la diferente longitud de enlace Si—O (1.62 \AA) y Al—O (1.73 \AA) [40].

Adicionalmente, en la Figura 3b, se observa la banda de absorción a 618 cm^{-1} , la cual está asociada a vibraciones de doble anillo para enlaces externos [41] mientras que la banda que se observa a 790 cm^{-1} corresponde a estiramientos simétricos entre el enlace $O\leftarrow T(\text{Al, Si})$ de los enlaces externos. Por su parte, la banda intensa $1,056\text{ cm}^{-1}$ comúnmente se asocia al grado de cristalinidad del material y se asigna a los estiramientos asimétricos ν_{as} de enlaces externos $T\leftarrow O\leftarrow T$. La señal de tensión asimétrica en $1,220\text{ cm}^{-1}$ se produce por estiramientos asimétricos del tetraedro interno TO_4 , vibraciones que son insensibles a cambios estructurales [35]. Por último, hacia $1,627\text{ cm}^{-1}$ se observa la señal característica de tensiones H-O-H de agua y en menor intensidad en el rango de $3,600$ a $3,300\text{ cm}^{-1}$ bandas correspondientes a tensiones de los grupos Si-OH.

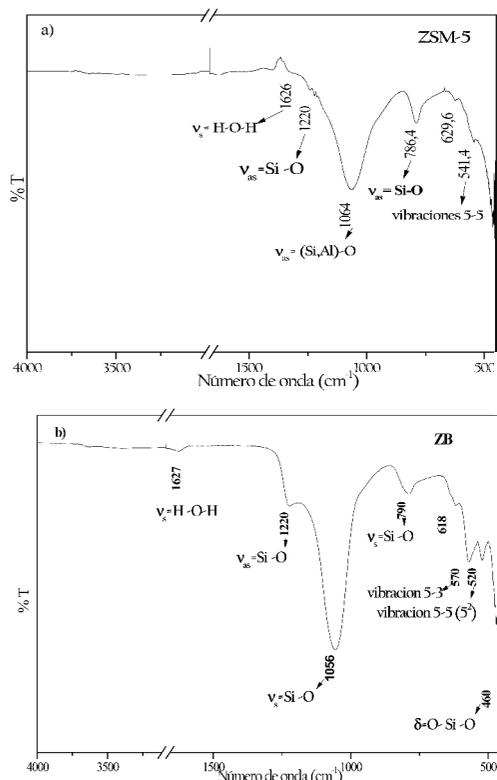


Figura 3. Espectros infrarrojos de: a) ZSM-5 y b) Zβ, sintetizadas a partir de las cenizas volantes de una central térmica de Boyacá (Colombia).

Así mismo, el análisis químico que se aprecia en la Tabla 2 para la zeolita ZSM-5 y Zβ se comparó frente a la composición del precursor de silicio S₁, en él se pueden ver aquellos elementos en porcentaje menor como el P y S que persisten en las muestras de zeolita. La Zβ presenta ligeramente un mayor porcentaje de aluminio, resultado que es esperado si se tiene en cuenta que en el método 2, se adicionó Al₂(SO₄)₃.18H₂O. Al mismo tiempo la relación molar Si/Al para la Zβ fue 23.06, en tanto que en la ZSM-5 fue 33.44, mientras que se ha reportado 15.9 [36] y 28.24 Si/Al [42].

Tabla 2. Composición química de materiales zeolíticos sintetizados a partir de la fuente de silicio S₁ analizada por fluorescencia de rayos X.

Muestra	Tratamiento	Composición								
		Si	Al	Fe	Na	Ti	Ca	K	P	S
S ₁	Producto de extracción	91.3	3.80	0.23				0.78	0.30	0.46
ZSM-5	170 °C, 40 h	89.1	5.10	0.36					0.10	0.19
Zβ	170 °C, 60 h	90.2	7.50	0.38		0.07			0.10	0.20

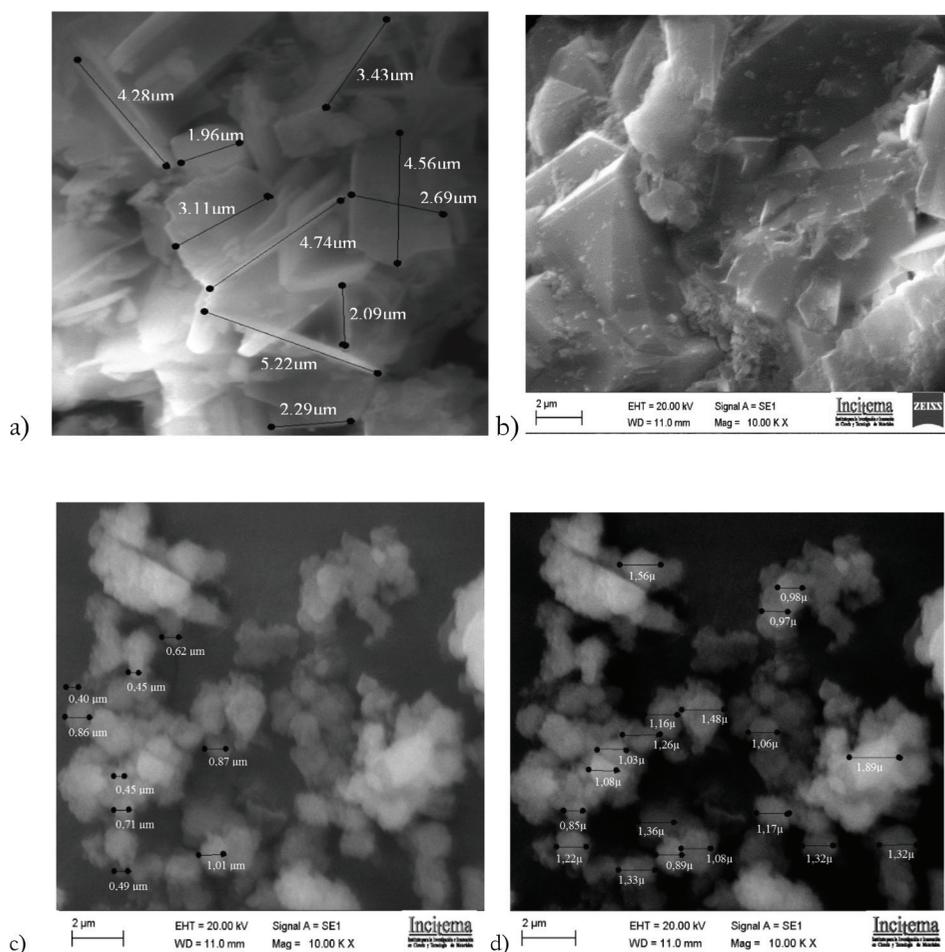


Figura 4. Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) de: a-b) ZSM-5 y c-d) zeolita beta (Zβ).

El análisis morfológico de las zeolitas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y se presenta en la Figura 4. La zeolita ZSM-5 (Figura 4a y 4b) presenta agregados con morfología de láminas típica de este tipo de material [43], a la vez se observa una segunda fase con apariencia de escamas pudiendo ser atribuida a la fase mordenita, en concordancia con lo observado en DRX. Por su parte, la imagen de SEM de la Figura 4b es de la morfología típica de la zeolita beta con agregados esféricos, como se ha reportado anteriormente [44]. La distribución de área indicó diámetro de partícula entre 1.9-5 μm y 0.05-0.46 μm para la zeolita ZSM-5 y Zβ, respectivamente.

Por otro lado, el análisis de área superficial se realizó por medio de las isothermas de adsorción de N_2 , aplicando el método BET. Las isothermas son de tipo IV, según la clasificación de la IUPAC,

tanto para la ZSM-5 como para la Zβ (Figura 5), siendo un rasgo distintivo su bucle de histéresis asociado al fenómeno de condensación capilar que se genera en materiales mesoporosos. El área superficial específica que se obtuvo fue de 592 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para la Zβ mientras que la ZSM-5 mostró área superficial específica de 123 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Los valores están acordes a lo reportado anteriormente [36]. El área superficial externa mostró ser mayor en la Zβ con 93.4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, mientras que en ZSM-5 esta fue de 52.9 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. El área superficial externa fue de relevancia ya que aquí ocurre la modificación con la molécula orgánica, Zayhalvid *et al.* (2016) reportaron el área superficial externa para la ZSM-5 de 21 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, siendo dos veces superior a la de esta investigación [45]. El diámetro promedio de los dos materiales mostró estar en un rango de 20-22 Å correspondiente al tipo mesoporoso según la IUPAC.

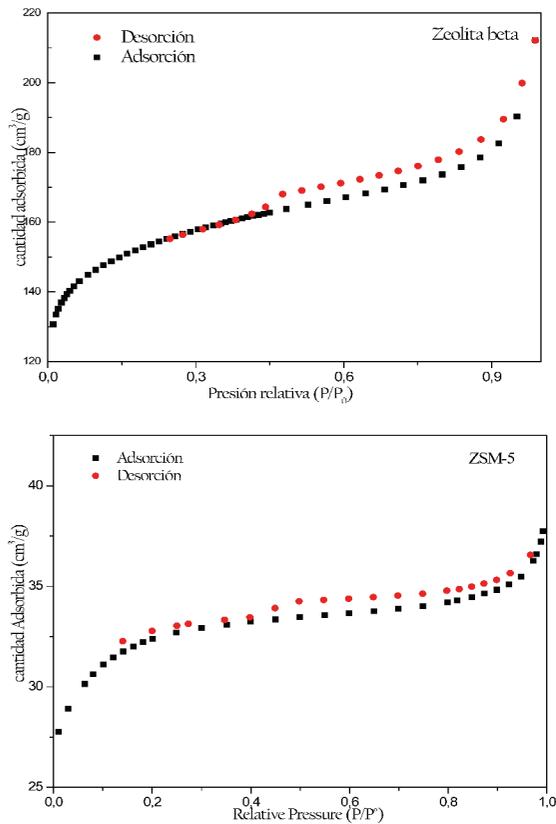


Figura 5. Isothermas de adsorción de N₂ para: a) Zβ y b) ZSM-5.

3.3. Modificación superficial y funcionalización

La medida de la capacidad de intercambio catiónico externo (CICE), para las zeolitas fue de 5.10 y 12.3 mmol de Na⁺/ 100 g de material, para la Zβ y ZSM-5, respectivamente. En la modificación superficial, se evaluó el grado de intercambio con cationes orgánicos y para ello se varió la concentración de HDTMA-Br entre el 50 y 200 %, respecto del valor de CICE. En la Figura 6a se presentan los espectros de infrarrojo de los materiales modificados con HDTMA-Br, donde se observan vibraciones asimétricas y simétricas a 2,950 cm⁻¹ y 2,850 cm⁻¹, respectivamente, las cuales son asignadas a enlaces C-H de la cadena alquílica. También se observa las señales característica del agua, entre el rango de los 3,398-3,200 cm⁻¹, asignadas a las tensiones asimétricas en el enlace O-H y $\nu_s = 1,627-1,620$ cm⁻¹ del enlace O-H-O, [46].

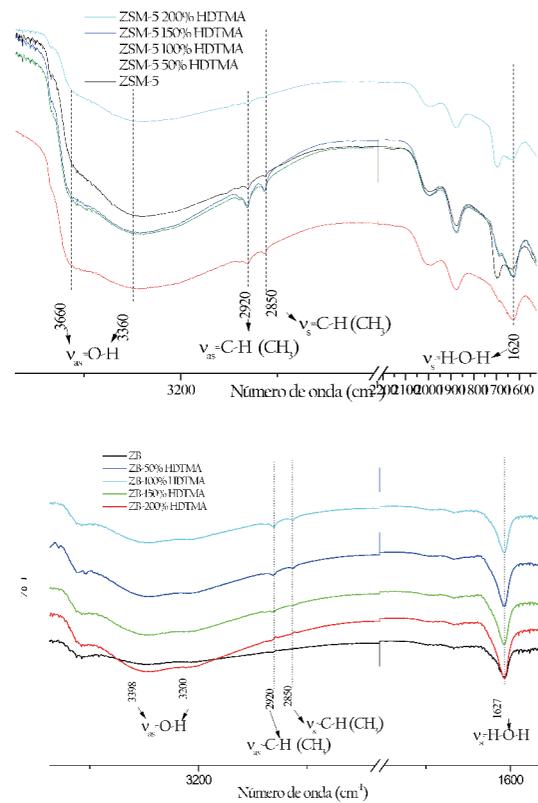


Figura 6. Espectros infrarrojo de los materiales modificados con HDTMA-Br en: a) ZSM-5 y b) Zβ.

Los espectros infrarrojo de la Zβ (ver Figura 6b) muestran una baja intensidad en las bandas relacionadas a la cadena alquílica, indicando una baja modificación con HDTMA-Br, posiblemente debido a que las condiciones no son favorables para la formación de micelas estables en el medio acuoso, y por lo tanto no se unen a los sitios de intercambio del material. En este contexto, [47] han llegado a la conclusión que el proceso de intercambio y llenado de la superficie externa por el catión orgánico no ocurre de manera homogénea y en su lugar forma una serie de “islas” de doble capa cuya cabeza catiónica actúa como contracción de la superficie de la zeolita. Según este razonamiento, cabe esperar que la organofilización y formación de hemimicelas ocurra aún con una CICE del 50 % y no esté favorecido a concentraciones altas, como se puede observar con una CICE del 200 %. Por esta misma razón, se espera que la superficie del material modificado puede actuar como adsorbentes de cationes, aniones y moléculas orgánicas, un comportamiento ideal si se considera que la aplicación objeto de estudio, son los soportes que permiten la liberación controlada

de fertilizantes, donde se utilizan aniones de nitrato y cationes de potasio, ambos nutrientes de importancia en el crecimiento de los cultivos agrícolas. Así mismo, las señales asociadas a las tensiones asimétricas y simétricas del enlace O-H en el rango de $3,660\text{ cm}^{-1}$ - $3,360\text{ cm}^{-1}$ junto con la señal de $1,620\text{ cm}^{-1}$ persisten, ya que los cationes orgánicos al ser voluminosos no ingresan a la superficie interna del material haciendo inaccesible a los grupos hidroxilo.

La funcionalización de las zeolitas con APTES, se evaluó a partir del análisis termogravimétrico que se presenta en la Figura 7. En los termogramas se observan tres etapas de pérdida de masa para los dos materiales. Para la Z β -APTES, la primera etapa comprende el rango de temperatura entre $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, la cual se atribuye a la pérdida de agua y parte de APTES físicamente adsorbido. La segunda etapa ocurre desde aproximadamente

$190\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, la cual está asociada al APTES que se encuentra formando puentes de hidrógeno sobre la superficie sililada [48], a temperaturas superiores se espera que ocurra la descomposición de las especies de APTES ligadas vía enlace covalente con los grupos Si-OH y Al-OH, presentes en la superficie interna de los materiales. En la ZSM-5-APTES, la segunda etapa comprendió el rango de temperatura entre $187.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $463.1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Los resultados indican una mayor pérdida de masa asociada a la descomposición de la especie orgánica en Z β -APTES (6 %) frente al material ZSM-5-APTES (3.05 %) siendo superada hasta dos veces en el porcentaje de catión orgánico. Este resultado estaría relacionado con un mayor número de grupos -OH en la Z β vs la ZSM-5, puesto que su presencia se requiere para que sea efectiva la funcionalización.[48]

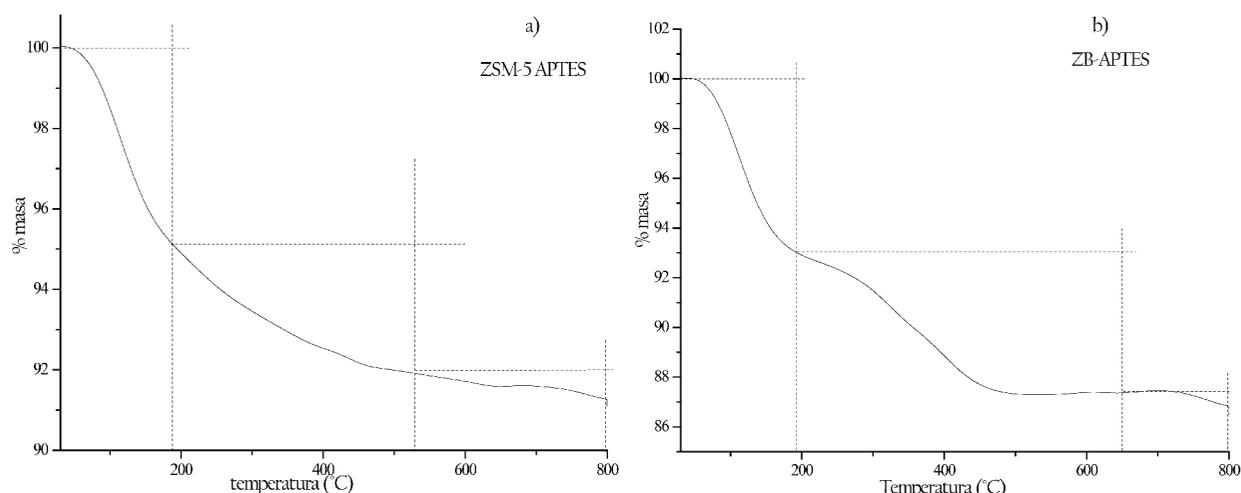


Figura 7. Análisis termogravimétrico de los materiales funcionalizados con APTES en: a) ZSM-5 y b) Z β -APTES.

3.4. Evaluación de la adsorción de nitratos en lotes

La Figura 8 muestra los resultados de adsorción-desorción de NO_3^- de la Z β modificada por intercambio catiónico con HDTMA en 50 % y 100 % de su CICE, donde se observó mayor presencia de los cationes orgánicos. Los resultados muestran que la capacidad de adsorción depende de la cantidad de HDTMA siendo la concentración más favorable la más baja del 50 % de CICE, puesto

que con el 100 % el nivel de adsorción es muy bajo. También se observa el efecto de la concentración inicial sobre la cantidad adsorbida. En el rango de concentraciones estudiado se alcanzó un máximo de $1.5\text{ mmol de NO}_3^-/100\text{ g de material}$ (Z β -HDTMA 50 %) en una concentración inicial de 0.2 mmol L^{-1} . Los datos de desorción indicaron que el material desorbe fácilmente los nitratos, condición importante para la aplicación en sistemas de liberación controlada de fertilizantes.

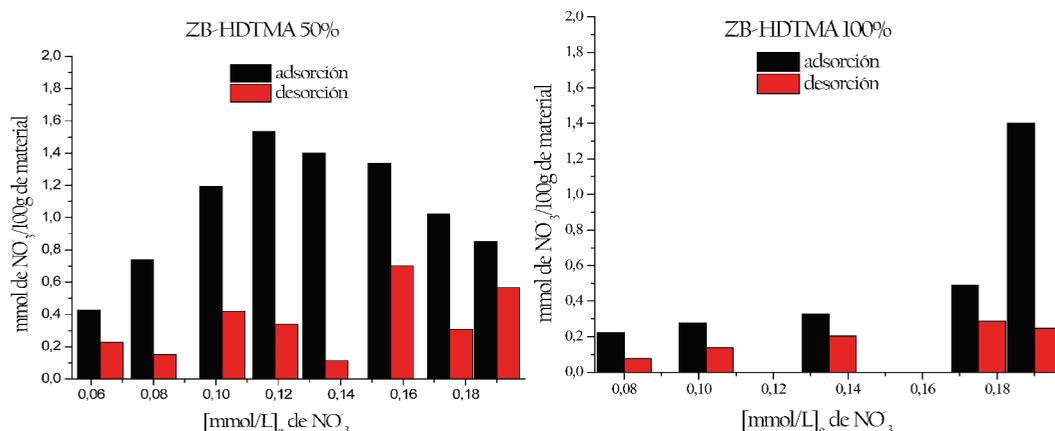


Figura 8. Resultados de adsorción -desorción de NO_3^- con ZB-HDTMA al 50% y 100% de su CICE.

Por su parte, el material zeolítico ZSM-5 modificado por intercambio catiónico con HDTMA-Br al 50 % y 150 % de su CICE (Figura 9), mejora la capacidad de adsorción de nitratos con respecto a la Z β , alcanzando valores de 3 y 2.5 mmol de NO_3^- /100 g de material, respectivamente. En estos materiales la adsorción aumenta gradualmente con el aumento de la concentración inicial. Con respecto al comportamiento de desorción, el

material ZSM-5, se observa la desorción parcial del contenido de nitratos siendo potencialmente más favorable para la aplicación puesto que se libera más lentamente. En este conjunto de materiales se esperaría la siguiente relación con respecto a la liberación controlada de nitratos: ZSM-5-HDTMA 150 % > ZSM-5-HDTMA 50 % > ZB-HDTMA 50 % > ZB-HDTMA 100 %.

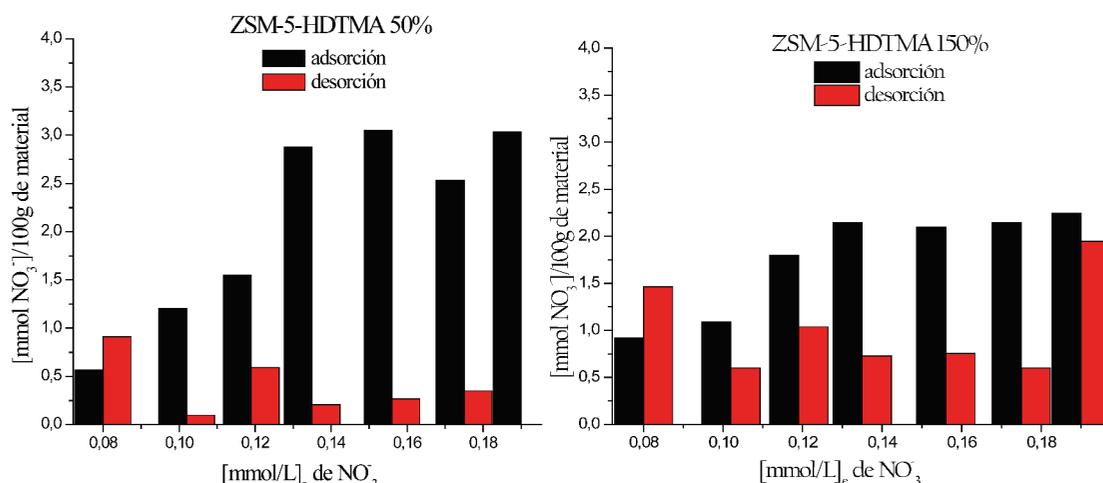


Figura 9. Isothermas de adsorción -desorción de NO_3^- con ZSM-5-HDTMA al 50% y 150% de su CICE.

