



Uptc[®]
Universidad Pedagógica y
Tecnológica de Colombia

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



**Dirección de
Investigaciones**



Siencia en esarrollo

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

revista.cienciaendesarrollo@uptc.edu.co

Ciencia en Desarrollo, Vol. 9 No. 1

ISSN 0121 - 7488 - enero a junio de 2018

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

revista.cienciaendesarrollo@uptc.edu.co

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

Editor - Director

José Jobanny Martínez Zambrano, Ph.D.

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

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 Marin 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, Universidade Federal Do Rio Grande, Brasil

Fecha de publicación: Enero de 2018

Los conceptos expresados en los artículos son exclusivamente responsabilidad de sus autores y NO comprometen a la publicación. La reproducción 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

BIOLOGÍA

Modelo de simulación del crecimiento y desarrollo de la papa criolla9
Ana María Soto Garcés, José Miguel Cotes Torres, Daniel Rodríguez Caicedo

Propagación y tuberización in vitro de dos variedades de papa21
Eyda Johanna Araque Barrera, María de los Angeles Bohórquez Quintero, José Estiben Pacheco Díaz, Lenny Yojana Correa Mora, Johan Sebastian Urquijo Ruiz, Sandra Liliana Castañeda Garzón, José Constantino Pacheco Maldonado

FÍSICA

Síntesis, análisis estructural, estabilidad química, estudio magnético y efecto percolativo eléctrico del compuesto $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2GdSbO_6$33
N. Montana Q, D.A Landínez Tellez, D. Martínez Buitrago, O. Ortiz Diaz, C. A. Parra V.

A Study of the Quantum Correlations in a Tavis-Cummings System.....41
D. Madrid-Úsuga, P. Villamil

Análisis cristalográfico, morfológico, eléctrico, óptico y magnético del nuevo material Dy_2BiFeO_6 ..51
K.Y. Bustos Garnica, R. Cardona, D.A. Landínez Téllez, C.A. Parra Vargas, J. Roa-Rojas

MATEMÁTICAS

Bifurcación de Hopf en un modelo de desarrollo sostenible63
H.A. Granada D., M.A. Ángel G., D.K. Moreno O., J.A. Canchila M.

A comparison of two graphical methods for detecting dependence73
Julieth V. Guarín-Escudero, Mario C. Jaramillo-Elorza, Carlos M. Lopera-Gómez

Control estadístico de la media con datos censurados a intervalo89
Romario Conto López, Nelfi González Álvarez

Una comparación de pruebas de igualdad de dos riesgos competitivos97
Liliana C. Molina-Blanco, Carlos M. Lopera-Gómez

QUÍMICA

Analysis of the diffraction efficiency in transverse configuration in sillenite crystals $Bi_{12}TiO_{20}$ 113
Astrid Lorena Villamizar Amado, Néstor Alonso Arias Hernández, Martha Lucía Molina Prado, Myrian Tebald

Efecto del tipo de cation interlaminar sobre la capacidad de pilarización de la mica sintética Na-2-Mica y la formación in – situ de nanoclusters de MnS..... 119
Lisette Ruiz Bravo, Luis Alejandro Galeano, Mery Carolina Pazos Zarama

Content

BIOLOGÍA

- Growth and development simulation model of potato.....9
Ana María Soto Garcés, José Miguel Cotes Torres, Daniel Rodríguez Caicedo
- Propagation and in vitro tuberization of two varieties of potato21
Eyda Johanna Araque Barrera, María de los Angeles Bohórquez Quintero, José Estiben Pacheco Díaz, Lenny Yojana Correa Mora, Johan Sebastian Urquijo Ruiz, Sandra Liliana Castañeda Garzón, José Constantino Pacheco Maldonado

FÍSICA

- Synthesis , structural analysis , chemical stability, magnetic study and electric percolative effect on composite $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta} / Sr_2GdSbO_6$33
N. Montana Q, D.A Landinez Tellez, D. Martínez Buitrago, O. Ortiz Diaz, C. A. Parra V.
- Estudio de correlaciones cuánticas en un sistema Tavis-Cumming.....41
D. Madrid-Úsuga, P. Villamil
- Crystallographic, morphologic, electric, optical and magnetic analysis of the Dy_2BiFeO_6 novel material51
K.Y. Bustos Garnica, R. Cardona, D.A. Landínez Téllez, C.A. Parra Vargas, J. Roa-Rojas

MATEMÁTICAS

- Hopf bifurcation in a model of sustainable development63
H.A. Granada D., M.A. Ángel G., D.K. Moreno O., J.A. Canchila M.
- Una comparación de dos métodos gráficos para detectar dependencia73
Julieth V. Guarín-Escudero, Mario C. Jaramillo-Elorza, Carlos M. Lopera-Gómez
- Statistical control of the mean in presence of interval-censored data.....89
Romario Conto López, Nelfi González Álvarez
- A comparison test of equality of two competing risks.....97
Liliana C. Molina-Blanco, Carlos M. Lopera-Gómez

QUÍMICA

- Análisis de la eficiencia de difracción en configuración transversal en cristales silenitas $Bi_{12}TiO_{20}$.113
Astrid Lorena Villamizar Amado, Néstor Alonso Arias Hernández, Martha Lucía Molina Prado, Myrian Tebald
- Effect of interlaminar cation type on the pillaring capacity of the synthetic mica Na-2-Mica and the in – situ formation to MnS Nanoclusters 119
Lisette Ruiz Bravo, Luis Alejandro Galeano, Mery Carolina Pazos Zarama

Carta Editorial

Sí existe una Situación Actual Insatisfactoria, existe también una Situación Futura Deseada, resultante de una intervención diseñada para mejorar parcial o totalmente los factores identificados de la situación actual. Esa intervención es un proyecto o un programa, que se ejecuta en corto y mediano plazo para lograr en mediano y largo plazo la situación deseada. El proceso (metodología) para dar respuesta a una situación no deseada (problema) a través de una alternativa de solución (hipótesis) que se traduce en un resultado concreto (indicadores) puede realizarse a través de proyectos o programas. Ambos coinciden en que tienen un ciclo de vida y que solo pueden ser desarrollados con recursos (presupuesto). La asignación de recursos para lograr situaciones futuras ha estado limitada al modelo que regula la ciencia, tecnología e innovación en Colombia. Este modelo se traduce en una competencia desigual entre el Triángulo de conocimiento (Bogotá, Medellín y Cali) y las demás regiones del país dado que aún no tenemos en ciertas áreas capacidades de CTeI, obligando a alianzas desiguales con otras universidades y un bajo número de proyectos financiados bajo este modelo. En este contexto, no es posible que se estructuren y diseñen metodologías que deben ser reproducibles (verificación por el número de citaciones) y que impacten en el medio a través de indicadores verificables (publicaciones y patentes).

No se puede hacer ciencia sin financiamiento y no es posible obtener resultados que pueden ser competitivos con otros que son el fruto de una fuerte financiación. La innovación siempre es el resultado de la maduración en un programa de investigación o de conocimiento. Esta no se encuentra de manera esporádica. La maduración de la sociedad pasa necesariamente por aprender las lecciones de la edad temprana y ese cúmulo de saber se transforma en innovación. Para aprender se necesita tiempo, constancia y un escenario que permita motivar las mentes más jóvenes al trabajo arduo. Las limitaciones que en nuestro entorno nos enfrentamos son el alimento para la desmotivación. No se puede pretender innovar sin maduración de las ideas; claro ejemplo es la búsqueda de la pregunta de investigación de un estudiante doctoral. La innovación no puede ser la cosecha esporádica, debe ser la cosecha de un programa planeado, es la responsabilidad de la academia. La clave es la inversión del sector estatal en distintos pilares, el contar con una fuerza de trabajo fuerte e interculturalmente diversa, tener instalaciones y equipamiento de clase mundial, trasladar las investigaciones a aplicaciones comerciales a través de sociedades de inversión para pequeñas empresas. Para suplir esta deficiencia en el presupuesto; las Universidades financian proyectos contextualizados en planes de desarrollo internos, con dos claros defectos en este modelo; se aplica el mismo modelo de Colciencias (basado en proyectos) y sin orientación a un eje transversal que le permita convertir ese conocimiento en riqueza.

José J. Martínez, Ph. D.
Editor en Jefe
Ciencia en Desarrollo

Modelo de simulación del crecimiento y desarrollo de la papa criolla

Growth and development simulation model of potato

Ana María Soto Garcés^{a*}
José Miguel Cotes Torres^b
Daniel Rodríguez Caicedo^c

Fecha de Recepción: 06 - jul. - 2017

Fecha de Aceptación: 26 - nov. - 2017

Resumen

En aras de contribuir al desarrollo tecnológico del sistema productivo de la papa criolla, se desarrolló la presente investigación cuyo objetivo fue adaptar el paradigma fuente-demanda a los procesos de captura y asignación de nutrientes para simular el crecimiento y desarrollo de la planta de papa criolla. Se presenta el proceso de formulación, parametrización y evaluación de un modelo demográfico basado en la fisiología de la papa criolla *Solanum phureja* cv. Criolla Colombia; Se incluyeron dos variables climáticas, temperatura y radiación solar para simular los procesos de fotosíntesis, respiración, asignación selectiva y acumulación de biomasa. Se compararon los resultados de la simulación con datos de campo independientes a los que fueron empleados para parametrizar el modelo y se encontró un adecuado ajuste en cuanto al crecimiento de raíces, tallos, hojas, estolones y tubérculos.

Palabras claves: Crecimiento y desarrollo, modelo de la fuente demanda, papa criolla.

Abstract

In order to contribute to the technological development of the potato crop system, the present study was developed with the aim of adapt the supply - demand paradigm to the resource capture processes and allocation of nutrients to simulate the growth and development of the Criolla Colombia variety potato plant. In this paper the process of formulation, parameterization and evaluation of a physiology based demographic model of potato (*Solanum phureja*) is presented; Two climatic variables were included, the temperature as a thermal time and solar radiation to simulate the photosynthesis, respiration, selective allocation and biomass distribution. The results of the simulation were compared with the independent field data of those used to parameterize the model and found an adequate adjustment in the growth of roots, stems, leaves, stolons and tubers.

Keywords: growth and development, supply demand model, potato.

a Estudiante de Maestría en Bosques y Conservación Ambiental, Universidad Nacional de Colombia.

* Autor de correspondencia: amsotoga@unal.edu.co

b Ph.D. Docente del departamento de Ciencias Agronómicas, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín - Colombia.

c Ph.D. Docente de la Universidad Militar Nueva Granada.

1. INTRODUCCIÓN

La papa criolla (*Solanum phureja*) es un cultivo tradicional cuyo sistema productivo enfrenta grandes retos en Colombia. Actualmente es cultivada desde los 2.600 hasta 3.500 metros sobre el nivel del mar, lo que equivale a un rango de temperatura promedio entre 10°C y 20°C [1], en consecuencia, los rendimientos del cultivo varía según la oferta ambiental, las prácticas de manejo, cultivares típicos en cada zona de vida y demás factores que afectan la ecofisiología de la planta; El Ministerio de agricultura y desarrollo rural reporta rendimientos entre los 9,84 y 21,48 Ton ha⁻¹ para los principales departamentos productores en Colombia que son Cundinamarca, Antioquia, Boyacá, Nariño y Norte de Santander [2] amplia brecha que repercute en el precio final al consumidor [1].

El área cultivada con papa criolla en Colombia presenta una tendencia al alza; según las estadísticas del Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural en el año 2007 se tenía un área sembrada de 3.840 ha, en el 2012 inició un crecimiento sustancial, desde 5.970 ha reportadas para ese año pasó a 9.954,91 ha en el 2014 [2]. Esta tendencia indica que el cultivo de papa criolla cada vez adquiere mayor importancia en la economía y la seguridad alimentaria del país, a nivel social es una de las actividades que genera mayor cantidad de empleos en el sector agrícola. El territorio colombiano y propiamente la región andina es un centro de diversidad genética de la papa criolla [3], característica que la convierte en una especie con alto potencial para optimizar los sistemas productivos y diversificar su uso final ya sea para consumo directo o procesado, como producto nacional o para exportación.

Se han orientado investigaciones que buscan conocer la respuesta del cultivo en términos de productividad frente a diferentes factores como la disponibilidad de agua, nutrientes [4], temperatura [5], fotoperíodo [6], densidad de siembra [7], [8], [9], prácticas agronómicas [10], variedades [11], [12] incidencia de plagas y enfermedades [13] [14], esta información se encuentra dispersa y su potencial no ha sido explotado en su totalidad.

Entre los esfuerzos científicos por proporcionar herramientas para disminuir

la incertidumbre frente a los cambiantes rendimientos de los cultivos, se encuentran los modelos de crecimiento y desarrollo, propuestos para predecir la productividad del cultivo bajo diversos escenarios climáticos. Gran cantidad de investigaciones se han desarrollado en torno a la formulación y evaluación de modelos de crecimiento y desarrollo aplicados a la papa [15], [16], [17] [18], [19], [4], [20], [21], aunque ninguno se ha especializado en la papa criolla, todos han generado importantes aportes que han permitido ampliar el conocimiento de la ecofisiología del cultivo, valorar el efecto de las prácticas agrícolas y las condiciones ambientales en los rendimientos, generar herramientas de soporte a las decisiones en cuanto a la planificación y han brindado conocimiento del potencial de las variedades comerciales.

Dos de los factores esenciales en el rendimiento agrícola son la tasa fotosintética y el índice de cosecha de los cultivos, siendo este último el factor con mayor impacto en los rendimientos y, particularmente, la forma como ocurre la partición de asimilados en las plantas [22]. Este concepto es aplicado por A.P. Gutiérrez en el modelo de la reserva metabólica [23] y constituye el pilar fundamental para la formulación de los modelos de crecimiento basados en el paradigma fuente – demanda, cuyo potencial como herramienta de simulación ha sido demostrado en investigaciones desarrolladas en el campo de la biología, la ecología y la agronomía [14], [24], [25], [26], [27].

Hasta el momento, ningún modelo de simulación propuesto para la papa ha tenido en cuenta el paradigma de la fuente - demanda como el factor gobernante de los procesos de adquisición de recursos y asignación selectiva de los mismos a cada órgano. La presente investigación se desarrolló con el objetivo de aplicar el modelo propuesto por A.P. Gutiérrez [23] para simular el crecimiento y desarrollo de la papa criolla *S. phureja* cv. Criolla Colombia. A continuación, se presenta el proceso de parametrización, ajuste y evaluación del modelo de crecimiento y desarrollo de la papa criolla basado en el paradigma fuente – demanda bajo las condiciones de dos agroecosistemas paperos de Colombia en los departamentos de Cundinamarca y Antioquia.

2. METODOLOGÍA

El modelo opera en unidades de tiempo fisiológico y simula el crecimiento de raíces, tallos, hojas, tubérculos y estolones por medio de un modelo demográfico con distribución de

tiempos de maduración con retardo. La dinámica del comportamiento de la captura de recursos en relación con la demanda potencial de cada órgano a lo largo del ciclo de vida, representa el motor de crecimiento y gobierna todos los procesos de distribución de la biomasa hacia todos los órganos o subunidades (Figura 1).

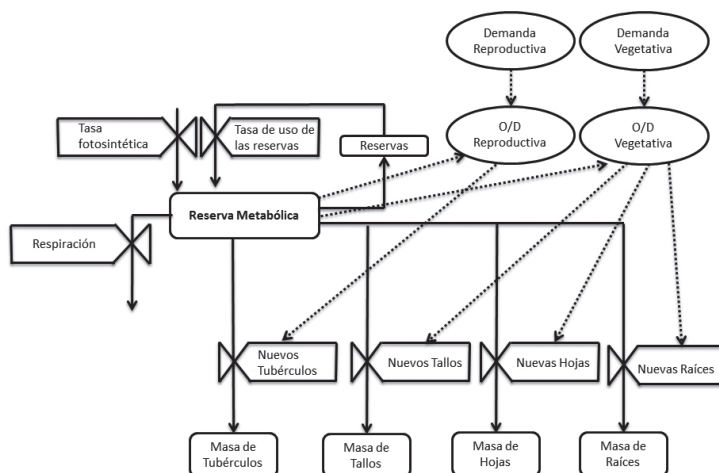


Figura 1 Dinámica del modelo de la reserva metabólica (Adaptación de Gutiérrez, 1996).
--- Flujo de información. Flujo de materia.

2.1 Desarrollo del modelo

Parámetros de crecimiento

Las tasas de crecimiento, tiempos de desarrollo y peso seco inicial de cada órgano (Ver Tabla 1), fueron determinados con base en los resultados de la investigación de [28] en la cual evaluó el

crecimiento y desarrollo de *S. phureja* variedad Criolla Colombia en la vereda Cerezos Grandes del municipio de Chipaque departamento de Cundinamarca ubicada a 2.859 msnm, dado que la autora no realizó mediciones a nivel de raíces, la información ingresada al modelo fue determinada a partir de constantes alométricas provenientes de la investigación de saldaña y cotes[29].

Tabla 1. Parámetros de crecimiento de *Solanum phureja* (Juz. et Buk.) Cv. Colombia. Basado en [28].

Órgano	Parámetro	Unidad	Valor
Raíz	Tasa de crecimiento potencial	$g\ g^{-1}\ dd^{-1}$	0,0037
	Tiempo de formación	dda	0-450
	Peso seco Inicial	g	0,6
	DEL	dda	450
	K	NA	50
Tallo	Tasa de crecimiento potencial	$g\ g^{-1}\ dd^{-1}$	0,008
	Tiempo de formación	dda	0-260
	Peso seco Inicial	g	0,3
	DEL	dda	260
	K	NA	100

Órgano	Parámetro	Unidad	Valor
Hoja	Tasa de crecimiento potencial	g g ⁻¹ dd ⁻¹	0,0051
	Tiempo de formación	dda	0-507
	Peso seco Inicial	g	0,08
	DEL	dda	507
	K	NA	50
	Área foliar específica	cm ² g ⁻¹	359,16
Estolón	Tasa de crecimiento potencial	g g ⁻¹ dd ⁻¹	0,0036
	Tiempo de formación	dda	0-530
	Peso seco Inicial	g	0,55
	DEL	dda	530
	K	NA	50
Tubérculo	Tasa de crecimiento potencial	g g ⁻¹ dd ⁻¹	0,0064
	Tiempo de formación	dda	100-550
	Peso seco Inicial	g	0,55
	DEL	dda	550
	K	NA	50
Reserva (semilla)	Peso seco inicial	g	4

2.2 Tiempo fisiológico

El tiempo termal expresado en grados día (*GD*) o unidades calóricas acumuladas durante un día (*i*) se calculó utilizando el modelo logístico simple propuesto por [30] y, el total de grados día acumulados (*GDA*), en cada tiempo (*t*) del ciclo se expresa como $GDA = \sum_{i=1}^t GD_i$. Los umbrales de temperatura mínimo (T_{min}) y máximo (T_{max}) representan las temperaturas máxima y mínima entre las cuales la planta de papa acumula unidades calóricas y se produce el crecimiento, no obstante, si la temperatura del día excede el umbral superior o es inferior al mínimo, los procesos de crecimiento se detienen (ver Tabla 2).

2.3 Modelo de distribución de tiempos de maduración con retardo

La acumulación de biomasa fue simulada según el modelo propuesto por [31], donde, una planta fue considerada como una población en la cual sus individuos son las subunidades u órganos, raíces, tallos, hojas, estolones y tubérculos; los nacimientos o tasas de producción de órganos son variables durante el ciclo (paradigma fuente demanda). Cada órgano ingresa al sistema con un peso seco inicial (Ver Tabla 1) en un tiempo (*t*) y atraviesa de una serie de subestados o

compartimientos a una tasa $r_{(t_{k-1})}$ que representan los estados de desarrollo, esta masa atraviesa unas subetapas (*k*) las cuales presentan una distribución *Erlang* a lo largo del tiempo medio de vida de cada órgano (DEL). EL *output* del sistema de ecuaciones $Y^{(t)} = r_{(t_k)}$ representa los procesos de senescencia.

$$\frac{dr_k}{dt} = \frac{k}{DEL_{(t)}} (r_{(t_{k-1})} - r_{(t_k)}) \quad (1)$$

La cantidad de biomasa *Q* de cada órgano en un estado de desarrollo *i* está dada por:

$$Q_{(t_i)} = \frac{DEL}{k} r_{(t_i)} \quad (2)$$

Y la biomasa total *Q* que se encuentra en el sistema en un momento *t* es:

$$Q_{(t_i)} = \frac{DEL}{k} \sum_{i=1}^k r_{(t_i)} \quad (3)$$

Una vez construido el modelo, el parámetro *k* fue calibrado para cada órgano buscando el mejor ajuste.

2.3.1 Paradigma fuente demanda

En todos los niveles del modelo de simulación se aplicó el paradigma de la fuente-demanda planteado por A.P. Gutiérrez [32], según la cual todos los procesos de adquisición de recursos, tasas de crecimiento y distribución de asimilados son afectados directamente por la proporción entre el recurso adquirido $S_{(.)}$ y la demanda potencial (D) de cada órgano en cada fase del desarrollo. Generalmente $S_{(.)}$ es menor que D , por lo tanto, la relación fuente-demanda sería $0 < \frac{S}{D} < 1$, de esta manera el crecimiento de cada órgano se encuentra restringido por la relación fuente demanda.

2.3.2 Modelo de adquisición o respuesta funcional

Bajo el supuesto de que la fotosíntesis es un proceso de búsqueda aleatoria dependiente de la demanda fisiológica del recurso, se utilizó el modelo de respuesta funcional de Gutiérrez – Baumgärtner para el cálculo de la tasa de producción de fotoasimilados (Ec. 4).

$$S_{(.)} = \left[1 - e^{-\frac{\alpha(IAF) \cdot C \cdot I_0}{D}} \right] \times D$$

Se asumió que de la radiación solar total recibida, solo el 50% corresponde a la radiación fotosintéticamente activa (I_0) [33] y la proporción de que I_0 efectivamente puede ser capturada por la planta, está dada por $0 \leq \alpha(IAF) = 1 - e^{-KIAF} < 1$ siendo K el coeficiente de extinción de luz del cultivo y IAF el Índice de Área Foliar. La proporción de carbohidratos producidos (C) a partir de I_0 es equivalente al índice de uso eficiente de la radiación solar.

Asumiendo que ningún recurso se encuentra en condiciones limitantes, la demanda diaria de cada órgano (D) fue cuantificada en función de su máxima tasa de crecimiento o TCR , el peso seco diario de cada órgano PS y la temperatura acumulada durante el día GD (Ec.5).

$$D = PS \times (1 - e^{(-TCR \times GD)}) \quad (5)$$

La demanda fue ajustada según los gastos energéticos de los procesos metabólicos: el costo de conversión de la energía (λ), la respiración (Según el Q_{10}) y los procesos de fotorrespiración.

Tabla 2. Parámetros usados en el modelo.

Parámetro	Unidad	Valor	Fuente
Factor foto	Temperatura $\geq 25^\circ\text{C}$	0,054	[5]
respiración	Temperatura $< 25^\circ\text{C}$	0,066	
Costo de conversión de carbohidratos (λ)	NA	0.273	[26]
Coefficiente de Extinción de Luz (K)	NA	0,42	[9]
Constante C - Uso Eficiente de La Radiación Solar	g Cal ⁻¹ m ⁻²	0,1675	[16]
Tasa de respiración base	NA	0,01	[26]
Cosecha	dda	1335	[29]
Mínimo Umbral de temperatura	$^\circ\text{C}$	2	[19], [9], [33], [29]
Máximo Umbral de temperatura	$^\circ\text{C}$	29	
Densidad de Siembra	P m ⁻²	33,3	[28]

2.4 Condiciones y supuestos de la simulación

Se programó el inicio de la simulación del ciclo del cultivo a partir de la siembra, asumiendo que la emergencia está en función del tiempo fisiológico. La simulación presenta iteraciones con una frecuencia diaria.

Una semilla comercial, en promedio pesa de 20 a 25 g. La papa criolla tiene un 22,3% de materia seca [3], de manera que se tuvo en cuenta una reserva inicial almacenada en el tubérculo semilla de 4 gramos.

A lo largo del ciclo se tuvo en cuenta un 2% de la masa de tallos y hojas almacenada en forma de reservas. El modelo asume condiciones no limitantes en términos de nutrientes y agua y que las plagas y enfermedades no constituyen un factor de reducción de la productividad. La biomasa de flores y frutos no fue tenida en cuenta.

2.5 Evaluación

Una vez parametrizado el modelo con la información generada en la investigación de Santos [28], se compararon los resultados de la simulación con datos provenientes de la investigación de [29], la cual consistió en el análisis funcional del crecimiento de tres variedades de papa en el corregimiento de Santa Elena (Medellín Antioquia) ubicada a 2.538 msnm y con una temperatura media de 13,81 °C.

Se hallaron los estimativos al ajustar una ecuación lineal para el conjunto de datos reales y de simulación, se determinó el parámetro β , error estándar ε , e intervalos de confianza ($\alpha=0,05$) para la regresión de la acumulación de biomasa en función del tiempo termal y para cada uno de los órganos de la planta. El parámetro β representa la relación directa entre el sistema simulado y el real, así, un valor de igual a 1 es deseable, pues señalaría un ajuste perfecto entre los dos conjuntos de datos.

Inicialmente se alimentó el modelo con las variables climáticas temperatura y radiación solar registrados por [29], la densidad de siembra y el peso de la semilla para efectos de corregir la reserva inicial. Posteriormente, a través de un

modelo de regresión lineal se compararon los resultados de la simulación con la información reportada por los autores para la variedad Criolla Colombia durante el segundo ciclo de cultivo y con el nivel comercial de aplicación de nitrógeno (21g sitio⁻¹).

2.6 Herramienta informática

Se utilizó el entorno estadístico R Core Team Versión 3.3.1 para la elaboración, ajuste y validación del modelo de simulación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Crecimiento y asignación selectiva de fotoasimilados

3.1.1 Raíces, tallos y hojas

El modelo contempla el consumo de las reservas de la semilla para la formación de las primeras estructuras, así, la fotosíntesis es nula hasta la emergencia. En la Figura 3, se presentan los resultados de la acumulación de biomasa total y por órgano tanto para el modelo de simulación (línea) como los datos de campo registrados por [29] en cada una de sus mediciones (puntos).

Los resultados de la simulación muestran un patrón muy similar a los registros del crecimiento reportados por [29], en general se observa que las raíces, tallos, hojas y estolones presentan un crecimiento exponencial en las fases tempranas determinadas principalmente por las tasas de crecimiento relativas (TCR), alcanzan su máxima acumulación de biomasa entre los 800 y 900 GDA.

La estabilización y posterior caída de las curvas de crecimiento representan los procesos de cese de acumulación de biomasa y traslocación de nutrientes hacia los órganos vertedero. Una de las principales dificultades reportadas por [18] en la validación de SUBSTOR, es que en el modelo no se incluyen coeficientes para determinar la maduración, de manera similar ocurrió durante la validación de AquaCrop, en el cual no se introdujo un factor de senescencia y por lo tanto el resultado final de acumulación de biomasa no fue acorde con la realidad [4].

Mientras que el comportamiento de *S. tuberosum* con la cual se formularon los modelos AquaCrop y SUBSTOR, presenta senescencia al final del ciclo, *S. phureja* redistribuye los nutrientes por medio de la traslocación de estos hacia los órganos de almacenamiento, es por esta razón que al final del ciclo ocurre una disminución en la cantidad de biomasa en ambas especies. La utilización del modelo de distribución de tiempos de maduración con retardo permitió solucionar tal dificultad ajustando el parámetro DEL según los tiempos de producción de cada órgano a lo largo del ciclo, este parámetro resulta de gran utilidad para tener en cuenta otras variables que se quieran investigar a futuro, por ejemplo, [29] reporta que a bajos niveles nutricionales se reduce la tasa de acumulación de materia seca en las hojas y por lo tanto el tiempo de permanencia y producción estas se extiende, es posible entonces incluir tal consideración a través de la modificación del parámetro DEL de las hojas.

Entre los 800 y 900 GDA las hojas y tallos comienzan a reducir su biomasa, cesa el crecimiento de los estolones para dar paso a la tuberización, solo a partir de este momento, se evidencia la fase de crecimiento exponencial de los tubérculos. Estos resultados coinciden con lo reportado por [35], quien afirma que cuando el tubérculo aún no se ha formado, las reservas de la planta se encuentran repartidas en el tallo y las hojas, más adelante, los asimilados son movilizados desde estos órganos para iniciar el engrosamiento del estolón, asimismo, [19] aseguran que de manera simultánea a la etapa de formación y llenado de tubérculos ocurre una disminución en la asignación de fotoasimilados hacia los otros órganos.

3.1.2 Estolones y tubérculos

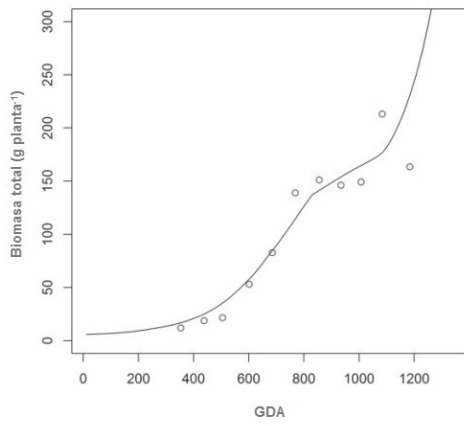
Aunque varios autores [21], [36], [16], [18], [19] sugieren que el inicio de la tuberización está determinado por dos factores principales, la temperatura y el fotoperiodo, el modelo planteado presentó una adecuada aproximación utilizando únicamente el tiempo termal como iniciador del

inicio de dicha fase del desarrollo, esto teniendo en cuenta que se está modelando un cultivar temprano que, según [37] y [38] presentan baja sensibilidad a las condiciones ambientales que retrasan los proceso de tuberización, es por esta razón que en modelos como SUBSTOR, el fotoperiodo es clave para dar inicio a la formación de tubérculos, probablemente en zonas templadas la inclusión del fotoperiodo sería una variable a considerar.

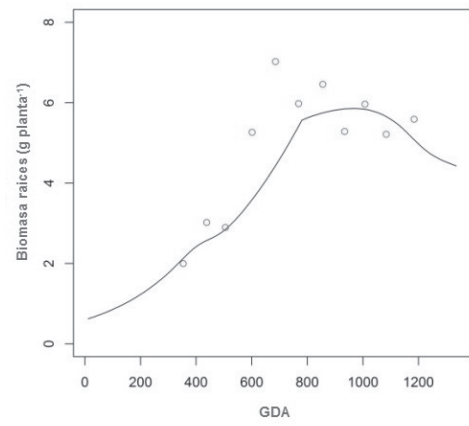
El proceso de desarrollo de los tubérculos a partir del engrosamiento de los estolones se evidencia al comparar las figuras 3e y 3f, se observa que los estolones incrementan su biomasa hasta los 900 GDA y luego se reduce la tasa de emisión de estos dando lugar al crecimiento de tubérculos. No obstante, la curva que describe el crecimiento de estolones no presenta una caída, solo se estabiliza, esto es explicado por [34] quienes indican que la etapa de tuberización inicia con la formación de los estolones, pero no todos los estolones se convierten en tubérculos, por lo tanto, la planta sigue produciendo estolones que no se convierten en órganos de reserva.

La cosecha se lleva a cabo cuando se maximiza el crecimiento de los tubérculos (madurez comercial), por esta razón no se alcanza a observar una estabilización de la curva hasta alcanzar la madurez fisiológica, estos resultados coinciden con los registros de [39] y [29]. Según los datos experimentales la acumulación de biomasa en tubérculos al completar el ciclo fue de 155,37g, mientras los resultados de la simulación presentan valores superiores a los 200 g. No obstante, la curva resultante de la simulación supone un buen ajuste al comportamiento de la acumulación de biomasa en tubérculos y atraviesa por las tres etapas descritas por [19], al inicio presentan un crecimiento lento ya su fuerza como vertedero es muy baja, posteriormente comienzan a dominar sobre todos los órganos y hay un notorio incremento en la tasa de crecimiento, finalmente maximiza su tasa de crecimiento y adquiere su mayor fuerza como vertedero y todos los asimilados producidos son dirigidos hacia él.

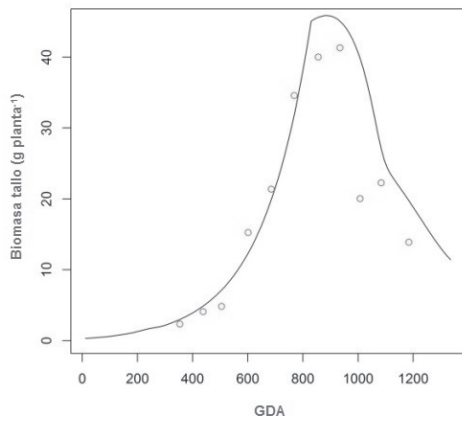
a



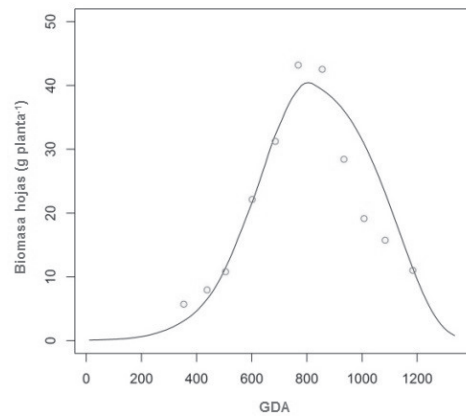
b



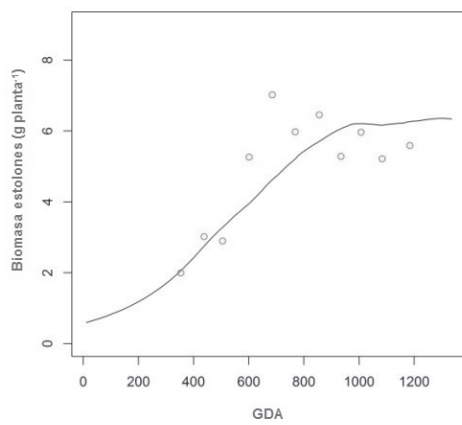
c



d



e



f

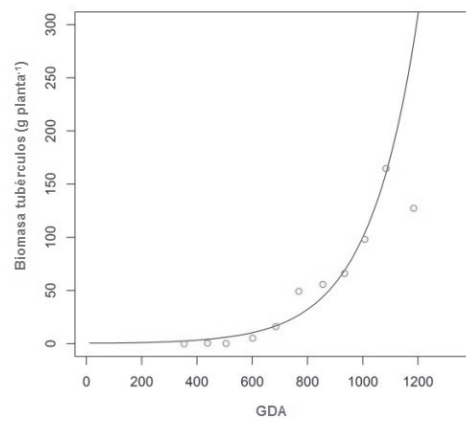


Figura 3. a) Biomasa total de *S. phureja*. Comparación de datos reales y simulados para la asignación de la biomasa hacia: b) Raíces (g). c) Tallos (g). d) Hojas (g). e) Estolones (g). f) Tubérculos (g).