Estos resultados se pueden correlacionar con la medida de la capacidad de intercambio catiónico de cada material, donde quedó en evidencia la superación de la CICE de ZSM-5 frente a Z β a casi el doble de su valor, por lo que es razonable esperar una tendencia del mismo orden de magnitud al momento de adsorber el anión NO_3^- ; esta relación se muestra en la Tabla 3.

En la Figura 10 se representa los resultados de adsorción-desorción de nitratos evaluados con

las zeolitas modificadas con APTES. Se puede observar que la zeolita beta-APTES muestra una mayor capacidad de adsorción en comparación con la ZSM-5 APTES, con un valor de 4.75 mmol/100 g de material y 2.6 mmol/100 g de material, respectivamente. El comportamiento de desorción también indica que la liberación de nitratos ocurre con facilidad para todo el rango de concentraciones analizado en los dos materiales.

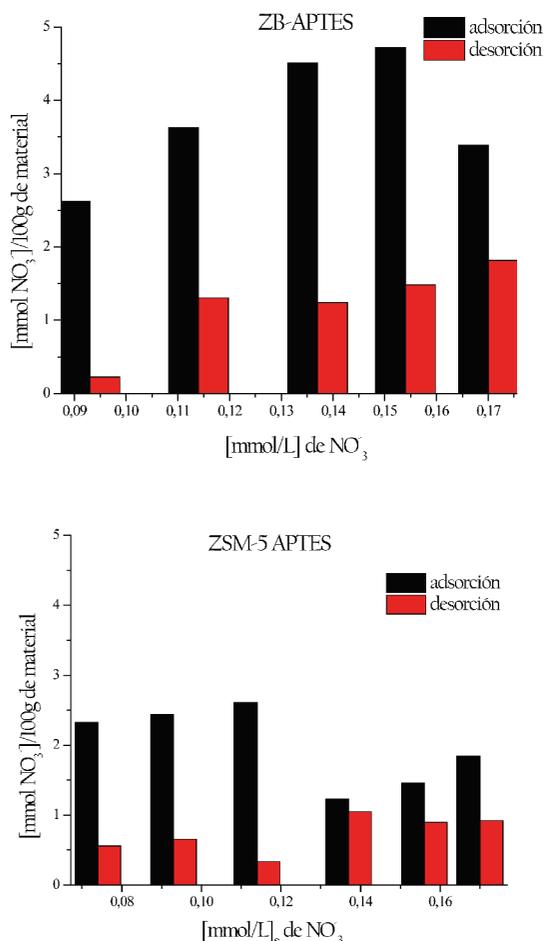


Figura 10. Resultados de adsorción -desorción de NO_3^- con Z β -APTES y ZSM-5-APTES.

Respecto a la interacción de la zeolita modificada con HDTMA y los iones nitrato se espera que ocurra vía intercambio aniónico, en donde el contraión inicial Br es desplazado por el anión NO_3^- de mayor afinidad a la cabeza polar del surfactante catiónico. Esta afinidad está sustentada en la regla de *afinidad de agua equivalente*, dicho modelo predice que la afinidad aumenta en aquellos iones cuya relación de radio iónico entre catión/anión se aproxime a 1 con tendencia a un ΔH_s creciente, así mismo, se distingue dos tipos de iones según la fortaleza de interacción con el medio acuoso; los iones cosmótopos de tamaño relativamente pequeño manifiestan una estrecha unión con el agua mostrando entropía de hidratación negativa ($\Delta S < 0$), mientras que los iones caótopos cuentan con una interacción desfavorable con moléculas de agua, irrumpiendo la estructura local del agua por lo que desvían la entropía a valores positivos ($\Delta S > 0$ y por tanto, existe mayor probabilidad de coalescencia entre caótopo-caótopo. La correlación del radio iónico a medida que este crece con tendencia a un comportamiento caótopo muestra la siguiente relación $\text{SCN}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. Considerando que el grupo alquilamonio es del tipo caótopico, se espera que se formen pares iónicos más estables con aniones del mismo tipo, es decir, formará pares iónicos más estables con el NO_3^- que con el Br [49], [50]).

Tabla 3. CICE y capacidades de adsorción de materiales zeolíticos.

Referencia	Material	CICE (mmol de Na^+ /100 g de material)	mmol de NO_3^- /100 g de material
Esta investigación	ZSM-5 HDTMA	12.3	2.5-3.0
Esta investigación	ZB-APTES	5.1	4.8
Mosgawan y col. (2011)	Clinoptilolita-HDTMA Esmectita	23.0 41.0	20.1 38.0
Barezy y col. (2014)	Mordenita, ferrierita, Clinoptilolita	4.0 4.0 y 10.0	No reporta
Meghdadi y col. (2018)	Sedimentos (Caolinita, esmeclita e illita)	No reporta	0.9-1.0
Viglasová y col. (2018)	Biocarbón-montmorillonita	No reporta	8.1

Los materiales funcionalizados con APTES que exhiben grupos propilamonio en la superficie, tienen al grupo amonio cumpliendo el rol de intercambiador iónico, que está en compensación de carga con el anión cloruro proveniente del tratamiento con HCl. El proceso de adsorción se desarrolla mediante desplazamiento del ion cloruro por el ion nitrato y justificado por la *regla de afinidad de agua equivalente*, donde el grupo amonio con tendencia a un ion del tipo caotrópico sigue una mayor afinidad del orden $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. [51]

Los materiales de esta investigación presentaron CICE superior a materiales reportados en la literatura como los que se muestran en la Tabla 3, como la mordenita, ferrierita y clinoptilolita [27] esta última superada únicamente por la ZSM-5, mientras que la adsorción de nitratos fue superior en la Z β -APTES frente a materiales naturales como la caolinita, esmectita e illita [52] aunque no supera materiales como clinoptilolita-HDTMA y esmectita [27] o biocarbón-montmorillonita [53] sí presenta un mejor resultado en la relación CICE/mmol de NO_3^- adsorbidos, lo que indica un máximo aprovechamiento de grupos hidroxilo del material para la funcionalización.

4. CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de dos zeolitas de poro grande, Zeolita ZSM-5 y Z β obtenidas a partir de cenizas volantes de la central térmica Termopaipa de Boyacá (Colombia), siendo determinantes para su obtención el tiempo de cristalización y la composición del gel madre.

Se logró obtener un material altamente cristalino del tipo Z β a partir de sílice extraída desde las cenizas volantes y la adición de sulfato de aluminio octadecahidratado como fuente de aluminio, bajo unas condiciones de síntesis hidrotérmica de 170 °C y 60 h.

Se determinó que la modificación de la Z β se vio favorecida por la de tipo inserción con APTES, debido a la presencia en mayor proporción de grupos silanol en la superficie, que le permitió incorporar el aminopropiltriétoxissilano, en una cantidad dos veces superior (6 %) con respecto a la zeolita ZSM-5 (3.05 %). Lo cual se reflejó en la capacidad máxima de adsorción de nitratos siendo para la Z β de 4.75 mmol/100 g de material y 2.6 mmol/100 g de material para ZSM-5.

Se determinó que la característica fisicoquímica de capacidad de intercambio catiónico externo (CICE) de las zeolitas resultó ser la propiedad más influyente en la adsorción-desorción de nitrato.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. R. & T. B. Association, "Production and Use of Coal Combustion Products in the U.S. - Market Forecast Through 2033," 2015.
- [2] T. H. Adams, "Coal Ash Recycling Reaches Record 64 Percent Amid Shifting Production and Use Patterns," 2018.
- [3] A. Alastuey, A., Hernández, E., Lopez-Soler, A., & Plana, F, Querol, X., Moreno, N., Umaña, J. "Synthesis of zeolites from coal fly ash : an overview," International Journal of Coal Geology vol. 50, pp. 413-423, 2002.
- [4] A. M. Cardoso, M. B. Horn, L. S. Ferret, C. M. N. Azevedo, and M. Pires, "Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment," Journal of Hazardous Materials., vol. 287, pp. 69-77, Apr. 2015,
- [5] D. Ferney and M. Huertas, "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS A PARTIR DE CENIZAS VOLANTES DE CARBÓN," (Bachelor's thesis).Universidad de Ciencias aplicadas y ambientales, 2016.
- [6] Z. J. Zhang, J. L. Li, H. Y. Li, H. Wang, J. Zhu, and Q. He, "Dynamic formation of zeolite synthesized from fly ash by alkaline hydrothermal conversion," Waste Management & Research., vol. 31, no. 11, pp. 1160-1169, 2013.
- [7] K. T. Thomson, "Handbook of Zeolite Science and Technology. Edited by Scott M. Auerbach (University of Massachusetts, Amherst), Kathleen A. Carrado (Argonne National Laboratory), Prabir K. Dutta (The Ohio State University). Marcel Dekker, Inc.: New York, Basel. 2003," 2004.
- [8] D. W. Ming and E. R. Allen, "Use of natural zeolites in agronomy, horticulture, and environmental soil remediation," Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 45, pp. 618-654, 2001.

- [9] J. Jae, Tompsett, G. A., Foster, A. J., Hammond, K. D., Auerbach, S. M., Lobo, R. F., & Huber, G. W., "Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion," *Journal of Catalysis*, vol. 279, no. 2, pp. 257-268, 2011.
- [10] H. Lin, Q. Zheng, Y. Dong, X. Jin, X. Zhang, and Q. Liu, "Effect of modification and regulation on physicochemical properties of clinoptilolite, as well as nitrogen and phosphates removal performance," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 93, no. 5, pp. 825-831, 2015.
- [11] S. Wang and H. Wu, "Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, no. 3, pp. 482-501, 2006.
- [12] S. Sood, V. K. Gupta, S. Agarwal, K. Dev, and D. Pathania, "Controlled release of antibiotic amoxicillin drug using carboxymethyl cellulose-cl-poly(lactic acid-co-itaconic acid) hydrogel," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 101, pp. 612-620, Aug. 2017.
- [13] A. K. Bansiwala, S. S. Rayalu, N. K. Labhassetwar, A. A. Juwarkar, and S. Devotta, "Surfactant-modified zeolite as a slow release fertilizer for phosphorus," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 54, no. 13, pp. 4773-4779, 2006.
- [14] S. A. A. Nakhli, M. Delkash, B. E. Bakhshayesh, and H. Kazemian, *Application of Zeolites for Sustainable Agriculture: a Review on Water and Nutrient Retention*, vol. 228, no. 12. Water, Air, & Soil Pollution, 2017.
- [15] A. Rashidzadeh, A. Olad, D. Salari, and A. Reyhanitabar, "On the preparation and swelling properties of hydrogel nanocomposite based on Sodium alginate-g-Poly (acrylic acid-co-acrylamide)/Clinoptilolite and its application as slow release fertilizer," *Journal of Polymer Research*, Res., vol. 21, no. 2, 2014.
- [16] Á. P. Sánchez Cepeda, "Preparación y caracterización de membranas poliméricas electrohiladas de policaprolactona y quitosano para la liberación controlada de clorhidrato de tiamina," *Ciencia En Desarrollo*, vol. 7, no. 2, p. 133, 2016.
- [17] C. Tejada, A. Herrera, and E. Ruiz, "Utilización de biosorbentes para la remoción de níquel y plomo en sistemas binarios," *Ciencia En Desarrollo*, vol. 7, no. 1, pp. 31-36, 2016.
- [18] B. Jha and D. N. Singh, "Conventional Methods for Synthesis of Fly Ash Zeolites," pp. 33-51. Springer, Singapore. 2016.
- [19] M. A. Hernández, L. Corona, and F. Rojas, "Adsorption characteristics of natural erionite, clinoptilolite and mordenite zeolites from Mexico," *Adsorption*, vol. 6, no. 1, pp. 33-45, 2000.
- [20] K. Ramesh, D. D. Reddy, A. K. Biswas, and A. S. Rao, "Zeolites and Their Potential Uses in Agriculture," *Advances in Agronomy*, vol. 113, pp. 215-236, 2011.
- [21] S. Bakhtiary, M. Shirvani, and H. Shariatmadari, "Adsorption-desorption behavior of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: Implications for slow-release herbicide formulations," *Chemosphere*, vol. 90, no. 2, pp. 699-705, 2013.
- [22] J. G. R. Muñoz, A. M. Ramírez, J. M. A. Robles, P. G. Melo, J. C. E. Bocado, and A. M. M. Martínez, "Synthesis and characterization of high silica zeolites from coal fly ash (CFA): Two cases of zeolite syntheses from the same waste material" *Latin Am. Appl. Res.*, vol. 40, no. 4, pp. 323-328, 2010.
- [23] P. Assawasangrat, S. Neramittagapong, W. Pranee, and P. Praserttham, "Methanol conversion to dimethyl ether over beta zeolites derived from bagasse fly ash," *Energy Sources, Part A Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 38, no. 20, pp. 3081-3088, 2016.
- [24] M. A. Cambor, A. Mifsud, and J. Pérez-Pariente, "Influence of the synthesis conditions on the crystallization of zeolite Beta," *Zeolites*, vol. 11, no. 8, pp. 792-797, 1991.
- [25] R. K. Taylor, "Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue," *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 35A, no. February 1984, pp. 195-207, 1985.
- [26] P. Till and G. W. Brindley, "Methylene Blue Absorption By Clay Minerals. Determina-

- tion Of Surface Areas And Cation Exchange Capacities (Clay-Organic Studies Xviii),” *Clays and Clay Minerals*. 18(4), 203-212, 1970.
- [27] K. Barczyk, W. Mozgawa, and M. Król, “Studies of anions sorption on natural zeolites,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 133, pp. 876-882, 2014.
- [28] Z. Li, “Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 61, no. 1–3, pp. 181-188, 2003.
- [29] K. N. Barquist, “Synthesis and environmental adsorption applications of functionalized zeolites and iron oxide / zeolite composites,” PhD (Doctor of Philosophy) thesis, University of Iowa. pp. 1-86, 2009.
- [30] IDEAM, “Nitrato en Agua por Espectrofotometria ultravioleta,” Republica de Colombia, 2007.
- [31] W. A. Bautista-Ruiz, M. Díaz-Lagos, and S. A. Martínez-Ovalle, “Caracterización de las cenizas volantes de una planta termoeléctrica para su posible uso como aditivo en la fabricación de cemento,” *Revista de Investigación, Desarrollo e Innovación*, vol. 8, no. 1, p. 135, 2017.
- [32] A. M. Segadaes, “Use of phase diagrams to guide ceramic production from wastes,” *Advances in Applied Ceramics*, vol. 105, no. 1, pp. 46-54, 2006.
- [33] J. A. Morales Morales, “Synthesis of hematite α -Fe₂O₃ nano powders by the controlled precipitation method,” *Ciencia En Desarrollo*, vol. 8, no. 1, pp. 99-107, 2017.
- [34] P. Sharma, P. Rajaram, and R. Tomar, “Synthesis and morphological studies of nanocrystalline MOR type zeolite material,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 325, no. 2, pp. 547-557, 2008.
- [35] J. H. C. van Hooff and J. W. Roelofsen, “Chapter 7 Techniques of Zeolite Characterization,” In *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 58, pp. 241-283, Jan. 1991.
- [36] C. Manrique, A. Guzmán, J. Pérez-Pariente, C. Márquez-Álvarez, and A. Echavarría, “Effect of synthesis conditions on zeolite Beta properties and its performance in vacuum gas oil hydrocracking activity,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 234, pp. 347-360, 2016.
- [37] Corma, A., Moliner, M., Cantín, Á., Díaz-Cabañas, M. J., Jordá, J. L., Zhang, D., Sun, J., Jansson, K., Hovmöll, S. & Zou, X. “Synthesis and structure of polymorph B of Beta zeolite,” *Chemistry of Materials*. 20(9), 3218-3223.
- [38] T. Ikuno, Chaikittisilp, W., Liu, Z., Iida, T., Yanaba, Y., Yoshikawa, T., ... & Okubo, T., “Structure-Directing Behaviors of Tetraethylammonium Cations toward Zeolite Beta Revealed by the Evolution of Aluminosilicate Species Formed during the Crystallization Process,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 45, pp. 14533-14544, 2015.
- [39] C. J. Van Oers, Góra-Marek, K., Sadowska, K., Mertens, M., Meynen, V., Datka, J., & Cool, P., “In situ IR spectroscopic study to reveal the impact of the synthesis conditions of zeolite β nanoparticles on the acidic properties of the resulting zeolite,” *Chemical Engineering Journal*. vol. 237, pp. 372-379, 2014.
- [40] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, and P. K. Dutta, *Handbook of zeolite science and technology*. M. Dekker, 2003.
- [41] M. B. Park, S. H. Ahn, C. P. Nicholas, G. J. Lewis, and S. B. Hong, “Charge density mismatch synthesis of zeolite beta in the presence of tetraethylammonium, tetramethylammonium, and sodium ions: Influence of tetraethylammonium decomposition,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 240, pp. 159-168, 2017.
- [42] H. Kalipçilar and A. Çulfaz, “Template-free synthesis of ZSM-5 type zeolite layers on porous alumina disks,” *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 31, no. 2, pp. 233-242, 2007.
- [43] P. Losch, Hoff, T. C., Kolb, J. F., Bernardon, C., Tessonier, J. P., & Louis, B., “Mesoporous ZSM-5 Zeolites in Acid Catalysis: Top-Down vs. Bottom-Up Approach,” *Catalysts*, vol. 7, no. 8, p. 225, Jul. 2017.
- [44] M. C. Pazos Zarama, “contribución a la síntesis hidrotérmica de zeolita beta y sus

- posibles modificaciones con galio,” Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia, 2004.
- [45] R. Zayhalvid, C. Tovar, C. Milena, and D. Djaouadi, “Síntesis y Caracterización de zeolitas con estructura jerárquica de poros como potenciales materiales para la generación de aromáticos” Tesis de Maestría. Universidad Central de Venezuela. 2016.
- [46] W. Mozgawa, M. Król, and T. Bajda, “IR spectra in the studies of anion sorption on natural sorbents,” *Journal of Molecular Structure.*, vol. 993, no. 1-3, pp. 109-114, 2011.
- [47] H. N. Tran, P. Van Viet, and H. P. Chao, “Surfactant modified zeolite as amphiphilic and dual-electronic adsorbent for removal of cationic and oxyanionic metal ions and organic compounds,” *Ecotoxicology and Environmental Safety.*, vol. 147, no. June 2017, pp. 55-63, 2018.
- [48] P. Yua, Southon, P. D., Liu, Z., Green, M. E., Hook, J. M., Antill, S. J., & Kepert, C. J., “Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with Y -Aminopropyltriethoxysilane,” *The Journal of Physical Chemistry C.*, vol. 112, pp. 15742-15751, 2008.
- [49] V. Mazzini and V. S. J. Craig, “Volcano Plots Emerge from a Sea of Nonaqueous Solvents: The Law of Matching Water Affinities Extends to All Solvents,” *ACS Central Science*, vol. 4, no. 8, pp. 1056-1064, 2018.
- [50] Y. Shi and T. Beck, “Deconstructing Free Energies in the Law of Matching Water Affinities,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 121, no. 9, pp. 2189-2201, 2017.
- [51] D. Borja Fernández, “Series liotrópicas en la Química Macromolecular,” *Anales de Química*, vol. 112, no. 2, pp. 79-94, Jun. 2016.
- [52] A. Meghdadi, “Characterizing the capacity of hyporheic sediments to attenuate groundwater nitrate loads by adsorption,” *Water Research.*, vol. 140, pp. 364-376, 2018.
- [53] E. Viglašová., Galamboš, M., Danková, Z., Krivosudský, L., Lengauer, C. L., Hood-Nowotny, R., ... & Brianičín, J. “Production, characterization and adsorption studies of bamboo-based biochar/montmorillonite composite for nitrate removal,” *Waste Management*, vol. 79, pp. 385-394. 2018.

Spectrophotometric determination profile of bisphenol a in the photodegradation process with singlet molecular oxygen

Determinación espectrofotométrica del perfil del bisfenol a en el proceso de fotodegradación con oxígeno molecular singlete

Gloria Maria Doria Herrera^a

Gustavo Peñuela Meza^b

Gloria Cristina Valencia^c

Ingrid Natalia Gómez Miranda^d

Jafar Soltan^e

Fecha de Recepción: 28.02.2020

Fecha de Aceptación: 01.05.2020

Doi: <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.11240>

Abstract

In this study, a strategy using Partial Least Squares (PLS) as a chemometric tool to establish the robustness of the photosensitized degradation process of *Bisphenol A* in simulated effluents was assessed. In the first stage of the research, the validation of the methodology that allows the quantification of *Bisphenol A* (BPA) mixed with the photosensitizer *Eosin Y* (EOS) in aqueous solution was carried out. Through the use of spectrophotometry as monitoring technique, it was possible to establish the optimal number of factors and the wavelength range, and to determine that was possible to ensure the quantification of BPA by means of PLS, by demonstrating complex formation between BPA and EOS. The RMSE results were 0.004237 at 284 nm and 0.009167 at 524 nm, demonstrating good robustness in the analysis. Next, preliminary tests were carried out on the effect of direct light using a mercury lamp as a source of irradiation. In the case of BPA, it was determined that 100% degradation is achieved at 100 minutes.

Keywords: Chemometric, PLS, robustness, quantification, spectrophotometry, photosensitizer, photosensitization.

Resumen

En este estudio se propuso evaluar una estrategia utilizando Partial Least Squares (PLS) como herramienta quimiométrica para establecer la robustez del proceso de degradación fotosensibilizada de Bisfenol A (BPA) en efluentes simulados. En esta la etapa del trabajo de investigación, se llevó a cabo la validación de la metodología que permitió la cuantificación de BPA mezclado con el fotosensibilizador Eosin Y (EOS) en solución acuosa. Utilizando la espectrofotometría como técnica de seguimiento, fue posible establecer el número óptimo de factores y el rango de longitud de onda, y determinar que es posible asegurar la cuantificación de BPA mediante PLS al demostrar la formación de complejos entre BPA y EOS. Los resultados de RMSE fueron 0,004237 a 284 nm y 0,009167 a 524 nm, lo que demuestra una buena solidez en el análisis. A continuación, se realizaron pruebas preliminares sobre el efecto de la luz directa utilizando una lámpara de mercurio como fuente de irradiación. En el caso del BPA se determinó que se alcanza el 100% de degradación a los 100 minutos. El fotosensibilizador se fotodegradó a los 50 minutos de exposición

^a Chemistry, Magister in Science Chemistry, PhD student in Environmental Engineering, Grupo GDON, Universidad de Antioquia. Professor UNAD * gloria.doria@unad.edu.co

^b PhD. Director of Group GDON, Universidad de Antioquia. *gustavo.penuela@udea.edu.co

^c PhD. Director of Group GIAFOT, Universidad Nacional de Colombia- sede Medellín. *gvalenc@unal.edu.co

^d PhD. Professor of Universidad de Antioquia. *ingry.gomez@udea.edu.co

^e soltan@usask.ca

a la luz directa. La mezcla de los dos compuestos en el análisis preliminar podría demostrar un efecto de pantalla por parte del fotosensibilizador.