3.2 Evaluación

Los estimativos resultantes para cada subunidad modelada (Ver Tabla 3), indican que la mayor aproximación al sistema real se logró a nivel de los tallos ($\beta = 1,0459$), sin embargo su error estándar ($\varepsilon = 0,1313$) es mayor que el del modelo planteado para las hojas ($\varepsilon = 0,1139$) y su intervalo de confianza más amplio, en segundo lugar en orden de ajuste del modelo de simulación,

es para las hojas ($\beta = 0,944$), este órgano presentó el menor error estándar ($\varepsilon = 0,1139$) e intervalo de confianza más estrecho, el tercer lugar es para los estolones ($\beta = 0,7409$), seguido por los tubérculos ($\beta = 1,4156$) y finalmente la raíz ($\beta = 0,7287$). Nótese que, aunque para ningún órgano se obtuvo una relación exacta, todos los intervalos de confianza incluyen el valor del parámetro β igual a 1 indicando un ajuste satisfactorio.

Tabla 3 . Estimación de los intervalos de confianza y error estándar para el parámetro β de un modelo de regresión lineal entre datos simulados y datos reales ($\alpha = 0.05$).

Órgano	β	Error Estándar (ε)	Intervalo de Confianza
Raíz	0,73	0,16	0,37 - 1,09
Tallo	1,05	0,13	0,75 - 1,34
Hoja	0,94	0,11	0,69 - 1,20
Estolón	0,74	0,19	0,32 - 1,16
Tubérculos	1,42	0,28	0,79 - 2,04
Biomasa Total	1,26	0,25	0,69 - 1,82

4. CONCLUSIONES

Los modelos de respuesta funcional y numérica, y la reserva metabólica planteados por [32] fueron adaptados para simular el crecimiento y desarrollo de la papa criolla bajo las condiciones de dos agroecosistemas paperos de Colombia. La evaluación del modelo indicó ajustes satisfactorios en cuanto a la simulación de la dinámica de acumulación de biomasa en cada órgano.

El enfoque mecanicista permitió que desde la etapa de la formulación se tuviera en cuenta el proceso de captura y ubicación de la energía en cada órgano, explicando de esta manera el funcionamiento interno del sistema. Esta investigación constituye el primer paso para adaptar el paradigma de la fuente – demanda a la dinámica de los procesos de maduración, captura y asignación selectiva de nutrientes en la planta de la papa criolla.

Uno de los alcances a futuro con la mejora del presente modelo, sería la inclusión de otras variables que podrían servir para realizar predicciones en sitios donde se presenten limitantes por algún recurso, por ejemplo el déficit

hídrico, nutricional, el efecto de las prácticas agrícolas en el crecimiento y desarrollo y, la incidencia de plagas y enfermedades, factores que podrían ser acoplados al paradigma fuente – demanda gracias a su enfoque ecológico, que permite la modelación a diferentes escalas y/o niveles tróficos.

REFERENCIAS

- [1] D. Roza Rodríguez y L. N. Ramírez, «La agroindustria de la papa criolla en Colombia. Situación actual y retos para su desarrollo,» *Gestión & Sociedad*, vol. 4, n° 2, pp. 17-30, 2011.
- [2] MADR, «Agronet MinAgricultura,» Oficina de planeación y prospectiva MADR, 31 diciembre 2014. [En línea]. Available: <http://www.agronet.gov.co/estadistica/Paginas/default.aspx>. [Último acceso: 1 mayo 2017].
- [3] FEDEPAPA, «Recopilación de la investigación del sistema productivo de la papa criolla,» Secretaría de Agricultura y desarrollo económico, Gobernación de Cundinamarca, 2009.

- [4] C. A. Cortés Bello, «Uso del modelo acuacrop para estimar rendimientos para el cultivo de la papa en los departamentos de Cundinamarca y Boyacá,» FAO, ISBN I3428S/1/08.13, 2013.
- [5] P. Geingenberger, M. Geiger y M. Stitt, «High-Temperature Perturbation of Starch Synthesis Is Attributable to Inhibition of ADP-Glucose Pyrophosphorylase by Decreased Levels of Glycerate-3-Phosphate in Growing Potato Tubers,» *Plant Physiology*, n° 117, pp. 1308-1316, 1998.
- [6] L. Aldabe y S. Doglioti, «Bases fisiológicas del crecimiento y desarrollo del cultivo de la papa (*Solanum tuberosum* L.),» Uruguay: Universidad de la República, Montevideo, 1996.
- [7] V. Arias, P. Bustos y C. Ñustez, «Evaluación del rendimiento en papa criolla (*Solanum phureja*) variedad "Yema de Huevo", bajo diferentes densidades de siembra en la sabana de Bogotá,» *Agronomía Colombiana*, vol. 8, n° 2, pp. 152-161, 1996.
- [8] J. M. Cotes Torres, C. E. Ñustez y J. I. Pachón, «Evaluación de la densidad de siembra y el tamaño del tubérculo semilla en la producción de semilla básica de Papa Criolla variedad Yema de Huevo (*Solanum Phureja* Juz et. Buk),» *Agronomía Colombiana*, vol. 17, n° 1, pp. 57-60, 2000.
- [9] M. Cabezas y G. Corchuelo, «Estimación de la interceptación de la radiación solar en papa criolla (*Solanum phureja* Juz. et Buk.) en tres localidades colombianas,» *Agronomía Colombiana*, vol. 23, n° 1, pp. 62-73, 2005.
- [10] L. C. Pérez, L. E. Rodríguez y M. L. Gómez, «Efecto del fraccionamiento de la fertilización con N, P, K y Mg y la aplicación de los micronutrientes B, Mn y Zn en el rendimiento y calidad de papa criolla (*Solanum phureja*) variedad Criolla Colombia,» *Agronomía Colombiana*, vol. 26, n° 3, pp. 477-486, 2008.
- [11] C. Quispe, A. Devaux, S. González, C. Torneux y R. Hijmans, «Evaluación Comparativa del Desarrollo y Crecimiento de Papa, Oca e Isaño en Cochabamba, Bolivia,» *Revista Latinoamericana de la Papa*, vol. 9, n° 10, pp. 140-155, 1997.
- [12] S. Jaramillo y J. Botero, «Respuesta de diferentes poblaciones de *Spongopora* subterránea f. sp. subterránea a la rotación entre dos variedades de papa (*Solanum tuberosum* spp. Andígena),» *Revista de la facultad nacional de Agronomía Medellín*, vol. 60, n° 2, pp. 3859-3876, 2007.
- [13] J. D. Sánchez, A. López y L. E. Rodríguez, «Determinación de las etapas críticas en el desarrollo fenológico del cultivo de la papa *Solanum phureja*, frente al ataque de la polilla,» *Agronomía Colombiana*, vol. 23, n° 2, pp. 230-238, 2005.
- [14] O. Bonato, F. Schulthess y J. Baumgartner, «Simulation model for maize crop growth base on acquisition allocation processes for carbohydrate and nitrogen,» *Ecological Modelling*, vol. 124, n° 1, pp. 11-28, 1999.
- [15] C. T. Spitters y A. H. Schapendonk, «Evaluation of breeding strategies for drought tolerance in potato by means of crop growth simulation,» de *Genetic Aspects of plant mineral*, vol. 123, Springer Netherlands, 1990, pp. 151-161.
- [16] IBSNAT, «Research Report Series 02. A Simulation Model for Potato Growth and Development: SUBSTOR – Potato Versión 2.0. Dept. of Agronomy and Soils Science,» College of Tropical Agriculture and Human Resources, Univ. Of Hawaii, Honolulu, 1992.
- [17] P. L. Kooman y A. J. Haverkort, «Modelling development and growth of the potato crop influenced by temperature and daylength: LINTUL-POTATO,» de *Potato ecology and modelling of crops under conditions limiting growth*, Springer Netherlands, 1995, pp. 41-59.

- [18] M. I. Travasso, D. O. Caldiz y J. A. Saluzzo, «Yield prediction using the SUBSTOR-potato model under Argentinian conditions. Potato Research,» *Potato Research*, vol. 39, pp. 305-312, 1996.
- [19] P. L. Kooman y R. Rabbinge, «An analysis of the relation between dry matter allocation to the tuber and earliness of a potato crop,» *Annals of Botany*, vol. 77, pp. 335-242, 1996.
- [20] A. J. Haverkort,, A. C. Franke, J. M. Steyn, A. A. Pronk, D. O. Caldiz y P. L. Kooman, «A Robust Potato Model: LINTUL-POTATO-DSS,» *Potato Research*, vol. 58, nº 4, pp. 313-327, 2015.
- [21] U. Kleinwechter , M. Gastelo, J. Ritchie, G. Nelson y S. Asseng, «Simulating cultivar variations in potato yields for contrasting environments,» *Agricultural Systems*, vol. 145, pp. 51-63, 2016.
- [22] X. Marquínez y G. Corchuelo, «Metabolismo y asimilación de fotoasimilados en los cultivos,» *Revista Comalfi*, vol. 15, nº 1, pp. 59-80, 1998.
- [23] A. P. Gutiérrez, «Physiological basis of ratio-dependent predator-prey theory: the metabolic pool model as a paradigm,» *Ecology*, vol. 73, nº 5, pp. 1552-1563, 1992.
- [24] J. Baumgärtner, B. Graf, P. Zahner y M. Genini, «Generalizing a population model for simulating" Golden Delicious" apple tree growth and development,» de *International Symposium on Computer Modelling in Fruit Research and Orchard Management*, 1985.
- [25] A. P. Gutiérrez, E. T. Mariot, J. R. Cure, C. W. Riddle, C. K. Ellis y A. M. Villacorta, «model of bean (*Phaseolus vulgaris* L.) growth types I–III: factors affecting yield,» *Agricultural systems*, vol. 44, nº 1, pp. 35-63, 1994.
- [26] D. Rodríguez, J. R. Cure, A. P. Gutiérrez, J. M. Cotes Torres y F. Cantor, «A coffee agroecosystem model: I. Growth and development of the coffee plant,» *Ecological Modelling*, vol. 222, pp. 3626-3639, 2013.
- [27] D. Rodríguez, J. R. Cure, A. P. Gutiérrez, J. M. Cotes Torres y F. Cantor, «A coffee agroecosystem model: II. Dynamics of coffee Berry borer,» *Ecological Modelling*, vol. 248, pp. 203-214, 2013.
- [28] M. Santos Castellanos, «Evaluación del crecimiento, desarrollo y componentes de rendimiento de cuatro cultivares de papa criolla en dos localidades del departamento de Cundinamarca,» Trabajo presentado como requisito parcial para optar al título de Magíster en Ciencias Agrarias con énfasis en Fisiología de Cultivos, Universidad Nacional de Colombia, 2010.
- [29] T. M. Saldaña Villota y J. M. Cotes Torres, «Biomass distribution and allocation in diploid potato varieties (*Solanum phureja* Juz. et Buk.),» *Agronomía Colombiana*, vol. 23, nº 2, pp. 230-238, 2015.
- [30] D. Rodríguez y J. M. Cotes Torres, «Comparison of eight degree-days estimation methods in four agroecological regions in Colombia.,» *Bragantia*, vol. 71, nº 2, pp. 299-207, 2012.
- [31] T. J. Manetsch, «Time-varying distributed delays and their use in aggregative models of large systems. Systems, Man and Cybernetics,» *IEEE Transactions on*, vol. 8, pp. 547-553, 1976.
- [32] A. P. Gutiérrez, «Applied Population Ecology: A supply-demand approach,» New York. USA, John Wiley & Sons, 1996.
- [33] T. R. Sinclair y R. C. Muchow, «Radiation use efficiency,» *Advances in Agronomy*, vol. 65, pp. 215-264, 1999.

- [34] E. Sifuentes Ibarra, J. Macías Cervantes, M. Á. Apodaca Sánchez y E. Cortez Mondaca, «Predicción de la fenología de lapapa,» Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias, Sinaloa, México, 2009.
- [35] R. Dwelle, «Source/sink relationships during tuber growth,» *American Journal of Potato Research*, vol. 67, n° 12, pp. 829-833, 1990.
- [36] D. H. Fleisher, D. H. Cavazzoni, G. A. Giacomelli y K. C. Ting, «Adaptation of SUBSTOR for controlled environment potato production with elevated carbon dioxide,» *Trans. ASAE*, vol. 46, 2003.
- [37] E. E. Ewing, «Heat stress and tuberization stimulus,» *American Potato Journal*, vol. 58, pp. 31-49, 1981.
- [38] R. M. Wheeler y T. W. Tibbets, «Utilization of potatoes for life support systems in space: I. Cultivar photoperiod interactions,» *American Potato Journal*, vol. 63, pp. 315-323, 1986.
- [39] Á. P. Gaitán Moreno, M. P. González Mogollón, C. E. Núñez López, T. M. Saldaña Villota y J. M. Cotes Torres, «Análisis funcional de crecimiento y desarrollo de cuatro variedades de papa (*Solanum tuberosum* subsp. andigena),» *Revista Facultad de ciencias básicas*, vol. 9, n° 2, pp. 172-185, 2013.

Propagación y tuberización *in vitro* de dos variedades de papa

Propagation and *in vitro* tuberization of two varieties of potato

Eyda Johanna Araque Barrera^{a*}
María de los Angeles Bohórquez Quintero^a
José Estiben Pacheco Díaz^b
Lenny Yojana Correa Mora^c
Johan Sebastian Urquijo Ruiz^d
Sandra Liliana Castañeda Garzón^e
José Constantino Pacheco Maldonado^f

Fecha de Recepción: 02 - ago. - 2017

Fecha de Aceptación: 15 - dic. - 2017

Resumen

La investigación se realizó en el Laboratorio de Cultivo de Tejidos Vegetales de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia con el propósito de conocer el comportamiento *in vitro* y evaluar una metodología para propagación de plántulas y producción de microtubérculos de dos variedades de papa (*Solanum tuberosum* L. ssp andígena) Diacol Capiro y Parda Pastusa, a partir de segmentos nodales obtenidos de tubérculos suministrados por el ICA, desinfectados con NaOCl al 10 %, multiplicados en medio MS y MS+ANA (0.02 mg L⁻¹) y enraizados con ANA o AIB adicionados al medio de cultivo o aplicados en pulsos de 30 segundos. Posteriormente, segmentos uninodales micropropagados se cultivaron en medio para tuberización, observándose una mayor producción en MS suplementado con 2.5 mg L⁻¹ de BA y 8 % de sacarosa en las dos variedades. Los protocolos desarrollados en el presente estudio permitieron la obtención masiva de plántulas y la producción de microtubérculos de Diacol Capiro y Parda Pastusa; las plántulas y microtubérculos desarrollados pueden ser cultivados bajo condiciones controladas para la producción de semilla pre-básica.

Palabras clave: Diacol Capiro, microtuberización, Parda Pastusa, propagación, *Solanum tuberosum*.

^a Estudiantes de Maestría en Ciencias Biológicas-UPTC, Laboratorio de Cultivo de Tejidos Vegetales BIOPLASMA-UPTC, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Avenida Central del Norte 39-115, Tunja, Colombia. *eyda.araque@uptc.edu.co, mariadelosangeles.bohorquez@uptc.edu.co. *Autor de correspondencia.

^b Estudiante de Maestría en Ciencias Agrarias. Universidad Nacional de Colombia. Carrera 30 No. 45-03, Edificio 500, Bogotá, D.C. – Colombia. jose.pacheco@uptc.edu.co.

^c Estudiante de Pregrado en Ciencias Biológicas, Laboratorio de Cultivo de Tejidos Vegetales BIOPLASMA-UPTC, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Avenida Central del Norte 39-115, Tunja, Colombia. yojis.1812@gmail.com.

^d Ingeniero Agrónomo. Universidad Nacional de Colombia. Carrera 30 No. 45-03, Edificio 500, Bogotá, D.C. – Colombia. jsurquijor@unal.edu.co.

^e Investigador Master CORPOICA, Área temática de mejoramiento genético y material reproductivo. Centro de Investigación La Libertad. Kilómetro 15, vía Villavicencio-Puerto López, Meta. slcataneda@corpoica.org.

^f Ph.D. Biología, Laboratorio de Cultivo de Tejidos Vegetales BIOPLASMA-UPTC, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Avenida Central del Norte 39-115, Tunja, Colombia. jocpach@gmail.com.

Abstract

This study was conducted in the Laboratorio de Cultivo de Tejidos Vegetales of the Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia with the purpose of acquiring knowledge on the behavior under *in vitro* conditions as to evaluate a methodology for the micropropagation of plantlets and the production of microtubers from two varieties of potato (*Solanum tuberosum* L. ssp. andigena) Diacol Capiro and Parda Pastusa. The nodal segments provided by the ICA were disinfected with 10 % NaOCl, Then cultured for multiplication in MS medium and MS+NAA (0.02 mg L⁻¹). For the rooting process, NAA or IBA was added into the culture medium or applied in 30 seconds pulses. Subsequently, micropropagated uninodal segments were cultured in tuberization medium, showing an increase in production when supplemented with BA (2.5 mg L⁻¹) and with 8 % saccharose in the two varieties. The protocols developed in this study allow a large number of micropropagated plantlets and production of microtubers of Diacol Capiro and Parda Pastusa; the plantlets and microtubers developed can be cultured under controlled conditions for the production of pre-basic seeds.

Keywords: Diacol Capiro, microtuberization, Parda Pastusa, propagation, *Solanum tuberosum*.

1. INTRODUCCIÓN

Evidencia arqueológica demuestra que la papa ha sido cultivada en la región Andina de América del Sur desde tiempos muy antiguos. Una vez que la agricultura se hizo más extensiva, la papa fue difundida a otras áreas geográficas, en donde se generaron variedades más adaptadas a cada lugar, mostrando cada cultivar nativo grandes diferencias en el tipo de hoja, color de flor y características de los tubérculos, tales como forma, color y sabor [1].

La papa, introducida de América a Europa en 1,580, y posteriormente diseminada por el mundo, constituye uno de los cultivos de mayor importancia. A nivel mundial ocupa el tercer lugar como alimento para consumo humano, después del arroz y el trigo [2], es consumida como alimento básico en más de cuarenta países por sus propiedades funcionales, por su versatilidad y bajo costo en comparación con otros productos [3], llegando a más de 1,000 millones de consumidores, de los cuales, 500 millones de ese total son de los países en vía de desarrollo [4].

En Colombia el cultivo de papa involucra alrededor de unas 90,000 familias que habitan en las zonas rurales, donde siembran a 2014, aproximadamente unas 169,358 ha. y se cosechan 160,030 ha., que representan el 80 % de las zonas altas de los departamentos de Cundinamarca (56.77 ha.), Boyacá (49.65 ha.), Nariño (36.99 ha.) y Antioquia (9.98 ha.) [5]. Es uno de los productos básicos de la seguridad alimentaria,

siendo el producto agrícola de mayor consumo por su valor alimenticio rico en hidratos de carbono (75% de su materia seca), proteínas y/o aminoácidos, minerales (particularmente K y Ca) y vitaminas [3, 6].

El departamento de Boyacá es un productor tradicional de papa (segundo a nivel nacional), con un área aproximada de cultivo de 37,370 ha., una producción de 829,150 ton. y un rendimiento promedio de 18.9 ton ha⁻¹ [7]; no obstante, su cultivo se ha visto limitado, ya que la papa, como especie de propagación vegetativa, es susceptible a numerosas presiones bióticas (causadas por bacterias, hongos, virus, viroides y plagas) que tienen efecto dramático sobre el rendimiento y la calidad comercial del cultivo, pudiendo afectar también la distribución internacional de su germoplasma.

Lo anterior resalta la necesidad de implementar biotecnologías, como el cultivo de tejidos, que permitan el desarrollo de metodologías eficientes para la conservación, protección y propagación de diferentes recursos genéticos de papa que satisfagan adecuadamente los requerimientos propios del cultivo, así como los de producción para consumo y procesamiento.

En el país existen dos variedades comerciales importantes de papa, Diacol Capiro (DC) y Parda Pastusa (PP), que presentan limitantes relacionadas con la obtención de un producto de alta calidad, bajo rendimiento de producción, problemas fitosanitarios y características que no

cumplen con las condiciones requeridas para la industria. Pese a que el cultivo de papa ha sido ampliamente estudiado, la producción de semilla de dichas variedades debe evolucionar hacia técnicas más eficientes, ya que esta es el medio a través del cual se lleva al agricultor todo el potencial genético de cultivares con características superiores [1, 8]. De acuerdo con Ranalli *et al.* [9], el potencial genético de una variedad o clon se conserva con tubérculos-semilla libres de virus, en los que su calidad fitosanitaria repercute en el rendimiento del cultivo, por lo que la producción de semilla prebásica es importante; esto quiere decir que las semillas de buena calidad garantizan mejores cosechas y son responsables de aumentos significativos en los rendimientos, por lo que su producción y usos son prioritarios para un país o una región productora.

Por lo anterior, el objetivo de la presente investigación es contribuir al conocimiento del comportamiento *in vitro* de las variedades, Diacol Capiro y Parda Pastusa, a partir del cultivo de segmentos nodales y posterior microtuberización como etapas necesarias para la producción de plantas madre y semilla libre de patógenos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

la investigación se desarrolló en el Laboratorio de Cultivo de Tejidos Vegetales BIOPLASMA-UPTC de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, a partir de tubérculos-semilla certificados de las variedades de papa Diacol Capiro (DC) y Parda Pastusa (PP) suministrados por el Instituto Colombiano Agropecuario (ICA).

2.1 Cultivo *in vitro*

2.1.1 Establecimiento, multiplicación y enraizamiento de segmentos nodales

De tubérculos mantenidos en cuarto de crecimiento se escindieron brotes de 2 a 7 cm. de longitud, que fueron sumergidos durante cinco minutos en agua destilada estéril más Tween 20' y luego, durante 30 segundos en etanol al 70%. Finalmente se sumergieron en hipoclorito de sodio (NaOCl) al 10 % más Tween 20' durante 20 minutos y se enjuagaron tres veces con agua destilada estéril.

Segmentos uninodales asépticos de DC y PP (45 y 66 explantes por tratamiento, respectivamente) fueron cultivados en tubos de vidrio de 18 cm. de longitud que contenían medio MS (Murashige y Skoog [10]) sin reguladores de crecimiento y MS suplementado con 0.02 mg L⁻¹ de ácido naftalenacético (ANA) o 0.25 mg L⁻¹ de ácido giberélico (GA₃). Los explantes cultivados se incubaron a 24 ± 1 °C con fotoperiodo de 16:8 h utilizando lámparas fluorescentes (iluminación de 70-80 μmol m⁻² s⁻¹). A 15 y 30 días de cultivo se evaluó el porcentaje de tallos principales, de tallos secundarios, y el número promedio de segmentos nodales por tallo principal y tallo secundario, producidos por tratamiento; se determinó el medio más adecuado para multiplicación y se utilizó para el mantenimiento de cadenas proliferativas.

Para el desarrollo de raíces, segmentos nodales de DC y PP (15 explantes por tratamiento) provenientes de la etapa de multiplicación fueron cultivados en MS suplementado con 0.005, 0.01 y 0.02 mg L⁻¹ ANA y ácido indol-3-butírico (AIB) o sumergidos durante 30 seg. en 0.01, 0.05 y 0.1 mg L⁻¹ de ANA y AIB y cultivados en MS sin reguladores de crecimiento. Al cabo de 20 días se evaluó el número promedio, longitud promedio y apariencia de las raíces.

2.1.2 Microtuberización

Microesquejes enraizados (15 repeticiones/tratamiento) fueron cultivados en frascos de vidrio de 500 mL. con medio MS semisólido sin reguladores de crecimiento (en oscuridad o fotoperiodo de 16 horas) o suplementado con 2.5, 5.0 y 12.0 mg L⁻¹ de 6-N-bencil aminopurina (BA) ó 2.5 y 12.0 mg L⁻¹ de Kinetina (Kin) o, medio MS líquido suplementado con 12 mg L⁻¹ de BA y Kin. Todos los tratamientos fueron enriquecidos con 8 % de sacarosa e incubados durante 90 días a 24 ± 1 °C. Los cultivos se incubaron durante 90 días. Los microtubérculos producidos fueron caracterizados morfológicamente (posición, diámetro longitudinal y transversal, peso en fresco y número de ojos) y posteriormente fueron germinados *in vitro* (en medio MS) o *ex vitro* (los microtubérculos fueron cultivados en una mezcla de tierra y arena en proporción 2:1, aclimatizados en el laboratorio y, posteriormente, bajo condiciones de invernadero).

2.1.3 Condiciones generales de cultivo

Antes de adicionar el agar (6.5 g L⁻¹), el pH de todos los medios se ajustó a 5.7 con KOH o HCl 1N y se esterilizaron en autoclave a 15 psi y 121°C durante 20 minutos.

2.2 Cultivo *ex vitro*

Las plántulas producidas *in vitro* fueron transferidas a bolsas negras de polietileno de 9 x 18 cm, con sustrato compuesto por tierra:arena en proporción 2:1 y mantenidos en invernadero con riego diario por aspersión manual durante 8 días y posteriormente cada cuarto día.

2.3 Análisis estadístico

Los datos obtenidos fueron procesados mediante el software estadístico PASW Statistics 18. Versión 18.0.0 (30-jul-2009) (SPSS, 2009) y Excel 2013 y, analizados con la prueba Chi-cuadrado de bondad de ajuste con un nivel de confianza del 95 % para la fase de multiplicación y microtuberización. Para la etapa de enraizamiento y morfometría de tubérculos, se realizó un análisis de varianza univariado (ANOVA) y una vez se determinaron diferencias significativas se aplicó la prueba de comparación múltiple Diferencia Mínima Significativa DMS (LSD).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Establecimiento y multiplicación de segmentos nodales.

El protocolo de desinfección aplicado permitió obtener 100 % de explantes superficialmente asépticos.

El crecimiento y desarrollo de las yemas de los segmentos nodales utilizados para el establecimiento *in vitro* de las variedades Diacol Capiro y Parda Pastusa mostraron dos comportamientos: desarrollo de tallos principales (tallos producidos a partir del entrenudo basal o primera yema) y desarrollo de tallos secundarios (tallos producidos a partir del segundo entrenudo o desarrollados de yemas medias y superiores), observándose, en los primeros, crecimiento uniforme de tallos con un grosor mínimo de 2 mm de diámetro, constituyendo explantes

óptimos para el establecimiento de cadenas de proliferación. En tanto, en los tallos secundarios, el grosor del tallo fue, en general, menor de 2 mm de diámetro, reduciéndose a medida que estos se desarrollaban en segmentos cercanos al ápice (yemas medias y superiores), siendo explantes no aptos para multiplicar, exceptuando su primer segmento nodal. Para Rishi *et al.* [11] estos parámetros son de gran importancia para el estudio de la tasa de crecimiento, ya que las plántulas robustas tienen un mayor número de nodos, por lo que son capaces de generar más propágulos adecuados para multiplicación; además, resalta que según estudios realizados en las variedades de papa Kufri Giriraj, Kufri Girdhari, Kufri Himalini y Kufri Himsona, se ha demostrado que los nodos desarrollados a lo largo del vástago responden de manera diferente a través de cultivos consecutivos.

Pese a que la morfología de los explantes de las dos variedades fue similar, los datos registrados en los diferentes tratamientos para multiplicación muestran, según la prueba chi-cuadrado, que existen diferencias significativas en la producción de tallos principales ($p = 0.0459$; $p < 0.05$; $\chi^2 = 6.1622$) ($p = 8.8966E-23$; $p < 0.05$; $\chi^2 = 101.5476$), número de segmentos nodales de tallos principales ($p = 1.8004E-16$; $p < 0.05$; $\chi^2 = 72.5067$) ($p = 0.0004$; $p < 0.05$; $\chi^2 = 15.3037$), tallos secundarios ($p = 7.722E-15$; $p < 0.05$; $\chi^2 = 64.9894$) ($p = 0.0003$; $p < 0.05$; $\chi^2 = 16.2222$), y número de segmentos nodales de tallos secundarios ($p = 9.037E-94$; $p < 0.05$; $\chi^2 = 428.4834$) ($p = 1.523E-08$; $p < 0.05$; $\chi^2 = 36.0$), para PP y DC, respectivamente.

En PP, el tratamiento en el que se cuantificó los valores más altos para las variables consideradas fue MS + 0.02 mg L⁻¹ de ANA con 88 tallos principales (39.2 %) (1.35 tallos promedio/explante) con 419 nodos (40.1 %) (4.19 nodos promedio/explante) y 98 tallos secundarios (34.4 %) (1.5 tallos promedio/explante) con 93 nodos (17.2 %) (1.43 nodos promedio/explante). Mientras que para Diacol Capiro fueron los medios MS + 0.25 mg L⁻¹ de GA₃, con 219 tallos principales (46.3 %) (5.09 tallos promedio/explante) con 219 nodos (31.4 %) (5.09 nodos promedio/explante) y 34 tallos secundarios (42 %) (0.79 tallos promedio/explante) con 72 nodos (44.4 %) (1.67 nodos promedio/explante) y MS, con 55 tallos principales (11.6 %) (1.31 tallos

promedio/explante) con 280 nodos (40.1 %) (6.67 nodos promedio/explante) y 37 tallos secundarios (45.7 %) (0.88 tallos promedio/explante) con 72 nodos (44.4 %) (1.71 nodos promedio/explante).

Los medios mencionados para cada variedad, promovieron el desarrollo de las yemas preexistentes, su composición nutricional y hormonal rompió la latencia del brote axilar de forma similar a los resultados obtenidos para papa por Mejía *et al.* [12] (papa ratona: *Oxalis tuberosa* Molina, S/A) y Pruski [13] (*Solanum tuberosum* L.) en las que el medio MS suplementado con ANA (1 mg L⁻¹) y MS sin reguladores, tuvo efecto positivo, produciendo brotes de apariencia uniforme, vigorosos, de mayor grosor y longitud promedio, favoreciendo la supervivencia y tasa de desarrollo de los inóculos, debido, principalmente, a las concentraciones de iones de potasio, amonio e inositol, junto con la cantidad adecuada de ANA (ya que concentraciones excesivas o altas de ANA, inhiben la brotación de yemas en diferentes especies); es decir que, tanto los componentes del medio de cultivo como el tipo de regulador de crecimiento empleado, repercutieron directamente en el suministro de nutrientes y sustancias necesarias para el desarrollo de tejidos u órganos de las variedades DC y PP.

El alto número de segmentos nodales que se recuperaron en los medios ensayados en la fase de multiplicación para las dos variedades fue efectivo para el mantenimiento de las cadenas de proliferación, lo que ratifica que, aunque la papa es multiplicada usando diferentes técnicas *in vitro*, los segmentos nodales continúan siendo los explantes comúnmente utilizados por su eficiencia y rápido desarrollo, tal como fue indicado por Danci [14], Millam [15], Pruski [13] y Rai *et al.* [16].

3.2 Enraizamiento de brotes

Después de siete días de cultivo en los medios para enraizamiento, en la mayoría de los explantes de PP y DC se observaron primordios radicales y después 20 días, en todos los medios ensayados, se observó crecimiento y desarrollo de raíces en las dos variedades en todos los medios ensayados, excepto en el tratamiento de pulsos con 0.05 mg L⁻¹ de ANA para la variedad DC (Tabla 1), semejante a lo reportado para papa ratona [12] en la cual, la fase de enraizamiento fue exitosa, ya que a 15 días de cultivo el 80 % de todos los explantes cultivados *in vitro* enraizaron de manera abundante y vigorosa.

Tabla 1. Promedios de número y longitud de raíces por brote, cuantificados en MS suplementado con diferentes concentraciones de ANA y AIB (mg L⁻¹). *P: Pulsos. **Letras distintas en la misma columna indican diferencias entre tratamientos según Prueba LSD (nivel de confianza del 95 %).

ANA: ácido naftalenacético; AIB: ácido indol-3-butírico.