Palabras clave: quimiometría, PLS, robustez, cuantificación, espectrofotometría, fotosensibilizador, fotosensibilización.

1. INTRODUCTION

The BPA is an ingredient of plastic products and has been used for over fifty years. Chemically, it is an organic compound consisting of two molecules of phenol attached to a chain of three saturated carbons (Figure 1). It is in two chemical configurations and has other isomers depending on several positions of substituent or united by a nucleophile. These compounds are normally manufactured from phenol condensate with acetone under low pH and high temperature in the presence of a catalyst. A second is similar but uses different catalysts and a different purification technology that generates a larger amount of pollutant residues[1].

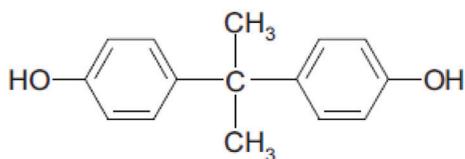


Figure 1. Chemical structure of BPA

The BPA is an ingredient of plastic products that has been used for over fifty years. The BPA is a

compound that persists in the environment and is an endocrine disruptor even in low concentrations[2] [3]. It can alter the natural hormonal balance in ecosystems and, consequently, in humans[4]. For this reason, much attention has been given to the effect of BPA in water. The US Food and Drug Administration (FDA) has regulated its level in food, since it is used to make polycarbonate, a hard transparent plastic used in many consumer products [5]. The Environmental Protection Agency [6][7] and the European Union, through the European Food Safety Agency (EFSA), set a permitted level of 4 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ [8]. Several methods have been proposed for the elimination of this compound in the environment. Among these, advanced oxidation processes (AOPs) are considered as a clean degradation alternative due to their use of oxidation reactions with reactive oxygen species, and can even lead to the mineralization of contaminants [9][10] [11]. The molecular singlet oxygen $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) is generated through a process called photosensitization, which begins with the absorption of electromagnetic radiation by a substrate called “photosensitizer”, which is able to transfer its energy to other molecules in order to access the electrically excited triplet state. This process from molecular oxygen to the triplet of basal state is known as Type II mechanism and is shown in Figure 2 [12].

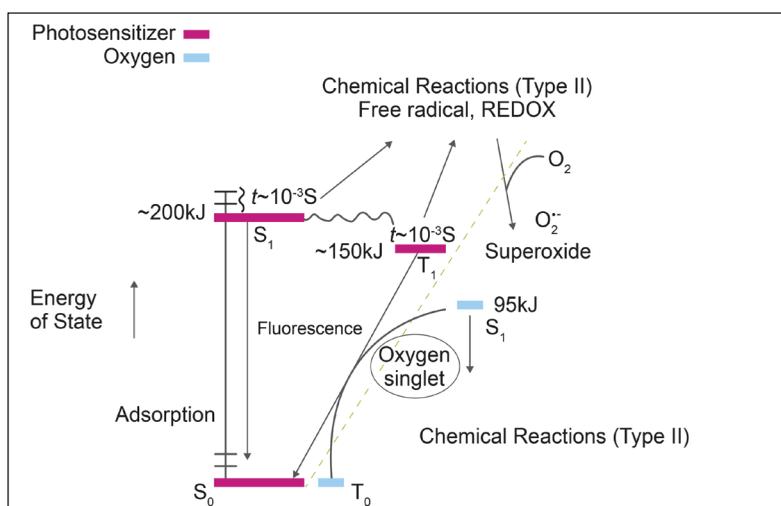


Figure 2. Generation of excited photosensitizer states and reactive dioxygen species. (Reproduced with permission from [13] Copyright (1995) Royal Chemical Society)

The success of the methodology lies in the use of a photosensitizer that has efficient inter-system crossing to the triplet state; thus, it can be established that it has a good quantum yield in the generation of singlet molecular oxygen. The mechanics of generating this excited state with oxygen require an excess of energy (approximately 94.2 KJ) for the electronic transition to take place. Colorants such as Bengal rose, methylene blue and *EOS* are some of the dyes that are considered good photosensitizers, and the last compound has a great quantum yield in ethanol around 0.57 [12][14], thanks to this characteristic, the *EOS* was used as standard photosensitizer for the photodegradation of *BPA*.

The high sensitivity chromatographic techniques have been implemented to allow the monitoring of the efficiency of the oxidation process in terms of degradation. However, these methodologies require expensive equipment and relatively large amounts of organic solvents, leading to high contaminant discharges. The application of chemometric techniques to spectrophotometric data has allowed the rapid quantification of components in complex mixtures without the need for previous separation or complex pre-treatments that involve higher costs and excessive work [15].

For this reason, chemometric methods have become very important since they make it possible to analyze mixtures and statistically ensure the quantification of these. The main advantage of PLS regression is that it allows the treatment of large volumes of data and is a modeling solution with strongly correlated variables, taking both the spectra and the concentrations, thereby reducing the uncertainty of the analysis [16]. PLS has been very popular in areas like chemical engineering, where predictive variables often consist of many different measurements in an experiment and the relationships between these variables are ill-understood[17]. PLS is widely used by chemists and chemical engineers for spectrophotometric calibration purposes. Therefore, this research work proposes the use of chemometric tools for chemistry analysis and, in this case, to improve the robustness of singlet molecular oxygen during photodegradation of *BPA* in a homogeneous system with *EOS* as photosensitizer. The PLS method was used to quantify the monitoring of *BPA* in admixture with the photosensitizer. This measurement was performed in the UV-visible spectrophotometer. The application of

this chemometric tool is important because this type of system can generate overlapping spectra that can affect quantification when only univariate calibration methods are used. It's important highlight that these methods is not conclusive, because need more data to give confidentiality at the measurements, but this research to look another alternative for the check the change in order in the photodegradation profile between *BPA* and *EOS* and use it like tool to support in the quantification of this kind of the pollutants.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Reagents

99% *BPA* was purchased from Sigma Aldrich. For the standard photosensitizer, 99% purity *EOS* dye (2', 4', 5', 7' - tetrabromofluorescein) from Sigma Aldrich was used. MiliQ water was used for the preparation of the solutions.

2.2 Technique of determination

To determine the photodegradation percentage, each mixture was evaluated based on the changes in absorbance at λ_{max} , using a single beam UV-visible spectrophotometer (Optizen Rose Scientific Ltd., Canada) with bandwidth: 2nm and cuvettes of 20mm quartz.

2.2.1 Univariate calibration

The concentration of *BPA* and *EOS* (photosensitizer) was measured individually to establish the wavelength range providing the most information about the compounds. The linear range of *BPA* and *EOS* is between 2 and 10 ppm. Each calibration curve was made in triplicate to ensure the accuracy of the analysis. The spectral runs were in the range 200-800nm, with a speed of 240 nm/min and with sweeps every 4 nm.

2.2.2 Multivariable Calibration

For the PLS analysis it is assumed that every absorption taken represents a factor (explanatory or independent variable) that affects the response variable Y (explained or dependent), which in this case is the concentration of the compounds of the mixture if the absorbances are the product of a

summation between the absorbance of *EOS* and *BPA* in the wavelength range where it absorbs *EOS*. The Beer-Lambert Law model was used for calibration standards containing *l* chemical compounds with the n-absorbance spectra [18]. For the analysis of the mixture, a spectral sweep was initially made using a 3^k factorial design with a central point, with k = number of factors. This was made in order to carry out the calibration and the validation of the chemometric model [19].

The chemometric model was valued through Leave One Out Cross Validation (LOO-CV). This is made with the purpose of identifying the components that represent the calibration data, as well as other aspects associated with the predictive capacity of the chemometric model [20]. The mathematical procedure to determine the mean square root deviation (RMSE) of the LOO-CV to select the optimal number of PLS factors is:

$$RMSE = \left[\frac{1}{(p)} \sum_{i=1}^p \left(y_i - \hat{y}_i \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

Where *p* is the number of samples used for the compound, *y_i* is the known concentration, and *y_i[^]* is the predicted concentration. We used other statistical tools to analyze the samples, namely: Mean Square Error Prediction (RMSEP), that reflects all the variability involved in the model [16]; and Principal Component Analysis (PCA), defined as a procedure that converts a large number of correlated variables into new low dimension uncorrelated (even orthogonal) variables named Principal Components, which describe the greater variance as well as the scores of the data obtained [18][21].

The PLS regression transforms the matrix of predictors *X* of order *n* × *p*, with the help of the vector of responses *Y* of order *n* × 1, into a matrix of principal components [22]. This is so that, by including the effect of the response variable, it has better diagnostic capacity and is a better model for the output prediction [23]. The predictor variables are converted into orthogonal components, which represent the solution to the problem of multicollinearity and allows a reduction of the dimensionality of the space of these variables [22]. Moreover, this allows the treatment of large

volumes of data and is a modeling solution for strongly correlated variables, taking both the spectra and the concentrations and reducing the uncertainty of the analysis [16].

For the development of the mathematical model, the free software **Rstudio** was used. This has specialized packages that allow the correct analysis of this data volume. Other Rstudio packages were used such as **prcom**, for the analysis of the main components; **ggfortify**, for the analysis of the Scores and Loading graphs; **pls**, for the PLS analysis, in which **pcr** was applied for the calibration and **RMSEP** for the validation.

2.3 Preliminary tests for photodegradation

The proposed system for this reaction is a reactor of approximately 120mL (Figure 3). The reactor has an inlet at the top, specifically in the lid, for the lamp, another for the pH electrode and a third hole for taking samples with a septum. For the photodegradation of the BPA, a PENRAY UVP mercury lamp and the Neon Lamp were used for the initial photodegradation tests, and the direct photooxidation with BPA and EOS was analyzed with the substances individually and then mixed in a homogeneous solution. pH analysis was performed on the solution of BPA and evidence obtained that the pH of the solution throughout the experiment was maintained at 6.89, which is very consistent with miliQ water.

For the photodegradation analysis of BPA, starting from a standard solution of 40 ppm, an aqueous solution of 10 ppm of BPA was prepared. The sample was taken every 10 minutes, then the measurement was performed in the spectrophotometer. This test was done in triplicate to ensure the accuracy of the analysis. The wavelength chosen for the monitoring of BPA was at λ_{max} : 284nm. In the case of EOS, a solution of 7 ppm was prepared, and the sample taken every 10 minutes. The wavelength chosen for the monitoring of BPA was at λ_{max} : 524nm. For the preparation of the mixture, the same concentrations were taken and subjected to irradiation with the same lamp and monitored every 10 minutes for 100 minutes of exposure.

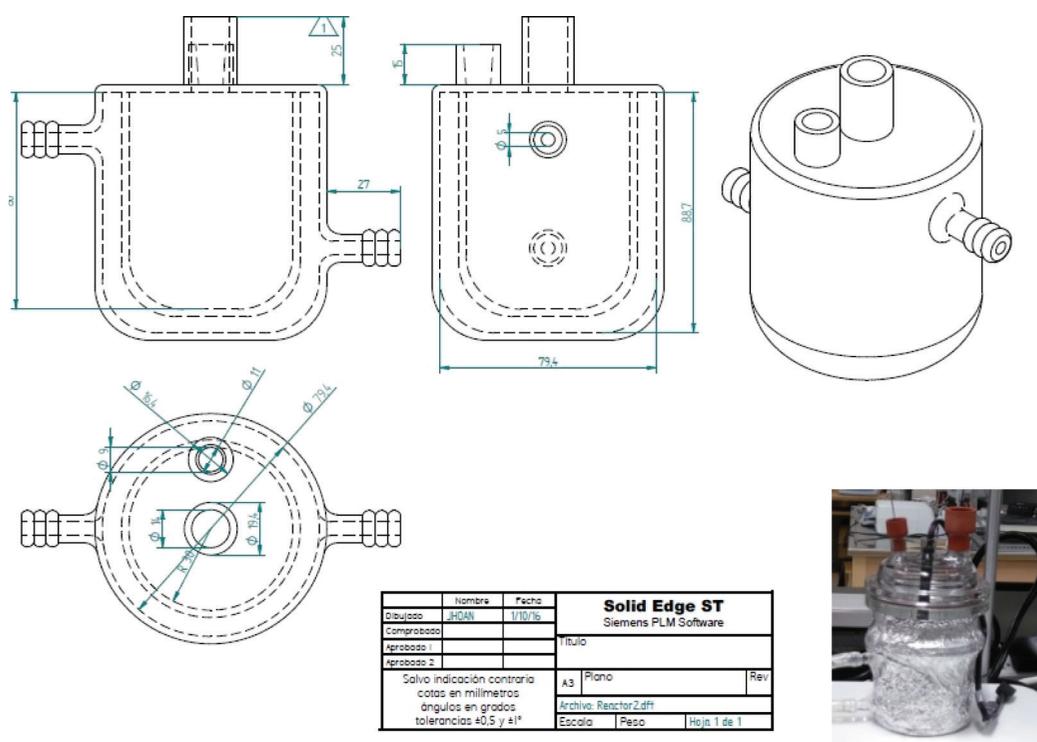


Figure 3. Reactor design used in the preliminary experiments

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Multivariate calibration.

Initially, the calibration curves for *BPA* and *EOS* were performed in a range from 3 ppm to 10ppm, which is similar to what has been reported in the literature on the study of this type of contaminants in aqueous media [24]. For the univariate data it was possible to establish a linear range with an average coefficient of determination for *BPA* of $R^2_{adj} = 0.9995$ and for *EOS* of $R^2_{adj} = 0.99999$. Therefore, it is possible to conclude that, with the established methodology using spectrophotometry, it is possible to quantify the compounds at low concentrations.

However, when trying to study the system in blends with the photosensitizer, it was evident that overlaps occur in some portions of the spectrum. Therefore, it became necessary to use the statistical tool PLS to determine the number of optimal factors that explain the greatest amount of information about what occurs in the reaction. This means that a spectral window is selected which will give the necessary information about photodegradation without being affected by the potential overlap.

In the Figure 4 shows that there was an overlapping portion between the *BPA* and *EOS* bands, which may give erroneous information about the photodegradation of the contaminant. Several research works exist that suggest that the best way to address these circumstances where there are mixes is the **Benesi-Hildebrand equation**. This proposes using a constant concentration of a metal and varying the concentration of the ligand ($[L]$), which results in a graph that relates to $b/\Delta A$ (ΔA is the difference between absorbance with or without ligand) against the inverse of the concentration of the ligand $1/[L]$ [25]. The value of K_f can be obtained with this linear graph by calculating the slope of the line, and with this value, the concentration of the other component of the mixture can be obtained. However, the main limitation of this type of method is that it is assumed that only one complex is formed, and it is possible that other complexes are formed in the same system that are absorbing at the same wavelength, resulting in erroneous reports. Therefore, in this case, multivariate analysis was carried out for *BPA* compared to the analysis of the mixture.

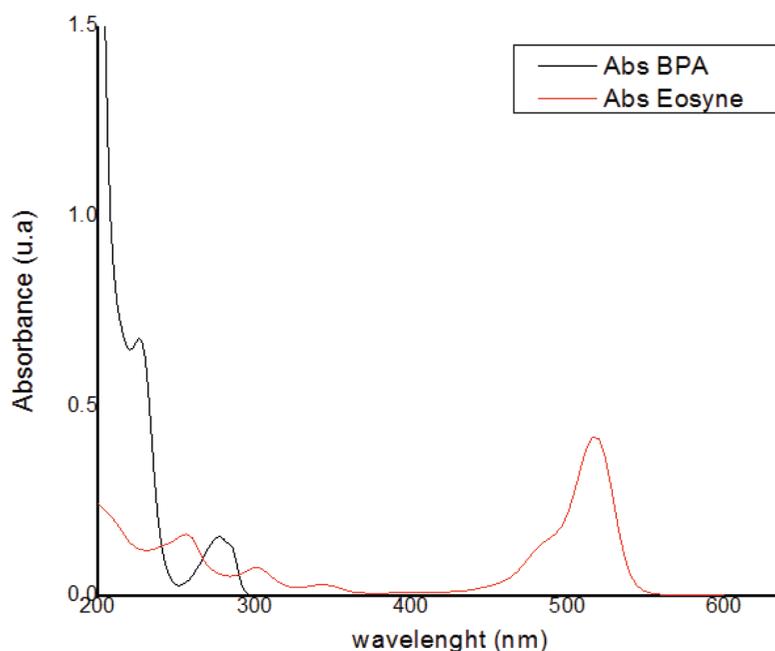


Figure 4. Absorption spectrum for the BPA and EOS

For the mathematical model, initially, it was intended to characterize *BPA* individually, to establish the window with the most information about this. Therefore, a spectral scan was performed from 200 to 800 nm, taking measurements every 4 cm^{-1} . This yielded a total of 151 items of data, which were taken to a new coordinate system defined by the main components to be defined in an array X , which would give information about the covariance of the total data. At this stage, it can be concluded that the first three principal components represent

the greatest variability of the data (approximately 97.83%), so the model is sufficiently robust to explain the behavior of *BPA*. Moreover, the most significant relation between them is concentration, which is directly related to the limit of detection. It is therefore ensured that the technique is appropriate for low levels of concentration. In addition to the PCA analysis it was established that the range with the most information about *BPA* is between wavelengths 190nm and 350nm.

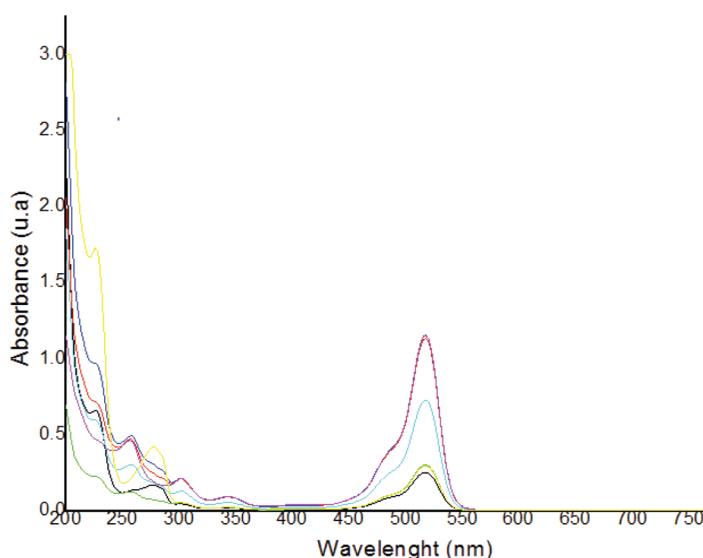


Figure 5. Absorption spectrum profile of BPA and EOS in homogeneous solution a several concentrations.

In the analysis of the mixture, 7 samples were taken with a 3^k model with a point to the center. These were taken in a scan between 200 and 800nm, taking measurements every 2 cm^{-1} resulting in a total of 301 items of data, as shown in the figure 5. In the adsorption spectra taken for the tests, *BPA* does not absorb in the portion where the wavelength of the *EOS*. This provided valuable information making it possible to establish the best range to monitor the concentrations of the mixture.

Initially, a main component analysis was performed on the samples obtained. This makes

it possible to classify and condense the different signals associated with the 301 items of data and thus obtain a resulting variable that is a linear combination associated with the original data. From the analysis of the most representative components of the experiment we can conclude that the principal components 1 and 2 represent the highest variability of the data, at 93.99%. Therefore, it is more than sufficient to use only two components for the model. Furthermore, for the model the samples with the highest correlation are those with a similar concentration of *EOS*, as shown in the Scores and Loadings diagram in Figure 6.

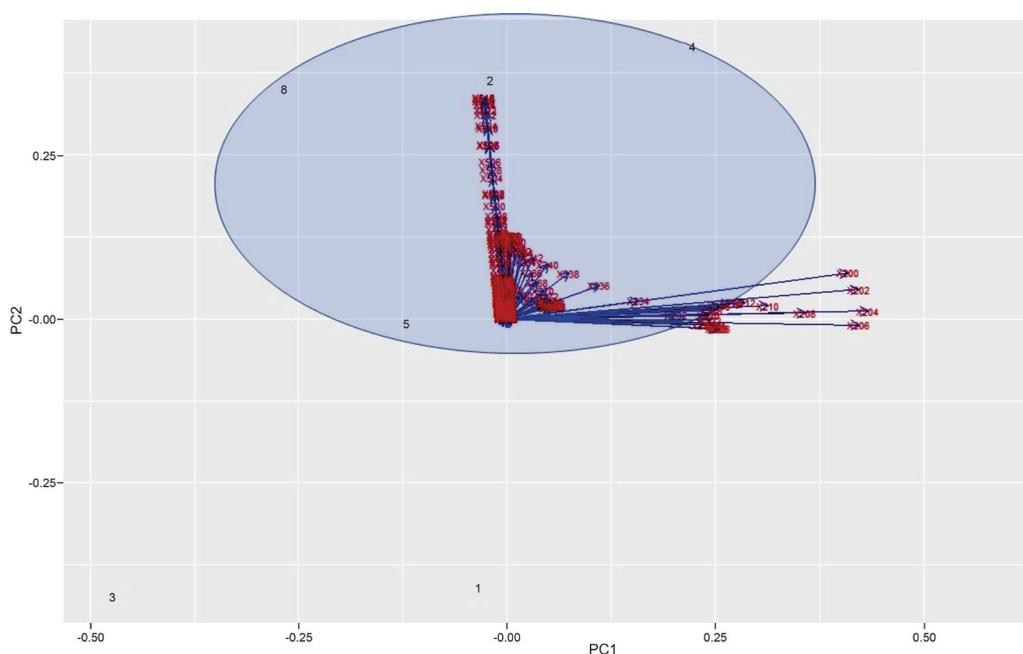


Figure 6. Plot of Scores and Loadings of the mixture (*BPA* + *EOS*) in a range of 200-800nm

In the table 1, the RMSE analysis of the calibration is shown, and its evidenced that component 2 represents the smallest variability in the experiment; in the figure 7 and the figure, shown the relationship between the measured and predicted values for both wavelengths of the compounds studied, from which a linear relationship can be intuited, although more data would be needed to confirm this.