Tratamiento	Parda Pastusa		Diacol Capiro	
	\bar{x} de raíces	Longitud \bar{x} (cm)	\bar{x} de raíces	Longitud \bar{x} (cm)
MS	2.13±1.75 ^{cde}	3.53±1.49 ^{de}	4.13±2.70 ^{bc}	6.57±1.97 ^{bcd}
0.005 ANA	4.07±1.98 ^{ab}	8.13±2.37 ^{ab}	2.86±1.88 ^c	7.43±2.53 ^{ab}
0.01 ANA	2.53±2.34 ^{bcde}	6.17±2.35 ^{abc}	3.47±1.25 ^{bc}	7.13±1.19 ^{abc}
0.02 ANA	2.13±1.72 ^{cde}	4.73±1.99 ^{cde}	3.60±1.84 ^{bc}	7.00±2.27 ^{bc}
0.005 AIB	2.53±1.53 ^{bcde}	5.73±2.04 ^{bcd}	5.15±2.67 ^b	7.08±1.50 ^{abc}
0.01 AIB	2.80±1.88 ^{bcd}	5.37±1.97 ^{cde}	3.54±2.92 ^{bc}	6.85±1.24 ^{bc}
0.02 AIB	3.13±2.43 ^{bcd}	5.07±1.68 ^{cde}	5.09±2.63 ^b	6.55±2.02 ^{bcd}
P 0.1 AIB	2.40±3.13 ^{cde}	1.06±1.27 ^{fg}	7.08±3.09 ^a	5.46±3.45 ^{cd}
P 0.01 AIB	3.60±2.54 ^{abc}	6.55±3.15 ^{abc}	3.80±1.48 ^{bc}	8.20±1.93 ^{ab}
P 0.05 AIB	4.87±3.36 ^a	8.20±6.32 ^a	4.67±2.44 ^{bc}	7.05±2.92 ^{abc}

P 0.1 ANA	0.93±0.00 ^e	0.58±0.37 ^g	3.00±0.00 ^{bc}	2.00±0.00 ^d
P 0.01 ANA	1.60±2.07 ^{de}	3.12±3.75 ^{ef}	4.78±1.64 ^{bc}	8.89±1.45 ^a
P 0,05 ANA	1.00±0.00 ^e	0.03±0.13 ^g	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^e

Según el análisis de varianza y la prueba LSD, existen diferencias significativas entre los tratamientos para las variables número promedio y longitud promedio de raíces en las dos variedades de papa, distinguiéndose los tratamientos de pulsos con 0.05 mg L⁻¹ de AIB (5 raíces de 8 cm. de longitud) y medio MS + 0.005 mg L⁻¹ de ANA (4 raíces de 8 cm. de longitud) y, medio MS + 0.005 mg L⁻¹ de AIB (5 raíces de 7 cm. de longitud) y MS + 0.02 mg L⁻¹ de AIB (5 raíces de 6 cm. de longitud) como aquellos que indujeron los mejores promedios de número y longitud de raíces para PP y DC, respectivamente; no obstante, para cada variedad, se observó un comportamiento semejante entre tratamientos, de tal forma que se identificaron 5 y 7, y 4 y 5 grupos para los promedios de raíces y longitud, para PP y DC, respectivamente, lo cual sugiere que los tratamientos con valores mayores al tratamiento control (PP: 2 raíces de 3.5 cm. de longitud, y DC: 4 raíces de 7 cm. de longitud), estimulan la formación de raíces con mejores características.

Según Arellano et al. [1] es de gran importancia que el enraizamiento de las vitroplantas sea inducido dentro del medio de cultivo, pues de ello depende en gran medida que se obtengan altas tasas de viabilidad en la siguiente fase; aunque las raíces formadas en dicha etapa no son 100 % funcionales para la asimilación de nutrientes, sí aseguran un buen anclaje en el sustrato cuando se establecen en invernadero, es decir que, un buen patrón de enraizamiento asegura un mejor establecimiento de las plantas en invernadero o campo aumentando la supervivencia, tal como lo ha reportado Rai et al. [16] y Srivastava et al. [17] en las variedades de papa Kufri Jyoti, Kufri Megha, Kufri Giriraj, Kufri Girdhari, Kufri Himalini y Kufri Himsona.

Teniendo en cuenta que en el tratamiento control se observó desarrollo radical, y aunque Arellano et al. [1] indican que en papa no se requieren reguladores de crecimiento para inducir

este proceso, pero sí condiciones mixotróficas que lo favorezcan, como regular la concentración de sacarosa del medio en el último subcultivo y controlar el fotoperíodo, la estimulación con auxinas indujo mejores resultados en cantidad y apariencia del sistema radical. Cotes y Núñez [18] sugieren que estas respuestas se pueden atribuir, fisiológicamente, a que los segmentos nodales tienen una mayor concentración de hormonas (auxinas principalmente) y fotoasimilados, ya que poseen meristemos apicales en crecimiento activo y al poseer mayores concentraciones de hormonas y fotoasimilados manifiestan una mayor facilidad para enraizar.

3.3 Microtuberización

Todos los tratamiento ensayados tuvieron efecto positivo sobre la tuberización *in vitro* de las dos variedades de papa, excepto el tratamiento MS (semisólido y líquido) suplementado con 12 mg L⁻¹ de BA para la variedad DC (Fig. 1). Los explantes desarrollaron microtallos con varios segmentos nodales, los cuales, progresivamente, se fueron engrosando (Fig. 2A, E) y formaron microtubérculos basales (Fig. 2B, F) y aéreos (Fig. 2C, G) de color blanquesino, verde y/o café (Fig. 2D, H).

Figura 1. Media porcentual de microtuberización de las variedades de papa Diacol Capiro y Parda Pastusa, cuantificada en medio MS suplementado con diferentes concentraciones de BA, AIB o KIN (mg L⁻¹). *L: líquido.

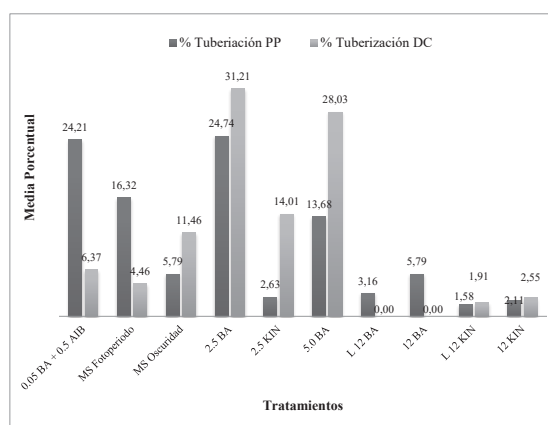


Figura 2. Microtuberización de *Solanum tuberosum* L. ssp andígena, Variedad Parda Pastusa A. Engrosamiento de tallo. B. Microtubérculos basales. C. Microtubérculos aéreos. D. Explante con microtubérculos basales y aéreos. Variedad Diacol Capiro E. Engrosamiento de tallo. F. Microtubérculos basales. G. Microtubérculos aéreos. H. Explante con microtubérculos basales y aéreos.



Según la prueba chi-cuadrado ($p = 5.77E-57$; $p < 0.05$; $\chi^2 = 322.1066$) existen diferencias significativas entre los tratamientos aplicados, siendo el medio MS + 2.5 mg L⁻¹ de BA el que registró el mayor porcentaje de tuberización en las dos variedades, con el 13.54 y 14.12 % del total de tubérculos para PP y DC, respectivamente; estos resultados son semejantes a los reportados por Aslam et al. [19], Lugo et al. [20], Hussain et al. [21], Azzopardi [22], entre otros, para las variedades Desiree, Cardinal, Alfa, Andinita y Kennebec, en tratamientos con 3 – 14 mg L⁻¹ de BA, por Arellano et al. [1] para las variedades Atlantic, Gigant, Mondial, Alfa, Felsina, Vivaldi y Caesar en el tratamiento con 5 mg L⁻¹ de BA y 500 mg L⁻¹ de Cloruro de Clorocolina (CCC) y, por Montoya et al. [23] para Diacol Capiro en el tratamiento con 1 mg L⁻¹ de BA.

Los medios que estimularon la formación de mayor cantidad de microtubérculos por explante, en orden descendente fueron: MS + 2.5 mg L⁻¹ de BA (24 %: 47 microtubérculos), MS + 0.05 mg L⁻¹ de BA + 0.5 mg L⁻¹ de AIB (24 %: 46 microtubérculos), MS fotoperiodo (16 %: 31 microtubérculos), MS + 5 mg L⁻¹ de BA (14 %: 26 microtubérculos) para Parda Pastusa, y MS + 2.5 mg L⁻¹ de BA (31 %: 49 microtubérculos), MS + 5 mg L⁻¹ de BA (28 %: 26 microtubérculos), MS

+ 2.5 mg L⁻¹ de KIN (14 %: 22 microtubérculos), MS oscuridad (11 %: 18 microtubérculos) para Diacol Capiro (Fig. 1).

Según Aslam y Iqbal [24] y Aslam et al. [25] la formación y desarrollo de microtubérculos se debe, principalmente, a la combinación de citoquininas y azúcares en el medio, ya que las citoquininas estimulan el metabolismo enzimático creando una fuerte depresión metabólica e inician la transición de yemas axilares a tubérculos, y la sacarosa proporciona una fuente de carbono de fácil asimilación que produce síntesis ininterrumpida de almidón debido al alto potencial osmótico proporcionado por el exceso de sacarosa y, finalmente, la formación de microtubérculos. Donnelly et al. [26] y Diémé et al. [4] respaldan lo anterior, sosteniendo que la microtuberización requiere una importante provisión de sacarosa y reguladores de crecimiento, siendo más precoz cuando el medio se enriquece con citoquininas tales como BA y CCC y una cantidad de 8 % de sacarosa.

Además, es de resaltar que las condiciones de iluminación (continua, fotoperiodo y oscuridad) afectan notoriamente la inducción de tuberización. Donnelly et al. [26] han demostrado que la exposición a día corto u oscuridad, incrementa

la eficiencia en la microtuberización, tal como se observó en el presente estudio para la PP y DC.

Después de 90 días de incubación bajo condiciones de tuberización, los tratamientos aplicados mostraron un efecto estadísticamente significativo ($p = 0$) sobre las características morfológicas de los microtubérculos producidos en las dos variedades; no obstante, la posición del microtubérculo (basal o aéreo) tuvo gran influencia sobre dichas características ya que los que se desarrollaron en la base del primer segmento nodal registraron los valores más altos para las variables consideradas, conforme a lo establecido por Hoque [27] para la variedad Diamante, en la cual se produjo mayor número de tubérculos con las mejores características en la zona basal y media de los explantes.

Los tratamientos en los cuales se observó mayor crecimiento y desarrollo de microtubérculos fueron 12 mg L⁻¹ de KIN (tubérculos promedio de 160.18 mg., 4.26*3.80 mm. de diámetro y 3.5 ojos) y 2.5 mg L⁻¹ de BA (tubérculos promedio de 143.09 mg., 6.85*5.28 mm. de diámetro y 4.3 ojos) para PP y, MS oscuridad (tubérculos promedio de 113.58 mg., 5.64*4.69 mm. de diámetro y 5 ojos) y suplementado con 2.5 mg L⁻¹ de KIN (tubérculos promedio de 123.90 mg., 5.97*4.32 mm. de diámetro y 4.3 ojos) y BA (tubérculos promedio de 97 mg., 5.43*4.08 mm. de diámetro y 4.3 ojos) para DC. Resultados similares se obtuvieron en la variedad Diamante en concentración 4 mg L⁻¹ de KIN [27], en la variedad Alfa en concentración de 2.5 mg L⁻¹ de KIN [28] y 8 % sacarosa [29] y en la variedad Diacol Capiro, clon Atlantic, Andinita y Kennebec en concentraciones de 8 % de sacarosa [20, 23, 30], entre otras. No obstante, Donnelly et al. [26], proponen que los reguladores de crecimiento (BAP y KIN) pueden inducir tubérculos *in vitro* de papa pero que en la mayoría de los casos el efecto de estos es dependiente del genotipo.

Algunos autores advierten que las bajas densidades de cultivo aumentan el desarrollo morfológico de los tubérculos, ya que se reduce la competencia por nutrientes; además, la proximidad del explante al medio aumenta su transporte y utilización, otorgándole mejores características a los tubérculos formados en la yema basal. Al respecto, Aslam et al. [25]

mencionan que obtener microtubérculos de mayor peso y tamaño permite aprovechar mejor las ventajas de estos, porque pueden ser almacenados o llevados directamente a campo sin un proceso previo de aclimatización. La mayoría de autores concuerda con que la producción de tubérculos-semillas de papa debe iniciarse con material de la más alta calidad sanitaria, por lo tanto es necesario disponer de núcleos iniciales generados de plantas *in vitro* o de plantas que provengan de un programa de multiplicación clonal, ya que a partir de estas plantas o de sus descendientes se pueden producir muchas más por multiplicación acelerada, tal como queda planteado y descrito en la presente investigación. Además, en varios trabajos de cultivo de tejidos con papa, se ha planteado que utilizar tuberculillos para iniciar cultivos *in vitro* presenta ciertas ventajas sobre los explantes nodales, pues producen plantas en la mitad del tiempo que le tomaría a los explantes nodales y el proceso no depende de la presencia de sacarosa en el medio.

Finalmente se debe resaltar que los tratamientos en los cuales los microtubérculos presentaron las mejores características no corresponden a los que registran mayor tuberización, excepto el medio MS suplementado con 2.5 mg L⁻¹ de BA, razón por la cual se establece que es el tratamiento más adecuado para microtuberización en las variedades PP y DC, de manera semejante a lo reportado para Diacol Capiro, Andinita y Kennebec, en las cuales el tratamiento con 1.0 mg L⁻¹ y 12 mg L⁻¹ de BA + 8 % sacarosa, indujo tuberización y además favoreció el tamaño, peso y proliferación de los microtubérculos y de los tallos [20, 23].

3.4 Cultivo *ex vitro*:

La composición del sustrato utilizado favoreció el desarrollo de las plántulas micropropagadas, las cuales presentaron apariencia vigorosa y buen crecimiento y desarrollo caulinar y radical. Se registró una viabilidad del 93 y 95 % para la variedad PP y DC, respectivamente.

El protocolo permitió obtener un número suficiente de plantas madre homogéneas para la producción de semilla pre-básica.

De acuerdo con los resultados obtenidos para

las variedades PP y DC, se indica que las respuestas observadas durante los ensayos de micropropagación y tuberización, están fuertemente influenciadas por el genotipo, tipo de explante y la edad fisiológica de los explantes utilizados; por tanto, es imperativo conocer el comportamiento *in vitro* particular de cada variedad antes de emprender programas de multiplicación a gran escala.

4. CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta las características morfológicas que presentan los explantes de PP y DC durante las diferentes etapas de micropropagación así como el análisis estadístico de los resultados obtenidos en cada una de ellas se establece que los medios que permiten la obtención de explantes adecuados para multiplicación y mantenimiento de cadenas proliferativas son MS + 0,02 mg L⁻¹ de ANA y MS sin reguladores, respectivamente. Así mismo, los tratamientos que garantizan el desarrollo de un sistema radical adecuado son los realizados con 0.05 mg L⁻¹ de AIB aplicado en pulsos y/o medio MS + 0.005 mg L⁻¹ de ANA para PP y, 0.005 mg L⁻¹ de AIB aplicado y/o medio MS + 0.02 mg L⁻¹ de AIB para DC.

La mayor tuberización *in vitro* se alcanza en MS suplementado con 2.5 mg L⁻¹ de BA y 8 % de sacarosa, registrándose un total de 47 microtubérculos con peso promedio de 143.09 mg. y 6.85*5.28 mm. de diámetro en PP y, un total de 49 microtubérculos con peso promedio de 97 mg. y 5.43*4.08 mm. de diámetro para DC.

Los protocolos desarrollados en la presente investigación pueden ser empleados para la multiplicación de material vegetal y producción de microtubérculos de papa variedades Parda Pastusa y Diacol Capiro de alta sanidad. Las plántulas y microtubérculos desarrollados pueden ser cultivados bajo condiciones controladas para la producción de semilla pre-básica, la cual, después de algunos ciclos de multiplicación puede ser entregada a los agricultores.

AGRADECIMIENTOS

Al personal del Laboratorio de Cultivo de Tejidos Vegetales BIOPLASMA-UPTC, por el apoyo durante la ejecución y desarrollo de esta investigación, la cual fue financiada por el programa Jóvenes Investigadores UPTC-DIN Acuerdo 010 de 2013, así como a la Dirección de Investigaciones, DIN, de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

REFERENCIAS

- [1] M. Arellano, M. García, E. Villavicencio, y S. García, *Producción de plántulas y semilla prebásica de variedades comerciales de papa libres de enfermedades*, Folleto Técnico Núm. 41. 1a. ed. Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias, Centro de Investigación Regional Noreste, Campo Experimental Saltillo, Saltillo, México, 2010. ISBN: 978-607-425-301-6.
- [2] T. Gavrilenko, O. Antonova, A. Shuvalova, E. Krylova, N. Alpatyeva, D. Spooner, and L. Novikova, "Genetic diversity and origin of cultivated potatoes based on plastid microsatellite polymorphism", *Genet. Resour. Crop Evol.*, vol. 60(7), pp. 1997-2015, 2013.
- [3] M. Otálora, M. López, L. Mancilla. "Caracterización fisicoquímica, funcional, microbiológica, sensorial y de estabilidad de la harina de papa (*Solanum tuberosum*) para puré instantáneo", *Ciencia en Desarrollo*, vol. 3(2), pp. 107-128, 2011.
- [4] A. Diémé, M. Nahr, E. Codjo, and M. Ourèye, "Residual effects of sucrose and hormonal treatments of the tuberization medium on *in vitro* germination of potato (*Solanum tuberosum* L.) microtubers". *AJPS*, vol. 4, pp. 1872-1878, 2013.

- [5] Agronet, “Área sembrada, área cosechada, producción y rendimiento del cultivo de papa en Colombia” [online], Ministerio de Agricultura de Colombia. 2016. Disponible en: <http://www.agronet.gov.co/Documents/Papa.pdf#search=producci%C3%B3n%20de%20papa>.
- [6] D. Rodríguez, y L. Ramírez, “La agroindustria de la papa criolla en Colombia. Situación actual y retos para su desarrollo”, *Gestión y Sociedad*, vol. 4(2) pp. 17-30, 2011.
- [7] C. Ruiz, D. Henao, M. Lozano, L. Colorado, H. Mora, J. Velandia et al. *Plan Estratégico Departamental de Ciencia, Tecnología e Innovación de Boyacá. Boyacá 2022: La ciencia, la tecnología y la innovación al servicio del desarrollo regional*. Primera edición. Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación, Colciencias, Gobernación de Boyacá, Observatorio Colombiano de Ciencia y Tecnología - OCyT. Bogotá, Colombia. 2012. ISBN: 978-958-57775-1-4.
- [8] J. Velásquez, *Producción de tubérculo-semillas de papa en la estación experimental Santa Catalina del INIAP y su relación con el sector semillero nacional*. Estación Experimental Santa Catalina, INIAP. Ecuador. pp. 1-8. 2014.
- [9] P. Ranalli, F. Bassi, A. Ruaro, P. del Re, M. Di. Candilo, and A. Mandolino, “Microtuber and minituber production and field performance compared with normal tubers” *Potato Research*, vol. 37, pp. 383-391, 1994.
- [10] T. Murashige, F. Skoog, “A revised medium for rapid growth and bio-assays with Tobacco tissue cultures”, *Physiol. Plant*, vol. 15(3), pp. 473-497, 1962.
- [11] R. Rishi, L. Diengdoh, A. Srivastava, and T. Bag, “Efficiency of different nodal segments for potato micro-propagation”, *Environment and Ecology*, vol. 30(3), pp. 594-597, 2012.
- [12] J. Mejía, S. González, R. Mora, y J. Rodríguez, “Propagación *in vitro* de papa ratona (*Oxalis tuberosa* Mol.)”, *Revista Chapingo Serie Horticultura*, vol. 12(2), pp. 231-237, 2006.
- [13] K. Pruski, “*In vitro* multiplication through nodal cuttings”, *Potato Research*, vol. 50, pp. 293-296, 2008.
- [14] Danci, O. “Studies regarding the elaboration of an optimum micro-propagation protocol for potato cultivar recalcitrant to *in vitro* cultures”, *RJAS*, vol. 39(2), pp. 577-580, 2007.
- [15] S. Millam, “Development in transgenic biology and the genetic engineering of useful traits”, in *Potato biology and biotechnology*, D. Vreugdenhil, D. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2007, pp. 669-686.
- [16] R. Rai, L. Diengdoh, A. Srivastava, and T. Bag, “Efficiency of different nodal segments for potato micropropagation”, *Environment and Ecology*, vol. 30(3), pp. 594-597, 2012.
- [17] A. Srivastava, L. Diengdoh, R. Rai, T. Bag, and B. Singh “*In vitro* micropropagation and micro-tuberization potential of selected potato varieties”, *Indian Journal of Hill Farming*, vol. 25(2), pp. 14-17, 2012.
- [18] J. Cotes, y C. Nústez, “Evaluación de dos tipos de esquejes en la producción de semilla prebásica de papa criolla (*Solanum phureja* Juz et. Buk) Variedad “Yema de Huevo”. *Agronomía Colombiana*, vol. 18(1-2), pp. 7-13, 2001.
- [19] A. Aslam, A. Ali, N. Huma, A. Saleem and J. Iqbal, “Effect of interaction of 6-benzyl aminopurine (BA) and sucrose for efficient microtuberization of two elite potato (*Solanum tuberosum* L.) cultivars, Desiree and Cardinal”, *AJB*, vol. 10(59), pp. 12738-12744, 2011.
- [20] J. Lugo, N. Mogollón, Z. Rodríguez, y J. Díaz “Efecto del intercambio gaseoso sobre el crecimiento y tuberización de vitroplantas

- de papa”, *Rev. Fac. Agron. (LUZ)*, vol. 26, pp. 325-339, 2009.
- [21] I. Hussain, Z. Chaudhry, A. Muhammad, R. Asghar, S. Saqlan, and H. Rashid, “Effect chlorocholine chloride, sucrose and bap on *in vitro* tuberization in potato (*Solanum tuberosum* L. cv. Cardinal)”, *Pakistan J. Bot.*, vol. 38(2), pp. 275-282, 2006.
- [22] N. Azzopardi, *Micropropagation of Solanum tuberosum varieties (Alpha and Desiree) for the production of seed tubers*, Institute of Agriculture, University of Malta, Malta, República de Malta, 1997.
- [23] N. Mon Montoya, D. Castro, J. Díaz, y D. Ríos, “Tuberización *in vitro* de papa (*Solanum tuberosum* L), variedad Diacol Capiro, en biorreactores de inmersión temporal y evaluación de su comportamiento en campo”, *Ciencia*, vol. 16(3), pp. 288-295, 2008.
- [24] A. Aslam, and J. Iqbal, “Combined effect of cytokinin and sucrose on *in vitro* tuberization parameters of two cultivars i.e., diamant and red norland of potato (*Solanum tuberosum*)”, *Pak. J. Bot.*, vol. 42(2), pp. 1093-1102, 2010.
- [25] A. Aslam, A. Ali, N. Huma, A. Saleem, and J. Iqbal “Effect of interaction of 6-benzyl aminopurine (BA) and sucrose for efficient microtuberization of two elite potato (*Solanum tuberosum* L.) cultivars, Desiree and Cardinal”, *AJB*, vol. 10(59), pp. 12738-12744, 2011.
- [26] D. Donnelly, W. Coleman, and S. Coleman, “Potato microtuber production and performance”, *AJPR*, vol. 80, pp. 103-115, 2003.
- [27] M. Hoque, “*In vitro* tuberization in potato (*Solanum tuberosum* L.)”, *Plants Omics*, vol. 3(1), pp. 7-11, 2010.
- [28] J. Morales, *Transformación genética de plantas de papa (Solanum tuberosum L.) con el gen que codifica para el inhibidor de cisteín proteinasas de origen humano; cistatina C*. Universidad de Colima, Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias, Colima, Estado de Colima, México, 2006.
- [29] C. Fuentes, J. Rivera, C Sánchez, A. Cruz, R. Gutiérrez, y A. Valdez, “Producción *in vitro* de microtubérculos de papa cv. Alpha”, Facultad de Ciencias Químico-Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa, México. 2012. Disponible en: http://www.conpapa.org.mx/files/congress/2012/technical_scientific/produccion_in_vitro_microtuberculos_papa_cv_alpha.pdf.
- [30] N. Coria, A. Pérez, J. Sarquís, I. Cantú, H. González, y M. Gómez, “Regeneración de la planta de papa (*Solanum tuberosum* L.) *In vitro* a partir del estolón”, *Ciencia UANL*, vol. 7(3), pp. 361-370, 2004.

Síntesis, análisis estructural, estabilidad química, estudio magnético y efecto percolativo eléctrico del compuesto $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} / \text{Sr}_2\text{GdSbO}_6$.

Synthesis, structural analysis, chemical stability, magnetic study and electric percolative effect on composite $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} / \text{Sr}_2\text{GdSbO}_6$.

N. Montana Q^{a*}
D.A Landínez Téllez^b
D. Martínez Buitrago^c
O. Ortiz Díaz^d
C. A. Parra V.^a

Fecha de Recepción: 18 - mar. - 2016.

Fecha de Aceptación: 11 - nov. - 2017.

Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis de los materiales $\text{Sr}_2\text{GdSbO}_6$ (SGSO) y $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (GBCO), por el método de reacción en estado sólido y de compósitos $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} / \text{Sr}_2\text{GdSbO}_6$ (GBCO/SGSO) en diferentes proporciones volumétricas. La caracterización estructural de los compuestos sintetizados se realizó por medio de difracción de rayos X, usando el método de refinamiento Rietveld, realizando un análisis cuantitativo de fases en volumen. Los resultados obtenidos permiten confirmar que los dos materiales (GBCO/SGSO) son estables químicamente, coexistiendo en un mismo volumen a 900 C. También se encontró, mediante medidas de magnetización, que el GBCO contenido en cada uno de los diferentes compósitos, conservó sus propiedades superconductoras, ya que se obtuvo la transición al estado superconductor por debajo de una temperatura de 90 K. La caracterización morfológica se realizó mediante medidas de microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental mediante medidas de espectroscopia de energía dispersiva (EDX). El estudio eléctrico se realizó mediante medidas de voltaje en función de la corriente a temperatura ambiente y posterior cálculo de la resistividad volumétrica. El estudio del efecto percolativo se llevó a cabo mediante el cálculo del volumen crítico y de los exponentes críticos en cada una de las fases aislante y conductora, usando el modelo de Kussy [1] y el modelo de respuesta no lineal semi clásica Random Resistor cum Tunneling bond Network (RRTN) [2] contrastando los exponentes críticos, con los encontrados en la literatura.

Palabras clave: superconductividad, compósitos.

a Facultad de Ciencias, Escuela de Física, Grupo de Física de Materiales, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Avenida Central de Norte, Tunja, Boyacá, Colombia.

*Correo electrónico: nilzon.montana@uptc.edu.co

b Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física Universidad Nacional de Colombia, A.A. 5997, Bogotá D.C, Colombia.

c Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife-PE, Brasil.

d Departamento de Física, Universidad de la Sabana.

Abstract

This document reports the synthesis of the materials $\text{Sr}_2\text{GdSbO}_6$ (SGSO) and $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (GBCO), by the reaction method in solid state and $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{GdSbO}_6$ (GBCO/SGSO) composites in different volumetric proportions. The structural characterization of the synthesized compounds was carried out by means of X-ray diffraction, using the Rietveld refinement method, performing a quantitative analysis of phases in volume. The results obtained confirm that the two materials (GBCO / SGSO) are chemically stable, coexisting in the same volume at 900°C . It was also found, by means of magnetization measures, that the GBCO contained in each one of the different composites, It keeps superconducting properties, as the transition to the superconducting state was obtained below a temperature of 90°K . The morphological characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM) and elemental analysis by means of dispersive energy spectroscopy (EDX) measurements. The electrical study was performed by means of voltage measurements as a function of the current at room temperature and subsequent calculation of the volumetric resistivity. The study of the percolative effect was carried out by calculating the critical volume and the critical exponents in each one of the insulating and conductive phases, using the Kussy model [1] and the semi-classical non-linear response model Random Resistor cum Tuning Bond Network (RRTN)[2], by contrasting critical exponents with those found in the literature.

Keywords: Superconductivity, composites.

1. INTRODUCCIÓN

Las perovskitas son materiales cerámicos descritos según la fórmula química generalizada ABX_3 , constan de cubos compuestos de tres elementos químicos diferentes (A, B y X), presentes en una proporción 1:1:3 [3]. Los átomos A y B son cationes metálicos y los átomos X son aniones no metálicos. El catión A es el mayor de todos y se encuentra en los ocho vértices de la estructura cúbica, el catión B en su centro y los aniones X en el centro de las caras. Las perovskitas naturales y en especial las sintéticas presentan una notable variedad de propiedades eléctricas y magnéticas, dependiendo de los elementos que la componen y de su estructura [4]. En las perovskitas no solo existen materiales superconductores, sino también materiales aislantes o dieléctricos, que son óptimos candidatos para ser sustratos en la formación de películas superconductoras, debido a sus similares características estructurales con los superconductores, gracias a la absorción de energía en las transiciones de fase en función de los cambios de temperatura [3]. Estas películas en las que se tienen sustratos aislantes con refuerzos superconductores, constituyen la formación de materiales compuestos o compósitos, resaltando la porosidad del material, generándose clúster de los materiales constituyentes separadamente. Gracias a esta cualidad se pueden tener compósitos superconductores, sin que el porcentaje total de la película lo sea. Con esto se pueden reducir costos en la elaboración y se pueden generar nuevas

propiedades físicas, cuando en los materiales por separado no se tendrían [5]. La finalidad de este trabajo es estudiar la estabilidad química del compuesto SGSO, con el superconductor GBCO, para ser usados como potencial sustrato en un capa búfer. Para esto, primero se sintetizó el SGSO, y luego se mezcló con GBCO para formar los compósitos GBCO/SGSO en proporciones de 50/50 a 20/80. Posteriormente, mediante análisis Rietveld, usando datos de difracción de rayos X, se determinó cuantitativamente los porcentajes en volumen de las fases presentes en los compósitos, y si coexisten por separado las dos fases sin reaccionar químicamente entre ellas. También el estudio del comportamiento magnético, a través de medidas de magnetización, entre 50K-250K, determinando la temperatura crítica, para cada uno de los compósitos, finalmente se realizó un estudio del efecto percolativo eléctrico por medio de medidas I-V, el cálculo de umbrales en la transición de fases y exponentes críticos comparables con la literatura [8][9].

2. DETALLES EXPERIMENTALES

La síntesis de $\text{Sr}_2\text{GdSbO}_6$ y $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se realizó por medio de reacción en estado sólido, a partir de los óxidos precursores (Gd_2O_3 (99.9%), Sb_2O_3 (99.999%), CO_3Sr (99.995%), CuO (99.999%), a altas temperaturas ($>1150^\circ\text{C}$, $>900^\circ\text{C}$ respectivamente), en un horno tipo mufla. Estos óxidos fueron molidos y mezclados finamente

en un mortero de ágata por un tiempo de una hora. La mezcla se prensó en forma de pastillas cilíndricas de 10 mm de diámetro por 2 mm de alto a una presión de 873 MPa en una prensa hidráulica y se sometieron a un tratamiento térmico de sinterización. Después de obtener el SGSO, se procedió a la síntesis de los compósitos GBCO/SGSO en proporciones de 50/50 a 20/80 a temperatura de 900 C, para tal fin cada una de las muestras de compósitos se molió, mezcló y empastilló a una presión de 873 Mpa. Las pastillas fueron sometidas a un tratamiento térmico en atmósfera de O₂ aplicado a las 30 horas después de iniciado el tratamiento durante un intervalo de 24 horas a flujo constante. La estabilidad química entre el GBCO y SGSO se estudió mediante un análisis cuantitativo de fases de los patrones de difracción de rayos X de esos compósitos por medio del método de refinamiento Rietveld. Los patrones de difracción de rayos X del SGSO, GBCO y de los compósitos GBCO/SGSO se registraron a través de un difractómetro PANalytical X'pert, usando la radiación Co-K_α = 1.7890 Å, con un ángulo 2 grados entre 20 y 90 grados con pasos de 0,02 grados y un tiempo por paso de 1 segundo. Las medidas de magnetización ZFC fueron realizadas en un magnetómetro Versalab VSM (Vibrating Sample Magnetometer) Quantum Desing, en un rango de 50K a 250K. La morfología de cada uno de los compósitos y su respectiva composición química fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía EDX. El estudio eléctrico de los compósitos se realizó mediante medidas de voltaje en función de la corriente, en un Resistómetro DC, con rango de 0.0 V - 0.20 mV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A través de la técnica de difracción de rayos X, se determinó que Sr₂GdSbO₆ cristaliza en una estructura cubica simple con simetría 225, grupo espacial Fm-3m y que pertenece al grupo de las perovskitas dobles complejas. Esta estructura fue previamente simulada en el software Spuds y visualizada en el software PCW. A través de refinamiento de patrones de difracción (Figura 1) por el método Rietveld. Se determinaron los parámetros estructurales $a=8.29(4)\text{Å}$ y $\alpha = 90^\circ$ correspondientes un $\chi^2= 1.557$ y $R_f=6,79\%$.

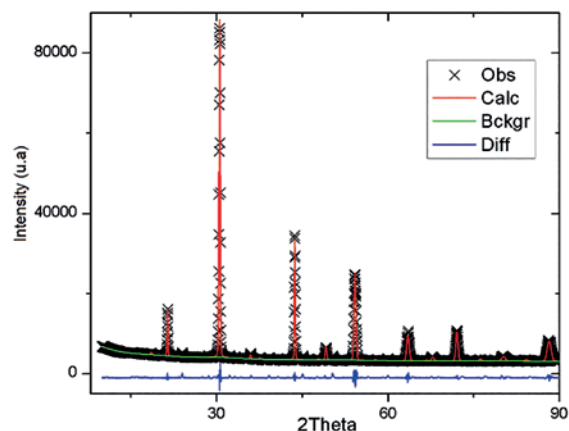


Figura 1. Patrón de difracción refinado para el Sr₂GdSbO₆. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y la línea roja al patrón simulado.

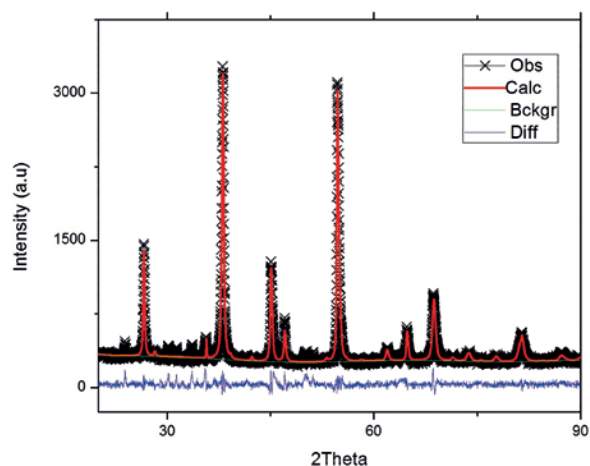


Figura 2. Patrón de difracción refinado para el GdBa₂Cu₃O_{7.8}. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y la línea roja al patrón simulado.