Figure 8 shows that the number of components chosen for each response allows the generation of a good prediction model because both curves are observed to be similar. The curve analyzed at the

284 nm wavelength (associated with the maximum wavelength for *BPA*), shows that it is possible to explain the prediction model with the first two components. For the 524 nm wavelength associated with *EOS*, it shows information about the original variables in the first two components.

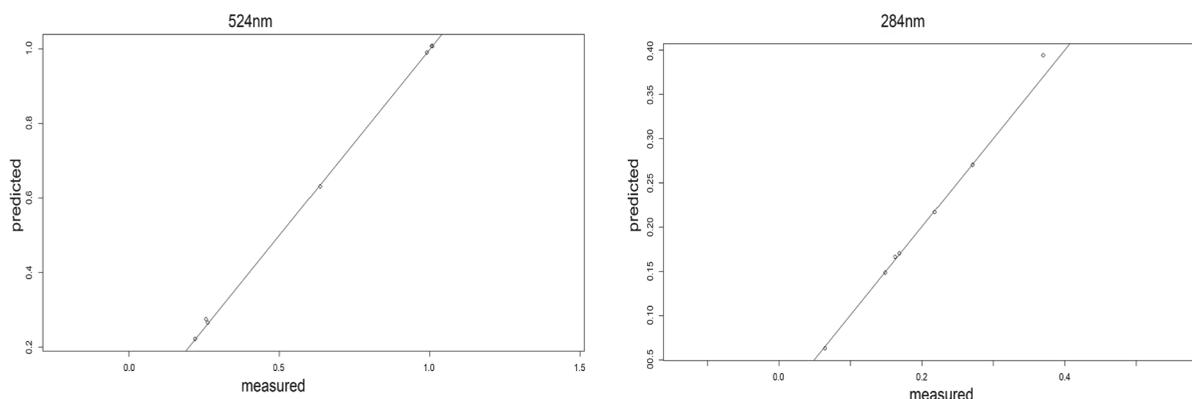


Figure 7. Graphical of the absorbances for calibration data at 284 and at 524 nm

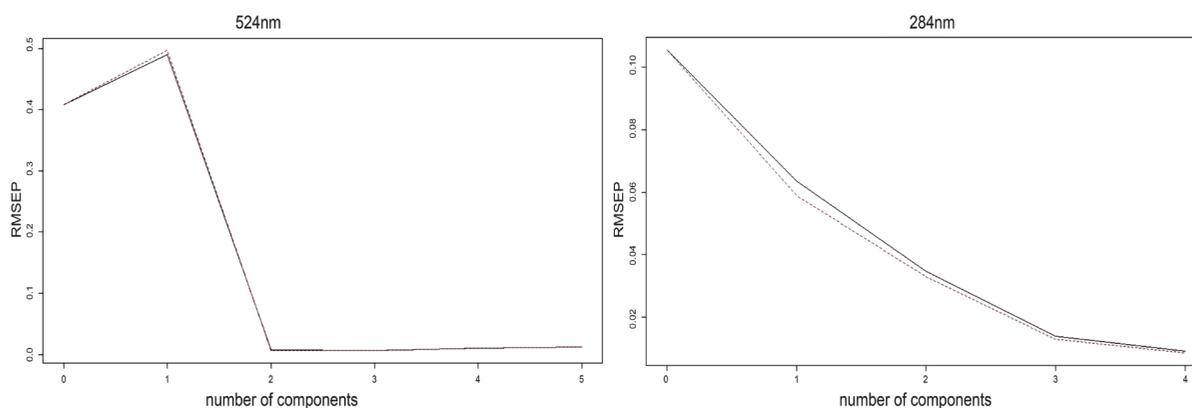


Figure 8. Graphical of the ratio with the number of components at 284 and at 524 nm

Table 1. Determination of mean square error of prediction (RMSEP)

VALIDATION: RMSEP						
Cross-validated using 5 leave-one-out segments.						
	(Intercept)	1 comps	2 comps	3 comps	4 comps	5 comps
CV	0.4084	0.4896	0.007137	0.006549	0.010773	0.01287
adjCV	0.4084	0.4964	0.006626	0.006110	0.009978	0.01192
TRAINING: % variance explained						
	1 comps	2 comps	3 comps	4 comps	5 comps	
X	63.430	99.78	100	100	100	
Abs	2.846	100.00	100	100	100	
VALIDATION: RMSEP						
Cross-validated using 5 leave-one-out segments.						
	(Intercept)	1 comps	2 comps	3 comps	4 comps	5 comps
CV	0.1057	0.07789	0.01078	0.002773	0.01235	0.01457
adjCV	0.1057	0.07210	0.01016	0.002653	0.01144	0.01349
TRAINING: % variance explained						
	1 comps	2 comps	3 comps	4 comps	5 comps	
X	63.43	99.78	100.00	100	100	
Abs	91.22	99.87	99.98	100	100	

The graphical scores in the Figure 9 were made to determine the degree of clustering and detect outlier points in the calibration data, in order to allow the construction of the model. This graph shows the percentage of variability of the main components. The data shows a wide variability. This coincides with what was obtained previously, since the values of all these possible combinations are given in the first two components, which represent approximately 100% of the proposed model, and makes it possible to be validated.

For the prediction of the model, the determination of the RMSE of the prediction for the measured and observed values in relation to the new data chosen for the validation was proposed. This process is carried out to corroborate that the prediction data of the model is adjusted to the actual occurrence in the experimental region. The absorbance is taken in the lengths 284 nm for the *BPA* and 524nm for the *EOS*.

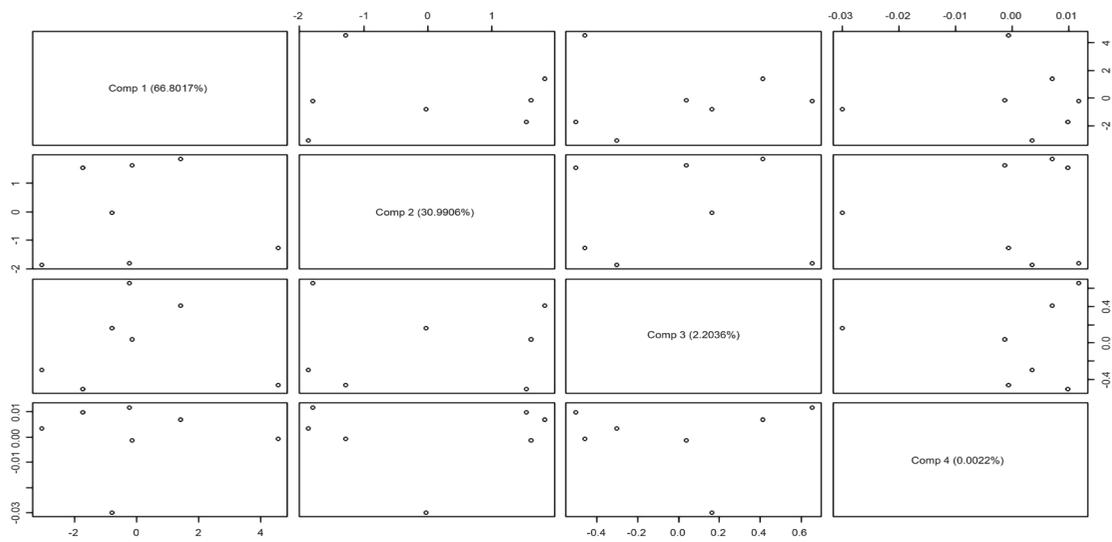


Figure 9. The Score graphical at 284 nm

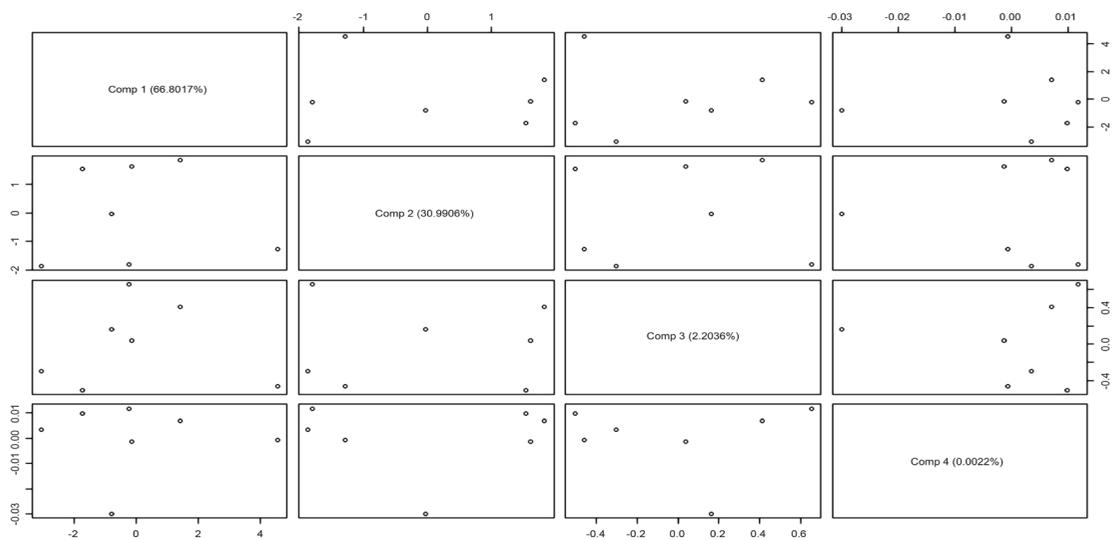


Figure 10. The Score graphical at 524 nm

Table 2. Values obtained with validation and predictions data

Experimental design 3 ^k		Measured vs predicted concentration					
Conc. BPA (ppm)	Conc. EOS (ppm)	Measured conc. (284 nm)	Predicted conc. (284 nm)	% relative error	Measured conc. (524 nm)	Predicted Conc. d (524 nm)	% relative error
10.0	2.0	11.32117	11.131127	0.1131	1.99364	2.004650	0.232
6.0	8.0	12.92701	12.940045	1.1567	7.70339	7.717685	-3.658
10.0	8.0	16.86861	16.709858	0.6710	7.93644	7.979326	-0.259
2.0	8.0	9.64234	9.602371	3.8012	7.89407	7.908689	-1.155
6.0	2.0	7.89051	7.799074	0.2998	1.99364	2.000912	0.046
6.0	5.0	10.59124	10.563029	0.7605	4.95975	4.996822	-0.064
2.0	2.0	4.31387	4.148324	1.0742	2.00424	2.015299	0.759

The values obtained for concentration are very close in the experimental and prediction measurements of the model shown in the Table 2. This is evidenced by the relative errors which do not exceed 2.2%, considering that the sample size is small. For this reason, it can be stated that either of the two wavelengths evaluated (284 nm and 524 nm) may be considered optimal for monitoring the degradation profile. However, to minimize effects associated with signal formation due to mixing, a reference wavelength of 524 nm is preferred because in this region only the photosensitizer EOS absorbs.

3.2 Preliminary photodegradation tests

For the degradation tests, a 10 ppm concentration of BPA was taken and incorporated into the reactor described in Figure 3, where it was subjected to a mercury lamp. 2 mL samples were taken every 10 minutes to evidence the effect of light on the analyte. In the first instance, it was analyzed in the dark, so the results at 110 minutes did not show any reaction. After this, direct photodegradation tests were performed for EOS and BPA individually, in the case of the BPA was observed an upper signal, this phenomenon is possible for the formation of the new sub-products of the photodegradation that can be absorbed in the same region. For the other side, the photodegradation direct occurred with a time difference: In the case of EOS, complete

photodegradation was evident at 50 minutes while for BPA, changes were observed after 80 minutes of exposure totally and the BPA suffer a small photodegradation at the same time. All these results are shown in Figure 10, which shows the ratio of the concentration over time in relation to the initial concentration, versus time of exposure. It should be noted that these results are quite consistent, since the lamp used in these tests has an emission spectrum which can cover the entire absorption zone for both compounds.

After the individual analyses, the same experiment was performed with the mixture of the compounds (photosensitizer and pollutant), in order to try to explain accurately the reaction, which results were shown in Figure 11. The BPA was transformed by only 10% from 80 minutes to 120 minutes, except when the reaction was direct photo-oxidation, In the case of the EOS, the reaction was immediately and of course in the dark nothing happened. Then in the figure 12, the reaction with the mercury lamp with the mixture is shown, which occurred in 10 minutes; however, in this case, the photosensitizer suffered photobleaching and the BPA change the signals, is possible for the formation of the other compounds suggest transformation and consequentially photodegradation for 1O_2 . All these experiments evidence that the hypothesis made is correct and the Mercury lamp is efficient for reaction of the photodegradation [24][26].

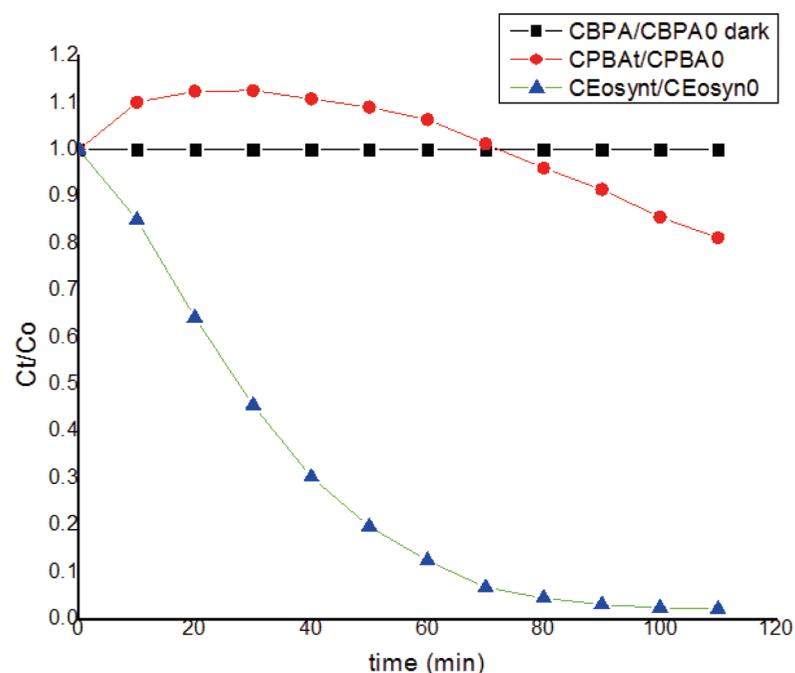


Figure 11. Photolysis of *BPA* and *EOS* using the Mercury lamp.

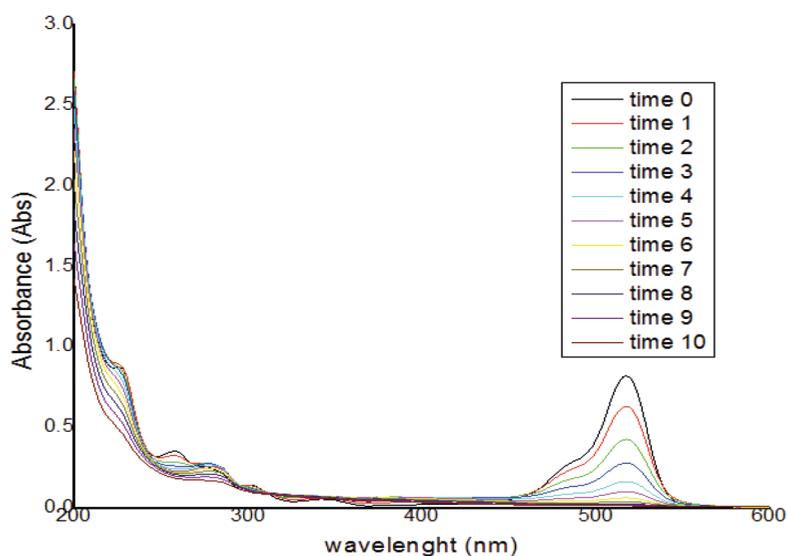


Figure 12. Photodegradation of the *BPA* + *EOS* for photosensibilization reactions

For the possible contribution of the mercury lamp in the reaction for photosensibilization, the tests were carried out with the neon lamp. The first reaction was between *BPA* and light, shown in the figure 13, there was not reaction, confirmed the hypothesis, not exist interaction directly between the pollutant and the light, for that suggest that the reaction is for other ways. The second experiment was the *EOS* with the light shown in the figure

14, there was not reaction, and the mixes between *BPA* and *EOS* exposed at the light shown in the figure 15, neither the reaction, the possible reason is that the reaction require other conditions for that happen, so, in this case it's necessary an experimental design.

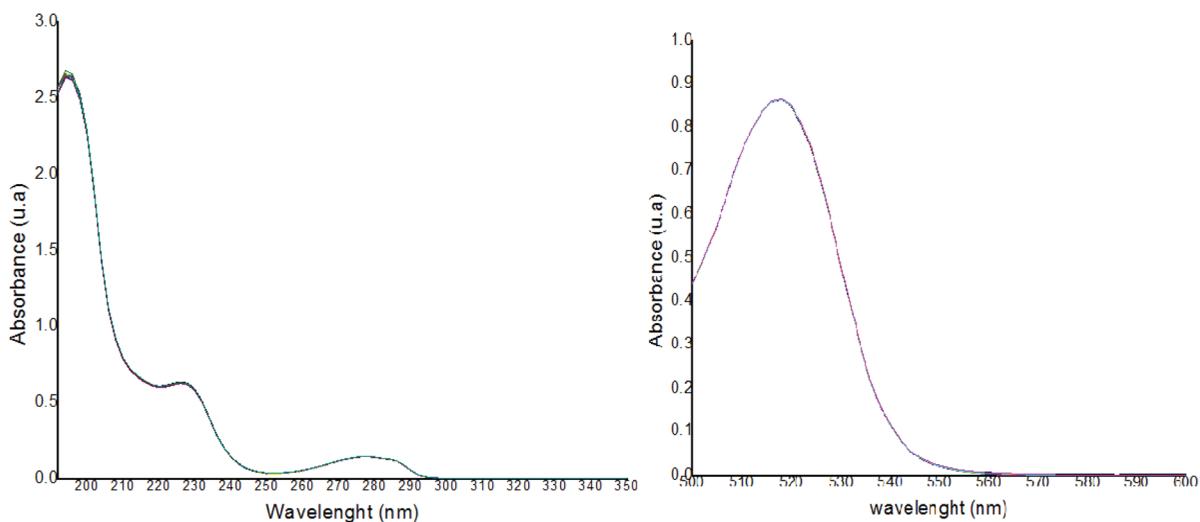


Figure 13. Photodegradation of *BPA* and *EOS* with the neon lamp monitored for 130 minutes

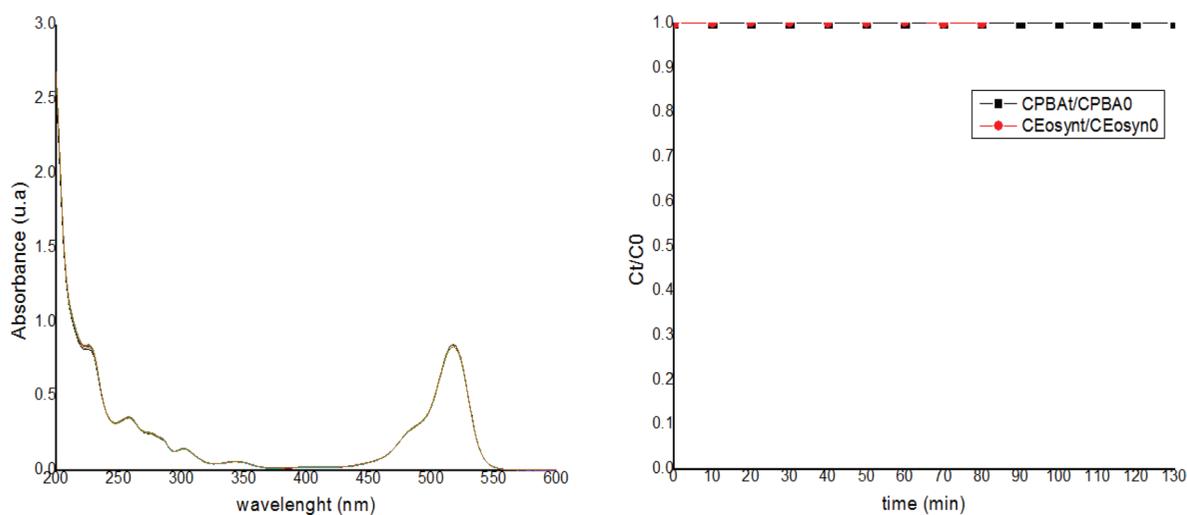


Figure 14. Photodegradation of *BPA* and *EOS* with Neon lamp

Then, for the other experiments using the neon lamp, it was possible to demonstrate that the photosensibilization reaction, in the preliminary result, was possible to be established at pH 1, concentration of *BPA* of 4ppm, of *EOS* of 8 ppm at 240 minutes, and with a photodegradation of 100%. In the figure 15 the results with water milliQ and tap water are shown and demonstrate the same results. Finally, for the analyses of the possible way of the reaction, analyze with furfuryl alcohol as scavenger of $^1\text{O}_2$, Ethanol as scavenger

of OH^\cdot , chloroform as scavenger of $\text{O}_2^{\cdot-}$, and $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^{-}$ were used for the tap water at neutral and acidic pH, using as control the optimal condition. The results shown with the scavenger for the $^1\text{O}_2$ do not produce a reaction; for this reason, it was concluded that the $^1\text{O}_2$ species had a significant participation in the photodegradation.

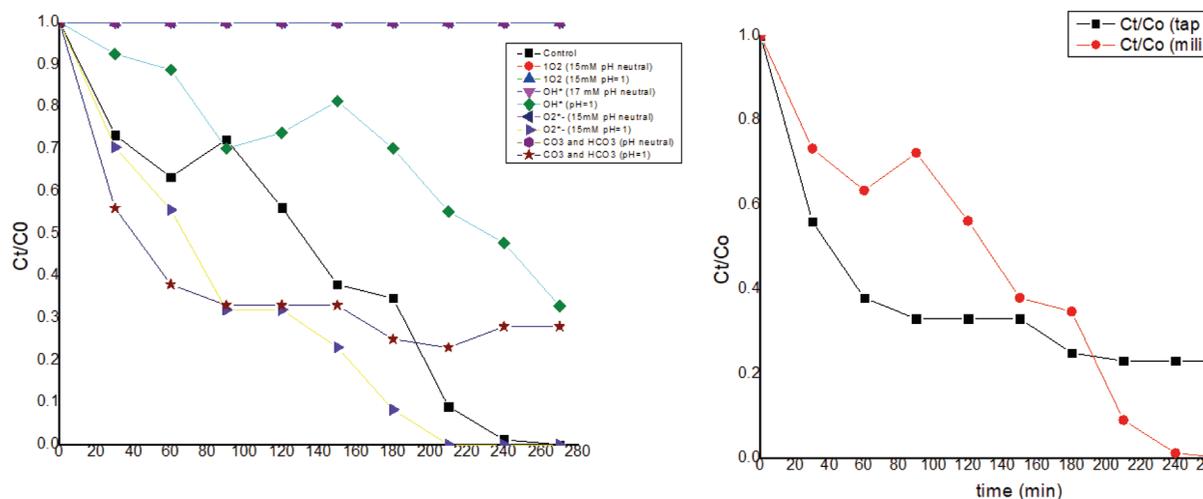


Figure 15. Kinetics of the Photodegradation for the mixed *EOS* and *BPA* (right). The experiments with the influence the species in the photodegradation with the scavenger used (left).

4. CONCLUSIONS

Considering that the results of the PCA and PLS applications were significant, the model made predictions with great statistical accuracy, this is evidenced in its RMSEP. In general terms, it is a versatile methodology aiming to reduce systematic errors, such as those caused by the traditional methodology, so that the application of chemometric tools such as PLS and PCA allow us to detect the regions with the most information and to make use of instrumental work techniques that give sufficient robustness to the results.

Acknowledgments

Thanks to the **Emerging Leaders of the Americas Program (ELAP)** for the financial support and to the University of Saskatchewan, particularly, the College of Engineering for providing the necessary infrastructure for this research. Thanks to the program **COLCIENCIAS announcement 647 2015** for the appointment with the study in Colombia and the **Foundation for the Promotion of Research and Technology through project 3973** for the financial support of the project.

5. REFERENCES

[1] C. a Staples, P. B. Dom, G. M. Klecka, T. O. Sandra, and L. R. Harris, "A review of the environmental fate, effects, and exposures

of Bisphenol A," *Chemosphere*, vol. 36, no. 10, pp. 2149-2173, 1998, doi: 10.1016/S0045-6535(97)10133-3.

- [2] N. Bolong, a. F. Ismail, M. R. Salim, and T. Matsuura, "A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal," *Desalination*, vol. 238, no. 1-3, pp. 229-246, 2009, doi: 10.1016/j.desal.2008.03.020.
- [3] J. Gil, M. Soto, J. Usma, and O. Gutiérrez, "Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos," *Prod. Más Limpia*, vol. 7, no. 2, pp. 52-73, 2012.
- [4] L. N. Vandenberg, R. Hauser, M. Marcus, N. Olea, and W. V. Welshons, "Human exposure to bisphenol A (BPA)," *Reproductive Toxicology*, vol. 24, no. 2. pp. 139-177, 2007, doi: 10.1016/j.reprotox.2007.07.010.
- [5] FDA, "Final report for the review of literature and data on BPA," 2014.
- [6] EPA, "Bisphenol A (BPA) Action Plan," 2010. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/bisphenol-bpa-action-plan>.
- [7] EPA, "Use of High Throughput Assays and Computational Tools in the Endocrine Disruptor Screening Program," 2015. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/endocrine-disruption/use-high-throughput-assays-and-computational-tools-endocrine-disruptor#screening>.

- [8] EFSA, "Bisphenol A: new immune system evidence useful but limited," 2016. [Online]. Available: <http://www.efsa.europa.eu/en/press/news/161013>.
- [9] R. Andreozzi, "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery," *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 51–59, 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00102-9.
- [10] P. R. Gogate and A. B. Pandit, "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions," *Adv. Environ. Res.*, vol. 8, no. 3-4, pp. 501–551, 2004, doi: 10.1016/S1093-0191(03)00032-7.
- [11] N. De la Cruz *et al.*, "Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant," *Water Res.*, vol. 47, no. 15, pp. 5836–5845, 2013, doi: 10.1016/j.watres.2013.07.005.
- [12] M. C. DeRosa and R. J. Crutchley, "Photosensitized singlet oxygen and its applications. pdf," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 234, pp. 351–371, 2002.
- [13] R. Bonnett, "Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 24, no. 1, p. 19, 1995, doi: 10.1039/cs9952400019.
- [14] F. Amat-Guerri, M. M. C. López-González, R. Martínez-Utrilla, and R. Sastre, "Singlet oxygen photogeneration by ionized and un-ionized derivatives of Rose Bengal and Eosin Y in diluted solutions," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 53, no. 2, pp. 199–210, 1990, doi: 10.1016/1010-6030(90)87124-T.
- [15] C. Bosch Ojeda and F. Sanchez Rojas, "Recent applications in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2009–2011. A review," *Microchem. J.*, vol. 106, pp. 1–16, 2013, doi: 10.1016/j.microc.2012.05.012.
- [16] D. Prato-Garcia and G. Buitrón, "Improvement of the robustness of solar photo-Fenton processes using chemometric techniques for the decolorization of azo dye mixtures," *J. Environ. Manage.*, vol. 131, pp. 66–73, 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2013.09.018.
- [17] D. G. Kleinbaum, L. L. Kupper, K. E. Muller, and P. D. Press, *Applied Regression Analysis and Other Multivariable Methods*. 1978.
- [18] N. Kumar, A. Bansal, G. S. Sarma, and R. K. Rawal, "Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview," *Talanta*, vol. 123, pp. 186–199, 2014, doi: 10.1016/j.talanta.2014.02.003.
- [19] H. Díaz, A. León, and G. Fraga, "Determinación esoelectrofotométrica simultánea de la carbamazepina y fenobarbital en mezclas sintéticas utilizando la regresión por mínimos cuadrados parciales," *Rev. Cuba. Química*, vol. XX, no. 1, pp. 9–18, 2008.
- [20] R. G. Brereton, "Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry," *Analyst*, vol. 125, no. 11, pp. 2125–2154, 2000, doi: 10.1039/b003805i.
- [21] M. Grootveld, "Introduction to the Applications of Chemometric Techniques in 'Omics' Research: Common Pitfalls, Misconceptions and 'Rights and Wrongs,'" in *Metabolic profiling: disease and xenobiotics*, no. 21, 2015, pp. 1–34.
- [22] J. C. Vega-Vilca and G. Úzman Jose, "Regresión PLS y PCA como solución al problema de multicolinealidad en regresión múltiple," *Rev. matemática Teor. y Apl.*, vol. 18, no. 1, pp. 9–20, 2011.
- [23] A. Hoskuldsson, "A combined theory for PCA AND PLS," *J. Chemom.*, vol. 9, pp. 91–123, 1995.
- [24] E. Díez-Mato, F. C. Cortezón-Tamarit, S. Bogialli, D. García-Fresnadillo, and M. D. Marazuela, "Phototransformation of model micropollutants in water samples by photocatalytic singlet oxygen production in heterogeneous medium," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 160–161, pp. 445–455, 2014.
- [25] H. Benesi and J. H. Hildebrand, "A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons," vol. 2832, no. 1948, 1949.
- [26] PEN-RAY, "Penray lamps spectra," *Pen-ray lamps spectra*, 2017.

Desempeño de reactores empacados con marlo de maíz (*Zea mays*) en la remoción de hierro contenido en drenajes ácidos de mina

Performance of packed - bed corncob (*Zea mays*) in the removal of iron contained in acid mine drainage

Angie Lorena Hernández Botia^{a*}
Olga Yaneth Vásquez Ochoa^b
Fabio Augusto Roldan García^c
Jairo Antonio Cubillos Lobo^d
Gerardo Andrés Caicedo Pineda^e

Fecha de Recepción: 12.12.2019

Fecha de Aceptación: 15.04.2020

Doi: <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.11279>

Resumen

Se evaluó la capacidad del marlo de maíz (*Zea mays*) para remover hierro contenido en drenajes ácidos de mina (DAM) de carbón, en reactores de lecho empacado, a escala laboratorio. Los ensayos tuvieron una fase de filtrado de efluente, a través del lecho, a un caudal de $5 \text{ mL} \times \text{min}^{-1}$ y un lavado de columna, con agua destilada, a fin de remover lo débilmente retenido por la biomasa. Las variables evaluadas fueron: (i) modificación del marlo con hidróxido de sodio (NaOH) o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) y (ii) concentración de hierro en el DAM de 500 ppm, 1,000 ppm y 2,000 ppm. Simultáneamente, se hicieron ensayos, bajo las mismas condiciones, pero, con lavados de agua destilada al marlo, cada 400 mL de DAM filtrado, con el fin de evitar la saturación del sistema. El efluente tratado se monitoreó cada 80 min, mediante mediciones de pH y hierro (espectroscopia de absorción atómica). Las biomasas se caracterizaron fisicoquímicamente, al iniciar y al finalizar el proceso, mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). En general, el pH del DAM jugó un papel muy importante en la capacidad de remoción del metal, en especial, cuando se utilizó concentraciones de Fe de 500 ppm, puesto que los protones de esta solución tienen una mayor competencia por los sitios activos de adsorción del lecho empacado, reduciendo así el área de superficie efectiva disponible. Lo anterior no ocurrió cuando se utilizó marlo modificado con NaOH y concentraciones de hierro superiores a 1,000 ppm, debido al incremento de colisiones entre el hierro y el lecho empacado de marlo de maíz, que mitigaría el efecto del pH. Los ensayos con lavados esporádicos durante el filtrado del DAM permitieron confirmar que la prolongación del tiempo de reúso de la biomasa, sólo es posible si se reduce dicho efecto. Esta investigación de remoción de hierro contenido en DAM con marlo de maíz, podría ser una alternativa para aportar parámetros de tratamiento de remediación de efluentes de una manera sencilla y económica que tal vez funcione en posteriores investigaciones que incluyan pretratamientos en

^a Ingeniera Metalúrgica. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Avenida Central del Norte 39-115, angie.hernandez@uptc.edu.co (autor de correspondencia).

^b PhD. Ciencias Biológicas. Universidad Central. Escuela de Química, Cl. 21 #4-40, (Bogotá-Colombia), ovasquezo@ucentral.edu.co.

^c PhD. Ingeniería Civil. Universidad Javeriana Cra.7#No.40-62, (Bogotá-Colombia), fabio.roldan@javeriana.edu.co.

^d PhD. Ciencias Naturales. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Avenida Central del Norte 39-115, Escuela de Ciencias Química (Tunja-Colombia), jairo.cubillos@uptc.edu.co.

^e PhD. Ingeniería – Ciencia y Tecnología de los Materiales, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Avenida Central del Norte 39-115, Escuela de Ciencias Química (Tunja-Colombia), gerardo.caicedo@uptc.edu.co.

donde empleen sistemas de remediación pasivos a nivel piloto o planta, contribuyendo así finamente con la disminución del impacto negativo de lixiviados contaminantes.

Palabras clave: Acondicionamiento químico, adsorción, biomasa, mina de carbón, remediación,

Abstract

The ability of corncob (*Zea mays*) to remove iron contained in acidic mine drains (AMD) from coal in laboratory-scale packed bed reactors was evaluated. The tests had an effluent filtering phase, through the bed, at a flow rate of $5 \text{ mL} \times \text{min}^{-1}$ and a column wash, with distilled water, in order to remove weakly adsorbed material. The variables evaluated were: (i) modification of the corncob with sodium hydroxide (NaOH) or citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) and (ii) iron concentration in the AMD of 500 ppm, 1,000 ppm and 2,000 ppm. At the same time, trials were performed at the same conditions, but, with washes of distilled water to the corncob, each 400 mL of filtered AMD, in order to avoid saturation of the system. The treated effluent was monitored every 80 min through pH and iron measurements (atomic absorption spectroscopy). The biomasses were physicochemically characterized at the beginning and at the end of the process using FTIR. Overall, the pH of AMD played an key role in the metal removal capacity, mainly when iron concentrations of 500 Fe ppm were used, since the protons of this solution have a greater competition for the active adsorption sites in the packed bed, thus reducing the available effective surface area. The previous did not occur when using modified corncob with NaOH and iron concentrations higher than 1,000 ppm, due to the increased collisions between iron and the packed bed of corncob, which would mitigate the effect of pH. The tests with sporadic washes during the AMD filtering confirmed that the prolongation of the biomass reuse time is only possible if this effect is reduced. This work that pointed to the removal of iron contained in AMD with chemically modified corncob, could be an alternative to provide parameters of effluent remediation treatment in a simple and economical way that may be coupled to other passive remediation systems at greater scale, thus contributing to the reduction of the negative impact of contaminating leachates.

Keywords: Chemical conditioning, adsorption, biomass, coal mine, remediation.

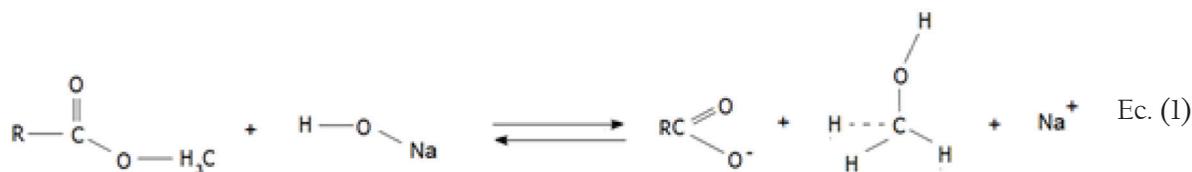
INTRODUCCIÓN

El marlo es un material de desecho lignocelulósico, procedente de la planta de maíz [1,2]. Generalmente, se encuentra en abundancia y se desperdicia o se quema, causando contaminación ambiental sin ningún provecho [3]. Se compone principalmente de celulosa, hemicelulosa, lignina, ceniza y pectina [4,5]. Desde hace décadas, investigaciones acerca de tratamientos de efluentes contaminados con biomásas, comprueban que esta clase de materiales pueden tener valor agregado, ya que funcionan como biosorbentes de bajo costo, para la remoción de detergentes, colorantes, sales, aceite, grasa y metales pesados en solución [6-8]. Sus componentes estructurales proteínicos, polisacáridos o nucleótidos, que a su vez contienen grupos funcionales como carbonilos, carboxilos, hidroxilos y aminos y su estructura física irregular, porosa y con buena área superficial, le confieren la capacidad de atrapamiento de partículas en suspensión sobre su biomasa, mediante procesos de complejación, adsorción física e intercambio iónico [2-4,6].

La unión marlo – metal depende de la morfología, estructura composicional y propiedades químicas

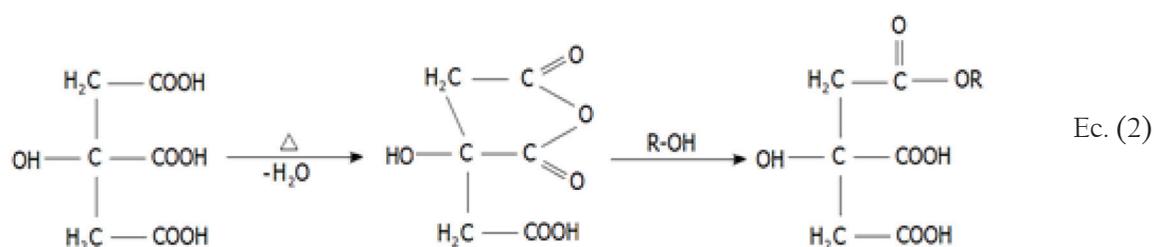
de la biomasa y del metal, así como también de las propiedades químicas, temperatura y fuerza iónica del medio [1]. Piboon *et al.*, (2017) demostrado que el tratamientos de remediación de efluentes por métodos de modificación con alcalinizantes fuertes o ácidos orgánicos, pueden alterar la estructura heterogénea de las biomásas, adicionando grupos funcionales que disminuyen la cristalinidad e incrementan el área superficial y la porosidad, por tanto confiriéndole mejores propiedades de remoción de metales [9].

Peñaranda O. *et al.*, (2008), en su estudio de modificación química de almidones, afirman que al modificar biomásas con NaOH se favorece la disposición de grupos hidroxilos dentro de la estructura del marlo y se aumenta el área superficial interna, generando una morfología idónea para el atrapamiento de metales [10]. En otra investigación, Feng *et al.*, (2010) indican que la estructura lignocelulósica de la biomasa contiene ésteres metílicos que se transforman a ligandos de carboxilato, luego de una modificación con NaOH, haciendo que se aumente la capacidad de unión biomasa-metal [11]. En la Ec. (1) se muestra la reacción de hidrólisis básica que sufre dichos ésteres metílicos:



Por otra parte, Goyal *et al.*, (2007) en su investigación acerca de la caracterización de la biomasa de maíz modificada con ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) afirma que se obtienen biomateriales eficaces para la remoción de metales, prolongando su ciclo reutilizable [12] [13]. Se le atribuye al anión carboxilato del grupo ácido su capacidad de unión de cationes en la biomasa, ya que este se convierte en un sitio activo para el atrapamiento de los metales

[14]. En la Ec. (2) se observa la modificación de la fibra de maíz con $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, mediante un proceso de carboxilación, en donde el ácido por calentamiento produce un anhídrido cítrico el cual, al estar en mezcla con la biomasa forma un éster, adiciona grupos carboxílicos que posteriormente interactuarán con los iones metálicos de la solución a tratar [15].



Teniendo en cuenta lo expuesto, la biomasa del marlo de maíz se muestra como una alternativa atractiva en la remoción de metales en medios acuosos ya que es abundante, variable, de bajo costo y de fácil acceso [4]. Este tipo de tratamientos podría contribuir con alternativas de solución al gremio minero que mayoritariamente se encuentra interesado en incorporar métodos que minimicen los impactos ambientales generados por los drenajes ácidos de mina (DAM) de una manera económica, sustentable y ambientalmente favorable.

En general los estudios que emplean marlo de maíz para la remoción de metales en solución se han evaluado a escala de laboratorio (10-50 mL), utilizando sistemas “ideales” que permiten uniformidad de las reacciones y reducen la ocurrencia de reacciones secundarias que afectan el proceso [18]. Estos reactores tipo “batch” permiten el control de factores como composición, temperatura y presión durante el tratamiento. Sin embargo, aunque son sistemas comunes en las industrias tienden a ser costosos y no se consideran viables en el tratamiento de aguas, ya que se requiere tratar volúmenes considerables [19].

Los DAM de la minería de metales y carbón se consideran una de las principales fuentes de contaminación de los recursos hídricos y suelen ser peligrosos según sus constituyentes metálicos, representando así una amenaza para los ecosistemas y la salud de las personas [16]. Se caracterizan por tener bajos pH y una alta concentración de hierro. Ellos se originan de minas que contienen rocas sulfuradas que al entrar en contacto con el oxígeno y el agua del ambiente, reducen la solubilidad del hierro y liberan ácidos minerales permitiendo la disolución de metales [17].

Este panorama suscita analizar la eficiencia de un lecho empacado con marlo nativo y modificado con NaOH y $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ para la remoción de hierro contenido en DAM preparados a nivel laboratorio con características muy similares a los drenajes provenientes de la mina de carbón Milpa-2 de la empresa INCARSA LTDA del municipio de Samacá – Boyacá. La evaluación de la eficiencia se hizo mediante el análisis de las interacciones fisicoquímicas marlo – hierro, mientras que la remoción de hierro del DAM se determinó por

espectroscopia de absorción atómica (EAA) y los cambios estructurales en la biomasa utilizada por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Finalmente, la estimación de remoción de hierro en el lecho se hizo acorde a los resultados que se obtuvieron en cada uno de los procesos llevados a cabo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación y modificación del marlo de maíz:

Se recolectó 12 Kg de marlo de maíz en una plaza de mercado ubicada en el sur de la ciudad de Tunja capital de Boyacá (Colombia). Se lavó con abundante agua, para eliminar impurezas y se secó a temperatura ambiente por 3 días. Posteriormente, se trituro a un tamaño de partícula $-2 +30$ (según la serie de tamices *Tyler*) y, mediante la técnica de cuarteo, se seleccionaron muestras de aproximadamente 2 Kg para los diferentes procesos experimentales.

Las modificaciones del marlo de maíz se llevaron a cabo de acuerdo con el procedimiento propuesto por Altún & Pehlivan (2012) [20]. Inicialmente, se trató la biomasa con una solución de NaOH 1 M en una proporción 0.4 g de marlo a 1.0 mL de solución, llevando la mezcla a una temperatura de 60°C por 24 h. Finalmente, se lavó el producto con agua desionizada y se secó por 24 h a 55°C. Siguiendo el mismo procedimiento anterior, se modificó el marlo con $C_6H_8O_7$, cambiando la solución de NaOH 1 M por $C_6H_8O_7$ 1 M [2,18].

El marlo de maíz con y sin modificación se caracterizó mediante mediciones de pH en solución acuosa, humedad, densidad aparente, densidad real y porosidad siguiendo los procedimientos descritos por Pintado (2018) [21]. Además, se calculó el porcentaje de incorporación del modificante (% *IM*) en la biomasa, para lo cual se tomó 4 g de marlo y se suspendió en 50 mL de agua, llevándose a agitación a 100 rpm durante 30 min. El sólido obtenido se recuperó mediante filtración por gravedad, se lavó con agua y se secó a 105°C. El % *IM* se calcula con la Ec. (3), donde MA representa la cantidad en g de modificante agregado y MR la cantidad en g del modificante recuperado [14].

$$\% IM = \frac{MA - MR}{MA} * 100\% \quad \text{Ec. (3)}$$

Por otra parte, la modificación de marlo de maíz se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), con un equipo Leica - Zeiss LEO 440, tomando micrografías con un transformador de tensión extra alta (EHT) de 20 kV, un detector tipo I (SEI) a una distancia de trabajo de 9 mm, con una escala de 20 μ m. También, se determinó cambios composicionales, mediante Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), con un equipo Thermo Scientific Nicolet 5300, mediante la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR), generando espectrogramas con un rango espectral entre 4,000 a 400 cm^{-1} a una resolución de 4 cm^{-1} con 32 barridos.

Preparación del drenaje ácido de mina (DAM)

El DAM se preparó, teniendo en cuenta el rango histórico de concentración de hierro y pH de efluentes provenientes una mina de carbón del municipio de Samacá (Boyacá) y lo establecido por Zagury *et al.* (2006). Para esto, se dejó 2 L de agua en reposo por 24 h, luego se le añadió 1.074 g de $CaCO_3$ y se agitó durante 12 h. Seguidamente, se adicionó el $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ (II) (comercial) bajo agitación continua por 24 h hasta obtener la concentración deseada de hierro (2,000 ppm, 1,000 ppm y 500 ppm). Finalmente, se dejó en reposo y se ajustó el pH del DAM a 2.7, empleando una solución acuosa de NaOH 1 M [22].