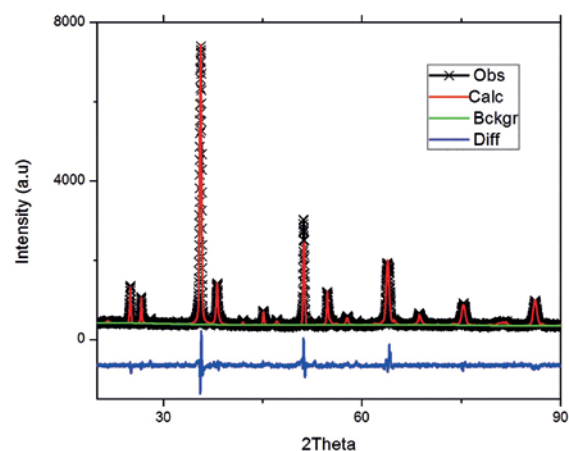


Figura 3. Patrón de difracción refinado para el compuesto GdBa₂Cu₃O₇/Sr₂GdSbO₆ con proporción 35/65. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y la línea roja al patrón.

También a través de medidas XDR y análisis Rietveld (Figura 2), se determinó que $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ cristaliza en una estructura ortorrómbica, con simetría 47 y grupo espacial Pmmm. Siendo sus parámetros estructurales $a=3.863(7)\text{Å}$, $b=3.884(7)\text{Å}$, $c=11.682(6)\text{Å}$ y $\alpha=90^\circ$, correspondientes a $\chi^2=1.943$ y $Rf=4,82\%$.

En la figura 3, se observa el espectro de difracción con su respectivo refinamiento Rietveld, en los que se destacan los picos característicos para los materiales GBCO y SGSO, confirmando la coexistencia de dos fases y la estabilidad química de las fases en un único volumen, sin reacción, formando un material compuesto. Para este caso se encontró que la fase 1 correspondiente al SGSO cristaliza en una estructura cúbica simple de simetría 225, grupo espacial Fm-3m, con parámetros de red $a=8.292(2)\text{Å}$. La fase 2 corresponde a GBCO, el cual cristaliza en una estructura ortorrómbica, con simetría 47 y grupo espacial Pmmm, con parámetros de red $a=3.874(8)\text{Å}$, $b=3.881(5)\text{Å}$, $c=11.688(4)\text{Å}$ y $\alpha=90^\circ$, correspondientes a $\chi^2=1.793$ y $Rf=4,82\%$.

Tabla 1. Posiciones atómicas y factores de ocupación para el compuesto GBCO/SGSO en proporción 35/65.

Fase	Ion	X	Y	Z	f
	Sr	0.250(0)	0,250(0)	0.250(0)	1.0
GBCO	Gd	0.000(0)	0,000(0)	0.000(0)	0.9
35 %	Sb	0.500(0)	0,500(0)	0.500(0)	0.9
	O	0,257(8)	0,000(0)	0.000(0)	1.0
	Ba	0.500(0)	0,500(0)	0.819(9)	1.0
	Gd	0.500(0)	0,500(0)	0.500(0)	0.6
	Cu	0.000(0)	0,000(0)	0.000(0)	0.7
SGSO	Cu	0.000(0)	0,000(0)	0.641(3)	0.9
65 %	O	0.000(0)	0.500(0)	0.000(0)	1.6
	O	0.500(0)	0.000(0)	0.629(6)	4.0
	O	0.000(0)	0.500(0)	0.621(4)	3.6
	O	0.000(0)	0.000(0)	0.860(5)	0.0

En la tabla 1, se reportan las posiciones atómicas correspondientes al análisis de refinamiento Rietveld del compuesto GBCO/SGSO con una variación volumétrica de 35 % de GBCO, resaltándose la presencia de dos fases con un porcentaje de volumen de GBCO(25,33 %) y SGSO(74,67 %) para densidades de $7,016\text{ g/cm}^3$ y $6,427\text{ g/cm}^3$ respectivamente.

En la Figura 4, se comparan las estructuras para GBCO, donde (a) corresponde a la estructura reportada [6], (b) la estructura debida al análisis Rietveld de la muestra GBCO/SGSO correspondiente a la variación 35/65. Se observa un desplazamiento vertical para los átomos de Cobre, haciendo que la estructura sea un poco más alargada en el eje z, sin embargo se mantiene la geometría de los planos Cu-O en (b) similar al reportado en (a), los cuales son los responsables de la respuesta magnética de carácter superconductor [7].

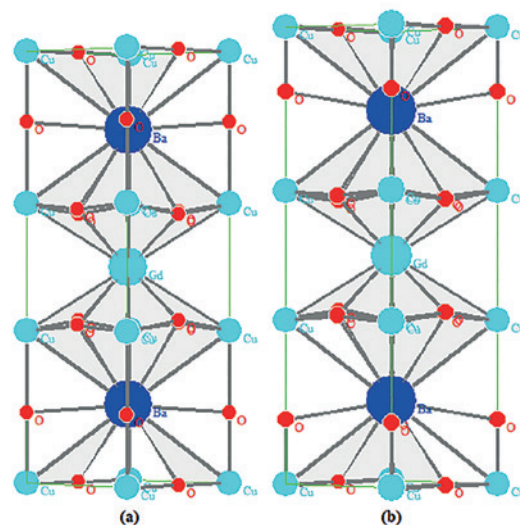


Figura 4. Estructura de GBCO (a) Reportada (b) Observada. Visto a lo largo del eje z

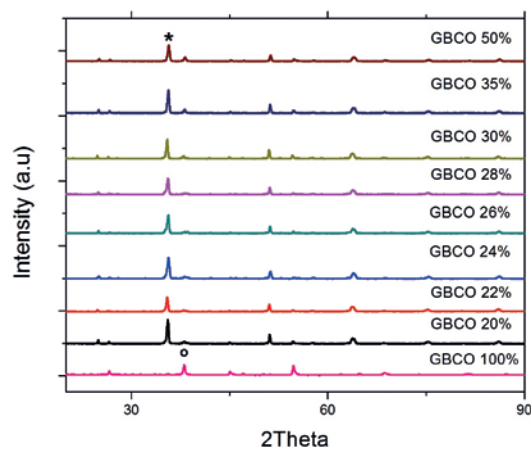


Figura 5. Patrones de difracción para las diferentes variaciones volumétricas (*-Pico principal fase Sr_2GdSbO_6 . o -Pico principal Fase $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$).

En la Figura 5 se observa los patrones de XDR para las diferentes concentraciones del compuesto GBCO/SGSO, destacándose los picos principales para cada uno de los materiales por separado, evidenciándose la coexistencia de dos materiales

en un mismo volumen, sin que reaccionen produciendo un tercer compuesto, siendo químicamente estables. Esto se logra gracias a que en el proceso de sinterización con presencia de atmósfera de oxígeno, la temperatura se eleva hasta la temperatura de síntesis del GBCO (900 C), la cual es más baja que la del SGSO (1150 C), impidiendo una gran agitación térmica, que genere reacciones químicas. Además como se observa en la Tabla 2 no hay gran variación en los parámetros de red de los distintos compósitos.

Al realizar los respectivos refinamientos, encontramos que todos los compósitos cristalizan en una estructura cúbica simple y ortorrómbica,

correspondientes a las dos fases presentes, siendo esta una prueba cuantitativa de la buena estabilidad química del compuesto. En la tabla 2 observamos los diferentes parámetros de red, el Chi cuadrado e indicador de bondad de los diferentes refinamientos por método Rietveld, la temperatura crítica de las medidas de magnetización en función de la temperatura (Figura 8) y el análisis cuantitativo de fases en volumen para cada uno de los compósitos. Se observa que los parámetros de red se mantienen constantes, sin embargo las posiciones atómicas en z, registradas en la tabla 1, y mostradas en la figura 4, varían en relación a la estructura GBCO reportada.

Tabla 2. Parámetros estructurales, Chi cuadrado, indicador de bondad del ajuste, temperaturas críticas de compósitos GdBa₂Cu₃O_{7-?}/Sr₂GdSbO₆ a diferentes variaciones volumétricas y análisis cuantitativo de fases por refinamiento Rietveld.

GBCO/ SGSO	Fase	a(Å)	b(Å)	c(Å)	χ^2	Rf ²	T _c (K)	Análisis cuantitativo
20/80	SGSO	8.294(4)			1.907	0.0855	74,68	0.8308 0.1691
	GBCO	3.858(9)	3.896(5)	11.692(4)				
22/78	SGSO	8.295(2)			1.539	0.1296	75,09	0.7965 0.2034
	GBCO	3.896(6)	3.893(4)	11.550(8)				
24/76	SGSO	8.296(9)			1.169	0.0854	75,18	0.7892 0.2107
	GBCO	3.871(7)	3.899(7)	11.468(3)				
26/74	SGSO	8.292(0)			2.756	0.1305	75,49	0.9024 0.0975
	GBCO	3.812(7)	3.906(3)	11.727(2)				
28/72	SGSO	8.287(8)			1.429	0.1134	77,62	0.8079 0.1920
	GBCO	3.840(5)	3.895(9)	11.695(9)				
30/70	SGSO	8.290(6)			1.625	0.1128	78,97	0.7368 0.2631
	GBCO	3.863(1)	3.889(6)	11.686(8)				
35/65	SGSO	8.292(2)			1.793	0.0906	80,9	0.7467 0.2532
	GBCO	3.874(8)	3.881(5)	11.688(4)				
50/50	SGSO	8.289(8)			1.216	0.0771	82,52	0.6475 0,3524
	GBCO	3.865(5)	3.890(2)	11.680(8)				

En la figura 6 y figura 7, se observa las micrografías SEM para el GBCO y para el compuesto GBCO/SGSO en proporción 35/65, en la cual se puede diferenciar dos tipos de materiales al ser comparadas, evidenciando un clúster de GBCO en la parte izquierda de la figura.

También se observa que el material SGSO es mucho más particulado, con granos del orden de 1 μm , además de una forma un poco más definida y submicrométrica, lo que causa que el compuesto sea más poroso y facilite las formación clústers en el volumen.

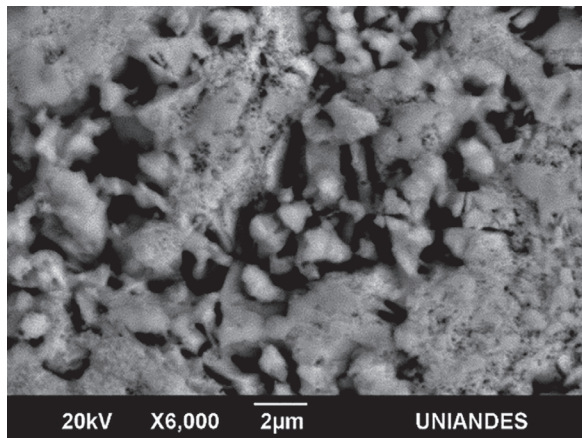


Figura 6. Micrografía SEM de GdBa2Cu3O7-? a 6.00KX

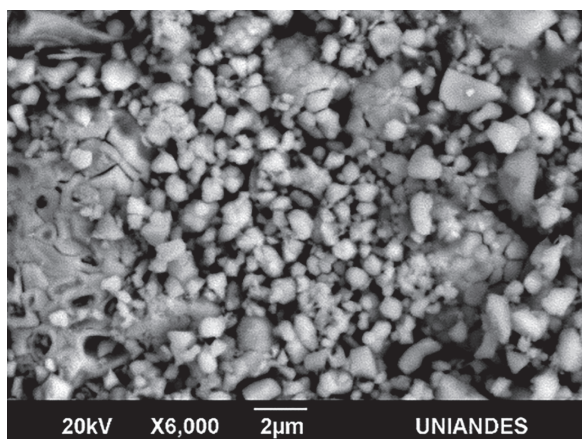


Figura 7. Micrografía SEM de compósitos GBCO (35)/SGSO (65) a 6.00KX

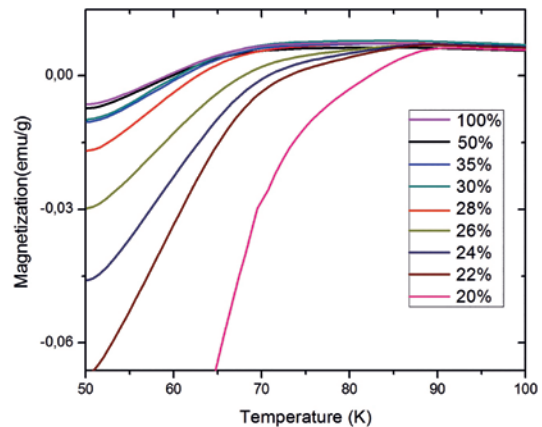


Figura 8. Medidas de magnetización de compósitos GBCO/SGSO a 50 Oe.

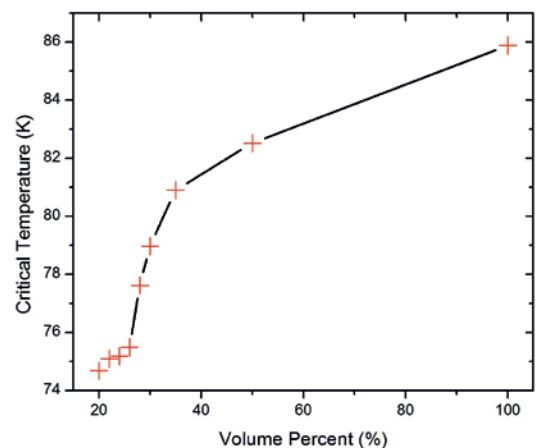


Figura 9. Temperatura crítica en función de la variación volumétrica.

En la figura 8, se observa la gráfica de las medidas de magnetización en función de la temperatura para las diferentes variaciones volumétricas de compósitos GBCO/SGSO, estas temperaturas y las distintas variaciones están registradas en la tabla 2. Se registra un comportamiento netamente superconductor para todas las variaciones del compuesto, proporcionando una evidencia magnética de la presencia de material superconductor en el volumen del compuesto.

En la figura 10 se reporta la Temperatura crítica en función de la variación volumétrica, en la cual se observa un aumento del Tc a medida que el porcentaje de GBCO aumenta, proporcionando una clara evidencia que el volumen de material SGSO afecta la respuesta superconductora del material, ya que a medida que aumenta la temperatura crítica en cada compuesto, disminuye el porcentaje de volumen de SGSO en el material.

En la figura 10 se observa las medidas de resistividad en función de la variación de volumen, en el cual se encuentra una alta resistividad del orden de 10^9 para bajos porcentajes de GBCO en el compuesto. A medida que es porcentaje de GBCO aumenta, disminuye la resistividad hasta un valor casi cero, en él se evidencia la aparición de una región con una transición de fase metal-aislante para valores cercanos a 30%. De acuerdo con la teoría de Percolación según el modelo de Kussy [1] se encontraron dos fases, para las cuales se calcularon los volúmenes críticos y los exponentes críticos para las dos fases: para la fase aislante se modelo a través de la linealización en un gráfico log-log por medio de la función $\rho = \rho_0(V_c - V)^s$, para $V_c < V$ con $V_c = 0,13$, $s = -0,55$ y $\rho_0 = 8,5980 \times 10^8 \Omega m$, se evidencia en la fase aislante que el volumen crítico es muy bajo, debido a la rápida disminución de la resistividad, evidenciándose según el modelo

Random Resistor cum Tunneling bond Network (RRTN) un transporte de carga semiclásico en el cual no se genera un clúster percolante pero se genera tunelamiento en las uniones de los granos metal - aislante, generando así un clúster con enlaces de tunelamiento (T-Bonds)[2]. Para la fase conductora se tiene $\rho = \rho_0(V - V_c)^{-t}$, para $V_c > V$ con $V_c = 0,34$, $t = 6,66$ y $\rho_0 = 1,5233 \Omega m$, en el cual el volumen crítico (V_c) es cercano al 30 % en el cual se presenta un clúster percolante, el valor del exponente crítico t es un poco alto comparado con el universal para redes 3D ($t = 2$) y $t = 1,42$ nuevamente indicando una no universalidad sin embargo en la figura 11 se observa un aumento en la resistencia del material a medida que aumenta el voltaje, con variación en corriente, esto nos indica la presencia de una fase óhmica, pero también la presencia de material dieléctrico para una fase aislante según el modelo RRTN para $V > V_c$ en la curva I-V debe tener un comportamiento lineal hasta que se encuentre el umbral de tensión macroscópica Para valores de $V < V_c$ se encuentra una pequeña región no lineal, al realizar el gráfico I-V se encontró que en toda la medida hay un comportamiento lineal, asumiendo que no se llegó a la tensión requerida en contraposición el exponente crítico t está en coherencia con el modelo RRTN con un exponente crítico $t=1,33$ a pesar de esto, la figura 11 nos indica que hay formación de clústers de tipo T-Bond o enlaces de tunelamiento entre microgranos de material superconductor y aislante, los cuales para bajas proporciones de GBCO, encuentran un camino para que haya transporte eléctrico de carga a través del compuesto

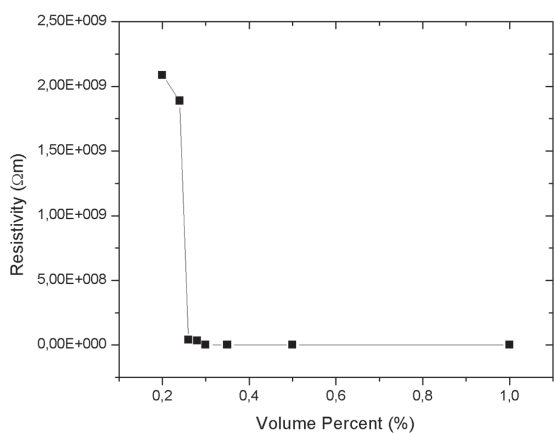


Figura 10. Resistividad de compósitos GBCO/SGSO en función de la proporción volumétrica

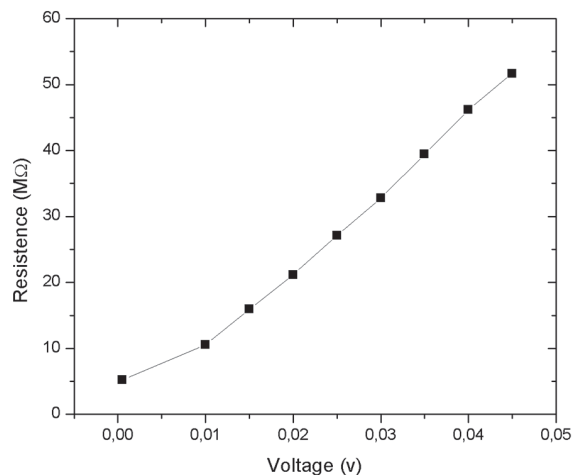


Figura 11. Resistencia en función del Voltaje para el compósitos GBCO para las diferentes variaciones volumétricas.

4. CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis de los compuestos Sr_2GdSbO_6 (SGSO) y $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (GBCO) y del compuesto tipo perovskita compleja $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta} / Sr_2GdSbO_6$ por medio del método de reacción de estado sólido para diferentes variaciones volumétricas, encontrando a través de análisis cuantitativo de fases por medio de refinamiento Rietveld, que los dos materiales coexisten en un solo volumen, sin reaccionar, conservando sus propiedades estructurales y magnéticas por separado, manteniendo la estabilidad química del material.

Para cada una de la variaciones volumétricas se encontró que cada fase es del mismo grupo espacial (Fm-3m 225 para SGSO y Pmmm 47 para GBCO), que los compuestos sintetizados separadamente, con la única diferencia que las posiciones atómicas en z para los Cu y O en el GBCO, aumentan en comparación con la estructura reportada [4], haciendo que la estructura sea un poco más alargada en esa dirección. Sin embargo los planos Cu-O, responsables de la respuesta superconductor [5] se mantienen de igual forma que en la estructura reportada [4], haciendo que todas las muestras independientemente de la variación volumétrica tuvieran respuesta magnética del tipo superconductor, comprobando magnéticamente, que en el volumen coexiste una porción de material GBCO, sin embargo las temperaturas

críticas varían en cada compuesto disminuyendo a medida que aumenta la proporción de SGSO, afectando volumétricamente la respuesta superconductor.

En las medidas de resistividad se observa una transición de fase metal - aislante con un volumen crítico de 0,34 y un exponente crítico $s = -0,55$, para altas concentraciones, haciendo evidente la presencia de un clúster percolante de acuerdo al modelo de Kuschy en una configuración Random Resistor Network, sin embargo el exponente crítico no está de acuerdo con la literatura, indicando una no universalidad. Para concentraciones bajas se encontró un volumen crítico de 0.13 y un exponente crítico $t = 6,66$, evidenciando la formación de un clúster T-Bonds o enlaces de tunelamiento, a pesar que el exponente crítico no es coherente con la literatura, sin embargo un factor determinante que apunta a tener un comportamiento del tipo Random Resistor Cum Tunelling bond Network, fue que se observó un incremento en la resistencia del material para bajas concentraciones y la variación lineal de la corriente con respecto al voltaje, confirmando la presencia de una fase óhmica y aislante con presencia de clusters T-bonds para estos volúmenes.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo de investigación fue realizado gracias al apoyo de la Dirección de Investigaciones de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, a través del apoyo a estudiantes de Maestría, con el proyecto *Producción y Caracterización de Compósito Tipo Perovskita Compleja $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / Sr_2GdSbO_6* , código SGI 1157.

REFERENCIAS

- [1] Sen A. K, Bardham K. K, Chakrabarti B. K, *Quantum and Semiclassical Percolation and Breakdown in Disordered Solids* Lect Notes Phys **762**, Springer, Berlín, 1-19 (2009)
- [2] Bhattacharyya P, Chakrabarti B. K, *Modelling Critical and Catastrophic Phenomena in Geoscience*, Lect Notes Phys **705**, Springer, Berlin (2007) 507-513.
- [3] Hazen M. R. *Perovskites*. Scientific American. 258 74-81 (1988)
- [4] Matar S.F, Prog. Solid State Phys. 31, 239 (2003).
- [5] Ortiz Díaz O. *Ordenamiento Estructural, Estabilidad Química y Análisis del Efecto Percolativo en Compósitos de Perovskita compleja y Sr_2SbO_6 con superconductores de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . Universidad Nacional de Colombia. (2003)
- [6] Asano H, Takita K, Ishigaki T, Akinnaga H, Katoh H, Masuda K, Imai M, Nishino M, *Crystal structure of the High Tc superconductor $LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Ln=Sm, Eu and Gd)* Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (1987) 26 1410-1412.
- [7] Fujimori A. *Photoemission studies of high Tc oxides: Character of doped Oxygen holes and pairing mechanics. Mechanics of High temperature superconductivity*, Proceedings of the 2nd NEC symposium. (1988) 187.
- [8] O. Ortiz Diaz et al, Physica B Condensed Matter 398(2):196-199 · September 2007
- [9] Q. Madueño et al, Mod. Phys. Lett. B 20, 427 (2006)

A Study of the Quantum Correlations in a Tavis-Cummings System

Estudio de correlaciones cuánticas en un sistema Tavis-Cumming

D. Madrid-Úsuga^{a*}

P. Villamil^b

Fecha de Recepción: 03 - sep - 2017

Fecha de Aceptación: 06 - dic - 2017

Abstract

The quantum correlations of two qubits in a microcavity with dissipation and a single quantized mode of the electromagnetic field are studied. In order to study our physical system, the Tavis-Cummings model and the formalism of the master equation of the density operator under the Born-Markov approximations will be used. The cavity mode will be coupled with an external pulsed laser and the master equation of the density operator that describes the evolution of the system will be solved numerically. The concurrence, the quantum mutual information, and the quantum discord are determined for the system of two qubits. The correlations are studied as a function of the dimensionless quantity $\tau = gt$ when the intensity of the laser cavity coupling varies, and two initial conditions are considered in the weak coupling regime in which the dynamic evolution of these correlations was studied.

Keywords: Open Quantum Systems, Master Equation, Tavis-Cummings Model, Quantum Correlations, Concurrence, Mutual Information, Quantum Discord.

Resumen

Se estudian las correlaciones cuánticas de dos qubits en una microcavidad con disipación y un solo modo cuantificado del campo electromagnético interactuado con ella. Para estudiar nuestro sistema físico, se utiliza el modelo de Tavis-Cummings y el formalismo de la ecuación maestra del operador de densidad bajo las aproximaciones de Born-Markov. El modo de cavidad estará acoplado con un láser pulsado externo y la ecuación maestra del operador de densidad que describe la evolución del sistema será resuelta numéricamente. La concurrencia, la información mutua cuántica y la discordancia cuántica se determinan para el sistema de dos qubits. Las correlaciones se estudian como una función de la cantidad dimensional $\tau = gt$ cuando la intensidad de acoplamiento cavidad láser varía, y se consideran dos condiciones iniciales en el régimen de acoplamiento débil en los que se estudió la evolución dinámica de estas correlaciones.

Palabras clave: Sistemas Cuánticos Abiertos, Ecuación Maestra, Modelo Tavis-Cummings, Correlaciones Cuánticas, Concurrencia, Información Mutua, Discordia Cuántica.

^aDepartamento de Física, Universidad de Sucre, A.A. 406, Sincelejo, Colombia.

*Correo electrónico: duvalier82@gmail.com

^bDepartamento de Física, Universidad de Sucre, A.A. 406, Sincelejo, Colombia.

1. INTRODUCCIÓN

The quantum computing theoretically studies systems that make direct use of the phenomena of quantum mechanics, such as superposition and entanglement, to perform operations on data [1]. Considering that the common digital computation requires that the data be coded in binary digits (bits), each of which is always in one of two defined states (0 or 1), quantum computation uses qubit bits, which can be in a superposition of states. The field of quantum computation began with the work of Paul Benioff [2] and Yuri Manin in 1980 [3], Richard Feynman in 1982 [4] and David Deutsch in 1985 who outlined the basic principles of quantum computation and proposed the idea of a quantum computer [5]. As of 2016, the development of real quantum computers is still in its infancy. Experiments have been carried out in which quantum computational operations were performed on a very small number of quantum bits [6]. Practical and theoretical investigations continue and many groups worldwide investigate quantum computation in an effort to develop quantum computers that can assist in the development of existing problems that have so far as in the area of cryptanalysis [7].

The potential of use in quantum computation motivates the detailed study of two-level atoms, in particular the atoms in the optical cavities where these can interact strongly with the individual photons. The system of a two-tiered atom coupled to a single cavity mode is known as the Jaynes-Cummings model; Models of more complicated systems with multi-level atoms can be developed using their basic ideas, such as the Dicke model that corresponds to a set of two-level N atoms that may be interacting with each other [8].

In this work we will study the non-classical properties of the Tavis-Cummings system, which considers two qubits that interact with a single cavity mode and consider an external pulse that interacts with the unique cavity mode. Knowledge of the behavior of such systems may lead some day to applications in the field of quantum computing, or in related fields. The knowledge of how two-level and multi-level atoms (more suitable for real systems) behave compared to idealized systems has direct relevance to know if such multilevel

atoms, for example, can be used as qubits to encode quantum information.

Some of these properties is quantum entanglement (QE) is a property of quantum systems that exhibit correlations that can not be explained classically and their discovery marks a big difference between the classical and quantum behavior of composite systems. However, QE is not the only useful quantum correlation for the quantum processing of information. Quantum discord (QD), initially introduced by Ollivier and Zurek [9] and later by Henderson and Vedral [10], is defined as the difference between the mutual information of the system and the information obtained after measuring one of the parts of the system. Quantum discord gives a measure of the quantum correlations and in particular of how much a system is disturbed when it is measured and the information obtained from it. QD measures quantum correlations of a more general type than entanglement. Curiously, it has been theoretically and experimentally demonstrated that separable states supply an increase in the computational speed in comparison with the classical states in some models of quantum computation [11].

Entanglement and quantum discord are of great interest because they constitute one of the basic tools for studying the effects in atoms located in cavities, in quantum optics, in trapped ions, in the optomechanics of cavities, etc. Correlations can be obtained, such as mutual information, concurrence, and non-classical correlations between the photons that leave a cavity and the cavity mode. These phenomena have been measured in atomic systems as well as in solid-state systems [12] Additionally, these correlations produce blocking of photons and tunneling, which can be used for the generation of single photons for the quantum processing of information [13] and high-precision detection and metrology, as well as the quantum simulation of many-body systems citecarusotto2009.

This article is organized as follows. In section II First we review the description of the model of Tavis-Cummings, in addition, it is considered an external laser coupled with a mode of the cavity. In Section III we present the definitions of concurrence and its relation to entanglement in quantum systems, Von Neumann's entropy and mutual

information. We present the concept of quantum discord introduced by Ollivier and Zurek, which gives information of the quantum correlations present in a system. In Section IV, the dynamic evolution of interlacing, concurrency, mutual information and quantum discord for two different initial conditions in the weak coupling regime, and we conclude in section V.

2. THEORY

2.2 Hamiltonian of system

The quantum system is made up of two qubits in the interior of a nanocavity with dissipation, which interact with a single quantized mode of the electromagnetic field with a frequency of ω_c . The qubit-cavity system is coherently impacted by a laser pulse with central frequency ω_l and intensity η . See Fig.1. In the dipolar approximations and those of the rotating wave, the Hamiltonian that describes the dynamics is given by \hat{H}'_S :

$$\hat{H}'_S = \hat{H}_0 + \hat{H}_{AC} \quad (1)$$

These Hamiltonians are expressed as:

$$H_0 = \hbar\omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar\omega_1 \hat{\sigma}_+^1 \hat{\sigma}_-^1 + \hbar\omega_2 \hat{\sigma}_+^2 \hat{\sigma}_-^2, \quad (2)$$

$$H_{AC} = i\hbar g_1 (\hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_-^1 - \hat{a} \hat{\sigma}_+^1) + i\hbar g_2 (\hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_-^2 - \hat{a} \hat{\sigma}_+^2), \quad (3)$$

In them, ω_c , ω_1 , and ω_2 are the frequencies of the cavity mode, of qubit 1, and of qubit 2, respectively. \hat{a} and \hat{a}^\dagger are the annihilation and creation operators associated with the single quantized mode of the electromagnetic field; $\hat{\sigma}_+^i = |e^i\rangle\langle g^i|$ y $\hat{\sigma}_-^i = |g^i\rangle\langle e^i|$, ($i = 1, 2$) are the Pauli operators of the i th qubit, and each possesses a transition frequency ω_i . The coupling constant g_i is the intensity of the coherent interaction between each qubit and the quantized mode of the electromagnetic field. If $\omega_l \sim \omega_c$, the laser-cavity interaction can be considered by means of a linear coupling constant ε between the laser and the cavity mode. The Hamiltonian of interaction between the quantized mode of cavity and the laser becomes

$$\hat{H}_{LC} = i\hbar\eta (\hat{a}e^{-i\omega_l t} - \hat{a}^\dagger e^{i\omega_l t}) \quad (4)$$

where $\eta = \varepsilon \frac{c\varepsilon_0}{\omega_l} \sqrt{\frac{2\pi c^2}{\hbar\omega_c V}}$ represents the intensity of the interaction. There $V = L^3$ is the volume of the cavity, ε is the coupling constant between the laser and the cavity mode, and c is the speed of light.

In the rotating wave approximation to the frequency ω_l , the total Hamiltonian of the system is:

$$\hat{H}'_S = \hat{H}_0 + \hat{H}_{AC} + \hat{H}_{LC} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}'_S = & \hbar\Delta_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar\Delta_1 \hat{\sigma}_+^1 \hat{\sigma}_-^1 + \hbar\Delta_2 \hat{\sigma}_+^2 \hat{\sigma}_-^2 \\ & i\hbar g_1 (\hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_-^1 - \hat{a} \hat{\sigma}_+^1) + i\hbar g_2 (\hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_-^2 - \hat{a} \hat{\sigma}_+^2) \\ & i\hbar\eta (\hat{a} + \hat{a}^\dagger). \end{aligned} \quad (6)$$

Here, $\Delta_c = \omega_c - \omega_l$ and $\Delta_i = \omega_i - \omega_l$ are the detuning of the cavity and of the i th qubit with respect to the frequency of the laser.

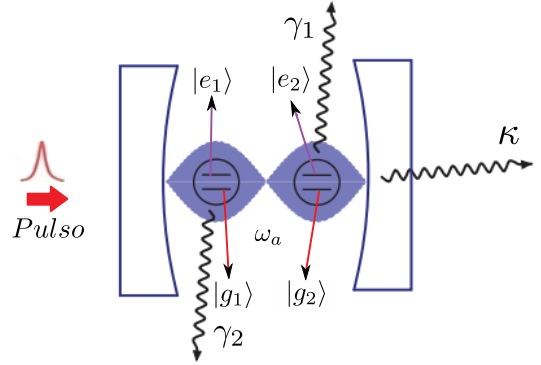


Figure 1. Representation of 2 qubits in the interior of a cavity with dissipation and a single quantized mode of the electromagnetic field with frequency ω_a coupled with a pulsed laser of frequency ω_l , κ represents the rate of decay of the field of the cavity, and γ_i is the rate of spontaneous emission of the i th qubit.

The dynamics of the qubit-cavity system are determined with the master equation of the density operator in the Lindblad form.

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho}_S = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}'_S, \hat{\rho}] - \frac{\kappa}{2} \mathcal{L}[\hat{a}] - \frac{\gamma_1}{2} \mathcal{L}[\hat{\sigma}_+^1] - \frac{\gamma_2}{2} \mathcal{L}[\hat{\sigma}_+^2]. \quad (7)$$

In this equation, $\hat{\rho}$ is the density operator of the coupled qubit-cavity system. The Lindblad operator $\mathcal{L}[\hat{x}]$ takes the form:

$$\mathcal{L}[\hat{x}] = \hat{x}^\dagger \hat{x} \hat{\rho} + \hat{\rho} \hat{x}^\dagger \hat{x} - \hat{x} \hat{\rho} \hat{x}^\dagger \quad (8)$$

and models the incoherent decay. Eq.(6) contains of 4 terms on the right of the equals sign. The first describes the coherent evolution of the qubit-cavity system, the second describes the rate of decay of the field of the cavity, and the third and fourth describe the processes of spontaneous emission of the i th qubit, κ and γ_i are the rates at which photons escape across the mirrors of the cavity and the rate of decay due to spontaneous emission, respectively. The master equation is solved numerically using the program QuTip: Quantum Toolbox in Python, truncating the states of the photons at 10. This method is completely quantum mechanical, and additional approximations besides those of Born-Markov are not carried out.