Ensayos en biorreactores de lecho empacado

Se utilizó un sistema de lecho empacado, el cual constaba de 3 columnas en acrílico de 20 cm de largo por 5 cm de diámetro, con su respectiva conexión de mangueras, empaques y recipientes de recolecta. La biomasa estuvo contenida entre 2 camas de algodón, de aproximadamente 2 cm de espesor, las cuales sirvieron tanto para evitar la obstrucción del sistema, como para garantizar una distribución uniforme del DAM a través del lecho empacado. Cada lecho empacado fue de 40 g de biomasa, compuesto por marlo de maíz modificado (con NaOH y $C_6H_8O_7$) o sin modificar, por el cual se filtró DAM sintético, a tres concentraciones de hierro: 500 ppm, 1,000 ppm y 2,000 ppm.

Todos los ensayos se hicieron por triplicado y tuvieron 3 etapas de proceso: (i) empaque y adecuación del marlo, a fin de eliminar posibles

agentes solubles que hayan resultado en su modificación, (ii) fase de filtrado, donde se pasaron 2,000 mL de DAM a través del lecho, a un caudal de $5 \text{ mL} \times \text{min}^{-1}$ y (iii) lavado de columna con agua destilada, luego de culminar la primera etapa, a fin de remover los metales que no fueron retenidos en la biomasa.

Adicionalmente, se ejecutaron ensayos con similitud a los anteriores, pero, con lavados del marlo de maíz con agua destilada, cada vez que pasaban 400 mL de efluente por la columna.

Todos los experimentos fueron monitoreados cada 400 mL mediante mediciones de pH, utilizando un pH-metro marca 850 SI ANALYTICS y análisis de concentración de hierro en solución por espectroscopia de absorción atómica (EAA), utilizando un equipo marca Shimadzu modelo AA 7000, mediante el método 7000B-USEPA (con límite de detección de 0.03-4.0 ppm) [23]. Al finalizar los procesos de filtración, el marlo

de maíz se analizó por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), mediante la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR).

RESULTADOS

Caracterización del marlo de maíz con y sin modificación química

En la Tabla (1) se muestra el consolidado de resultados obtenidos en la caracterización del marlo de maíz con y sin modificación química. Se evidencia que la biomasa aumenta su pH al ser modificada con NaOH, mientras que disminuye cuando es modificada con $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Así mismo, se observa que la modificación química del marlo de maíz incrementó la humedad, densidad y porosidad. Adicionalmente, el porcentaje de incorporación del NaOH y el $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ fue de aproximadamente de un 90% para ambos casos.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del marlo de maíz con y sin modificación química

Característica	Marlo	Nativo	Mod. NaOH	Mod. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	p Valor
pH		5.45 ± 0.06	10.54 ± 0.09	2.53 ± 0.15	<0.0001
Humedad (%)		15.13 ± 0.98	18.62 ± 0.85	16.47 ± 0.71	0.007
Densidad aparente ($\text{g} \times \text{mL}^{-1}$)		0.32 ± 0.04	0.68 ± 0.06	0.55 ± 0.05	0.0004
Densidad real ($\text{g} \times \text{mL}^{-1}$)		0.78 ± 0.05	1.91 ± 0.07	1.51 ± 0.03	<0.0001
Porosidad (%)		59 ± 5.00	64 ± 5.00	63 ± 5.00	0.4116
Incorporación del modificante (%)		-	91.31 ± 1.77	89.95 ± 1.56	0.4989

Por otra parte, la Figura (1) representa las micrografías del marlo de maíz con y sin modificación química. En general, los resultados coinciden con el de otras investigaciones, donde caracterizan biomasa de productos agrícolas en su estado natural y modificadas con NaOH y $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Se reporta que su morfología es totalmente adecuada para la retención, atrapamiento y adsorción de iones metálicos. En el caso del marlo nativo (Figura 1a), se evidenció una morfología heterogénea, rugosa y de poros abiertos con una estructura en forma de panal de abejas, con celdillas hexagonales confor-

madas por una diversidad de láminas plegadas que se unen unas a otras, formando pequeños prismas de manera repetitiva.

La micrografía de la Figura (1b) corresponde al marlo de maíz modificado con NaOH. Se observó una estructura cubierta por el modificante de manera heterogénea e imperfecta. El escaneo de la Figura (1c) pertenece al marlo de maíz modificado con $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, donde se evidenciaron estructuras fibrosas, cilíndricas heterogéneas con fomas y tamaños regulares y fijos.

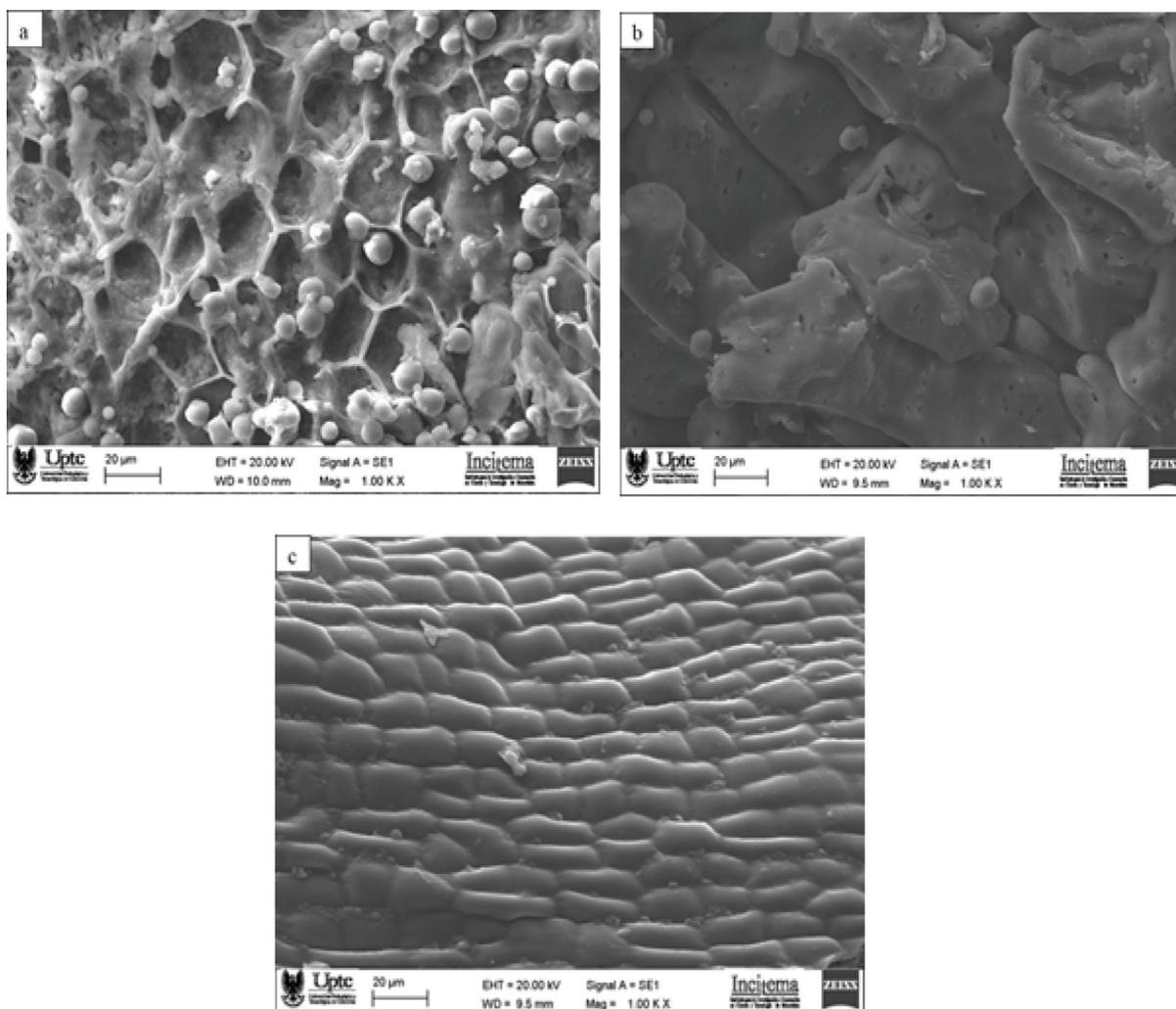


Figura 1. Escaneo de micrografías electrónicas de barrido (Escala: 20 µm): a) marlo de maíz nativo, b) marlo de maíz modificado con NaOH y c) marlo de maíz modificado con $C_6H_8O_7$.

Ensayos en reactores de lecho empacado

La Figura (2) muestra la variación de pH con respecto al volumen de DAM filtrado, usando marlo de maíz nativo y modificado, donde la Figura 2(a) representa los ensayos sin lavar y la Figura 2(b) los ensayos con lavados cada 400 mL de efluente. En general, en los primeros 400 mL de DAM filtrado, se presenta un incremento de pH de 2.70 ± 0.02 a 3.29 ± 0.10 al utilizar marlo nativo, y a 5.14 ± 0.10 , usando marlo modificado con NaOH. Por el contrario, al emplear marlo modificado con $C_6H_8O_7$, el pH disminuye a 2.61 ± 0.10 . En posterior filtración (para los ensayos sin lavar) con marlo nativo y modificado con NaOH, el pH disminuye y se estabiliza hacia

un valor cercano al del DAM inicial, luego de los 800 mL alimentados, con excepción del ensayo con $C_6H_8O_7$, el cual tendió a 3.0. En el caso de los ensayos con lavados, el pH del DAM disminuye drásticamente durante los siguientes 1,600 mL. Estos resultados se comprobaron estadísticamente mediante un ANOVA que solamente existen efectos significativos en el pH del DAM filtrado a causa del tipo de marlo (con o sin modificación química) utilizado para el filtrado ($p = 3.63 \text{ E-}09$). De igual forma, se verificó que no hay interacción entre estos factores y que evidentemente se presenta un mayor valor de pH usando marlo modificado con NaOH (*Media* = 3.67).

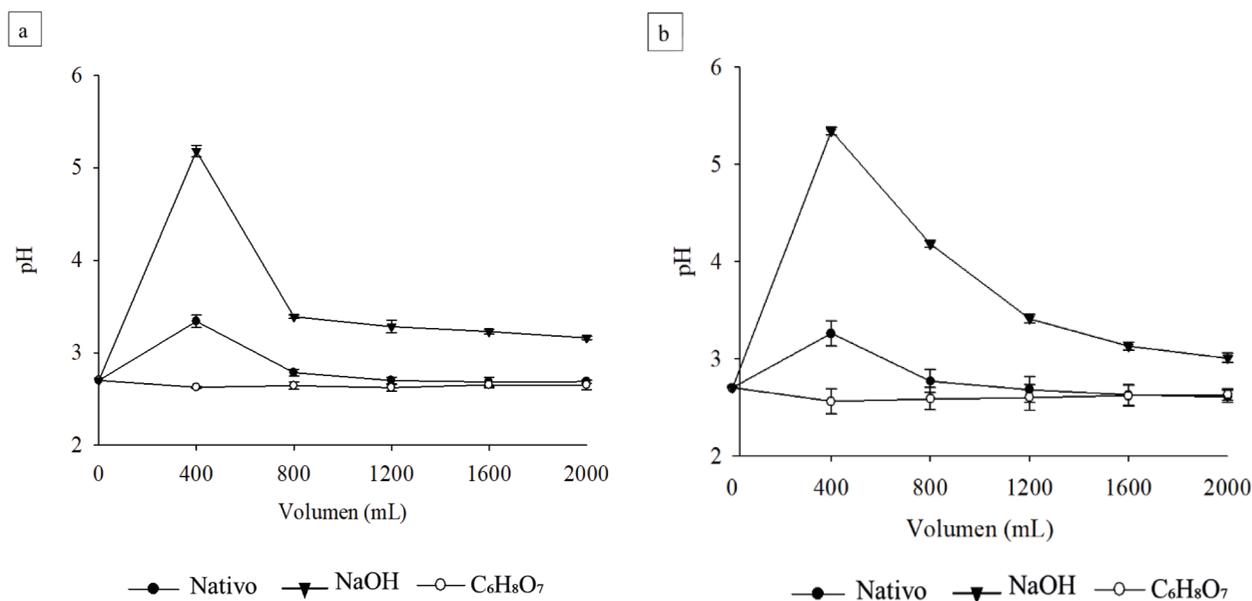


Figura 2. pH vs. volumen de DAM tratado con marlo de maíz nativo y modificado con NaOH y C₆H₈O₇. (a) corresponde a los ensayos sin lavar y (b) pertenece a los ensayos con lavados cada 400 mL de efluente.

Por otra parte, la Figura (3) muestra en los ensayos evaluados, la remoción de hierro (II) del DAM. En general, se observó una remoción máxima en los primeros 400 mL de efluente tratado, donde los ensayos con marlo modificado con NaOH alcanzaron los máximos valores (mayores a 50%, con una concentración inicial de hierro en el DAM mayor a 1,000 ppm), seguidos por los ensayos con marlo nativo (alrededor del 40 % con una concentración inicial de hierro en el DAM mayor a 1,000 ppm) y marlo modificado con C₆H₈O₇ (entre 20% y 38%). Sin embargo, al aumentar el volumen de DAM filtrado, la remoción de hierro disminuye en todos los casos, siendo menos notoria en los ensayos con marlo modificado con NaOH, especialmente cuando el DAM tuvo una concentración inicial de hierro superior a 1,000 ppm tendiendo a estabilizar a un valor aproximado del 15 % para los últimos volúmenes tratados (Figuras 3a y 3b). Como caso particular, los ensayos con marlo modificado con C₆H₈O₇ y DAM a concentraciones iniciales de hierro de 500 ppm y 1,000 ppm tuvieron una drástica disminución del índice de remoción de hierro

luego de filtrar 800 mL. de DAM, lo cual pudo ocurrir por la redisolución del hierro contenido en la columna (valores de remoción negativos) (Figuras 3b y 3c).

De igual manera, mediante un análisis ANOVA, se confirmó que existen diferencias estadísticamente significativas entre los niveles de concentración de hierro ($p = 0.035$) y el tipo de marlo utilizado ($p = 0.048$) en la remoción de hierro de DAM filtrado. Además, se estableció que no hubo interacción entre la concentración del DAM preparado y el marlo utilizado ($p = 0.618$). Así mismo, se evidencia que se presenta mayor remoción de hierro en DAM con concentración inicial de hierro de 2,000 ppm (*Media* = 17.54%) y con marlo de maíz modificado con NaOH (*Media* = 20.49%).

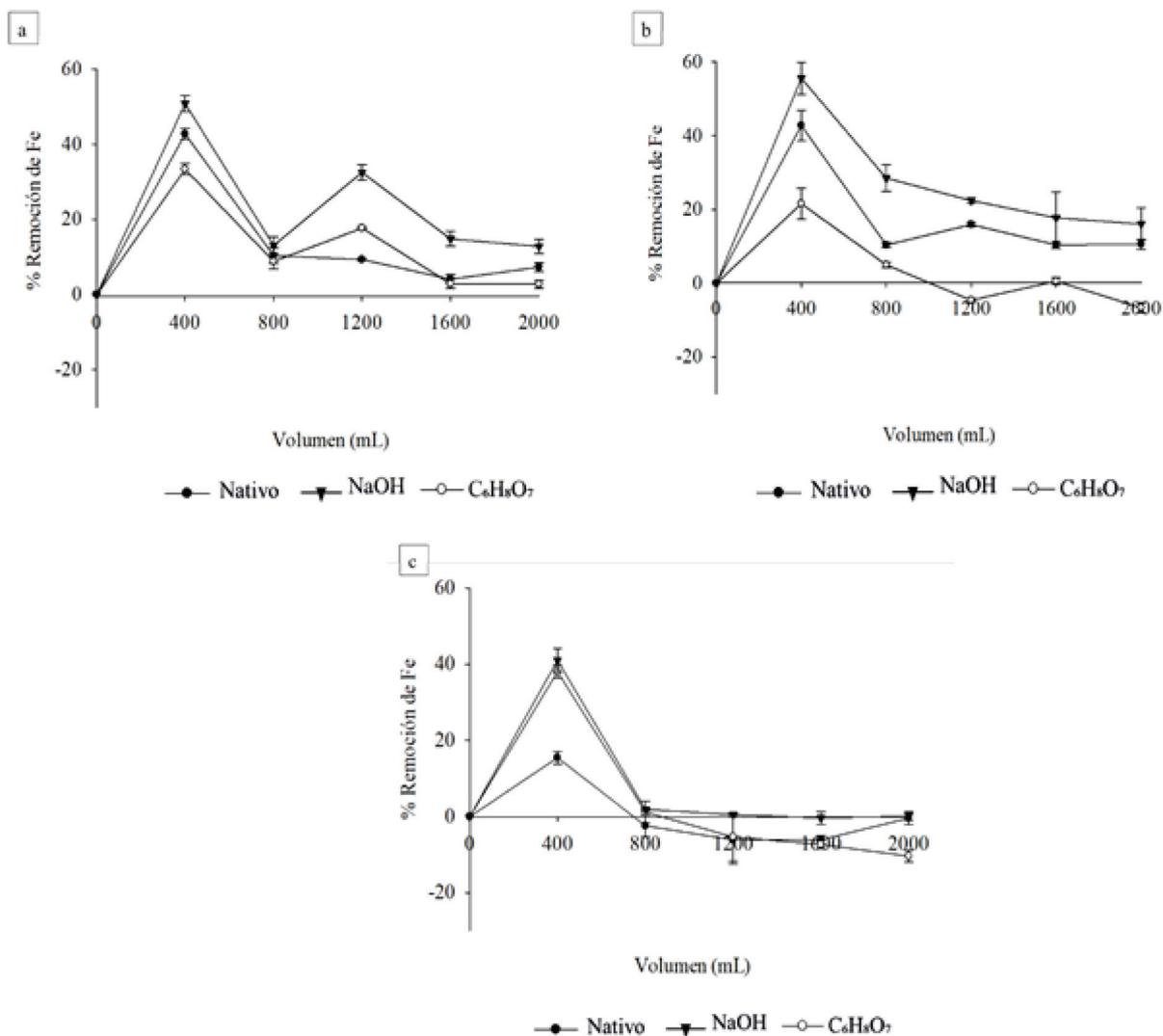


Figura 3. Remoción de hierro de DAM tratado con marlo de maíz nativo y modificado químicamente con NaOH y C₆H₈O₇ (ensayos sin lavar). a) 2,000 ppm, b) 1,000 ppm y c) 500 ppm.

La Figura (4) muestra los tratamientos que tuvieron los lavados del marlo de maíz cada 400 mL de alimentación de DAM. De la misma manera que en los ensayos sin lavados, se evidenció una máxima remoción de hierro (alrededor del 50%) al utilizar marlo modificado con NaOH, a concentraciones mayores de hierro de 1,000 ppm, seguido por los ensayos con marlo nativo, que lograron remociones del 40% (Figuras 4a y 4b). Aunque, al aumentar el volumen de DAM la remoción disminuye, el valor se mantiene estable en los ensayos con marlo modificado, entre un $28 \pm 2\%$ aproximadamente. Es importante resaltar como en los ensayos de marlo nativo con DAM a concentraciones de hierro de 500 ppm

se presentaron remociones del 18% y se mostró una tendencia más estable, en contraste con los ensayos sin lavado alguno (Figura 4c). Sin embargo, se demostró mediante un ANOVA que no existen efectos estadísticamente significativos en la remoción de hierro entre los niveles de concentración de hierro en el DAM ($p = 0.852$), pero sí se presentaron diferencias significativas con el tipo de modificación del marlo ($p = 0.001$). De igual manera, se demostró que no hubo interacción entre estos factores. Es importante destacar, que el análisis confirma una mayor remoción de hierro con concentraciones de 1,000 ppm (*Media* = 28.06 %) y usando marlo modificado con NaOH (*Media* = 33.67%).

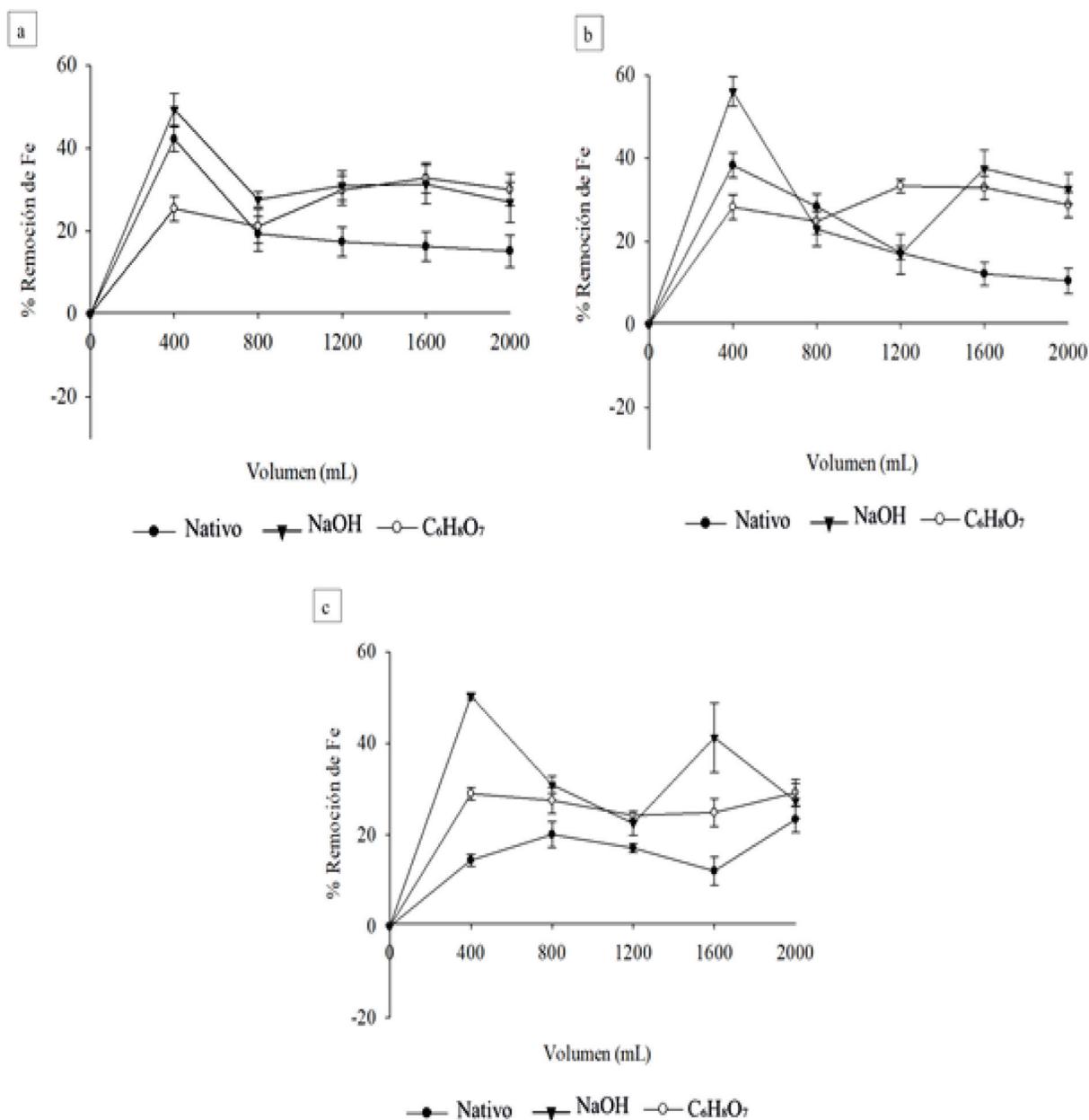


Figura 4. Remoción de hierro de DAM tratado con marlo de maíz nativo y modificado químicamente con NaOH y C₆H₈O₇, incluidos lavados con agua destilada cada 400 mL de efluente. a) 2,000 ppm, b) 1,000 ppm, c) 500 ppm.