3. QUANTUM ENTANGLEMENT AND QUANTUM DISCORD

The Hilbert space \mathcal{H} of the compound system is given by the tensor product $\mathcal{H}_{Q_1} \otimes \mathcal{H}_{Q_2} \otimes \mathcal{H}_C$, where \mathcal{H}_{Q_1} (\mathcal{H}_{Q_2}) are the Hilbert spaces of qubit 1 (qubit 2) and \mathcal{H}_C is the Hilbert space of the cavity mode. The dynamics of the of 2-qubit system are obtained by taking the trace of the density operator $\hat{\rho}_S$ with respect to the variables of the electromagnetic field of the cavity, $\hat{\rho}_{12} = Tr_c[\hat{\rho}_S]$

The entanglement of a binary system can be quantified by means of the concurrence [14], which for an arbitrary mixed state is given by:

$$C(\hat{\rho}_{12}) = \max(\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4, 0) \quad (9)$$

which $0 \leq C(\hat{\rho}_{12}) \leq 1$ and $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3 \geq \lambda_4$ being the eigenvalues of the matrix \mathcal{R} .

$$\mathcal{R} = \hat{\rho}_{12}(\hat{\sigma}_y^1 \otimes \hat{\sigma}_y^2)\hat{\rho}_{12}^*(\hat{\sigma}_y^1 \otimes \hat{\sigma}_y^2) \quad (10)$$

The concurrence $C = 0$ indicates a separable, or non-entangled, state, and $C = 1$ indicates a maximally entangled state. Quantum discord is the first measure of quantum correlations besides entanglement. The number of quantum and classical correlations in a binary quantum system $\hat{\rho}_{12}$ can be determined by means of the quantum mutual information and the quantum discord, as Oliver and Zurek [9] propose. For a two-qubit quantum system, the quantum discord is given as the

difference between the quantum mutual information and the classical correlation, as follows [15]:

$$\mathcal{Q}(\hat{\rho}_{12}) = \mathcal{I}(\hat{\rho}_{12}) - \mathcal{C}(\hat{\rho}_{12}), \quad (11)$$

$\mathcal{Q}(\rho_{12})$ is the quantum discord, $\mathcal{I}(\rho_{12})$ is the mutual information, and $\mathcal{C}(\rho_{12})$ are the classical correlations. The mutual information of the two subsystems is expressed as:

$$\mathcal{I}(\hat{\rho}_{12}) = \mathcal{I}(\hat{\rho}_1) + \mathcal{I}(\hat{\rho}_2) - \mathcal{I}(\hat{\rho}_{12}), \quad (12)$$

where $S(\hat{\rho}_{12}) = -Tr(\hat{\rho}_{12} \log \hat{\rho}_{12})$ is the von Neumann entropy of the quantum system and $\hat{\rho}_1$ and $\hat{\rho}_2$ the reduced density operators for the subsystems qubit 1 and qubit 2, respectively. The classical correlations between the two subsystems qubit 1 and qubit 2 are given by [11, 15]:

$$\mathcal{C}(\hat{\rho}_{12}) = \mathcal{I}(\hat{\rho}_1) - \min_{\{\Pi_k\}} [\mathcal{I}(\hat{\rho}_{12}|\{\Pi_k\})] \quad (13)$$

The minimum is taken from the projective measurements $\{\Pi_k\}$ as a whole, and $\mathcal{I}(\hat{\rho}_{12}|\{\Pi_k\}) = \sum_k p_k \mathcal{I}(\hat{\rho}_k)$ is the mutual conditional entropy of qubit 1, given the complete measurements in qubit 2, with $\hat{\rho}_k = Tr_2(\Pi_k \hat{\rho}_{12} \Pi_k) / p_k$ and $p_k = Tr_{12}(\hat{\rho}_{12} \Pi_k)$.

With the initial conditions given for the system under study, this is transformed into states X, and one can calculate the quantum discord in the following way [16]:

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(\hat{\rho}_{12}) &= \mathcal{I}(\hat{\rho}_2) - \mathcal{I}(\hat{\rho}_{12}) \\ &+ \min_{\{\Pi_k\}} [\mathcal{I}(\hat{\rho}_0)|_{\theta_1}, \mathcal{I}(\hat{\rho}_{12}|\{\Pi_k\})|_{\theta_2, \theta_3}] \end{aligned} \quad (14)$$

So using Eq. (10) and (13), the degree of the quantum entanglement and the quantum discord is numerically calculated for our study system.

4. NUMERICAL RESULTS AND ANALYSIS

Initially, the evolution of the qubit-cavity system is considered without interaction with the pulsed laser. In order to simplify the problem, it is assumed that $g_1 = g_2 = g$ and $\omega_1 = \omega_2 = \omega$, so the Hamiltonian of the qubit-cavity system will be:

$$\begin{aligned} \hat{H}_S &= \hbar \omega \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar \omega \hat{\sigma}_+^1 \hat{\sigma}_-^1 + \hbar \omega \hat{\sigma}_+^2 \hat{\sigma}_-^2 + \\ &+ i\hbar g (\hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_-^1 - \hat{a} \hat{\sigma}_+^1) + i\hbar g (\hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_-^2 - \hat{a} \hat{\sigma}_+^2), \end{aligned} \quad (15)$$

and the master equation for the density operator of the system is:

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}_S = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_S, \hat{\rho}] - \frac{\kappa}{2} \mathcal{L}[\hat{a}] - \frac{\gamma_1}{2} \mathcal{L}[\sigma^1] - \frac{\gamma_2}{2} \mathcal{L}[\sigma^2], \quad (16)$$

Two initial states for the system under study have been considered like those presented in [11].

- $|\psi\rangle_{12c} = \alpha|ge0\rangle + \beta|eg0\rangle + \gamma|gg1\rangle$, here $|\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2 = 1$, for simplicity, $\alpha = \sin\theta\cos\phi$, $\beta = \sin\theta\sin\phi$, $\gamma = \cos\theta$ ($\theta \in [0, \frac{\pi}{2}]$ y $\phi \in [0, \pi]$) is chosen.
- $\rho_{12c} = (a|\Psi^+\rangle\langle\Psi^+| + (1-a)|ee\rangle\langle ee|) \otimes |n\rangle\langle n|$, where $|\Psi^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|ge\rangle + |eg\rangle\}$, corresponds to one of the maximally entangled Bell states.

In this article we will study the quantum correlations of an open quantum system. The system operator density equation (Eq. 16) takes into account different processes: coherent emission κ , which are the loss of photons through the cavity and spontaneous emission γ of the qubits. By changing the values of the free parameters in the model of

our study system, κ and γ , two different regimes of the dynamics can be obtained: weak coupling and strong coupling between the quantized mode of the cavity and The qubits. In the first regime and that will be studied here the photons emitted by the qubits have an almost null chance of being reabsorbed by the medium. Thus the excitation of the qubits is dissipated. This regime is usually observed when the transition of qubit excitation occurs within the continuum of the photon state, resulting in a finite radiative lifetime of these excitations. In this case, the emission is governed by the golden rule of fermi, resulting in an exponential decay of the population of excited states [17]. In the two figures, the concurrence reaches higher values than the quantum discord and decays more slowly. The single-mode electromagnetic field in the cavity has the responsibility for increasing the entanglement between the qubits, and as the photons in the cavity decrease so does the entanglement, until it completely disappears. Over the whole range of figures, the non-classical correlations are more robust than the classical correlations, and all of them coexist.

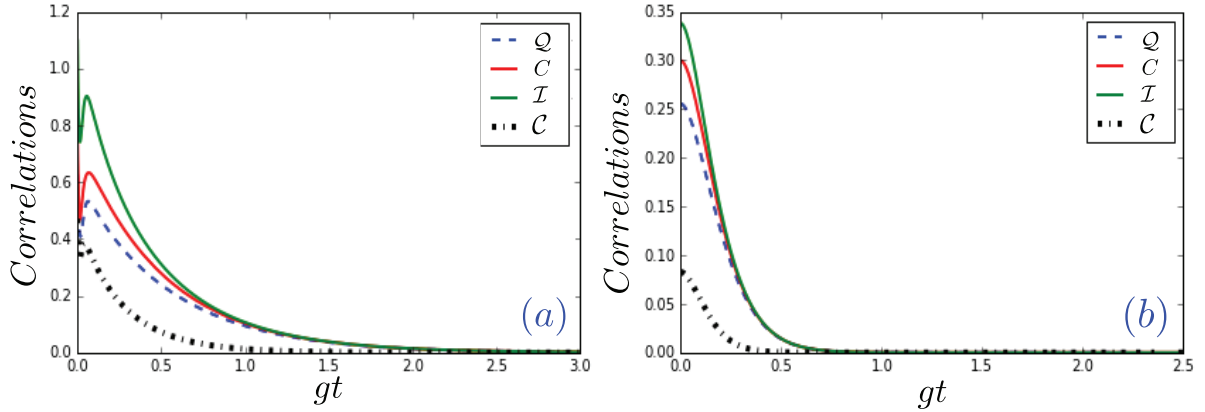


Figure 2. Quantum correlations for a qubit-cavity system as a function of gt , in the weak coupling regime. Quantum discord (dotted blue lines), concurrence (red lines), mutual Information (green lines), and classical correlations (dotted black lines) are shown. Graph (a) corresponds to the initial state $|\psi\rangle_{12c}$, $\theta = \pi/3$, $\phi = \pi/4$. Graph (b) corresponds to initial state ρ_{12c} , with $a = 0.3$, $g = 4$ GHz, $\gamma = 0.25$ GHz, and $\kappa = 20$ GHz.

In Fig. 2 we present the dynamics of the correlations: quantum discord, mutual information, concurrence and classical correlations as a function of the gt parameter, taking into account the decay effects Of the cavity and the spontaneous emission of the qubits. Fig. 2 occurs in the weak coupling regime where the parameters associated to the system satisfy the condition $16g^2 < (\kappa - \gamma)^2$. In this regime the value of the parameter ($a = 0,3$) is fixed and it is observed that a pronounced decay of the concurrence occurs until reaching a value of zero, because the effects caused by the doubly excited state For the case $|\psi\rangle_{12c}$ favor that the system loses its correlations more quickly, in addition we observe that for initial condition ρ_{12c} shown in Fig. 2 (b) the system loses correlations in a shorter time interval than in the case of the first, Demonstrating that the correlations of the system depend on the state in which the system is initially prepared, this fact is also associated

with the time in which the photons remain in the cavity, since their interaction with the qubits will be lower in this regime, as compared to a strong coupling regime.

To observe the effects caused by the increase in the intensity of the laser-cavity coupling on the quantum correlations, we consider four different values of this coupling. The dynamic evolution of the correlations for this case are shown in Fig. 3 and 4 associated with the initial conditions $|\psi\rangle_{12c}$ and ρ_{12r} respectively. The laser-mode quantized interaction of the cavity with the qubits produces excitations and transitions between energy levels causing the temporal evolution of the system to show scenarios of great interest for different purposes. If the intensity of the laser coupling-cavity mode is increased, more photons are provided by the laser to the cavity and consequently increases the mean number of photons in the driven mode.

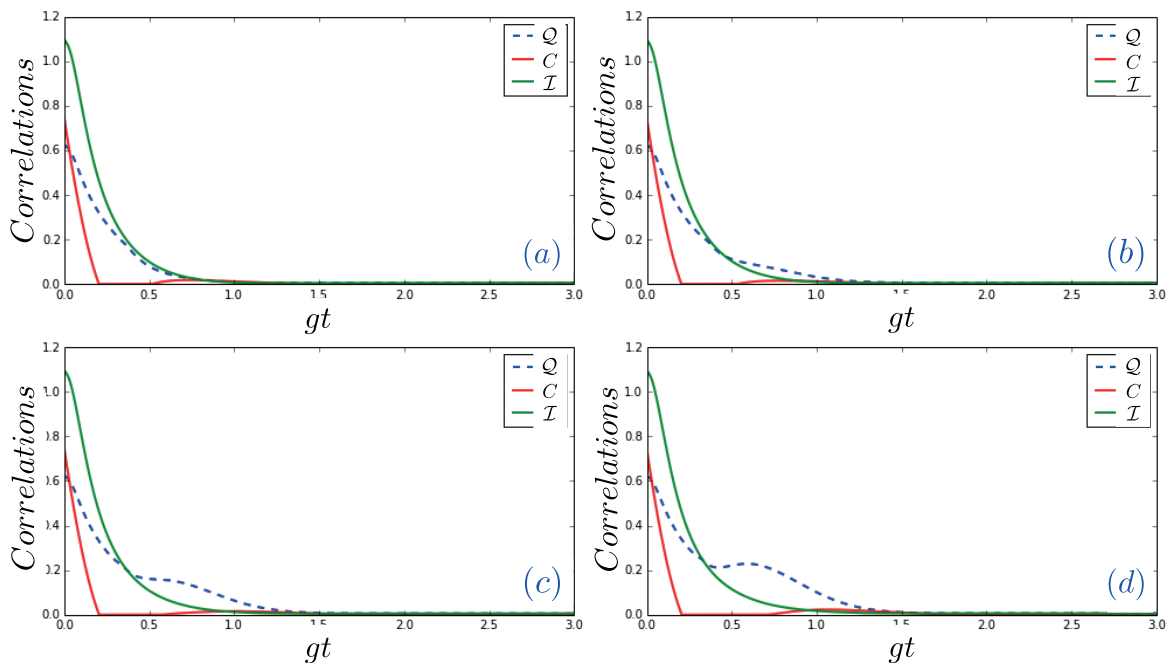


Figure 3. Dynamics of the quantum correlations as a function of gt , for the initial state ψ_{12c} , with $\theta = \pi/3$, $\phi = \pi/4$, $g = 4$ GHz, $\gamma = 0,25$ GHz, $\kappa = 20$ GHz, (a) $\Omega = 1$ GHz, (b) $\Omega = 2$ GHz, (c) $\Omega = 3$ GHz, and (d) $\Omega = 4$ GHz. In the graph, the quantum discord (dotted blue lines), the concurrence (solid red lines), and the mutual information (solid green lines) can be seen.)

Due to the small amount of time that the photons remain in the cavity, the opportunity for their interacting with the qubits is quite small, and oscillations in the correlations of Fig. 3 and 4 do not appear for the different intensities of coupling pulse-caviti. It should be kept in mind that the quantum discord plays an important part during the dissipative evolution of the qubits; it

is not a matter of only the existence of quantum correlations, but also of the way in which they interrelate [18]. Exciting the system with a laser beam can be used as an additional means of dynamically controlling the given relation between the entanglement, the concurrence, and the quantum correlations present between the quantum dots. This fact could be used as an important re-

source for the construction of non-conventional quantum protocols, as is studied in the paper [19].

Fig. 3 (a) shows that for the greatest part of the time of study of the system the entanglement almost disappears and the quantum discord rapidly approaches the value given by the total correlations or mutual information. It can be seen that this behavior changes as the intensity of the laser increases, as is shown in Fig. 3 (b), (c), and (d).

In Fig. 4, this behavior changes significantly, because the concurrence undergoes a sudden death and then revives for a longer period of time. The increase in the intensity of the laser favors the interaction of the photons with the qubits, and that is why the oscillations of the correlations tend to emerge in the system. This shows that the initial conditions of the system play an important part, because they can either favor or not favor interactions between the photons and the qubits in the cavity.

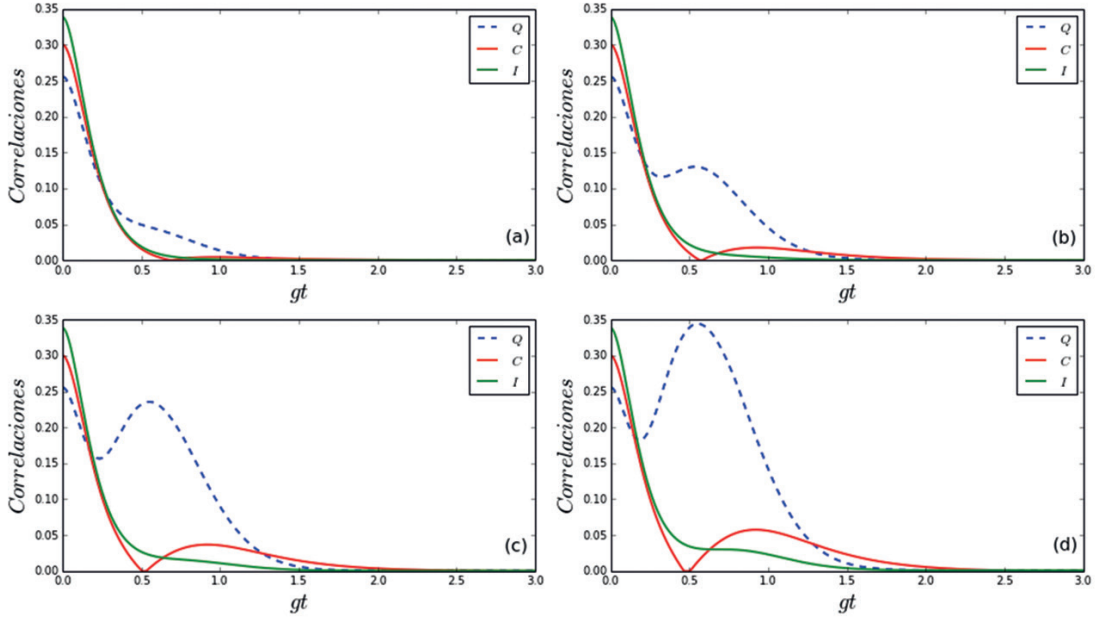


Figure 4. Dynamics of the quantum correlations as a function of gt , for the initial states ρ_{12c} , with $a = 0,3$, $g = 4$ GHz, $\gamma = 0,25$ GHz, $\kappa = 20$ GHz. (a) $\Omega = 1$ GHz, (b) $\Omega = 2$ GHz, (c) $\Omega = 3$ GHz, and (d) $\Omega = 4$ GHz. In the graph, the quantum discord (dotted blue lines), the concurrence (solid red lines), and the mutual information (solid green lines) can be seen.

Fig. 5 and 6 are presented with the aim of showing the changes in the correlations with the increase in the intensity of the laser pulse. Fig. 5 (a) and 5 (b) show that the quantum discord is the same for different intensities of the laser within the range $0,2 \geq gt \geq 1,7$. For the rest of the values of gt , the quantum discord increases with the increase in the intensity of the laser. These increases are more pronounced in the initial state ρ_{12c} .

In Fig. 5 (b), which corresponds to initial state

ρ_{12c} , greater increases in the discord can be seen than in fig. 5 (a).

In Fig. 6 (a) and 6 (b), curves of the concurrence for four intensities of the laser pulse can be seen. Initially, the concurrence is the same for all of the intensities, and then it increases in value with the increase in the intensity of the pulse, but then all of them decrease to zero in the same gt . It can be seen that while the quantum discord increases, the concurrence decreases with the increase in the intensity of the incident laser beam.

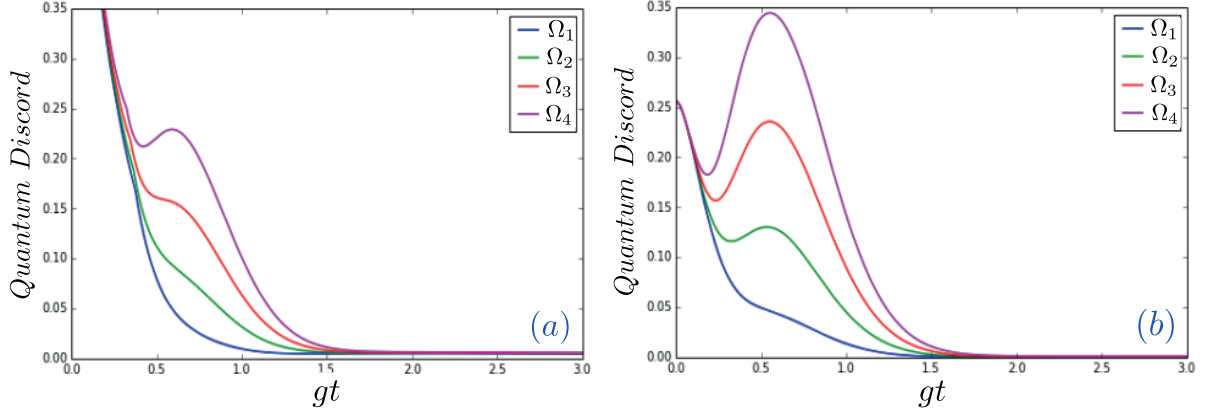


Figure 5. Quantum discord for a qubit-cavity system with incidence of a laser pulse, as a function of gt in the weak coupling regime. In the figures, the intensities $\omega_1 = 1$ GHz (blue lines), $\Omega_2 = 2$ GHz (green lines), $\omega_3 = 3$ GHz (red lines), and $\Omega_4 = 4$ GHz (pink lines) are shown. (a) Corresponds to the initial state $|\psi\rangle_{12C}$, with $\theta = \pi/3$ and $\phi = \pi/4$, and (b) Corresponds to initial state ρ_{12C} , with $a = 0,3$, $g = 4$ GHz, $\gamma = 0,25$ GHz, and $\kappa = 20$ GHz.

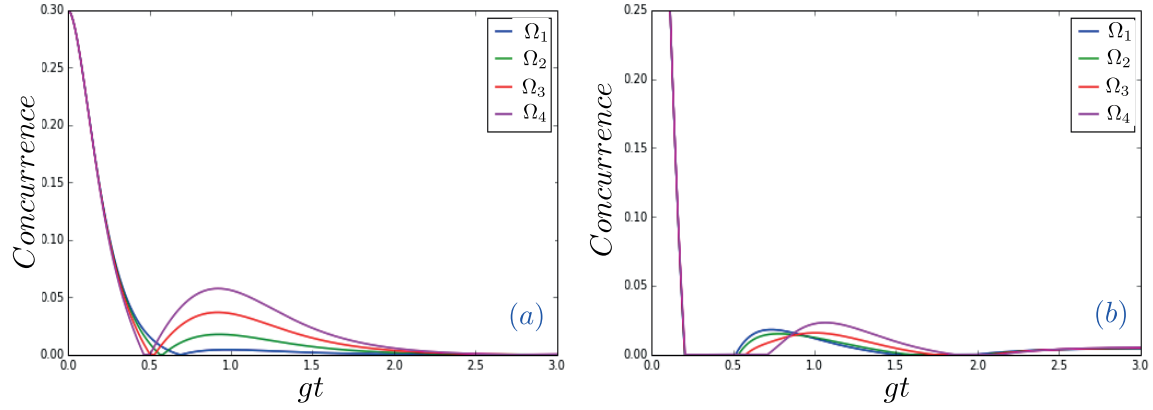


Figure 6. Concurrence for a qubit-cavity system with incidence of a laser pulse as a function of the gt in the weak coupling regime. Graph (a) corresponds to initial state $|\psi\rangle_{12C}$, with $\theta = \pi/3$ and $\phi = \pi/4$, and Graph (b) corresponds to initial state ρ_{12C} , with $a = 0,3$, $g = 4$ GHz, $\gamma = 0,25$ GHz, and $\kappa = 20$ GHz. In the figures, the intensities $\Omega_1 = 1$ GHz (blue lines), $\Omega_2 = 2$ GHz (green lines), $\Omega_3 = 3$ GHz (red lines), and $\Omega_4 = 4$ GHz (pink lines) are shown.

5. CONCLUSION

In the development of the previous work we find that for the weak coupling regimes, considering two initial conditions given by: $|\psi\rangle_{12C} = a|eg0\rangle + \beta|ge0\rangle + \zeta|gg1\rangle$ and $\hat{\rho}_{12C} = a|\Psi^+\rangle\langle\Psi^+| + (1-a)|ee\rangle\langle ee| \otimes |0\rangle\langle 0|$, Studied here, it has been found that the mean number of photons in the cavity shows an incoherent dynamics that is related to the time that the photons remain in the cavity. We observed that the oscillations present in the system better their behavior in the case of the initial condition $\hat{\rho}_{12C}$.

For the case in which the presence of a laser coupled to the mode of the studied radiation field is considered, we observe that the behavior of the studied correlations changes considerably as we can see in Fig. 5, And Fig. 5. In this regime the correlations show a behavior of a smooth curve that increases the amplitude of the correlation for the case of discord and mutual information but shows an opposite behavior for the case of the concurrence, for this last correlation we see that as we Is increased the laser- cavity coupling the degree of coupling of the system increases, the oscillations present in this regime are quantum oscillations of Rabi that decay to a rat determined by the quality factor Q of the cavity.

The response of the different correlations to the change in the intensity of the laser-cavity coupling is due to the change in the magnitude of the same. Quantum discordance presents the greatest response in comparison with the rest of the other correlations. It was found that the mutual information is greater than the concurrence in almost the entire work domain.

Quantum discord and quantum mutual information have been considered as quantifiers of correlations. This shows that care must be taken when analyzing the use of specific quantifiers to describe correlations in the system. Since the non-existence of interlacing in the system does not guarantee the non-correlation of the system given that there are correlations that can not be described by entanglement but are made by quantum discord as we can see in the case of Fig. 5 y Fig. 6 where we observe that there is no entanglement in the system in the interval of about 0,5 and for times greater than 2 for condition 1 Fig. 6 (a) and the condition 2 Fig. 6 (b) In the interval of (0,2 – 0,6) and times greater than 1.8, however if we observe the quantum discord in figure 5, we see that the quantum discord is different from zero in the interval of (0 – 1,5) lo Which shows that in this interval there are correlations in the system that can not be observed only by studying the interlacing throughout the interval.

REFERENCIAS

- [1] N. Gershenfeld and I. L. Chuang, “Quantum computing with molecules,” *Scientific American*, vol. 278, no. 6, pp. 66–71, 1998.
- [2] P. Benioff, “The computer as a physical system: A microscopic quantum mechanical hamiltonian model of computers as represented by turing machines,” *Journal of statistical physics*, vol. 22, no. 5, pp. 563–591, 1980.
- [3] Y. Manin, “Computable and uncomputable,”
- [4] R. P. Feynman, “Simulating physics with computers,” *International journal of theoretical physics*, vol. 21, no. 6, pp. 467–488, 1982.
- [5] D. Deutsch, “Quantum theory, the churchturing principle and the universal quantum computer,” in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 400, pp. 97–117, The Royal Society, 1985.
- [6] D. Finkelstein, “Space-time structure in high energy interactions,” 1969.
- [7] E. Gershon, “New qubit control bodes well for future of quantum computing,” *Phys. org*, 2014.
- [8] F. Dimer, B. Estienne, A. Parkins, and H. Carmichael, “Proposed realization of the dickemodel quantum phase transition in an optical cavity qed system,” *Physical Review A*, vol. 75, no. 1, p. 013804, 2007.
- [9] H. Ollivier and W. H. Zurek, “Quantum discord: a measure of the quantumness of correlations,” *Physical review letters*, vol. 88, no. 1, p. 017901, 2001.
- [10] L. Henderson and V. Vedral, “Classical, quantum and total correlations,” *Journal of physics A: mathematical and general*, vol. 34, no. 35, p. 6899, 2001.
- [11] Y.-J. Zhang, X.-B. Zou, Y.-J. Xia, and G.C. Guo, “Quantum discord dynamics in the presence of initial system–cavity correlations,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 44, no. 3, p. 035503, 2011.
- [12] A. Faraon, I. Fushman, D. Englund, N. Stoltz, P. Petroff, and J. Vuckovic, “Coherent generation of nonclassical light on a chip via photoninduced tunneling and blockade,” *arXiv preprint arXiv:0804.2740*, 2008.
- [13] A. Faraon, A. Majumdar, and J. Vuckovic, “Generation of nonclassical states of light via photon blockade in optical nanocavities,” *Physical Review A*, vol. 81, no. 3, p. 033838, 2010.

- [14] W. K. Wootters, “Entanglement of formation of an arbitrary state of two qubits,” *Physical Review Letters*, vol. 80, no. 10, p. 2245, 1998.
- [15] S. Luo, “Quantum discord for two-qubit systems,” *Physical Review A*, vol. 77, no. 4, p. 042303, 2008.
- [16] X.-Q. Yan and Z.-L. Yue, “Correlated relation between quantum discord and entanglement of two-atom in thermal reservoirs,” *Journal of Atomic and Molecular Physics*, vol. 2014, 2014.
- [17] J. Kasprzak, *Condensation of exciton polaritons*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier- Grenoble I, 2006.
- [18] F. Fanchini, L. Castelano, M. Cornelio, and M. De Oliveira, “Locally inaccessible information as a fundamental ingredient to quantum information,” *New Journal of Physics*, vol. 14, no. 1, p. 013027, 2012.
- [19] C. Zu, Y. Wang, X. Chang, Z. Wei, S. Zhang, and L. Duan, “Experimental demonstration of quantum gain in a zero-sum game,” *New Journal of Physics*, vol. 14, no. 3, p. 033002, 2012.

Análisis cristalográfico, morfológico, eléctrico, óptico y magnético del nuevo material $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$

Crystallographic, morphologic, electric, optical and magnetic analysis of the $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$ novel material

K.Y. Bustos Garnica^a
R. Cardona^a
D.A. Landínez Téllez^a
C.A. Parra Vargas^b
J. Roa-Rojas^{a*}

Fecha de Recepción: 06 - abr. - 2017

Fecha de Aceptación: 29 - ago. - 2017

Resumen

En este trabajo reportamos el análisis estructural, morfología superficial, ordenamiento magnético, respuesta dieléctrica y característica óptica de la nueva perovskita compleja $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$. Las muestras fueron producidas mediante reacción de estado sólido. El análisis cristalográfico fue realizado a través de refinamiento Rietveld de los patrones experimentales de rayos X. Los resultados muestran que este material cristaliza en una perovskita ortorrómbica correspondiente al grupo espacial $Pnma$ (#62). Por medio del ajuste de Curie-Weiss a la respuesta de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura se estableció que el ordenamiento magnético se relaciona con una transición paramagnético-antiferromagnético con una temperatura de Weiss $\theta = -18,5$ K, la cual es acorde con el comportamiento del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura, y una temperatura de Néel $T_N = 50,8$ K. La constante de Curie permitió determinar un momento magnético efectivo de $15,7 \mu_B$. Medidas de magnetización en función del campo aplicado a $T = 50$ K, muestran un débil comportamiento histerético, que corrobora el ordenamiento magnético presente a esa temperatura. Mediciones de la constante dieléctrica en función de la frecuencia aplicada a temperatura ambiente dan como resultado una alta constante dieléctrica relativa a bajas frecuencias ($\epsilon = 780$). La curva de reflectancia en función de la longitud de onda revela el comportamiento típico de un material de tipo perovskita doble y permite la obtención de la brecha de energía de $2,74$ eV característico de un material semiconductor.

^a Grupo de Física de Nuevos Materiales, Universidad Nacional de Colombia, AA 5997, Bogotá, D.C., Colombia

^b Grupo Física de Materiales, Escuela de Física, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia

* jroar@unal.edu.co

Abstract

We report structural analysis, surface morphology, magnetic ordering, dielectric response, optical feature and the electronic structure of the $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$ novel complex perovskite. The samples were produced by the standard solid-state reaction recipe. Crystallographic analysis was performed by Rietveld refinement of experimental X-ray diffraction patterns. Results show that this material crystallizes in a perovskite with orthorhombic structure, which corresponds to the $Pnma$ (#62) space group. From the Curie-Weiss fitting on the curve of susceptibility as a function of temperature we establish that the ordering corresponds to a paramagnetic-antiferromagnetic transition, with a Weiss temperature $\theta = -18,5$ K, which is compatible with the behavior of the inverse of susceptibility as a function of temperature, and a Néel temperature $T_N = 50,8$ K. The Curie constant allowed for us to obtain an effective magnetic moment of $15,7 \mu_B$. The result of magnetization as a function of the applied field, measured at $T = 50$ K, shows a magnetic hysteresis behavior that corroborate the magnetic ordering present for this temperature value. Measurements of the dielectric constant as a function of applied frequencies at room temperature give as a result a high relative dielectric constant ($\epsilon = 780$). The reflectance curve as a function of the wavelength reveals the typical behavior of a double perovskite-like material and permits to obtain the energy gap $2,74$ eV, which is characteristic of a semiconductor material.

1. INTRODUCCIÓN

Las perovskitas son cerámicas que combinan elementos metálicos y no metálicos. La perovskita original CaTiO_3 es un mineral escaso que cristaliza en forma ortorrómbica o pseudocúbica [1], ya que se caracteriza porque su celda unitaria tiene forma geométrica con los tres ángulos rectos pero con parámetros de red distintos y es descrita por la expresión ABO_3 , donde A y B son cationes metálicos y O representa el Oxígeno [2]. Una vez producidas las llamadas perovskitas sintéticas, este nombre se generalizó a un grupo de cristales que comparten su misma disposición cristalográfica, con variaciones estructurales que van desde cúbica, tetragonal, ortorrómbica y monoclinica hasta romboédrica, por lo cual, dependiendo también de las propiedades físicas individuales de los cationes A y B, pueden originarse comportamientos aislantes [3], semiconductores [4], conductores metálicos [5], magnetorresistivos [6], ferroeléctricos [7], ferromagnéticos [8], espin-metálicos [9] y superconductores [10], entre otros, lográndose la síntesis de estructuras cada vez más complejas como las perovskitas dobles, identificadas por la fórmula genérica $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, donde B y B' son generalmente metales de transición [11]. En los últimos años el interés por generar nuevos materiales de esta singular familia ha crecido debido a la posibilidad de mezclar adecuadamente las propiedades físicas de diversos elementos en los

sitios estructurales A, B y B' de las perovskitas dobles, dando origen a compuestos con propiedades aplicables en tecnologías de nanomagnetismo y espintrónica [12]. En particular, la comunidad científica está interesada en la obtención de nuevos materiales que evidencien propiedades aplicables en razón de sus propiedades eléctricas y magnéticas [13], debido a sus múltiples aplicaciones en dispositivos para almacenamiento de información, válvulas de espín, sensores magnéticos y cabezas lectoras magnéticas, entre otros [14]. Un material bastante estudiado debido a sus propiedades multiferróicas es el DyBiO_3 , que es ferromagnética en temperaturas entre 50 K y 645 K además de ferroeléctrica en presencia de campos magnéticos aplicados a temperatura ambiente por causa de interacciones exóticas entre los orbitales 4f del Dy y 3d del Fe [15]. En la búsqueda de un nuevo material con propiedades físicas tecnológicamente útiles, en el presente trabajo se reportan algunas predicciones sobre las propiedades físicas del nuevo material $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$, que tiene como base la perovskita simple DyFeO_3 con inclusión al 50% de Bi en el sitio del Fe, con lo cual se espera una mejora en las propiedades dieléctricas del material. En el trabajo se detalla el proceso de síntesis y se presentan las caracterizaciones estructural, morfológica, óptica y magnética, estableciendo las correlaciones respectivas entre los resultados obtenidos para las diferentes técnicas experimentales.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Muestras volumétricas de $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$ fueron producidas mediante el método estándar conocida como reacción de estado sólido [4]. Los cálculos en proporciones estequiométricas para la producción de una muestra de un gramo de masa fueron 0,6828 g de Dy_2O_3 (Aldrich 99.99%), 0,2420 g de Bi_2O_3 (Aldrich 99.9%) y 0,0752 g de Fe_3O_4 (Aldrich 99.9%), los cuales fueron secados a una temperatura de 100 °C durante dos horas y luego mezclados y molidos en un mortero de ágata durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla en polvo obtenida se compactó para darle forma de pastilla cilíndrica y se sometió a un proceso de calcinación a 750 °C durante 24 horas. Finalmente, la sinterización del material se realizó a 775 °C durante 24 horas, con lo cual se obtuvo la perovskita doble esperada, conforme se podrá constatar más adelante. La caracterización estructural se realizó por medio de la técnica de difracción de rayos X en un equipo Panalytical X'PERT PRO, en la configuración geométrica Bragg-Brentano, en un rango angular 2θ entre 10° y 90°, bajo la incidencia de una radiación de longitud de onda $\text{CuK}\alpha$ de 1,540598 Å y una condiciones de trabajo de la fuente de 45 kV y 40 mA. El análisis de los datos experimentales tuvo lugar aplicando refinamiento tipo Rietveld con el software X'PERT Highscore, con el cual se obtuvieron directamente los parámetros estructurales y el grupo espacial correspondiente. Con el objeto de examinar la topografía superficial de las muestras, se aplicó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) mediante la utilización de un equipo VEGA 3 TESCAN con una resolución de 3 nm a 30 kV en un vacío de 9×10^{-3} Pa. El análisis semicuantitativo que permitió corroborar la estequiometría del material fue efectuado usando la microsonda acoplada al microscopio, que permite la obtención de espectros dispersión de rayos X por electrones. Con el propósito de estudiar la respuesta magnética, se efectuaron medidas de susceptibilidad magnética en un equipo VersaLab Quantum Design, siguiendo los procedimientos ZFC (Zero Field Cooling) y FC (Field Cooled), en un rango de temperaturas entre 50 K y 300 K, así como mediciones de magnetización en campos magnéticos variables hasta $H=3$ T. La constante dieléctrica se determinó a través de mediciones de la constante

relativa en función de la frecuencia para lo cual se usó un analizador de frecuencias HP8590. La caracterización óptica se efectuó por medio de un espectrofotómetro de reflectancia difusa Varian UV-Vis-NIR fabricado por Agilent Technologies. El análisis de los espectros se efectuó mediante ajustes siguiendo la teoría de Kubelka-Munk [16].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El patrón de difracción resultante, debidamente refinado, para el material $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$, es ejemplificado en la figura 1. En la misma, los símbolos representan los datos experimentales, la línea roja está asociada al difractograma simulado, y la línea azul es la diferencia entre los patrones teórico y experimental. En la figura 1 los planos de difracción respectivos aparecen marcados sobre los picos del patrón. Los parámetros de celda obtenidos a partir del refinamiento son presentados en la tabla 1, donde a , b , c representan los parámetros de red; x , y , z las posiciones atómicas de los iones en la celda unitaria; α , β , γ son los ángulos entre las coordenadas en la celda; X^2 , $R(F^2)$; R_p y R_{wp} son los parámetros de confiabilidad, los cuales dan información acerca de la calidad del procedimiento de refinamiento.

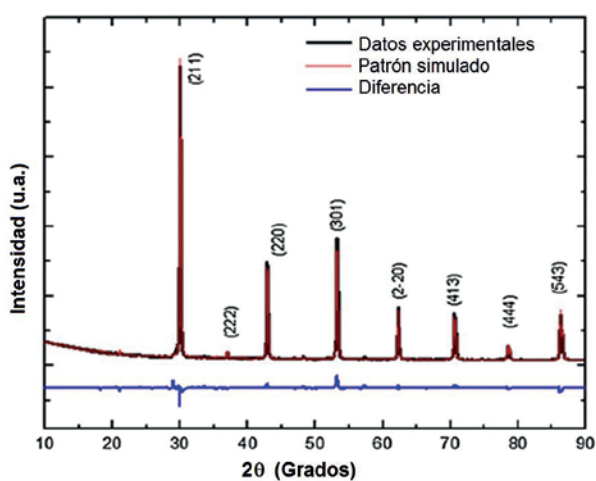
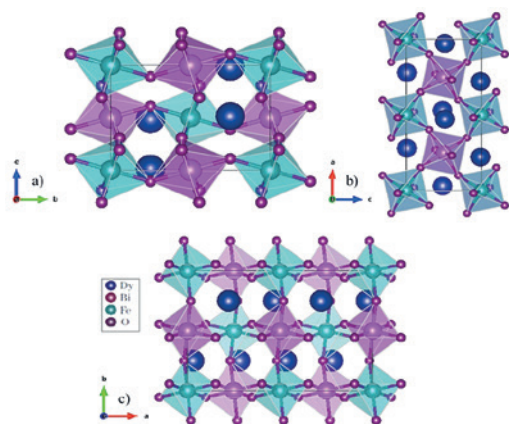


Figura 1. Difractograma refinado correspondiente a la perovskita doble $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$. A partir del análisis se puede asegurar que el compuesto $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$ cristaliza en una perovskita con estructura ortorrómbica y grupo espacial Pnma (#62), con parámetros $b > a, c$, como se observa en la figura 2.

Tabla 1. Parámetros estructurales del material obtenido a partir del refinamiento Rietveld de los datos experimentales de difracción de rayos X.

Grupo espacial	#62		Pnma		
Parámetros de red (Å)	$a = 5,596$	$b = 7,629$	$c = 5,301$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Elemento	x	y	z	Ocupación	Wyckoff
Dy	0.0578	0.2500	0.4857	1.0	4c
Bi	0.0000	0.0000	0.0000	0.5	4a
Fe	0.0000	0.0000	0.0000	0.5	4a
O	0.4626	0.2500	0.6081	1.0	4c
O	0.3033	0.5557	0.1925	1.0	8d

**Figura 2.** Perspectivas de la estructura a lo largo de los ejes cristalográficos a , b y c .

La estructura ortorrómbica correspondiente es caracterizada por la notación de Glazer $a-b^+a^-$ [17], para la cual dos ángulos de rotación con magnitudes muy similares y direcciones opuestas corresponden a un incremento de $\sqrt{2}$ en el parámetro de celda $a = c$, y doble valor del parámetro b al compararla con una perovskita cúbica ideal Pmm. En otras palabras, el sistema de inclinación de Glazer sugiere la aparición de un tamaño de celda relativo a una celda unitaria de tipo cúbico con parámetro de red a_p , de tal manera que los parámetros en términos de a_p están dados por $a=c=\sqrt{2}a_p$ y $b=2a_p$. Con el fin de describir adecuadamente la estructura cristalográfica, se usa el concepto de las posiciones de Wyckoff, las cuales se presentan también en la tabla 2 [18].

Tabla 2. Posiciones de Wyckoff y parámetros estructurales del material Dy_2BiFeO_6 .

Grupo espacial	#62		Pnma		
Parámetros de red (Å)	$a = 5,596$	$b = 7,629$	$c = 5,301$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Elemento	x	y	z	Ocupación	Wyckoff
Dy	0.0578	0.2500	0.4857	1.0	4c
Bi	0.0000	0.0000	0.0000	0.5	4a
Fe	0.0000	0.0000	0.0000	0.5	4a
O	0.4626	0.2500	0.6081	1.0	4c
O	0.3033	0.5557	0.1925	1.0	8d

Las posiciones de Wyckoff determinan los sitios de los aniones y los cationes en la celda a través de una notación dada por letras que, en nuestro caso, son a, c y d, las cuales establecen todos los puntos x correspondientes a los grupos de simetría del sitio de la celda que son subgrupos del grupo $Pnma$ [19]. Estas letras constituyen

solo un marco de codificación para las posiciones de Wyckoff, comenzando con una cierta posición y continuando en orden alfabético. El número de puntos equivalentes por celda unidad, que acompaña a la letra de Wyckoff, se conoce como multiplicidad de la posición de Wyckoff [20].

En esta estructura, ocho átomos de oxígeno se sitúan en el plano ac , correspondiente a las posiciones de Wyckoff $8d$, y otros cuatro átomos de oxígeno a lo largo del eje b en las posiciones de Wyckoff $4c$. Esta división del oxígeno en dos diferentes orbitales de Wyckoff constituye una evidencia de la aparición de una transición estructural desde una fase cúbica Pmm a una ortorrómbica $Pnma$, ya que en una fase cúbica una sola posición de Wyckoff es suficiente para describir el oxígeno en la estructura. Por otro lado, a partir de la notación de Glazer ($a-b+a$) es claro que se esperan distorsiones octaédricas con inclinaciones en antifase a lo largo de los ejes a y c , e inclinación en fase a lo largo del eje b , donde a y b representan las longitudes de la celda pseudocúbica de Glazer [17].

Estas distorsiones octaédricas se pueden observar en las figuras 2a y 2c. En razón de lo anterior, los octaedros no están perfectamente alineados a lo largo de los ejes cristalográficos, presentando rotaciones e inclinaciones alrededor de estos ejes, tal que las distancias de los enlaces entre los cationes Bi^{3+} y Fe^{3+} y los aniones O^{2-} son diferentes a lo largo de los tres sub-ejes de cada octaedro. El análisis superficial de las muestras, efectuado a través de micrografías de MEB, es mostrado en la figura 3.

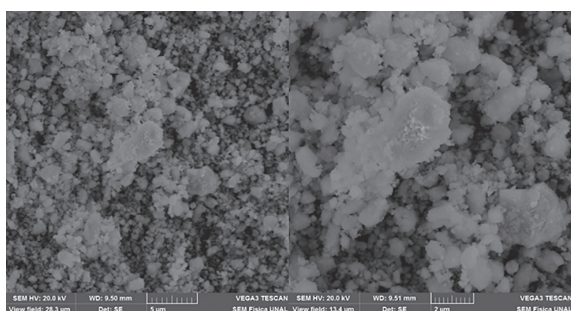


Figura 3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido para las muestras de Dy_2BiFeO_6 .

A partir de las imágenes de la figura 3 se puede establecer que las partículas del material poseen tamaños variados pero la mayoría de ellas no su-

pera $2 \mu m$. Adicionalmente puede observarse la formación de algunos clústers conformados por material particulado sub-micrométrico. Esta inhomogeneidad granular puede atribuirse a las bajas temperaturas de síntesis, las cuales fueron necesarias debido a la presencia del precursor trióxido de dibismuto, que posee temperatura de fusión muy baja ($822 \text{ }^\circ\text{C}$) [21]. Un análisis estadístico del tamaño de grano mediante el método de los interceptos dio como resultado un promedio de $1,25 \mu m$, conforme se observa en la figura 4.

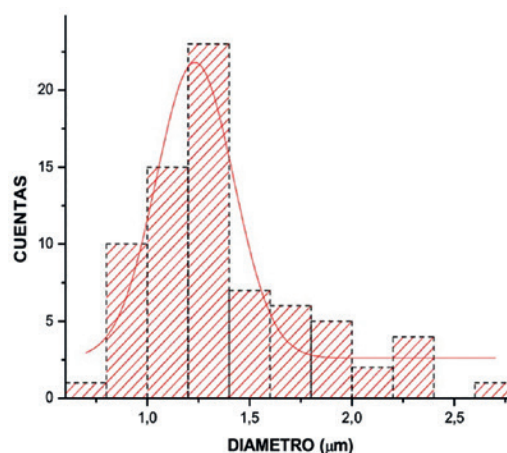


Figura 4. Determinación del tamaño de grano medio de los granos del material Dy_2BiFeO_6 .

El análisis semicuantitativo por medio de espectroscopía de dispersión de rayos X por electrones es presentado en la figura 5. En el mismo es posible establecer el material no contiene otros componentes aparte de los esperados (Dy , Bi , Fe y O). A partir del área bajo la curva del espectro es posible determinar los porcentajes en peso de cada uno de los elementos constitutivos del material y compararlo con los porcentajes esperados a partir de la estequiometría del material, conforme se presenta en la tabla 3. Los resultados revelan que el material contiene la composición esperada hasta en un $98,1\%$, lo cual es suficiente para concluir que se tiene la perovskita Dy_2BiFeO_6 en fase prácticamente pura, teniendo en cuenta que la técnica no es considerada cuantitativa debido a su dificultad para resolver los elementos livianos como el oxígeno.

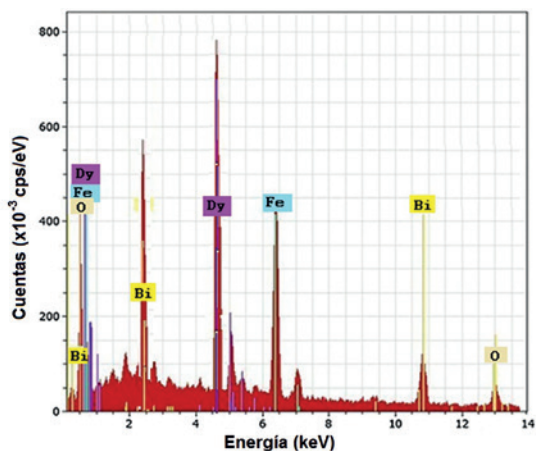


Figura 5. Espectro de dispersión de rayos X por electrones para la perovskita doble Dy_2BiFeO_6 .

Tabla 3. Composición en porcentajes de masa teórico y experimental para el material Dy_2BiFeO_6 .

Elemento	% Teórico	% Experimental
Dy	47,39	48,29
Bi	30,47	36,56
Fe	8,14	8,29
O	14,00	6,86

Las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura son mostradas en la figura 6a, en las cuales se aplicaron los procedimientos ZFC (enfriando en ausencia de campo magnético, aplicando el campo a bajas temperaturas y midiendo mientras la temperatura aumenta) y FC (midiendo mientras se enfría en presencia de campos magnéticos) bajo la aplicación de $H=500, 2000$ y 10000 Oe. El comportamiento observado evidencia una característica típicamente paramagnética, con un decrecimiento abrupto a bajas temperaturas y asintótico a altas temperaturas. Las unidades del momento magnético en el eje vertical *emu* tienen que ver con el acrónimo de “electromagnetic cgs units” y representan la cantidad de espines magnéticos orientados por el campo magnético aplicado. Esta cantidad es mayor a bajas temperaturas debido a que la entropía del sistema es menor, facilitando el efecto del campo magnético aplicado al sistema, de modo que el momento magnético tiende a variar con el inverso de la temperatura, conforme lo reportó Pierre Curie en 1895.

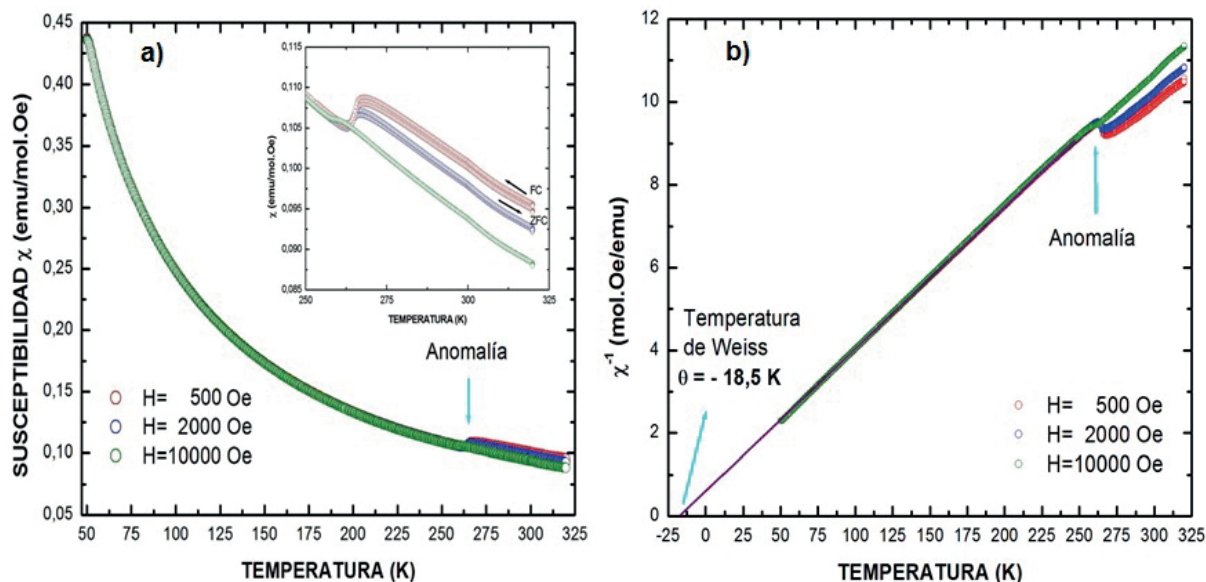


Figura 6. a) Comportamiento de la susceptibilidad en función de la temperatura bajo la aplicación de tres diferentes campos magnéticos; b) inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura que facilita la obtención de la constante de Curie.

Al determinar la susceptibilidad magnética, multiplicando el momento magnético por la masa de la fórmula en *g/mol* y dividiendo por la cantidad de masa de la muestra en *g* y por el valor de intensidad de campo magnético en *Oe*, las tres curvas escalan en una única curva, confor-

me se esperaría, ya que en este tipo de materiales la magnetización y la susceptibilidad varían por un factor: el campo magnético aplicado, $M=\chi H$. De este modo se obtienen las curvas presentadas en la figura 6a, en la que la pequeña diferencia ocurre entre las curvas ZFC y FC. Este compor-

tamiento puede estar asociado a efectos de anisotropía de forma debido al carácter granular del material, ya que no todos los granos tienen la misma forma, con lo cual puede afectarse el acoplamiento magnético entre ellos, haciendo que los espines magnéticos respondan de manera diferente a la aplicación del campo magnético aplicado entre los diferentes granos de diversos tamaños y formas, resultando en un pequeño aumento de la susceptibilidad pero también en un efecto de desorden que genera irreversibilidad entre los dos procedimientos de medida (ZFC y FC). En la figura, las curvas de susceptibilidad para los tres campos magnéticos aplicados es esencialmente la misma, salvo por una pequeña anomalía observable para un valor de temperatura de 262,4 K, a partir de la cual las curvas se separan ligeramente. Este efecto es más pronunciado cuanto menor es el campo magnético aplicado, conforme se puede ver en el recuadro de la figura 6a y puede deberse a la ocurrencia de efectos de anisotropía de forma relacionada con el carácter granular del material, conforme se evidenció en las micrografías anteriormente analizadas. Con el fin de establecer el tipo de respuesta magnética y teniendo en cuenta la predicción de Pierre Curie para materiales paramagnéticos, según la cual $\chi = C/T$, donde $C = N\mu_{ef}^2/3k_B$ es la constante de Curie, siendo N el número de Avogadro, μ_{ef} el momento magnético efectivo del material y k_B la constante de Boltzmann, se elaboró una gráfica del inverso de la susceptibilidad como se muestra en la figura 6b. En la misma se observa claramente que la curva varía con el inverso de la temperatura, conforme lo predice la ley de Curie. Sin embargo, la extrapolación de la recta en el inverso de la susceptibilidad no corta el eje de la temperatura en el origen, por lo cual se establece que el material no se comporta como un paramagneto. Este tipo de comportamiento es típico de los materiales antiferromagnéticos, con una respuesta dada mediante la expresión $\chi = C/(T+\theta)$, conocida como ley de Curie-Weiss, donde $\theta = -18,5 K$ representa la temperatura de Weiss, que resulta negativa en este tipo de materiales, al contrario de los ferromagnéticos. A partir de la pendiente de la recta se determina el inverso de la constante de Curie,

de donde se obtiene $C = 30,22 \mu_B \cdot K/mol$, siendo μ_B el magnetón de Bohr el momento magnético esperado para el espín de un único electrón aislado. De aquí se obtiene finalmente que el momento magnético efectivo del material es $\mu_{ef} = 15,7 \mu_B$. Este valor corresponde a 96,3% del valor teórico esperado para el Dy_2BiFeO_6 , el cual está dado por $\mu_{ef} = \sqrt{2\mu_{Dy}^2 + \mu_B^2 + \mu_{Fe}^2 + 6\mu_O^2} \approx 16,3 \mu_B$ donde se consideran proporcionalmente las contribuciones de todos los iones presentes en el material. La temperatura de Néel que caracteriza al material antiferromagnético, y que juega el mismo papel que la temperatura de Curie en el caso ferromagnético, debe encontrarse muy próxima y por encima de $T = 50 K$. Esta conclusión es inferida a partir de la pequeña curvatura observada en las curvas de susceptibilidad en función de la temperatura en $T = 50 K$, donde el comportamiento podría cambiar y empezar a disminuir con el decrecimiento de la temperatura, conforme se espera en este tipo de ordenamiento magnético. Otro indicio de la proximidad de la temperatura de Néel a los 50 K tiene que ver con la ocurrencia de una pequeña histéresis en las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado, medido a $T = 50 K$, como se observa en la figura 7 y en su recuadro. Este comportamiento histerético se debe a la presencia de dominios magnéticos respondiendo a la orientación e intensidad de un campo magnético externo, ya que en el valor de la temperatura de Néel el material deja de ser paramagnético y, en ese punto, puede verse como un material ferromagnético, aunque se espera que por debajo de este valor de temperatura se formen dominios con momentos magnéticos orientados antiparalelos a la dirección del campo aplicado, anulando cualquier magnetización remanente en $T = 0 K$, ya que el material es antiferromagnético. A este valor de temperatura se determinó un campo coercitivo de 350 Oe y una magnetización remanente de 0,013 emu. Por otro lado, conforme se observa en la figura 7, a temperaturas $T = 200 K$ y $T = 300 K$, claramente superiores a la temperatura de Néel, que es en este caso la temperatura de ordenamiento magnético, no se observa curva de histéresis debido a que el comportamiento es paramagnético puro.

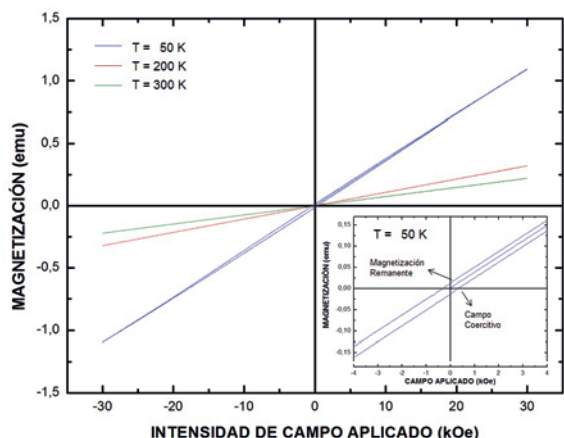


Figura 7. Curva de histéresis magnética en mediciones de magnetización en función del campo magnético aplicado.

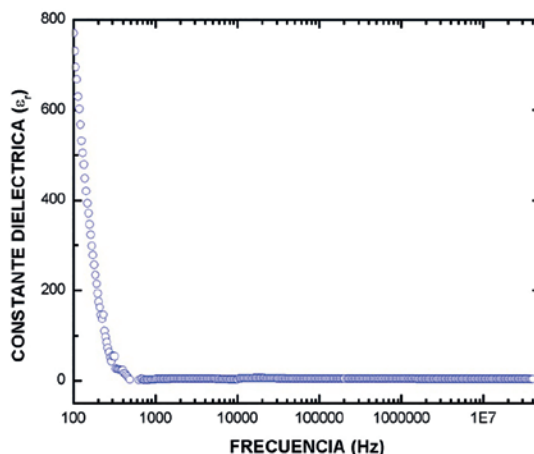


Figura 8. Constante dieléctrica relativa en función de la frecuencia para la perovskita compleja Dy₂BiFeO₆.

La permitividad eléctrica relativa, también llamada constante dieléctrica, es una propiedad de los materiales que afecta las interacciones coulombianas entre dos puntos cargados eléctricamente en el material. Aunque hay varias formas de definirla, una de las más usuales es la razón entre las capacitancias de un material con dieléctrico y en el vacío. Como parte de la caracterización de nuestra perovskita compleja, la constante dieléctrica ha sido medida en función de la frecuencia aplicada en un rango entre 100 Hz y 40 MHz, conforme se muestra en la figura 8, en la cual puede verse que a bajas frecuencias este material evidencia una alta constante dieléctrica, la cual decae abruptamente entre 100 y 500 Hz, permaneciendo en valores muy bajos, próximos de cero, para frecuencias mayores y por fuera de este régimen.

El valor de la constante dieléctrica obtenido a bajas frecuencias y temperatura ambiente ($\epsilon \approx 780$), resulta bastante mayor que el reportado para perovskitas de SrTiO₃ ($\epsilon \approx 300$) [22] y muy cercana al valor del material ferroeléctrico más estudiado BaTiO₃, que a temperatura ambiente y bajas frecuencias presenta una constante dieléctrica $\epsilon \approx 700-1000$ [23]. Por otro lado, resulta interesante que el valor de la brecha de energía reportado para el clásico BaTiO₃ es 3,42 eV [24], muy próximo al que hemos obtenido experimentalmente para nuestra perovskita doble a partir de mediciones de Reflectancia Difusa. El alto valor de la constante dieléctrica sugiere eventuales aplicaciones de nuestro material, en condiciones estables de baja frecuencia y temperatura cercana a la temperatura ambiente, en dispositivos tales como capacitores cerámicos en multicapas (MLCs), termistores que evidencian resistencias con coeficiente térmico positivo (PTCR) y dispositivos microondas [25].

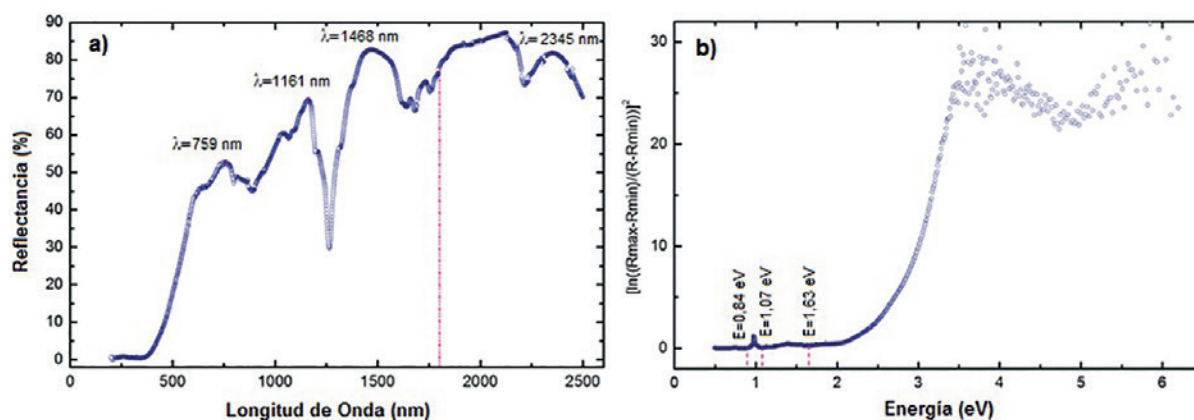


Figura 9. Respuesta óptica: a) espectro de reflectancia en función de la longitud de onda y b) en función de la energía.

La caracterización óptica se efectuó a través de la técnica de reflectancia difusa, en la cual se obtiene el espectro de porcentaje de reflectancia de un sólido en función de la longitud de onda. Este espectro es presentado en la figura 9a para la perovskita doble $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$, en la que se observa la ocurrencia de cuatro picos característicos. El primero, mostrado en $\lambda=2345$ nm, corresponde al régimen de bajas energías y está asociado a efectos de la técnica al detectar vibraciones de la celda completa y no de sus átomos independientemente. Los otros tres picos para las longitudes de onda $\lambda_1=759$ nm, $\lambda_2=1161$ nm y $\lambda_3=1468$ nm, que equivalen a las energías $E_1=1,63$ eV, $E_2=1,07$ eV y $E_3=0,84$ eV respectivamente, son producto de las excitaciones debidas a vibraciones de los enlaces catión-anión dentro de la celda unitaria. La figura 9b ilustra la dependencia de la respuesta óptica con la energía.

Las bandas observadas en el espectro de reflectancia se deben a modos activos de fonones perceptibles en el Infrarrojo. Para el grupo espacial Pnma (#62), el grupo puntual de simetría correspondiente es $\text{D}_{2h}(\text{mmm})$, con representaciones irreducibles que dependen del número de átomos de la celda unidad y de los grados de libertad de traslación, rotación y vibración. En nuestro caso, se espera una representación irreducible dada por una expresión que contiene cinco términos correspondientes a vibraciones observables en espectroscopía Raman y tres en Infrarrojo así:

$$T = 7A_g^R + 7B_{1g}^R + 5B_{1g}^R + 5B_{2g}^R + 8A_u^R + 7B_{1u}^{IR} + 9B_{2u}^{IR} + 9B_{3u}^{IR}$$

donde los subíndices denotan los diferentes modos de vibración. En la anterior expresión el superíndice R representa modos de vibración debidos a energías absorbidas que coinciden con la diferencia energética entre niveles, convirtiendo la energía de los fotones que es absorbida, en energía fonónica en forma de vibraciones Raman. El superíndice IR se refieren a vibraciones de dipolos moleculares oscilantes debidos a absorciones por resonancia. En particular, los modos B_{1u} , B_{2u} y B_{3u} se relacionan con las posiciones estructurales de Wyckoff representados en la tabla 4, donde los números que aparecen bajo los modos activos del Infrarrojo corresponden a los caracteres asociados a los elementos de simetría en la representación irreducible del grupo espacial Pnma . Estos modos activos constituyen momentos dipolares inducidos debido a vibraciones

que producen cambios en las posiciones atómicas de la celda unidad. En el caso del $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$, los modos vibracionales aparecen como picos de absorción en el espectro de reflectancia difusa de la figura 9a y se relacionan con vibraciones en los enlaces Dy-O, Bi-O y Fe-O. De lo anterior, puede inferirse que el pico de mayor frecuencia corresponde al enlace Fe-O, ya que en este la distancia interatómica es la menor. En este orden de ideas, el de menor frecuencia corresponde al enlace Dy-O y el de frecuencia intermedia al enlace Bi-O.

Tabla 4. Modos activos del Infrarrojo para las distintas posiciones de Wyckoff.

Posición de Wyckoff	Modos Activos IR		
	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}
4a	3	3	3
4b	3	3	3
4c	2	1	2
8d	3	3	3

La figura 10 muestra la representación de $[\ln[(R_{\text{max}}-R_{\text{min}})/(R-R_{\text{min}})]]^2$ en función de la energía, que es una corrección al modelo de Kubelka-Munk [17] que permite la obtención directa de la brecha de energía mediante extrapolación hacia el eje de la energía.

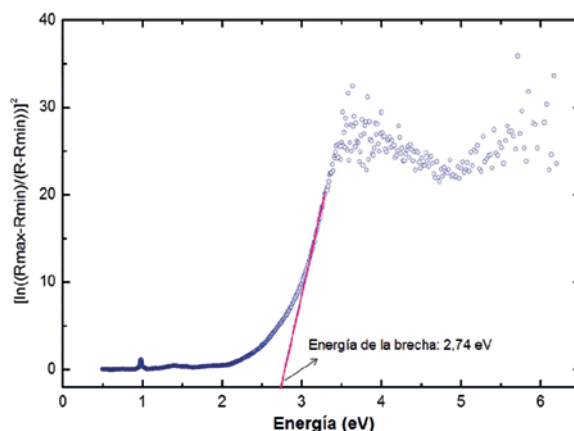


Figura 10. Determinación experimental de la brecha de energía.

A partir de este procedimiento se obtuvo un valor de brecha de energía de 2,74 eV, que permite caracterizar el material como un semiconductor.