En resumen, la remoción de hierro global con los lechos de marlo de maíz nativo y modificado se muestran en la Figura (5). Complementado a lo observado en la Figura 3, para los ensayos sin lavar, el uso de marlo modificado con NaOH permitió obtener las mayores eficiencias (Figura 5a), para concentraciones de hierro superiores a 1,000 ppm

(Figura 5a). En contraste, la modificación de marlo de maíz con C₆H₈O₇ influyó negativamente sobre el proceso, disminuyendo el alcance observado para marlo nativo. Así mismo, el tratamiento de DAM con una concentración de hierro de 500 ppm, tiende a reducir su eficiencia (Figura 5b).

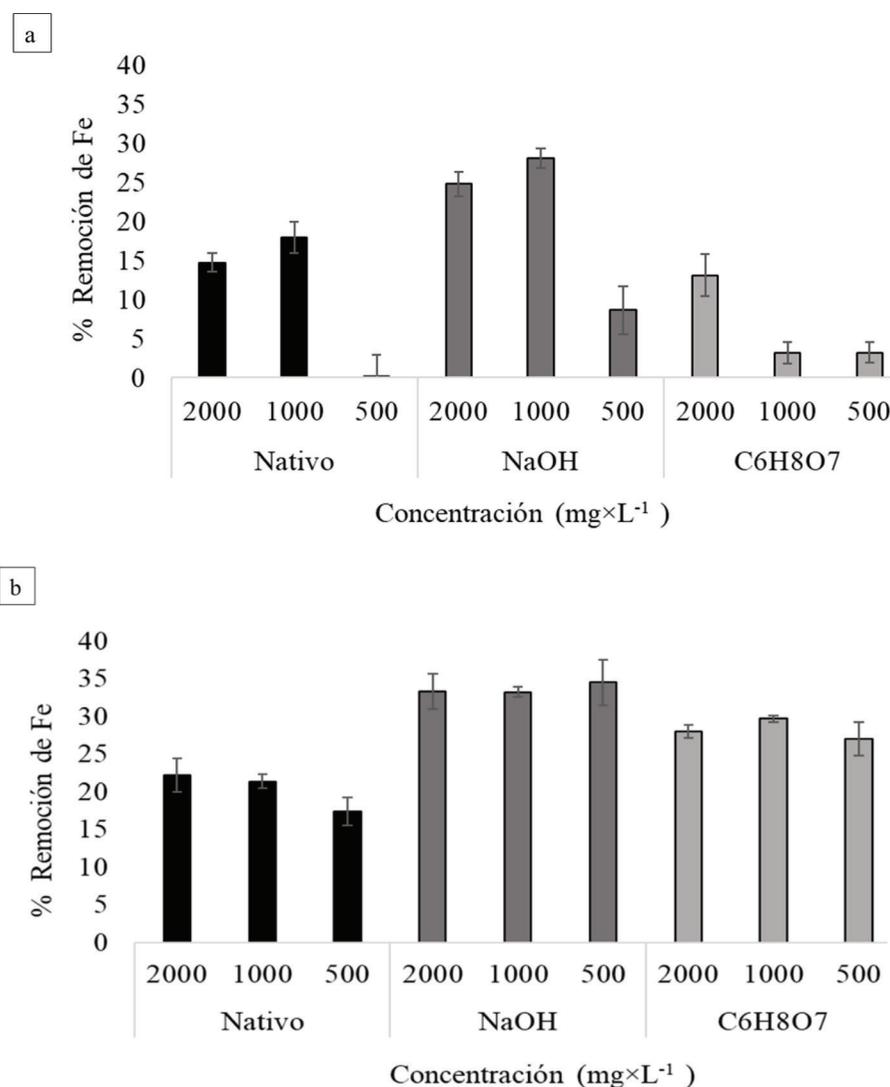


Figura 5. Remoción global de hierro, para los ensayos con marlo de maíz modificado y nativo, a diferentes concentraciones de hierro en el DAM. (a) corresponde a los ensayos sin lavar y (b) pertenece a los ensayos con lavados cada 400 mL de efluente.

Por otra parte, al implementar los lavados en todos los casos (Figura 5b), puede observarse un aumento notorio en la remoción y desaparición significativa de las diferencias relacionadas con la concentración de hierro, especialmente para los marlos modificados. Adicionalmente, el uso de marlo de maíz modificado con C₆H₈O₇ permitió obtener mejores remociones que al utilizar marlo nativo, con valores aproximadamente 5% menores a los obtenidos con marlo modificado con NaOH.

Estadísticamente se comprobó lo mencionado anteriormente, ya que se evidencian diferencias significativas en la remoción de hierro, teniendo en cuenta la concentración del metal contenido en el DAM ($p = 0.039$) y la modificación del marlo ($p = <0.001$). De igual modo, se reitera que no

hay interacción entre estos factores. A su vez, se comprueba la mayor remoción de metal en DAM con concentraciones de hierro de 2,000 ppm ($Media = 22.7\%$) siendo remociones muy cercanas a los valores obtenidos con DAM de 1,000 ppm ($Media = 22.2\%$) y se verificó que usando marlo modificado con NaOH ($Media_{(Lavados)} = 33.7\%$ y $Media_{(Sin lavados)} = 20.5\%$) se obtienen los mayores porcentajes de remoción de hierro.

Análisis del marlo de maíz después de la filtración de DAM

La Figura (6) representa los espectros FTIR del marlo de maíz, donde la Figura (6a) corresponde a los espectros del marlo nativo y modificado

con NaOH y $C_6H_8O_7$, la Figura (6b) corresponde a los FTIR del marlo luego de los ensayos sin lavar y la Figura (6c) pertenece a los espectros FTIR luego de los ensayos con lavados cada 400 mL de efluente. En general, en la Figura (6a) se muestran los cambios estructurales luego de los procesos de modificación. Se observó la típica estructura lignocelulósica del marlo nativo debido a la presencia de una banda a $3,307\text{ cm}^{-1}$ atribuida a los grupos hidroxilos ($-OH$) [24]. Luego de modificar el marlo con NaOH y $C_6H_8O_7$, la señal de los grupos hidroxilo cambia a $3,333\text{ cm}^{-1}$ y $3,336\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, lo cual se debe a la desestructuración de este grupo por los tratamientos químicos [9,25]. Las vibraciones de estiramiento de los grupos metilo ($-CH_3$) y metileno ($=CH_2$), son característicos de los grupos lignocelulósicos y se muestran en la banda a $2,922\text{ cm}^{-1}$, la cual no muestra efectos significativos después de la modificación química [26].

Por otro lado, se observó el pico de vibración a $1,723\text{ cm}^{-1}$ atribuido a la tensión y flexión en el plano del grupo ésteres ($RCOOR'$), debido al estiramiento de la vibración del carbono y el oxígeno por su alto contenido de hemicelulosa. Esta señal tiende a disminuir, al modificar con NaOH y se incrementa levemente modificando con $C_6H_8O_7$ [27]. La banda a $1,622\text{ cm}^{-1}$ es característica de la presencia de lignina y corresponde al estiramiento asimétrico del doble enlace del grupo carboxilo ($-COOH$), la cual evidencia un incremento en la señal luego de las modificaciones con NaOH y $C_6H_8O_7$ a $1,640\text{ cm}^{-1}$ y $1,636\text{ cm}^{-1}$ cuyo comportamiento se asocia principalmente a las vibraciones de flexión del agua absorbida por la celulosa [28].

Las señales a $1,510\text{ cm}^{-1}$ indican la existencia de grupos aminos ($-NH_2$) y se muestra un incremento considerable al modificar la biomasa con NaOH. Las bandas a $1,420\text{ cm}^{-1}$ corresponden al estiramiento vibracional del grupo carboxílico ($-COOH$), las cuales sufren un incremento en la señal al modificar con NaOH y se le atribuye a la posible descomposición de la lignina [29]. La banda a $1,241\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración de tensión y flexión en el plano del grupo de los ésteres, cuya intensidad de señal disminuye en ambos casos de modificación e indica que los grupos hidroxilo ($-OH$) y carboxilo ($-COOH$) están involucrados en la incorporación del modificante en el marlo [29,30]. Finalmente, las bandas que se

observan a aproximadamente $1,035\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a la presencia de anhídridos en el marlo, esta señal disminuye con $C_6H_8O_7$ como consecuencia de la formación de citratos de almidón durante el proceso de modificación [28].

Por otro lado, las Figuras (6b) y (6c), muestran que la biomasa tiende a retener su estructura composicional inicial al hacer lavados intermitentes cada 400 mL, en contraste con los ensayos sin lavado. En el caso de los ensayos sin lavar (Figura 6b), no se observaron cambios en las señales de los grupos hidroxilo ($3,307\text{ cm}^{-1}$) y metilo ($2,922\text{ cm}^{-1}$), cuando se empleó marlo nativo, indicando que hay presencia de alcoholes y metilos en la estructura al final del proceso [26]. Caso contrario sucede en las señales a $2,922\text{ cm}^{-1}$, $2,848\text{ cm}^{-1}$ y $1,723\text{ cm}^{-1}$ las cuales aumentan su intensidad, a causa de la formación de complejos con grupos C-H y como consecuencia de la formación de grupos anhídridos, debido a las vibraciones de estiramiento de los grupos carboxilo o carbonilo conjugados [26,28,31]. A su vez, las intensidades de las señales a $1,622\text{ cm}^{-1}$ y $1,035\text{ cm}^{-1}$ aumentan, quizás a causa de la saturación por la formación de complejos con los grupos carboxilos y anhídridos presentes en la estructura [28]. Así mismo, al usar marlo modificado con $C_6H_8O_7$ no se presentaron cambios significativos en las bandas de los grupos hidroxilo, metilo y metileno, pero sí en las señales de los grupos amino ($1,513\text{ cm}^{-1}$) y ácidos carboxílicos ($1,420\text{ cm}^{-1}$), tal vez como consecuencia de la formación de complejos de hierro [32,33]. Respecto a los ensayos utilizando marlo modificado con NaOH, en las Figuras (6b) y (6c) se evidencia una disminución en la intensidad de las señales a $3,307\text{ cm}^{-1}$, $1,622\text{ cm}^{-1}$, $1,513\text{ cm}^{-1}$, $1,420\text{ cm}^{-1}$ y $1,035\text{ cm}^{-1}$. En contraste con el marlo antes del proceso (Figura 6a); pueden surgir cambios posiblemente por los grupos funcionales contenidos en la lignina y celulosa, los cuales son los encargados de atrapar en la biomasa, a los cationes de hierro en solución [4,28].

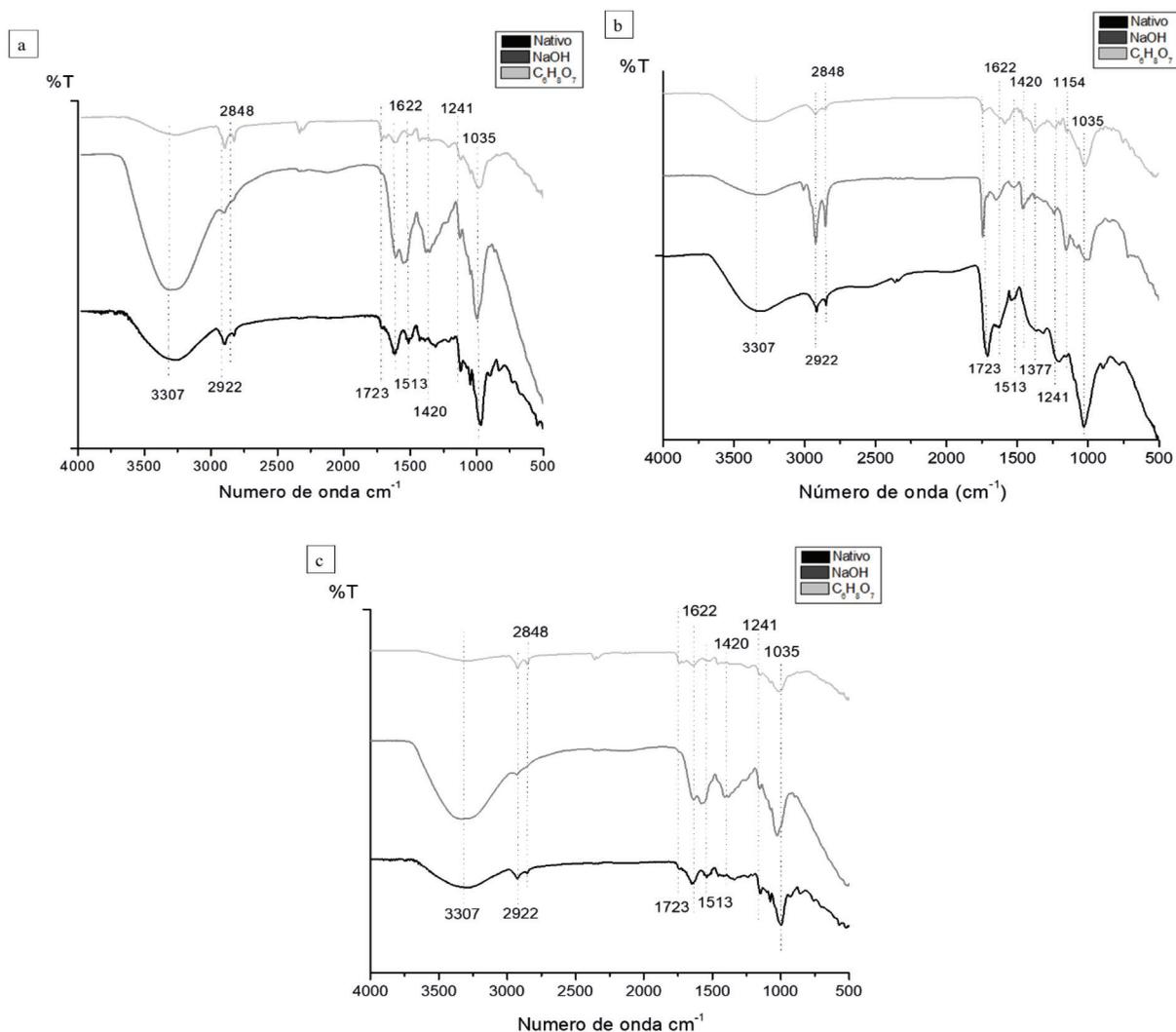


Figura 6. a) FTIR del marlo de maíz nativo y modificado, (b) FTIR luego de los ensayos sin lavar y (c) FTIR luego de los ensayos con lavados cada 400 mL de efluente.

DISCUSIÓN

El presente trabajo apunta a evaluar la capacidad de remoción de hierro de un marlo de maíz modificado con NaOH y C₆H₈O₇, a partir de un DAM preparado a nivel de laboratorio. La modificación química del marlo de maíz se hizo con la única finalidad de conferirle propiedades morfológicas (tamaño y forma de partículas) para aumentar el área de contacto y así garantizar una destacada capacidad de remoción de hierro [33,34]. Las imágenes de la Figura (1) muestran espacios existentes entre las partículas del marlo de maíz nativo y modificado, lo cual se favorece el atrapamiento e inmovilización del metal. Por otro lado, las micrografías de las modificaciones del

marlo con NaOH y C₆H₈O₇, muestran estructuras heterogéneas, con imperfecciones y partículas de diferentes dimensiones, formas, tamaños regulares y fijos, resultando ser superficies apropiadas para la adsorción [2,9,21,35]. Wiwin *et al.*, (2014) presentaron estructuras de marlo muy similares a este estudio. Ellos evidenciaron una estructura conformada por fibrillas con distribución desordenada y desigual, que luego de ser modificada con NaOH se hidroliza, resultando ser más porosa [35–38]. De igual modo, Gökben *et al.*, (2015) muestran las micrografías resultantes de la modificación de biomasa vegetal con C₆H₈O₇, siendo muy parecida a las obtenidas con el marlo de maíz utilizado en este trabajo, además, indican que la modificación

ocurre principalmente en su superficie haciendo que se vuelva más esponjosa y áspera, aumentando posiblemente la capacidad de remoción de metales, puesto que es una morfología óptima para el atrapamiento de partículas [39][40].

La humedad y la densidad en el marlo aumentan con la modificación química (Tabla 1), lo cual se relacionan con el hinchamiento que le ocurre a la biomasa durante los procesos de modificación y de incorporación del NaOH y $C_6H_8O_7$ [9,12]. Morales *et al.*, (2008) y Vargas *et al.*, (2013) comprueban que un alto porcentaje de humedad y una baja densidad en un sistema de lecho empacado podría repercutir negativamente en el sistema, ya que puede formar aglomerados provocando el taponamiento del sistema, disminuyendo la caída de presión y el flujo libre de la disolución. Sin embargo, en esta investigación no se presentó este tipo de inconvenientes con ningún tipo de lecho, lo que se le puede atribuir al tamaño de partícula (-2 +30 #Ty) [37- 42]. Quoc *et al.*, (2019) por su parte indicó que la porosidad en la biomasa dentro de un sistema de lecho empacado es un parámetro muy importante, puesto que aumenta la capacidad de atrapamiento de los iones metálicos dentro de los sitios activos de adsorción. Lo anterior indica que la porosidad del marlo de maíz influye de manera positiva en la remoción del hierro, tal vez, esta propiedad influyó en gran medida en la capacidad de remoción de hierro con marlo [43].

No obstante, cabe agregar que la remoción de hierro en el DAM con marlo de maíz se ve afectada tanto por las características fisicoquímicas de la biomasa (pH, humedad, densidad, porosidad, tamaño, morfología y composición), como por las propiedades del metal a remover [44].

Las propiedades superficiales y el estado iónico de los grupos funcionales del marlo dependen del pH, considerándolo como un factor control en la remoción de metales [28]. Las Figuras (2) y (6) demuestran lo expuesto anteriormente, pues, los resultados evidencian un incremento del pH en el DAM, al usar lechos con marlo nativo y modificado con NaOH, siendo mucho más neutralizante este último, debido a la sustitución nucleofílica de grupos hidroxilos en la biomasa por la modificación (Figura 6a), la cual provoca un aumento en el pH del marlo, confiriéndole así mayor capacidad de neutralización de efluentes ácidos (Tabla 1), especialmente en los primeros 400 mL de DAM filtrado [11]. Sin embargo, a medida

que aumenta el volumen de DAM a tratar su pH disminuye (entre 1 a 1.5 unidades de pH respecto al pH inicial) así como la capacidad de remoción de hierro, esto se debe a que los grupos funcionales de la biomasa tienden a neutralizarse o se cargan positivamente cuando interactúan con el hierro (se protonan). Por esto, a medida que se aumenta el volumen de DAM a tratar su pH decrece hasta estabilizarse, dado que la superficie se protona y tiende a disminuir así mismo la afinidad con los cationes del metal [45].

Por otra parte, en los ensayos de marlo modificado con $C_6H_8O_7$, se observó que el pH del DAM en los primeros 400 mL filtrados disminuye y luego tiende a estabilizarse al pH del DAM original, lo cual pudo suceder por la modificación con el $C_6H_8O_7$, ya que se aumenta el contenido de H^+ que se unen a los grupos funcionales, generando mayor número de sitios ácidos, además de lograr la neutralización de los grupos aminos, acidificando la biomasa y afectando la capacidad de unión entre el marlo – hierro, haciendo que se sature más rápidamente la superficie de la biomasa por el DAM filtrado [12,42,43]. Es importante destacar que los resultados de pH en los DAM filtrados no se vieron significativamente afectados por la concentración inicial del hierro en el DAM y presentaron similitud durante los ensayos con el mismo tipo de lecho, debido a que los drenajes fueron preparados con el mismo valor de pH (2.7).

La capacidad de remoción de hierro del marlo de maíz fue gracias a su estructura lignocelulósica y a su contenido de proteínas y carbohidratos que se componen de grupos funcionales de ácidos débiles, grupos hidroxilo y carboxílicos (Figura 6a) [28,36]. La remoción de hierro con marlo de maíz puede pasar por interacciones de intercambio iónico (concentrándose el hierro sobre la superficie), por fuerzas de Van der Waals o mediante la formación de enlaces en los centros activos de la biomasa [44,45].

Es importante mencionar que una modificación química en la biomasa puede generar productos con alto intercambio iónico, por esto, la investigación incluyó modificaciones del marlo con NaOH y $C_6H_8O_7$ [14,46]. Luego de modificar el marlo se evidenció que se mantiene su estructura lignocelulósica debido a su amplio contenido de grupos hidroxilo, que le permitieron formar enlaces libres e intermoleculares (Figura 6a). En el caso del marlo modificado con NaOH se

obtiene una estructura con alta presencia de grupos hidroxilo debido a la hidrólisis que sufrió la biomasa durante la formación de ligandos de carboxilato ($R-COO^-$) y metoxilos (CH_3O^-), en cambio, en el marlo modificado con $C_6H_8O_7$ la presencia de los grupos hidroxilos es menor debido a la formación de anhídridos cítricos y citratos de almidón [12,34]. Por su parte, Tejada *et al.*, (2014) en su estudio acerca de la remoción de metales como Pb, Ni y Cr con desechos agrícolas coincide en asignarle la capacidad de secuestrar iones metálicos por donación de un par de electrones para la formación de complejos a los grupos carboxílicos e hidroxilo [47,48].

Como caso particular, el marlo modificado con NaOH muestra mayor capacidad de remoción de hierro (Figura 6) debido a la reacción de deslignificación del marlo durante la modificación. El rompimiento de los enlaces de éster de la lignina y su disolución junto a la hemicelulosa genera cambios internos en la estructura del marlo, haciendo que su capacidad de hidrólisis aumente, debido a la presencia de un mayor contenido de ácidos carboxílicos y alcoholes en la pared celular del marlo de maíz [1][49]. En la Figura (6a) se evidencia la modificación del marlo con NaOH y se observa una mayor exposición de grupos hidroxilo y carboxilo, los cuales están involucrados en la reacción de incorporación del modificante en la biomasa, producto de la deslignificación, dicho proceso conlleva a la formación de agujeros en la superficie de la biomasa, incrementando el área superficial interna de la fracción lignocelulósica [9,47,48].

Por otra parte, la remoción de hierro en DAM, utilizando marlo de maíz modificado con $C_6H_8O_7$, ocurre gracias a los aniones carboxilato del grupo ácido contenido en las moléculas de aminoácidos presentes en la estructura del marlo modificado (Figura 6a), confiriéndole a la biomasa el suficiente potencial para unir iones de hierro, ya que dichos aniones se convierten en posibles sitios activos para su retención. Otras investigaciones han descubierto que la capacidad de la biomasa modificada con $C_6H_8O_7$ se torna más eficiente cuando se tratan efluentes con pH superiores a 5 [17,50,51]. No obstante, los tratamientos llevados a cabo en los ensayos sin lavar (Figura 3) indican que la disminución en la capacidad de remoción de hierro, pudo deberse a la acidificación de la biomasa, la cual hace que se rechacen los iones metálicos

de soluciones con pH ácido, desfavoreciendo su adsorción [45].

Reportes preliminares en literatura muestran que el pH del efluente influye en la capacidad de remoción de metales, ya que aumenta la posibilidad de interferir en la solubilidad de los iones, debido a la activación de los grupos funcionales de la biomasa. Así mismo, la presencia de iones H_3O^+ compiten con los iones del metal por los sitios activos del marlo [2,47]. Por tal motivo, investigaciones como la de Raj *et al.* (2013) buscan estrategias para aumentar el pH de la biomasa y desprotonizar la superficie [8,10,11].

Es preciso destacar que estudios de remoción de metales con marlo de maíz nativo han demostrado capacidades adsorvativas entre el 50% y 98% de iones metálicos como Fe, Pb, Zn y Cu. Sin embargo, esta investigación alcanzó capacidades de remoción de hierro entre el 15% y 30% (Figura 3), incluso con marlo modificado. Esto se le puede atribuir al tipo de sistema implementado para el tratamiento, ya que, en la mayoría de las investigaciones de tratamientos de efluentes con marlo, se utilizan sistemas o reactores tipo batch o sistemas continuos con agitación, los cuales maximizan la conversión y la selectividad de las reacciones, porque se pueden controlar y predicen la conducta y las condiciones de operación (tiempo de retención hidráulica, agitación (rpm), temperatura, etc) del sistema [16,17,28]. En contraste, la configuración en lecho empacado permite procesar cantidades significativas de efluente, los tiempos de tratamiento son cortos y para su implementación no se necesita de altas inversiones de dinero puesto que no requiere de exigencias como grandes extensiones de tierra, parámetros de diseño, operación y mantenimiento complejos [20,52][53].

Las diferencias significativas de remoción en los ensayos sin lavar (Figura 3), respecto a la concentración de hierro en el DAM, pudo deberse a una falta de resistencia en la transferencia de masa. Probablemente, una mayor concentración permite un aumento en el número de colisiones entre el metal y la biomasa, permitiendo el proceso de adsorción de hierro [42,54]. En contraste, la más baja concentración de Fe del DAM evaluado (500 ppm) sumado a una acidificación como la que se presentó en los ensayos con marlo modificado con $C_6H_8O_7$, posiblemente causaron disminución de las interacciones electrostáticas, debido a la

ocupación metálica de los sitios activos, puesto que la biomasa modificada pudo generar agregados ácidos que limitaron la movilidad de los iones por la reducción del área superficial, generando incluso resolubilización del metal en la medida que se continuaba filtrando el efluente (Figura 6b) [11,39,51]. Investigaciones de otros autores corroboran lo expuesto, al mostrar que este tipo de lechos tiene potencial uso para la captura de cationes metálicos, cuando se trabaja con pH entre 4 y 7, ya que a medida que el valor de pH crece hasta alcanzar un pH neutro, la superficie de la biomasa se desprotona y aumentan su afinidad con las especies catiónicas [45].

Los resultados obtenidos en los ensayos con lavados intermitentes, cada 400 mL de DAM filtrado (Figura 4), permitieron indicar una acción relevante del DAM sobre el marlo de maíz (nativo o modificado). Los incrementos en la remoción indican que el DAM puede afectar considerablemente los sitios activos de unión, posiblemente al ser ocupados por la alta concentración de protones en la solución (pH bajos), reduciendo el área de superficie efectiva disponible para el atrapamiento de hierro [55,56]. Por tanto, la caída drástica de remoción, a menores concentraciones de hierro, también puede ser causada por un déficit de la fuerza direccional, encargada de superar la resistencia de transferencia de masa en el proceso de adsorción. Dicho de otra manera, si se aumenta la concentración inicial de los iones de hierro será mayor la adsorción, debido al incremento de colisiones entre el hierro y el marlo [42,57]. Además, se pudo presentar posibles disoluciones de hierro durante los filtrados, ya que el equilibrio sólido-líquido factiblemente se vería limitado por la difusión de los iones hacia los sitios activos del marlo, los cuales ya estaban ocupados o saturados [58].

Por otro lado, los ensayos que evidenciaron bajas remociones muestran que estas tienden a estabilizarse a medida que incrementa el volumen de DAM filtrado (Figuras 3 y 4). Investigadores aseguran que la remoción de metales es altamente dependiente de la concentración del metal en el efluente y que tiende a estabilizarse durante el proceso, a causa de la saturación de los sitios activos de adsorción, dificultando la interacción biomasa-metal, evidenciando así que no existe competencia significativa de los sitios activos entre el agua (solvente) y el catión Fe^{+2} [43,46]. No obstante, los ensayos con lavados intermitentes

permiten evidenciar que, de superarse los inconvenientes generados por la naturaleza de los DAM, la recuperación del lecho agotado por el proceso de remoción de contaminantes se puede llevar a cabo, simplemente con procesos de desorción física, utilizando agua, lo cual brindaría una mayor capacidad de atracción catiónica, debido al arrastre de los agregados ácidos, regenerando los sitios activos y exponiendo de mejor manera sus aniones carboxilato sobre la superficie de la biomasa (Figura 6c).

CONCLUSIONES

La interacción entre el marlo de maíz y DAM es dependiente de las propiedades fisicoquímicas de ambos componentes y de las condiciones del medio. En el caso de la biomasa, la estructura composicional lignocelulósica contiene grupos funcionales carboxílicos e hidroxílicos que favorecen la unión metal - biomasa. Los mecanismos que explican la remoción del metal son la complejación, la adsorción física y el intercambio iónico, procesos que permiten el atrapamiento de cationes en los centros activos, mediante la formación de complejos en la pared celular. Es importante agregar que, al someter el marlo de maíz a una modificación termoquímica, se logra obtener productos que pueden mejorar la capacidad de intercambio iónico, debido a la adición de grupos polares en su superficie.

En este trabajo en particular, la modificación con NaOH es la mejor alternativa, ya que contrarresta el efecto de la acidez de DAM. Uno de los principales factores que puede afectar negativamente la remoción de hierro, en especial cuando se trabaja con concentraciones de hierro por debajo de 1,000 ppm, debido a una competencia de los protones de la solución por los sitios activos del lecho, reduciendo el área de superficie efectiva disponible. Se pudo corroborar que dicho fenómeno sólo se podría solventar si las concentraciones de hierro superan los 2,000 ppm, debido al incremento de colisiones entre el hierro y el marlo de maíz, que mitigaría el efecto del pH. La premisa anterior también indica el por qué la modificación con $C_6H_8O_7$ no es conveniente para tratar efluentes ácidos, ya que al tener biomasa acidificada, las altas interacciones protónicas generan una repulsión que ve afectada la adsorción de los iones metálicos.

Frente a los niveles de remoción alcanzados en los ensayos, es necesario recurrir a nuevas estrategias con el fin de aumentar la capacidad de atracción metálica por los lechos, si se quisiera implementar este tipo de procesos a nivel industrial frente a DAM reales donde hay varios tipos de metales además de sulfatos. Así mismo, podría evaluarse e incluso implementarse su aplicación como pre o postratamiento de sistemas de tratamiento de DAM ya existentes, por ejemplo, en el caso de disponer altas concentraciones de metales pesados. Futuros trabajos deben considerar la evaluación de caudales de alimentación, que permitan obtener un mayor grado de remoción. También podría aplicarse en una etapa posterior a una neutralización de los efluentes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Lavado Meza and F. Oré Jiménez, *Estudio de la biosorción de plomo divalente de soluciones acuosas usando biomasa modificada de marlo de maíz (Zea mays)*, vol. 82, no. 4. Sociedad Química del Perú, 2016.
- [2] X. Liu, Y. Liu, Z. Jiang, H. Liu, S. Yang, and Q. Yan, "Biochemical characterization of a novel xylanase from *Paenibacillus barengoltzii* and its application in xylooligosaccharides production from corncobs," *Food Chem.*, vol. 264, no. November 2017, pp. 310-318, 2018.
- [3] C. Duan *et al.*, "Carbohydrates-rich corncobs supported metal-organic frameworks as versatile biosorbents for dye removal and microbial inactivation," *Carbohydr. Polym.*, vol. 222, no. July, p. 115042, 2019.
- [4] Y. Dong and J. Di, "Experimental study on the treatment of acid mine drainage by modified corncob fixed SRB sludge particles," pp. 19016-19030, 2019.
- [5] L. Luque *et al.*, "Comparison of ethanol production from corn cobs and switchgrass following a pyrolysis - based biorefinery approach," *Biotechnol. Biofuels*, vol. 9, pp. 1-14, 2016.
- [6] A. You, M. A. Y. Be, and I. In, "Grey water recycling with corn cob as an adsorbent Grey Water Recycling with Corn Cob as an Adsorbent," vol. 020181, no. June, 2019.
- [7] A. Hormaza, "Evaluación De La Remoción De Un Colorante Azo Sobre Tuza De Maíz Mediante Diseño Estadístico," *Rev. la Fac. Ciencias*, vol. 1, no. 1, pp. 61-71, 2012.
- [8] K. Canjura and J. Lemus, "Propuesta de un Sistema de Tratamiento para las Aguas Residuales provenientes de Lavaderos Públicos del Municipio de Nejapa," 2003.
- [9] P. Piboon, N. Tippayawong, and T. Wongsiriamnuay, "Densification of Corncobs Using Algae as a Binder," *C. J. Nat. Sci.*, vol. 16, pp. 175-182, 2017.
- [10] O. Peñaranda Contreras, J. E. Perilla Perilla, and N. A. Algecira Enciso, "Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos," *Rev. Ing. e Investig.*, vol. 28, no. 3, pp. 47-52, 2008.
- [11] N. C. Feng, X. Y. Guo, and S. Liang, "Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 20, no. SUPPL.1, pp. s146-s152, 2010.
- [12] P. Goyal and S. Srivastava, "Characterization of novel Zea mays based biomaterial designed for toxic metals biosorption," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. June 2007, pp. 1206-1211, 2009.
- [13] A. C. Morillo Coronado, Y. P. Tovar, and Y. Morillo, "Caracterización morfológica de *Selenicereus megalanthus* (K. Schum. ex Vaupel) Moran en la provincia de Lengupá," *Ciencia En Desarrollo*, vol. 7, no. 2, pp. 23-33, 2016, doi: 10.19053/01217488.v7.n2.2016.4072.
- [14] K. R. Raj, A. Kardam, and S. Srivastava, "Development of polyethylenimine modified Zea mays as a high capacity biosorbent for the removal of As (III) and As (V) from aqueous system," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 122, no. Febrero 2013, pp. 66-70, 2013.
- [15] R. E. Wing, "Corn fiber citrate: Preparation and ion-exchange properties," *Ind. Crops Prod.*, vol. 5, no. 4, pp. 301-305, 1996.
- [16] K. K. Kefeni, B. B. Mamba, and T. A. M. Msagati, "Magnetite and cobalt ferrite nanoparticles used as seeds for acid mine drainage treatment," *J. Hazard. Mater.*, vol. 333, pp. 308-318, 2017.

- [17] Y. Nleya, G. S. Simate, and S. Ndlovu, "Sustainability assessment of the recovery and utilisation of acid from acid mine drainage," *J. Clean. Prod.*, vol. 113, pp. 17-27, 2016.
- [18] E. Peña T, A. R. Pérez R, A. J. Miranda, and J. H. Sánchez L, "Modelado de un reactor químico tipo CSTR y evaluación del control predictivo aplicando Matlab-Simulink Modeling to a CSTR reactor and evaluation of a predictive control using Matlab-Simulink," *Rev. Ing. UC*, vol. 15, no. 3, pp. 97-112, 2008.
- [19] J. E. Franco Cogollo and D. J. Meza Cárcamo, "Evaluación de la eficiencia de un reactor de electrocoagulación a escala piloto para la remoción de algunos parámetros fisicoquímicos y microbiológicos presentes en las aguas residuales," 2017.
- [20] T. Altun and E. Pehlivan, "Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells," *Food Chem*, vol. 132, no. 2, pp. 693-700, 2012.
- [21] P. Paltán and K. Estefanía, "Comparación de la biosorción y desorción de metales pesados mediante el uso de marlo de maíz (*Zea mays*) en aguas contaminadas," 2018.
- [22] G. J. Zagury, V. I. Kulnieks, and C. M. Neculita, "Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment," *Chemosphere*, vol. 64, no. 6, pp. 944-954, 2006.
- [23] US Environmental Protection Agency, "United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2001. Flame atomic absorption spectrophotometry. Method 7000b," no. February. Washington D.C, 2007.
- [24] C. Sánchez, I. Egüés, A. García, R. Llano-Ponte, and J. Labidi, "Lactic acid production by alkaline hydrothermal treatment of corn cobs," *Chem. Eng. J.*, vol. 181-182, pp. 655-660, 2012.
- [25] C. Pan, S. Zhang, Y. Fan, and H. Hou, "Bio-conversion of corncob to hydrogen using anaerobic mixed microflora," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 7, pp. 2663-2669, 2010.
- [26] L. Zhang, S. Li, K. Li, and X. Zhu, "Two-step pyrolysis of corncob for value-added chemicals and high quality bio-oil: Effects of pyrolysis temperature and residence time," *Energy Convers. Manag.*, vol. 166, no. February, pp. 260-267, 2018.
- [27] D. Catherine and C. Jiménez, "Evaluación del proceso de pirólisis aplicado al material Lignocelulosico residual proveniente del pino patula en Atmosfera de dióxido de carbono," 2018.
- [28] F. Oré Jiménez, C. Lavado Meza, and S. Bendejú Montes, *Biosorción de Pb (II) de aguas residuales de mina usando el marlo de maíz (*Zea mays*)*, vol. 81, no. 2. Sociedad Química del Perú, 2015.
- [29] N. Vilas Boas *et al.*, "Evaluation of kinetic and thermodynamic parameters in adsorption of lead (Pb²⁺) and chromium (Cr³⁺) by chemically modified macadamia (*Macadamia integrifolia*)," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 38, pp. 17738-17747, 2016.
- [30] C. Tejada Tovar, E. Ruiz Paternina, J. Gallo Mercado, and J. Moscote Bohorquez, "Evaluación de la biosorción con bagazo de palma africana para la eliminación de Pb (II) en solución," *Prospectiva*, vol. 13, no. 1, p. 59, Jun. 2015.
- [31] N. C. León, "Caracterización de los productos obtenidos del proceso de pirolisis de residuos lignocelulósicos de agave y su uso como fuente de energía," 2017.
- [32] "Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon," vol. 41, pp. 713-722, 2003.
- [33] P. Marija *et al.*, "Removal of Pb²⁺ ions by raw corn silk (*Zea mays* L.) as a novel biosorbent," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 0, pp. 1-10, 2015.
- [34] G. A. Julisa *et al.*, "EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LA ADSORCIÓN DE Pb (II) UTILIZANDO OLOTE DE MAÍZ," no. Ii, 2015.
- [35] C. C. Lugo, L. Y. V. Fiallo, and C. A. R. Reyes, "Fe and mn retention in natural water by adsorption-oxidation on clinoptilolite," *Revista Facultad de Ingenieria*, no. 66. pp. 24-44, 2013.
- [36] F. Arce *et al.*, "Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained

- by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover,” *Australian Journal of Soil Research*, vol. 48, no. 7. pp. 618-626, 2010.
- [37] M. Sevilla and A. B. Fuertes, “The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose,” *Carbon*, vol. 47, no. 9. pp. 2281-2289, 2009.
- [38] K. Wiwin Rewini, I. Ishak, L. Lukman AR, and I. Hendrik, “FTIR , XRD and SEM Analysis of Microcrystalline Cellulose (MCC) Fibers from Corncores in Alkaline Treatment FTIR , XRD and SEM Analysis of Microcrystalline Cellulose (MCC) Fibers from Corncores in Alkaline Treatment,” *J. Phys.*, pp. 0-8, 2018.
- [39] G. B. Kankiliç, A. Ü. Metin, and I. Tüzün, “Phragmites australis: An alternative biosorbent for basic dye removal,” *Ecol. Eng.*, vol. 86, pp. 85-94, 2016.
- [40] M. Á. Ramírez-Niño and M. Navarro-Ramírez, “Análisis de metales pesados en suelos irrigados con agua del río Guatiquía. (Heavy Metal Analysis on Soils Irrigated with Water from the Guatiquía River),” *Cienc. En Desarro.*, vol. 6, no. 2, pp. 167-175, 2015, doi: 10.19053/01217488.3787.
- [41] M. Diana and R. Katherine, “Determinacion de la capacidad de remocion de cadmio, plomo y níquel por hongos de la podredumbre blanca inmovilizados diana milena morales fonseca katherine johanna ruiz tovar,” 2008.
- [42] C. L. Carolina, V. Luz Yolanda, and R. Alberto Carlos, “Remoción de Fe y Mn en aguas naturales por adsorción-oxidación sobre clinoptilolita Fe and Mn retention in natural water by adsorption-oxidation on clinoptilolite,” *Fac. Ing. Univ. Antioquia*, vol. 66, pp. 24-44, 2013.
- [43] C. Do Quoc, S. Choi, H. Kim, and S. Kang, “Application of Biosorption for Removal of Heavy Metals from Wastewater _ IntechOpen,” *Appl. Sci.*, vol. 9, pp. 3-15, 2017.
- [44] T. Candelaria, V. Ángel, and G. Luz, “Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico,” *Tecnologías*, vol. 18, no. 34, pp. 109-123, 2015.
- [45] I. Josefina and P. Cazón, “Remoción de metales pesados empleando algas marinas,” Universidad Nacional de la Plata, 2012.
- [46] M. Fernández Villalón, O. Calzado Lamela, D. A. Cascaret Carmenaty, and R. M. Pérez Silva, “Factores de mayor influencia en la adsorción de metales pesados por biomasa seca de *Kluyveromyces Marxianus* CCEBI 2011,” *Tecnol. Química*, vol. 38, no. 2, pp. 335-345, 2018.
- [47] M. Petrović *et al.*, “Mechanism of adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ on the corn silk (*Zea mays* L.),” *Ecol. Eng.*, vol. 99, pp. 83-90, 2017.
- [48] C. Tejada, A. Villabona Ortiz, and E. Ruiz Paternina, “Study for removal of Pb (II), Ni (II) and Cr (VI) in solutions using support chemically modified,” *Prospect*, vol. 12, no. 2, pp. 7-17, 2014.
- [49] O. Sepúlveda Delgado, Z. E. Suárez Aguilar, M. Patarroyo Mesa, S. Bautista Díaz, and L. C. Canaria Camargo, “Estudio del comportamiento e impacto de la climatología sobre el cultivo de la papa y del pasto en la región central de Boyacá empleando los sistemas dinámicos in the Central Region of Boyacá Using Dynamic Systems,” *Cienc. en Desarro.*, vol. 6, no. 2, pp. 215-224, 2015.
- [50] Y. Maryam Roza and V. Riku, “Tailored mesoporous biochar sorbents from pinecone biomass for the,” *J. Mol. Liq.*, vol. 291, pp. 13-20, 2019.
- [51] A. González Suárez, G. Hernández Alfonso, and I. Pereda Reyes, “Pretratamiento Alcalino De Bagazo De Caña Para Mejorar La Producción De Biometano,” *Cent. Azúcar*, vol. 46, no. 4, pp. 79-88, 2019.
- [52] J. O. Nwadiogbu, V. I. E. Ajiwe, and P. A. C. Okoye, “Removal of crude oil from aqueous medium by sorption on hydrophobic corncores : Equilibrium and kinetic studies Removal of crude oil from aqueous medium by sorption on hydrophobic corncores : Equilibrium and kinetic studies,” vol. 3655, 2018.
- [53] Á. P. Sánchez Cepeda, R. Vera Graziano, E. de J. Muñoz-Prieto, E. Y. Gomez-Pachon, M. J. Bernard-Bernard, and A. M. Cerda, “Preparación y caracterización de membranas poliméricas electrohiladas de policaprolactona y quitosano para la liberación controlada de clorhidrato de tiamina,” *Cienc. En Desarro.*, vol. 7, no. 2, pp. 133-151, 2016, doi: 10.19053/01217488.v7.n2.2016.4818.

- [54] A. Albis, "Remoción de plomo de soluciones acuosas usando cáscara de yuca modificada con ácido cítrico," *Av. Investig. en Ing.*, vol. 13, no. 1-5, 2016.
- [55] Y. Vásquez, "Implementation of the passive system for coal mine drainage treatment," vol. 13, no. 128, p. 234, 2011.
- [56] D. C. Ramos, "Cadmium, Copper and Lead Adsorption on Natural and Modified Bentonite, Kaolin and Zeolite: A Review of Process Parameters, Isotherms and Kinetics in y Zeolita Naturales y Modificadas: Una Revisión de los Par ' etica," *Rev. Ing.*, vol. 23, pp. 252-273, 2018.
- [57] A. M. Lara, *Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados*. 2008.
- [58] B. H. Dorian, "Bioadsorción De Metales Pesados Mediante El Uso De Biomasa Bacteriana Aislada De Jales Mineros," 2008.