4. CONCLUSIONES

Los resultados del refinamiento de los datos experimentales de difracción de rayos X revelan que se ha logrado sintetizar el material $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$ en una fase ortorrómbica perteneciente al grupo espacial Pnma. Todos los parámetros cristalográficos fueron determinados a partir del análisis Rietveld, concluyéndose que la estructura presenta evidencias de distorsiones octahédricas en fase a lo largo del eje b de la celda cristalina y en desfase a lo largo de los ejes a y c . La caracterización morfológica superficial permitió observar la presencia de granos de tamaño inhomogéneo cuyo promedio se determinó en $2\ \mu\text{m}$, con la aparición de granos submicrométricos aglomerados en *clusters* de varios micrómetros de extensión. La microsonda de dispersión de rayos X por electrones reveló que en un 98,1% el contenido del material corresponde con el esperado a partir de la estequiometría esperada. La caracterización magnética del $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$ permite concluir que el material tiene comportamiento paramagnético a temperatura ambiente, donde todos los espines responden independientemente a la aplicación de un campo magnético externo, y presenta una transición al estado antiferromagnético por debajo de la temperatura de Néel, que se presume próxima a $T=50\ \text{K}$, por debajo de la cual los momentos magnéticos adoptan una estructura de dominios con interacción de intercambio negativa, es decir, algunos se alinean en dirección del campo magnético aplicado y otros en dirección opuesta al campo externo. El momento magnético efectivo resulta aproximado al valor esperado en un 96,3%, considerando una contribución mayoritaria de los espines de los electrones desapareados, $4f$ del Dy^{3+} y $3d$ del Fe^{3+} . Se observó que el material presenta una elevada respuesta dieléctrica a bajas frecuencias ($\epsilon \approx 780$), siendo del orden del esperado en materiales ferroeléctricos como el BaTiO_3 , con lo cual podría tener eventuales aplicaciones en dispositivos basados en microondas. Finalmente, la caracterización óptica mostró el carácter semiconductor del $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$, con la ocurrencia de una brecha de energía de $2,74\ \text{eV}$. Por lo anterior, se puede concluir que la doble perovskita $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$ se comporta como un buen dieléctrico a temperatura ambiente, donde el material es paramagnético, y adopta una naturaleza antiferromagnética a temperaturas próximas de $T=50\ \text{K}$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos a la DIB, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, por el apoyo parcial y K.Y. Bustos Garnica agradece especialmente a Colciencias dentro del programa de Jóvenes Investigadores.

REFERENCIAS

- [1] P. García-Fernández, J.A. Aramburu, M.T. Barriuso, M. Moreno: Key Role of Covalent Bonding in Octahedral Tilting in Perovskites, *Journal of Physical Chemistry Letters* 1, 647-651 (2010).
- [2] Hazen RM (1988) Perovskites. *Scientific American* 258, #6, 74-81.
- [3] Q. Madueño, D.A. Landínez Téllez, J. Roa-Rojas, Production and characterization of $\text{Ba}_2\text{NdSbO}_6$ complex perovskite as a substrate for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconducting films, *Modern Physics Letters B* 20, 427 (2006).
- [4] J. A. Cuervo Farfán, D. M. Aljure García, R. Cardona, J. Arbey Rodríguez, D.A. Landínez Téllez, J. Roa-Rojas, Structure, Ferro-magnetic, Dielectric and Electronic Features of the $\text{LaBiFe}_2\text{O}_6$ Material, *Journal of Low Temperature Physics* Volume 186, Issue 5, pp 295–315 (2017).
- [5] Y-Q. Zhai, J. Qiao, Z. Zhang, Magnetic and Electrical Transport Properties of Double Perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Prepared by Sol-Gel Method, *E-Journal of Chemistry* 2011, 8(S1), S189-S194.
- [6] B. Raveau , A. Maignan , C. Martin , M. Hervieu, Colossal Magnetoresistance Manganite Perovskites: Relations between Crystal Chemistry and Properties, *Chem. Mater.*, 1998, 10 (10), pp 2641–2652.
- [7] DA Landinez et al DYNA 2013
- [8] J Sánchez-Benítez, M J Martínez-Lope, J A Alonso, J L García-Muñoz, Magnetic and structural features of the $\text{NdNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

- perovskite series investigated by neutron diffraction, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Volume 23, Number 22, 226001, 2011.
- [9] M Bonilla, DAL Téllez, JA Rodríguez, JA Aguiar, J Roa-Rojas, Study of half-metallic behavior in Sr₂CoWO₆ perovskite by ab initio DFT calculations, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (14), e397-e399 (2008).
- [10] Iván Supelano García, Armando Sarmiento Santos, Carlos Arturo Parra Vargas, David Landínez Téllez, Jairo Roa Rojas, “Síntesis y propiedades estructurales del sistema superconductor La_{1,5+x}Ba_{1,5+x-y}Ca_yCu₃O_z” *Ciencia En Desarrollo* v.4 p.27 - 32, 2013.
- [11] D.A. Landínez Téllez, C.E. Deluque Toro R. Cardona J. Roa-Rojas: Crystallographic, Ferroelectric and Electronic Properties of the Sr₂ZrTiO₆ Double Perovskite, *Modern Physics Letters B* 27(20):50141- August 2013.
- [12] Bekir Aktaş, Faik Mikailzade, Bulat Rameev, Numan Akdoğan, Recent advances in nanomagnetism and spintronics *J3M Volume* 373, 1 January 2015, Pag 1.
- [13] Y. Tokura, N. Kida, Dynamical magnetoelectric effects in multiferroic oxides, *Phil. Trans. R. Soc. A* (2011) 369, 3679–3694.
- [14] M.M. Vopson, Fundamentals of Multiferroic Materials and Their Possible Applications, *Journal Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 40(4), 223-250, 2015.
- [15] B. Rajeswaran, D. Sanyal, Mahuya Chakrabarti, Y. Sundarayya, A. Sundaresan, C. N. R. Rao, Interplay of 4f-3d magnetism and ferroelectricity in DyFeO₃, *Europhys. Lett.* 101(1), 17001 (2013).
- [16] V. Kumar, S. Kr. Sharma, T.P. Sharma, V. Singh, Band gap determination in thick films from reflectance measurements, *Optical Materials* 12 (1999) 115-119.
- [17] C.J. Howard, H.T. Stokes, Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites, *Acta Cryst.* (1998). B54, 782-789.
- [18] C.A. Triana, D.A. Landínez Téllez, J. Roa-Rojas, General study on the crystal, electronic and band structures, the morphological characterization, and the magnetic properties of the Sr₂DyRuO₆ complex perovskite, *Materials Characterization* 99, 128-141 (2015).
- [19] L.A. Carrero Bermúdez, R. Moreno Mendoza, R. Cardona, D.A. Landínez Téllez, J. Roa-Rojas, *Journal of Experimental and Theoretical Nanotechnology Specialized Researches* 1, 197 (2017).
- [20] W. Wondratschek, *International Tables for Crystallography* (2006), Vol. A, Chapter 8.3, pp. 732-740.
- [21] F. Schröder, N. Bagdasarov, F. Ritter, L. Bayarjargal, (2010) Temperature dependence of Bi₂O₃ structural parameters close to the α - δ phase transition, *Phase Transitions*, 83: 5, 311-325.
- [22] B.K. Choudhury, K.V. Rao, R.N.P. Choudhary, *J. Mater. Sci.* 24, 3469 (1989).
- [23] P.R. Arya, P. Jha, G.N. Subbanna, A.K. Ganguli, *Mater. Res. Bull.* 38, 617 (2003).
- [24] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borsstel, *Computat. Mater. Sci.* 29, 165 (2004).
- [25] M.M. Vijatović, J.D. Bobić, B.D. Stojanović, *Science of Sintering* 40, 235 (2008).

Bifurcación de Hopf en un modelo de desarrollo sostenible

Hopf bifurcation in a model of sustainable development

H.A. Granada D.^{a*}
M.A. Ángel G.^b
D.K. Moreno O.^c
J.A. Canchila M.^d

Fecha de Recepción: 16 - sep. - 2016.

Fecha de Aceptación: 22 - nov. - 2017.

Resumen

Se presenta un sistema conformado por tres ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden que permiten estudiar la interacción dinámica entre los recursos renovables, la población y la contaminación ambiental de una región. El modelo se obtiene acoplando una ecuación dinámica de contaminación al sistema formulado por Simone D'alessandro y se muestra que bajo la bifurcación de Hopf se puede alcanzar el desarrollo sostenible bajo la definición dada en el informe de Brundtland 1987. Es decir, cuando se alcanza un balance armónico entre las variables de estado del modelo.

Palabras clave: Sistemas dinámicos, dinámica no lineal, bifurcación de Hopf, desarrollo sostenible, huella ecológica.

Abstract

This article presents a system of three first-order ordinary differential equations to study the dynamic interaction between renewable resources, population and environmental pollution in a region. The model is achieved coupling a dynamic equation of contamination to formulated systems by Simone D'alessandro and shows that under the Hopf bifurcation can be found conditions to achieve sustainable development under the definition given in the report of Brundtland commission 1987. That is, when a harmonic balance between the state variables of the model is reached.

Keywords: Dynamical systems, nonlinear dynamics, Hopf bifurcation, sustainable development, ecological footprint.

a Universidad del Tolima, Facultad de Ciencias, Departamento de Matemáticas y Estadística.

* Correo electrónico: hgranadad@ut.edu.co

b Universidad del Tolima, Facultad de Ciencias, Departamento de Matemáticas y Estadística.

Correo electrónico: miguelangel_mate@hotmail.com

c Universidad del Tolima, Facultad de Ciencias, Departamento de Matemáticas y Estadística.

Correo electrónico: jeka0620@hotmail.com

d Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Matemáticas y Estadística.

Correo electrónico: jacanchilam@unal.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

La idea general de lo que es desarrollo sostenible se encuentra consignada en el informe de Brundtland de 1987 [1], en el cual se plantea la posibilidad de obtener un crecimiento económico basado en políticas de sostenibilidad y expansión de la base de recursos ambientales y como propósito tiene analizar, criticar y replantear las políticas de desarrollo económico globalizador. En 1992 se publica lo que se conoce como Agenda XXI, suscrita por 172 países miembros de Naciones Unidas donde se comprometen a aplicar políticas ambientales, económicas y sociales en el ámbito local encaminadas a lograr un desarrollo sostenible, además se establece que cada región o cada localidad, por su parte desarrollará su propia Agenda Local XXI, en la que deberían participar tanto ciudadanos, como empresas y organizaciones sociales, con el objetivo de generar y consensuar un programa de políticas sostenibles.

El artículo se compone básicamente en la formulación del modelo y en la aplicación de técnicas del análisis no lineal como instrumento para medir la sostenibilidad.

2. MODELO

Se presentará un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden autónomo que permita estudiar la interacción dinámica entre los recursos renovables, la fuerza laboral y la tasa de contaminación.

2.1 Función de producción

Se entiende por función de producción la relación que existe entre el producto obtenido y la combinación de factores que se utilizan en su obtención. En este artículo adoptamos una función de producción CES que generalmente se expresa como sigue:

$$Y = \varphi [\beta Z_1^\psi + (1 - \beta)Z_2^\psi]^{\frac{1}{\psi}} \quad (1)$$

La ecuación (1) representa la producción obtenida por dos formas diferentes de producir Z_i , que por lo general se expresan en términos del acervo de capital K , recursos renovables S y la fuerza laboral L . ϕ se interpreta como el factor tecnológico, β como el factor de preferencia y ψ como un coeficiente de elasticidad, ver [2, 3].

Siguiendo con la misma metodología que en [2], tomamos por simplicidad $\psi = 1$ y adoptamos que

$$Y = Y_S + Y_L = \alpha\beta SL + \lambda(1 - \beta)^\delta L^\delta \quad (2)$$

donde Y_S (primer término) es la producción obtenida por la explotación de recursos renovables y Y_L (segundo término) la producción generada por las demás actividades económicas. En este caso el parámetro α hace referencia al factor tecnológico utilizado para explotar los recursos renovables S , λ es un factor de proporcionalidad que indica que el resto de las actividades económicas dependen exclusivamente del crecimiento de la fuerza laboral L y del coeficiente de elasticidad δ .

2.2 Contaminación

Suponemos que la contaminación ambiental de una región se puede medir con una tasa $0 \leq C \leq 1$. Existen actividades económicas que generan contaminación, pero el medio ambiente es capaz de regenerarse. No obstante existen actividades económicas que causan un daño irreversible al medio ambiente o en la cual la tasa de regeneración es muy lenta. Además, si se tienen buenos recursos renovables estos contribuyen a que el medio ambiente se regenere. Lo antes dicho se puede representar mediante la siguiente ecuación dinámica:

$$\dot{C} = \left[\frac{RY}{Y_{max}}(1 - C) - \rho_c S \right] C \quad (3)$$

donde Y_{max} es la producción máxima que se puede alcanzar, R representa un factor que incrementa la contaminación ocasionada por la producción y ρ_c la tasa de regeneración del medio ambiente generada por el cuidado de los recursos renovables. La expresión $(1 - C)$ es un factor de control que permite que $C \leq 1$.

2.3 Demografía de la región

En [2] se propone la ecuación (4) para estudiar la dinámica poblacional y básicamente expresa que el crecimiento de la fuerza laboral L depende del crecimiento de la producción Y y se ve afectada por una tasa de mortalidad o migracional μ .

$$\dot{L} = \left(\frac{GY}{L} - \mu \right) L \quad (4)$$

donde G es un tasa que representa el crecimiento de la fuerza laboral L a medida que la producción lo hace. Ahora, el crecimiento poblacional se ve afectado por la contaminación ambiental y por la fuerza laboral máxima L_{max} que puede soportar la región. Por lo tanto, la ecuación (4) puede ser complementada como:

$$\dot{L} = \left[\frac{GY}{L}(1-C) \left(1 - \frac{L}{L_{max}} \right) - \mu \right] L \quad (5)$$

2.4 Ecuación dinámica de los recursos renovables

Tomando como referencia el modelo formulado en [2] en la cual se plantea una ecuación dinámica para los recursos renovables:

$$\dot{S} = \left[\rho \left(\frac{S}{\underline{k}} - 1 \right) \left(1 - \frac{S}{\bar{k}} \right) - \alpha\beta L \right] S \quad (6)$$

donde ρ es un parámetro de renovación de los recursos renovables, \underline{k} es la capacidad mínima de recursos naturales necesaria para que exista regeneración y \bar{k} es la capacidad de carga máxima de recursos renovables que puede soportar la región.

La tasa de crecimiento de los recursos renovables también se ve afectada por la contaminación ambiental, por lo tanto, para acoplar la ecuación dinámica (6) con la contaminación proponemos la ecuación (7).

$$\dot{S} = \left[\rho \left(\frac{S}{\underline{k}} - 1 \right) \left(1 - \frac{S}{\bar{k}} \right) (1-C) - \alpha\beta \frac{L}{L_{max}} \right] S \quad (7)$$

3. SISTEMA ACOPLADO

De lo anterior se tiene un sistema conformado por tres ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden, que permiten estudiar la interacción dinámica entre la fuerza laboral, los recursos renovables y la tasa de contaminación:

$$\begin{cases} \dot{L} = \left[\frac{GY}{L}(1-C) \left(1 - \frac{L}{L_{max}} \right) - \mu \right] L \\ \dot{S} = \left[\rho \left(\frac{S}{\underline{k}} - 1 \right) \left(1 - \frac{S}{\bar{k}} \right) (1-C) - \alpha\beta \frac{L}{L_{max}} \right] S \\ \dot{C} = \left[\frac{RY}{Y_{max}}(1-C) - \rho_c S \right] C \end{cases} \quad (8)$$

Por simplicidad del modelo y de las simulaciones suponemos que la variable de estado $S \in [0,1]$ y en virtud de la ecuación (2) se puede estimar el valor de la producción máxima como una función de las variables de estado dada por la ecuación (9).

$$Y_{max} = \alpha\beta L_{max} + \lambda(1-\beta)\delta L_{max}^\delta \quad (9)$$

El sistema de la ecuación (8) es un sistema autónomo de la forma $\dot{x} = F(x, \Omega)$, donde $x = [L, S, C] \in [0, L_m] \times [0, 1]^2$ es el vector de variables de estado y $\Omega = [[\lambda, \delta, G, L_m, \mu, \rho, \alpha, R, \rho_c], [\underline{k}, \bar{k}, \beta]] \in [0, \infty)^9 \times [0, 1]^3$ es el vector de parámetros del sistema, con $0 < \underline{k} < \bar{k} \leq 1$. Claramente $F \in \mathcal{C}(\Phi)$, donde $\Phi = ([0, L_m] \times [0, 1]^2) \times ([0, \infty)^9 \times [0, 1]^3)$. Lo anterior garantiza la existencia y unicidad de soluciones ver [4].

Suponemos que los recursos renovables S se miden como una tasa disponible y que también la tasa de contaminación se miden como tasas entre $[0,1]$.

4. MEDICIÓN DEL DESARROLLO SOSTENIBLE EN EL SISTEMA

Para que el sistema conformado por (8) alcance el desarrollo sostenible “*desarrollo que satisfice las necesidades de la generación presente, sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras de satisfacer sus propias necesidades*” [1], podemos pensar en el comportamiento del

sistema en estado estacionario. Es decir, cuando dada una condición inicial el sistema alcanza un punto de equilibrio estable donde los recursos S , la tasa de contaminación C , la población L y los parámetros Ω estén dentro de unos rangos permitidos. Claramente de esta parte se encargarán las entidades gubernamentales.

Para encontrar un punto de equilibrio estable (x^*, Ω^*) es necesario resolver el sistema $F(x^*, \Omega^*) = 0$ y para $i = 1, 2, 3$ se debe tener que $\text{Re}(\lambda_i) < 0$, donde λ_i son los valores propios de la matriz jacobiana evaluada en el punto de equilibrio (x^*, Ω^*) , [5]. Estos puntos pueden ser encontrados empleando el método de Newton Raphson (ver [6]).

Las cuencas de atracción del punto (x^*, Ω^*) juegan un papel importante, pues es el conjunto de condiciones iniciales que converge al punto de equilibrio [5]. En el caso en que el punto sea estable y esté en un rango aceptable que permita medir sostenibilidad tanto para los valores de los parámetros como de las variables de estado, entonces la cuenca de atracción del punto de equilibrio permite obtener un conjunto de condiciones iniciales que garantice también sostenibilidad.

A manera de ejemplo, damos una configuración de los parámetros dados en la Tabla 1 y bajo la condición inicial dada en la ecuación (10) integramos el sistema empleando el software *Matlab* con un integrador **ode23tb** en un intervalo de tiempo $[0, 100]$, donde se alcanza un punto de equilibrio dado por la ecuación (11).

$G = 0,0001$
$\rho = 2800$
$\alpha = 9435,446016472968$
$\beta = 0,414142145555059$
$\frac{k}{k} = 0,25$
$\bar{k} = 1$
$\lambda = 177,5614198542027$
$R = 5$
$\delta = 1,335916369303556$
$L_{max} = 1998435$
$\rho_c = 0,677384915732847$
$\mu = 0,7$

Tabla 1. Configuración 1: Valores de los parámetros

Utilizando la ecuación (9) obtenemos el valor de $Y_{max} = 30525198371,16166$.

$$\begin{cases} L_0 = 556000 \\ S_0 = 0,50222284902714 \\ C_0 = 0,02 \end{cases} \quad (10)$$

$$\begin{cases} L^* = 408153,6509054112 \\ S^* = 0,8681879930 \\ C^* = 0,1255158127 \end{cases} \quad (11)$$

Cabe anotar que la fuerza laboral L se puede normalizar con el valor L_m para trabajar con una tasa entre $[0, 1]$ y así interpretar los resultados como un porcentaje de la fuerza laboral. En las Figuras 1,2 y 3, el punto azul representa la condición inicial, la línea punteada roja el punto de equilibrio.

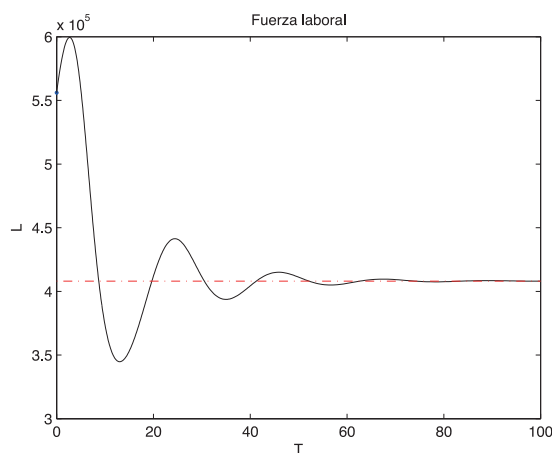


Figura 1. Fuerza laboral

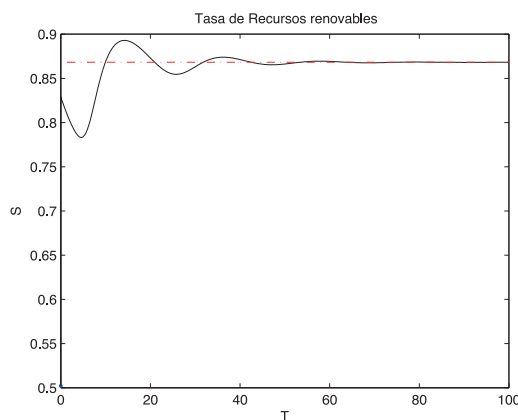


Figura 2. Tasa de Recursos renovables

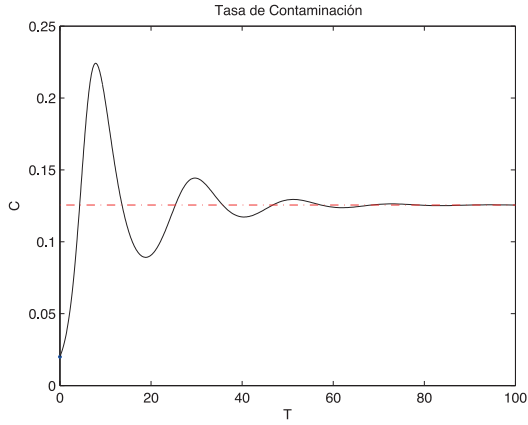


Figura 3. Tasa de Contaminación

Los valores propios correspondientes al punto de equilibrio dado en la ecuación (11) están dados en la ecuación (12), donde se puede apreciar que la parte real de todos los valores propios es negativa, garantizando así que es un punto de equilibrio estable.

$$\begin{cases} \lambda_1 = -0,07149 - 0,29152i \\ \lambda_2 = -0,07149 + 0,29152i \\ \lambda_3 = -4135,73052 \end{cases} \quad (12)$$

Otra forma en la que se puede alcanzar un desarrollo sostenible empleando técnicas del análisis no lineal, encontrando órbitas periódicas en el estado estacionario. Para ello, es necesario identificar condiciones sobre los parámetros para tener una bifurcación de Hopf.

Consideremos los parámetros dados en la Tabla 2, para estos valores obtenemos un punto de equilibrio como se muestra en la ecuación (13), el cual es un punto de equilibrio inestable ya que existen valores propios con parte real positiva como se ve en la ecuación (14). Esto significa que cualquier condición inicial lo suficientemente cercana al punto de equilibrio hace que la trayectoria se aleje de él.

$$\begin{cases} L^* = 1417479,963141 \\ S^* = 0,851493 \\ C^* = 0,068298 \end{cases} \quad (13)$$

$$\begin{cases} \lambda_1 = 0,071690 \\ \lambda_2 = 0,003354 \\ \lambda_3 = -1518,728469 \end{cases} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} G &= 5,025495331607045 \times 10^{-5} \\ \rho &= 1056,522565475319 \\ \alpha &= 2453,384961728254 \\ \beta &= 0,498813025194561 \\ \underline{k} &= 0,25 \\ \bar{k} &= 1 \\ \lambda &= 1,025486438597085 \times 10^{-4} \\ R &= 0,2 \\ \delta &= 2,331111485964386 \\ L_{max} &= 4932054,573601058 \\ \rho_c &= 0,014813725565046 \\ \mu &= 0,140268237915137 \end{aligned}$$

Tabla 2. Configuración 2: Valores de los parámetros

La configuración dada en la Tabla 2 permite obtener un punto de equilibrio en el cual la tasa de contaminación es menor respecto a la configuración de la Tabla 1. Lo cual desde el punto de vista de la definición de desarrollo sostenible es bueno.

4.1 Continuación Numérica de Equilibrios

Consideramos los mismos valores de los parámetros de la Tabla 2 a excepción del parámetro α que se varía para estudiar el comportamiento del punto de equilibrio dado en la ecuación (13) bajo la variación de α . La curva de continuación de equilibrios (método implementado de [7, 8]) que se muestra en las Figuras 4 y 5, muestran dos posibles puntos de Hopf que analizaremos con más detenimiento en la siguiente sección.

Emplearemos las convenciones de [9] que permitirán interpretar el comportamiento de los puntos de equilibrio dentro de la curva de continuación.

Para puntos de *equilibrio hiperbólicos* (valores propios con parte real no nula) empleamos la siguiente notación:

- **NE:** Todos los valores propios son reales negativos.
- **FE:** Dos valores propios complejos conjugados con parte real negativa y el otro valor propio es real negativo.
- **SN:** Tres valores propios reales donde alguno

de ellos es positivo y otro negativo.

- **SF:** Dos valores propios complejos conjugados con parte real positiva y el otro valor propio es real.

Y para puntos de *equilibrio no hiperbólicos* utilizamos:

- **H:** Dos valores propios imaginarios puros conjugados y un valor propio real.
- **Z:** Existe un valor propio igual a cero.

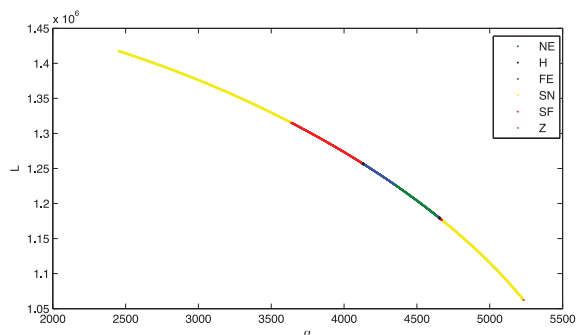


Figura 4. Curva de equilibrio bajo la variación de α

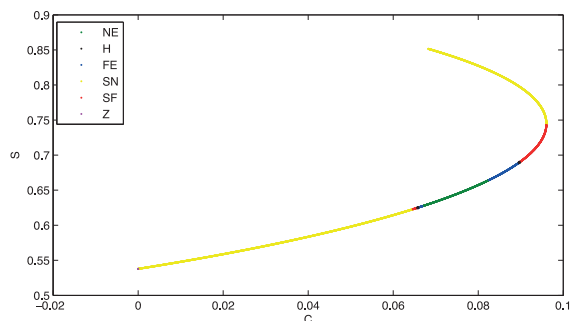


Figura 5. Diagrama de Fase de las variables C y S bajo la variación del parámetro α

4.2 Bifurcación de Hopf

Definición 1. ([10], p. 80) La bifurcación correspondiente a la presencia de $\lambda_{1,2} = \pm iw_0, w_0 > 0$, es llamada una bifurcación de Hopf (o Andronov-Hopf).

Definición 2. (Bifurcación de Hopf, [10], p. 67) Las condiciones que demuestran esta bifurcación son las siguientes:

$$(H-1) \frac{d}{d\alpha} \text{Re}(\lambda_{1,2}(\alpha))|_{\alpha=0} \neq 0$$

$$(H-2) l_1 \neq 0$$

La primera condición (transversalidad) significa que un par de valores propios complejos conjugados $\lambda_{1,2}(\alpha)$ cruzan el eje imaginario con una velocidad distinta de cero. La segunda condición (no degeneramiento) implica que una cierta combinación de coeficientes de Taylor incluyendo los coeficientes de tercer orden no se desvanecen. Una fórmula explícita para $l_1(0)$ se consigue en ([10], p. 99):

$$l_1(0) = \frac{1}{2w_0^2} \text{Re}(ig_{20}g_{11} + w_{02}g_{21})$$

4.3 Prueba Numérica de la existencia de la bifurcación de Hopf

De la curva de continuación numérica (Figuras 4 y 5) se pueden apreciar dos posibles puntos de Hopf, pero solo realizaremos la prueba numérica para el punto de bifurcación H dado en la ecuación (15).

$$\begin{cases} L^* = 1179321,47877037867374573911 \\ S^* = 0,62501550963499384895 \\ C^* = 0,06576394084478148366 \\ \alpha^* = 4654,958451162469 \end{cases} \quad (15)$$

4.3.1 Valores propios imaginarios puros

La matriz jacobiana evaluada en el punto de equilibrio de la ecuación (15) tiene como valores propios los de la ecuación (16).

$$\begin{cases} \lambda_1 = 5,343299349857932i \\ \lambda_2 = -5,343299349857932i \\ \lambda_3 = -0,003574825092855 \end{cases} \quad (16)$$

4.3.2 Condición de transversalidad (H-1)

En la Figura 6 se muestra que para el valor del parámetro α^* dado en la ecuación (16), la parte real del valor propio complejo es igual a cero y además por ser esta función creciente en una vecindad de α^* se cumple (H-1).

$$\frac{d}{d\alpha} \text{Re}(\lambda_{2,3}(\alpha))|_{\alpha=0} > 0$$

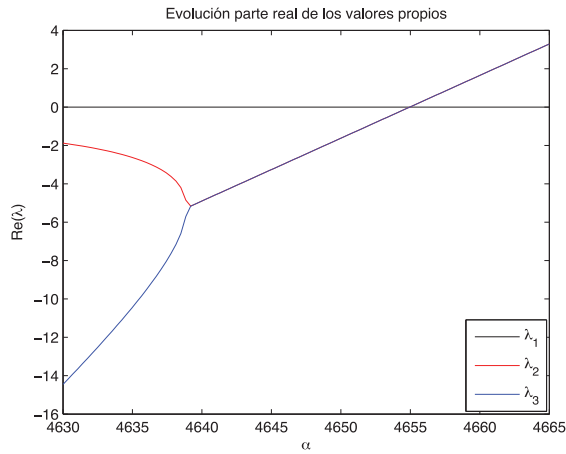


Figura 6. Evolución parte real de los valores propios a medida que varía el parámetro α

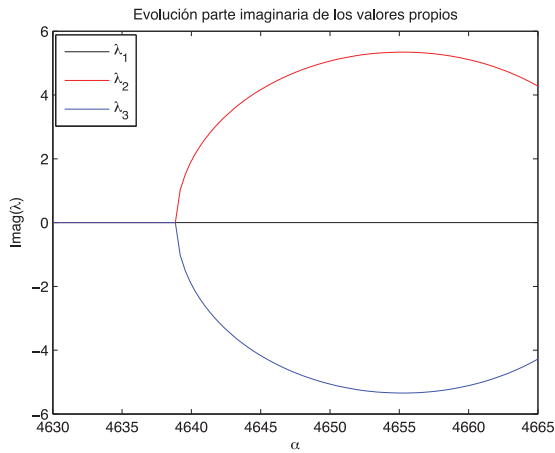


Figura 7. Evolución parte real de los valores propios a medida que varía el parámetro α

En la Figura 7 se observa que la parte imaginaria del valor propio λ_2 alcanza un máximo local en el punto de bifurcación, análogamente la parte imaginaria del valor propio λ_3 en el punto de equilibrio.

4.3.3 Condición de no degeneramiento (H-2)

Empleando la Definición 2 se calculó el primer coeficiente de Lyapunov dado en la ecuación (17)

$$l_1 = 1,021687 \times 10^{-2} \neq 0$$

En [10] se caracterizan las bifurcaciones de Hopf y por ser el primer coeficiente de Lyapunov se concluye que es una bifurcación de Hopf subcrítica, lo que indica que se tiene un ciclo límite inestable. En términos de sostenibilidad, los

ciclos límites inestables también pueden indicar en cierta forma sostenibilidad, pues para que una trayectoria se escape del ciclo límite necesitaría mucho tiempo de evolución y más aún cuando el coeficiente de Lyapunov es pequeño, otra forma de medir sostenibilidad en este caso sería implementar control sobre los parámetros para que el punto de equilibrio inestable dentro del ciclo sea estable. En el caso en que el ciclo límite sea estable no hay mucho por hacer, ya que las trayectorias por dentro del ciclo límite y por fuera de él convergen al ciclo marcando claramente sostenibilidad (Caso del otro punto de Hopf).

En la Figura 4 se puede observar un pequeño segmento de curva azul antes del punto de Hopf y otro segmento de color rojo después del mismo punto, ver ecuación 15. Tomando un punto de equilibrio representativo sobre el segmento azul, el punto H (punto negro) y otro punto sobre el segmento rojo, se muestran en las Figuras 8, 9 y 10 los diagramas de fase, tomando condiciones iniciales (Puntos verdes) cercanas a cada punto respectivamente. Se puede observar que en el segmento azul, la trayectoria que parte del punto verde converge hacia el punto azul, garantizando la estabilidad del punto de equilibrio antes de la bifurcación de Hopf. Luego en la Figura 9 se puede ver que la trayectoria que inicia desde el punto verde presenta oscilaciones cercanas al punto de equilibrio H (punto negro). Finalmente, en la Figura 10, la trayectoria que parte del punto verde se aleja del punto de equilibrio rojo, garantizando así la inestabilidad del punto de equilibrio.

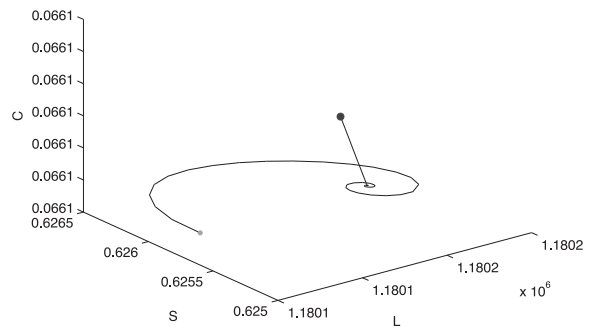


Figura 8. Diagrama de fase antes del punto H

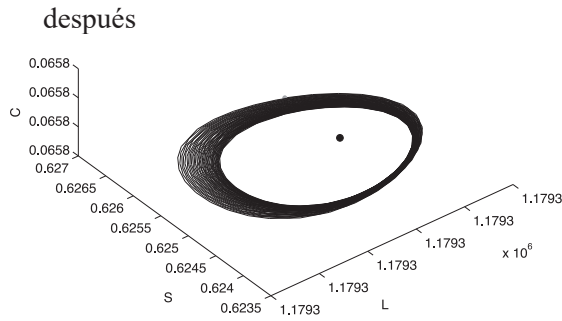


Figura 9. Diagrama de fase en el punto H

justo

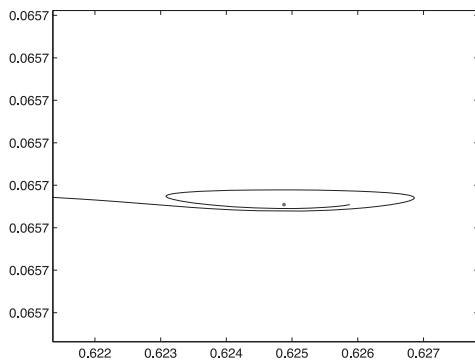


Figura 10. Diagrama de fase después del punto H

Las simulaciones presentadas en las Figuras 8, 9 y 10 fueron realizadas con el software Matlab empleando como integrador el **ode23tb** con tolerancias relativas y absolutas de 1×10^{-6} .

5. CONCLUSIONES

Se presenta un modelo conformado por un sistema autónomo de ecuaciones diferenciales de primer orden complementando el modelo formulado por D'alessandro, en el cual se acopla con una ecuación dinámica de contaminación ambiental, que permite estudiar la interacción dinámica entre la fuerza laboral, los recursos renovables y la contaminación ambiental para una región. Sin embargo es difícil poder estimar los parámetros a una región específica debido a la falta de series estadísticas de contaminación ambiental y del uso de recursos renovables.

Las técnicas del análisis no lineal y bifurcacional son de gran ayuda para determinar comportamientos no lineales del sistema, estos comportamientos pueden ser empleados para la toma de decisiones en los modelos de desarrollo sostenible. La bifurcación de Hopf super crítica genera un ciclo límite estable que puede ser interpretado

como un esquema sostenible dentro de la definición del informe de Bruntlandt, la bifurcación de Hopf subcrítica nos muestra hasta qué valor se puede variar un parámetro en una curva de continuación de equilibrios para que el punto de equilibrio cambie su estabilidad de estable a inestable, lo cual es importante debido a que un punto de equilibrio estable dentro de unos parámetros permitidos puede determinar un esquema sostenible, esto se logra con las cuencas de atracción del punto de equilibrio, ya que se garantiza por su estabilidad.

REFERENCIAS

- [1] E. Octubre, M. Ambiente, W. Commission, A. General, N. Unidas, L. Comisi, N. F. Com, and O. C. Future, *Nuestro Futuro Común*, 1987.
- [2] S. D'Alessandro, *Non-linear dynamics of population and natural resources: The emergence of different patterns of development.* , *Ecological economics* 62. pp. 473-481, 2007.
- [3] Antunez I. César, “Crecimiento Económico (Modelos de crecimiento económico)”. 2011.
- [4] Lawrence Perko, *Differential Equations and Dynamical Systems*, Third Edition, editorial Springe.
- [5] J. Guckenheimer and P. Holmes, *Nonlinear oscillations, dynamical systems and bifurcations of vector fields*, Springer. 1983
- [6] John H. Mathews, Kurtis D. Fink, *Métodos Numéricos con Matlab*, Tercera Edición.
- [7] T. S. Parker and L. O. Chua, *Practical Numerical Algorithms for Chaotic Systems*, Springer. 1989.
- [8] Willy J.F Govaerts, *Numerical methods for bifurcations of dynamical equilibria*, SIAM. 2000.
- [9] H. Granada, *Dinámica No Lineal de un Sistema Complejo Demográfico, Económico y Ambiental de Desarrollo Sostenible*, Tesis Doctoral: Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [10] Yuri A. Kuznetsov, *Elements of Applied Bifurcation Theory*, Second Edition, editorial Springer.

A comparison of two graphical methods for detecting dependence

Una comparación de dos métodos gráficos para detectar dependencia

Julieth V. Guarín-Escudero^{a*}

Mario C. Jaramillo-Elorza^b

Carlos M. Lopera-Gómez^c

Fecha de Recepción: 13 - oct. - 2016.

Fecha de Aceptación: 07 - dic. - 2017.

Abstract

Copulas have become a useful tool for modeling data when the dependence among random variables exists and the multivariate normality assumption is not fulfilled. The copulas have been applied in several fields. In finance, copulas are used in asset modeling and risk management. In biomedical studies, copulas are used to model correlated lifetimes and competitive risks [1]. In engineering, copulas are used in multivariate process control and hydrological modeling [2]. The interest in modeling multivariate problems involving dependent variables is generalized in several areas, making this methodology in a convenient way to model the dependence structure of random variables. However, in practice a first step before modeling phenomena through copulas is to assess whether there is dependence among the variables involved. In this paper some graphical methods to detect dependence are discussed and their performance will be evaluated through a simulation study. An application of graphical methods presented to insurance data is illustrated.

Keywords: Copula, graphics, dependence.

Resumen

Las cópulas se han convertido en una herramienta útil para modelar datos cuando existe una dependencia entre las variables aleatorias y el supuesto de normalidad no se cumple. Las cópulas se han aplicado en diversos campos, tales como finanzas, estudios biomédicos y en ingeniería. El interés en modelar problemas multivariados que involucran variables dependientes se generaliza en diversas áreas, haciendo de esta metodología una forma conveniente para modelar la estructura de dependencia entre las variables aleatorias. Sin embargo, en la práctica un primer paso antes de empezar a modelar fenómenos mediante cópulas es evaluar si existe dependencia entre las variables involucradas y en qué grado. En este artículo algunos métodos gráficos para detectar dependencia son discutidos y el desempeño de los mismos se evaluará a través de un estudio de simulación. Se ilustran los métodos gráficos presentados mediante una aplicación a datos de seguros.

Palabras clave: Cópula, gráficos, dependencia.

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

*Correo electrónico: jvguarine@unal.edu.co

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

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

1. INTRODUCTION

In probability theory the functions called copulas can to represent distribution functions and they are a convenient way to model the dependence structure of random variables [1]. This concept allows building models beyond the standards in the analysis of dependence among variables, further, allows to capture non-linear dependence relationships and only need to specify the copula and marginal function associated with the random variables involved [3].

Before starting to fit models to a set of random variables, an analysis of the type and degree of dependence among them should be realized. In statistics, descriptive and graphical analysis plays an important role because it is the basis for realize and propose more complex models.

To study the dependence among variables some graphical methods like the \mathcal{X} -plot and the K -plot (Kendall plot) have been developed. The former was initially proposed by [4] and the latter was proposed by [5]. Some applications of these methods can be found in [6] where the relationship between oil price variation and stock indices is measured, in [7] where the relationship between storm characteristics are analyzed, and in [8] where the dependence between the infiltration index and the maximum rainfall intensity in an hydrological application.

In this paper both graphical methods are analyzed and compared through a simulation study with the traditional scatter plot. In particular we study the effect of some factors that can affect the performance of the dependence graphs.

This paper is organized as follows. Section 2 introduces the concept of copulas and the parameter of dependence used in this work, the Kendall's t , its most relevant properties and its form according to the copula used. Section 3 presents the definitions of the graphical methods to detect dependence explored in this paper, \mathcal{X} -plot and K -plot. In section 4, a simulation studio to assess the behavior of methods to detect dependence in comparison with the scatter plot is performed. Section 5 presents an application of both methods to real data. Finally, section 6 concludes this paper.

2. COPULAS

Suppose that C_α is a distribution function with density c_α over $[0, 1]^2$ for $\alpha \in \mathbb{R}_+$. Denote (T_1, T_2) the failure times, and denote $(S_1, S_2), (f_1, f_2)$ the corresponding marginal survival and density functions. If (T_1, T_2) comes from a copula C_α , for any $\alpha \in \mathbb{R}_+$, the joint survival and density functions of (T_1, T_2) are given by

$$S(t_1, t_2) = C_\alpha(S_1(t_1), S_2(t_2)) \quad t_1, t_2 \geq 0, \quad (1)$$

$$f(t_1, t_2) = c_\alpha(S_1(t_1), S_2(t_2)) f_1(t_1) f_2(t_2) \quad t_1, t_2 \geq 0, \quad (2)$$

where α represents the dependency parameter between T_1 and T_2 .

We introduce the Archimedean family of copulas, because is the most used copula family. A bivariate distribution belonging to the family of Archimedean copula models has the representation(2)

$$C_\alpha(u, v) = \phi_\alpha^{-1}[\phi_\alpha(u) + \phi_\alpha(v)], \quad 0 \leq u, v \leq 1, \quad (3)$$

where ϕ is a convex and decreasing function such that $\phi \geq 0, \phi(1) = 0, \phi(0) = 1$. The ϕ function is named *generator* of the C_α copula and the inverse of the generator, ϕ^{-1} , is the *Laplace transform* of a latent variable denoted as \mathcal{Y} , which induces the dependency α . Thus, the selection of a generator results in several families of copulas. In table 1, we show the forms for bivariate survival functions in three Archimedean copula families. Additionally, in table 2, we show the generators and the Laplace transform for the considered families.

Family Copula	Parameter Space	Bivariate Copula $C_\alpha(u,v)$
Clayton	$\alpha > 1$	$\{u^{1-\alpha} + v^{1-\alpha} - 1\}^{1/(1-\alpha)}$
Gumbel	$0 < \alpha < 1$	$\exp\left\{-\left[(-\ln u)^{1/\alpha} + (-\ln v)^{1/\alpha}\right]^\alpha\right\}$
Frank	$\alpha > 0$	$\log_\alpha\{1 + (\alpha^u - 1)(\alpha^v - 1) / (\alpha - 1)\}$
Joe	$\alpha > 1$	$1 - [(1-u)^\alpha + (1-v)^\alpha - (1-u)^\alpha(1-v)^\alpha]^{1/\alpha}$

Table 1. Common Archimedean copulas.

Family Copula	Generator $\phi(t)$	Laplace Transform $(\tau(s)=\phi^{-1}(s))$
Clayton	$t^{1-\alpha} - 1$	$(1+s)^{1/(1-\alpha)}$
Gumbel	$(-\ln t)^{1/\alpha}$	$\exp(-s^\alpha)$
Frank	$\ln \frac{\alpha t - 1}{\alpha - 1}$	$\log_\alpha \{1 - (1-\alpha)e^s\}$
Joe	$-\ln(1 - (1-t)^\alpha)$	No closed form

Table 2. Generators and their Laplace Transforms.

In this work several copulas of the archimedean class are used. This class groups a large number of copula families with simple analytical properties [9]. Archimedean copulas also can describe a great diversity of dependency structures [10]. In addition, Gaussian copula is included as an alternative frequently used in literature. The Gaussian copula is a one-parameter family for pairs of random variables $(u; v)$. It takes the form [11]:

$$C_\rho(u, v) = \Phi_2(\Phi^{-1}(u), \Phi^{-1}(v)), \quad (4)$$

where ρ is the correlation coefficient, $\rho = \text{corr}(u, v)$, Φ_2 is the bivariate normal distribution function and Φ is the univariate normal distribution function.

2.1. Kendall's τ

The Kendall's τ is perhaps the best alternative to use instead of linear correlation coefficient as a measure of dependence for variables that do not belong to the elliptical family [12].

Let (X_1, Y_1) and (X_2, Y_2) be a bivariate random sample of a joint and continuous distribution function $H(X, Y)$. Then Kendall's τ is defined as the probability of concordance less the probability of discordance [3]:

$$\tau = P[(X_1 - X_2)(Y_1 - Y_2) > 0] - P[(X_1 - X_2)(Y_1 - Y_2) < 0] \quad (5)$$

Theorem 2.1. [13] *Property of invariance of Kendall's τ . Let (X_1, Y_1) y (X_2, Y_2) be a bivariate random sample of a joint and continuous distribution function, $H(X, Y)$, let g and h two increasing functions, then $\tau[g(X), h(Y)] = \tau(X, Y)$. In [13] can be seen the proof of this theorem.*

As Kendall's τ is invariant to strictly increasing transformations, the following theorem provides an expression of this parameter in terms of copulas.

Theorem 2.2. [14] *Let X, Y continuous random variables whose copula is C . Then Kendall's τ for X and Y , $\tau(X, Y)$ is given by:*

$$\tau = 4 \int_0^1 \int_0^1 C(u, v) dC(u, v) - 1. \quad (6)$$

3. GRAPHICAL METHODS FOR DETECTING DEPENDENCE

In this section both graphical methods that will be seen throughout this work are defined.

3.1. χ -plot

The χ -plot was originally proposed by [4]. Its construction is based on the χ -square statistic for independence.

Let $(X_1, Y_1), \dots, (X_n, Y_n)$ be a bivariate random sample of a joint and continuous distribution function, $H(X, Y)$, and let $I(A)$ be the indicator function of the event A . For each observation (x_i, y_i) the following procedure is performed: [15]

$$\begin{aligned} H_i &= \frac{1}{n-1} \sum_{j \neq i} I(X_j \leq X_i, Y_j \leq Y_i) \quad (7) \\ F_i &= \frac{1}{n-1} \sum_{j \neq i} I(X_j \leq X_i) \\ G_i &= \frac{1}{n-1} \sum_{j \neq i} I(Y_j \leq Y_i) \end{aligned}$$

None of these quantities exclusively depend of the observations ranks. [4] proposed to plot the pairs (λ_i, χ_i) , where:

$$\begin{aligned} \chi_i &= \frac{H_i - F_i G_i}{\sqrt{F_i(1-F_i)G_i(1-G_i)}}, \quad (8) \\ \lambda_i &= 4 \text{ sign}(\tilde{F}_i \tilde{G}_i) \max(\tilde{F}_i^2, \tilde{G}_i^2), \end{aligned}$$

and $\tilde{F}_i = F_i - 1/2$, $\tilde{G}_i = G_i - 1/2$ for $i \in \{1, \dots, n\}$.

λ_i is a measure of distance from the observation (X_i, Y_i) to data center [15].

All values of λ_i must be in the interval $[-1;1]$ [14]. The \mathcal{X} -plot is a scatter-plot of the pairs (λ_i, χ_i) , $i = 1, \dots, n$. If the data constitute a bivariate sample with independent continuous marginals, the values of λ_i will be evenly distributed. However, if X and Y are associated, the values of λ_i will tend to form groups, in particular, positive values of λ_i indicate that X_i and Y_i are relatively larger or smaller (at the same time) than the median, while negative values of λ_i correspond to X_i and Y_i located on opposite sides with respect to their median [15].

The horizontal lines on the graph are given by $\chi = -c_p/n^{1/2}$ and $\chi = c_p/n^{1/2}$, where c_p is selected so that approximately $100p$ % of the pairs (λ_i, χ_i) are between the two horizontal lines. For $p = 0.90, 0.95, 0.99$ the values of c_p are 1.54, 1.78 y 2.18, respectively [4]. Using the Monte Carlo method you can calculate other c_p values. It is recommended to draw only those pairs such that $|\lambda_i| < 4 \left(\frac{1}{n-1} - \frac{1}{2}\right)^2$, in order to avoid misleading observations [14].

3.2 K-plot

The K -plot (Kendall-plot) was created by [5]. This tool is based on the ranks of observations using the integral transformation of multivariate probabilities, producing a similar graph to conventional Q-Q plot [15].

Let $(X_1, Y_1), \dots, (X_n, Y_n)$ be a random sample of a joint and continuous distribution function, $H(X, Y)$. To build the K -plot we proceed as follows:

1. For each $1 \leq i \leq n$ compute H_i (as in the \mathcal{X} -plot).
2. Sort the H_i values such that $H_{(1)} \leq \dots \leq H_{(n)}$.
3. Plot the pairs $(W_{i:n}, H_{(i)})$, where $W_{i:n}$ is the expectation of the i^{th} order statistic in a sample of size n , which is calculated as follows:

$$W_{i:n} = n \binom{n-1}{i-1} \int_0^1 w [K_0(w)]^{i-1} [1 - K_0(w)]^{n-i} dK_0(w) \tag{9}$$

with

$$K_0(w) = w - w \log(w) \quad 0 \leq w \leq 1. \tag{10}$$

When the scatter plot of $H_{(i)}$ against $W_{i:n}$ moves away from the diagonal, then there is an indication of a functional dependence between the two variables involved.

4. SIMULATION STUDY

In this section we present a simulation study to evaluate the development of the proposed graphical methods. In particular, we want to study the effect of some factors that can affect the performance of the dependence graphs such as: dependence level, sample size and the chosen copula to construct the bivariate function. In addition, we show the implementation of \mathcal{X} -plot and K -plot through the package CDVine of R [16].

The scope of the study is intended to cover several scenarios, where the scatter plot is compared with the \mathcal{X} -plot and K -plot, for which the sample size in 20, 50, 100 and 200 is varied, and the dependence parameter values (τ Kendall) of 0.3, 0.5 and 0.8 were considered. In addition, for the data generation Clayton, Frank, Gaussian, Gumbel and Joe copulas were used.

In total 60 simulation scenarios were obtained, which are summarized in the following table:

Table 3. Simulation Scenarios

Copula	τ	n	Copula	τ	n
Clayton	0.3	20	Clayton	0.3	50
Clayton	0.5	20	Clayton	0.5	50
Clayton	0.8	20	Clayton	0.8	50
Frank	0.3	20	Frank	0.3	50
Frank	0.5	20	Frank	0.5	50
Frank	0.8	20	Frank	0.8	50
Gaussian	0.3	20	Gaussian	0.3	50
Gaussian	0.5	20	Gaussian	0.5	50
Gaussian	0.8	20	Gaussian	0.8	50
Gumbel	0.3	20	Gumbel	0.3	50
Gumbel	0.5	20	Gumbel	0.5	50
Gumbel	0.8	20	Gumbel	0.8	50
Joe	0.3	20	Joe	0.3	50
Joe	0.5	20	Joe	0.5	50
Joe	0.8	20	Joe	0.8	50
Clayton	0.3	100	Clayton	0.3	200

Copula	τ	n	Copula	τ	n
Clayton	0.5	100	Clayton	0.5	200
Clayton	0.8	100	Clayton	0.8	200
Frank	0.3	100	Frank	0.3	200
Frank	0.5	100	Frank	0.5	200
Frank	0.8	100	Frank	0.8	200
Gaussian	0.3	100	Gaussian	0.3	200
Gaussian	0.5	100	Gaussian	0.5	200
Gaussian	0.8	100	Gaussian	0.8	200
Gumbel	0.3	100	Gumbel	0.3	200
Gumbel	0.5	100	Gumbel	0.5	200
Gumbel	0.8	100	Gumbel	0.8	200
Joe	0.3	100	Joe	0.3	200
Joe	0.5	100	Joe	0.5	200
Joe	0.8	100	Joe	0.8	200

4.1.1 Sample size $n = 20$

Figures 1 to 5 show the graphics performance when the sample size is $n = 20$ and varying the parameter dependence τ , under the considered copula families.

In figures 1 to 5 with $n = 20$, the behavior of graphics to detect dependence is similar in all simulated copulas. When $\tau = 0.3$, the χ -plot and K -plot provide similar results to the traditionally used graph: the scatter plot. In this case the three graphics fail to detect dependencies between variables. When the dependence parameter τ increases to values of 0.5 and 0.8, again the three graphs behave similarly, all fail to detect such dependence between variables for all simulated copulas. In the case of the χ -plot with $\tau = 0.5$ and $\tau = 0.8$, most points fall outside the bands in all simulated copulas, indicating a clear dependence between variables. In the case of the graph K -plot, for $\tau = 0.5$ and $\tau = 0.8$ the points consistently fall away from the diagonal, which indicates dependence.

4.1 Analysis of Results

In the following section the results of the simulation study are presented. The main objective is to evaluate the performance of graphics to detect dependence under the scenarios described in the previous section.

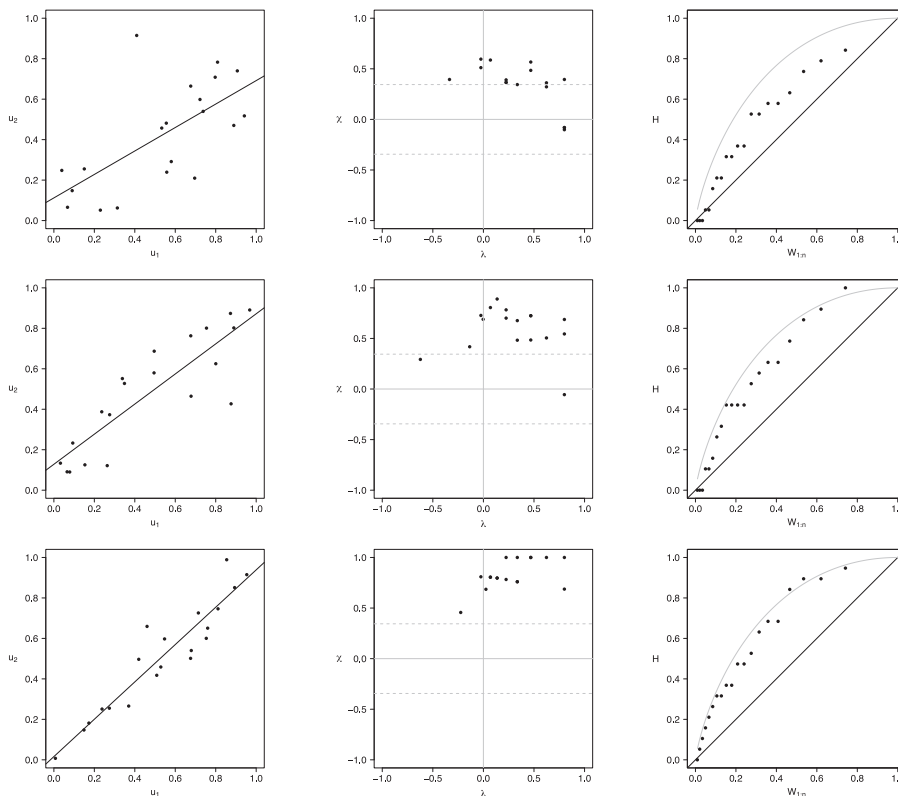


Figure 1. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K -plot (right) for $n = 20$ using the Clayton Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

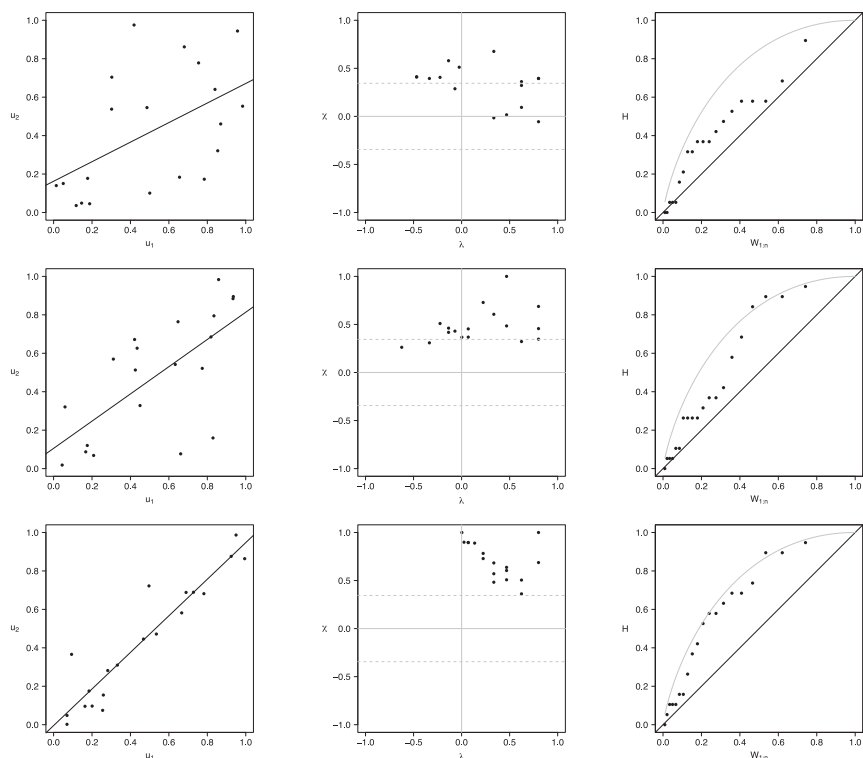


Figure 2. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K-plot (right) for $n = 20$ using the Frank Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

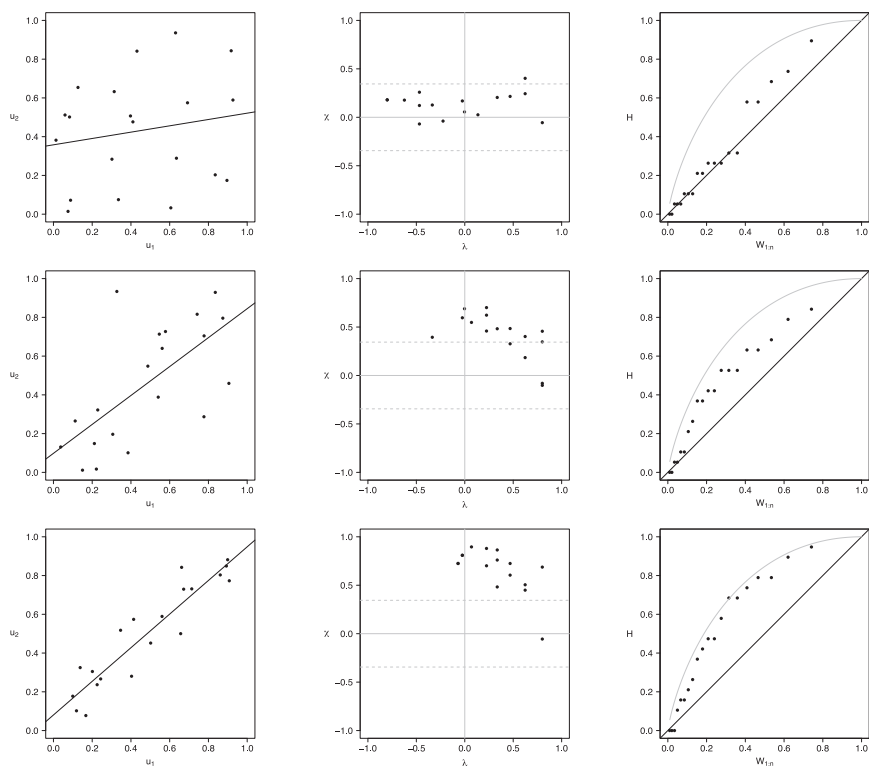


Figure 3. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K-plot (right) for $n = 20$ using the Gaussian Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

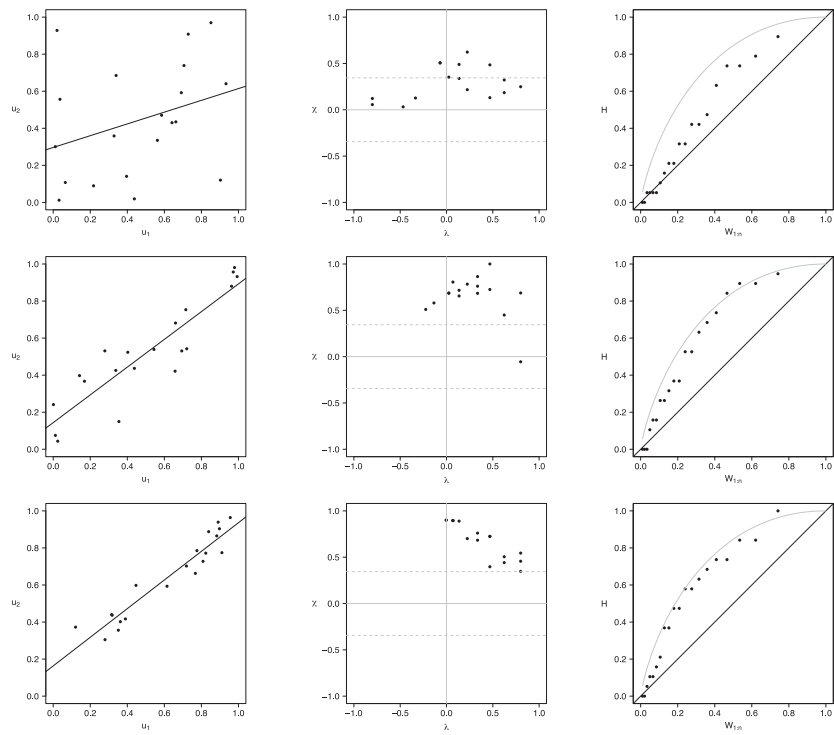


Figure 4. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K-plot (right) for $n = 20$ using the Gumbel Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

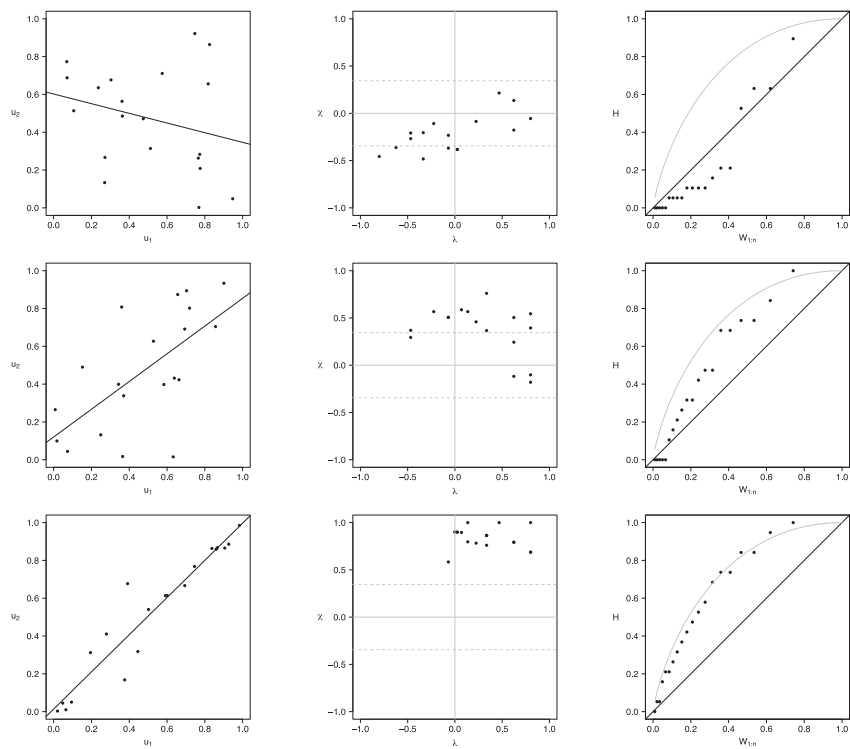


Figure 5. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K-plot (right) for $n = 20$ using the Joe Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

4.1.2 Sample size $n = 50$

Figures 6 to 10 show the graphics performance when the sample size is $n = 50$ and varying the parameter dependence τ , under the considered copula families.

In figures 6 to 10 with $n = 50$, χ -plot and K -plot provide slightly different results when $\tau = 0.3$ compared to the previous case with $n = 20$. In this case, with the Clayton, Frank, Gumbel and Joe copulas in χ -plot about half of the points are outside the bands and around the half of the data is within the bands which indicate a low dependence between the random variables. The K -plot for Clayton and Gaussian copulas does not detect dependence between the variables because the points are very close to the diagonal. In the case

of the Frank, Gumbel and Joe copulas is observed that at the beginning, the points are near the diagonal but the rest of points are consistently going away which it would be a sign of low dependence between the variables. With $\tau = 0.3$ scatter plot does not detect dependence between the variables in any of the cases. When the parameter of dependence τ increases to values of 0.5 and 0.8 the three graphs behave similarly, all fail to detect such dependence between variables for all simulated copulas. Notice that in the χ -plot with $\tau = 0.5$ and $\tau = 0.8$ most points fall outside the bands in all simulated copulas, which indicates a clear dependence between the variables, while in the K -plot with $\tau = 0.5$ and $\tau = 0.8$ the points consistently fall away from the diagonal, which indicates dependence.

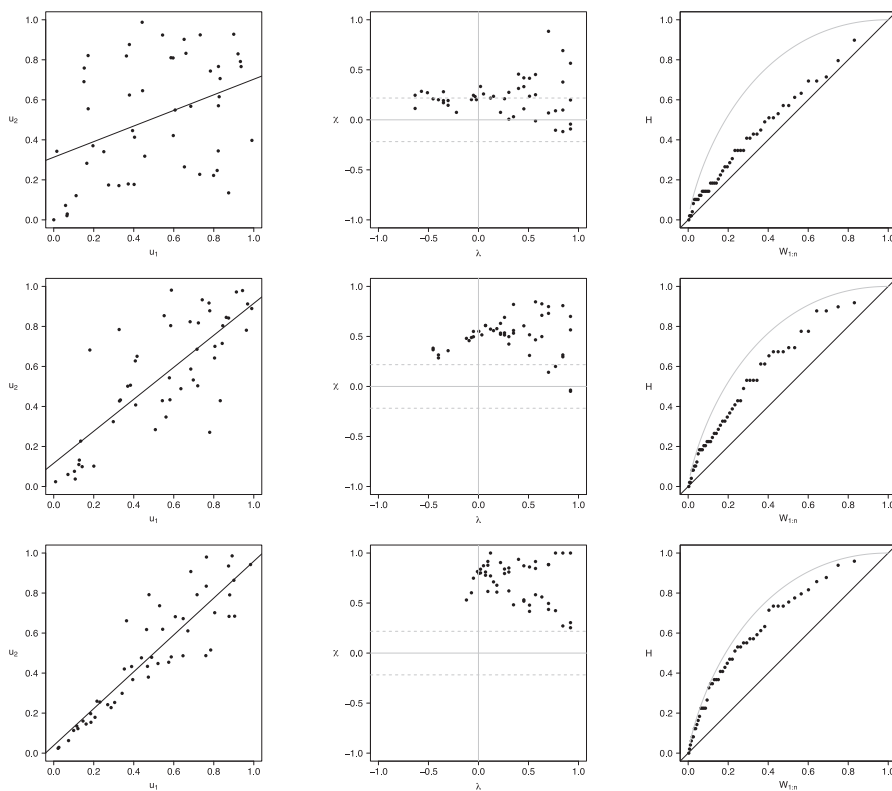


Figure 6. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K -plot (right) for $n = 50$ using the Clayton Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

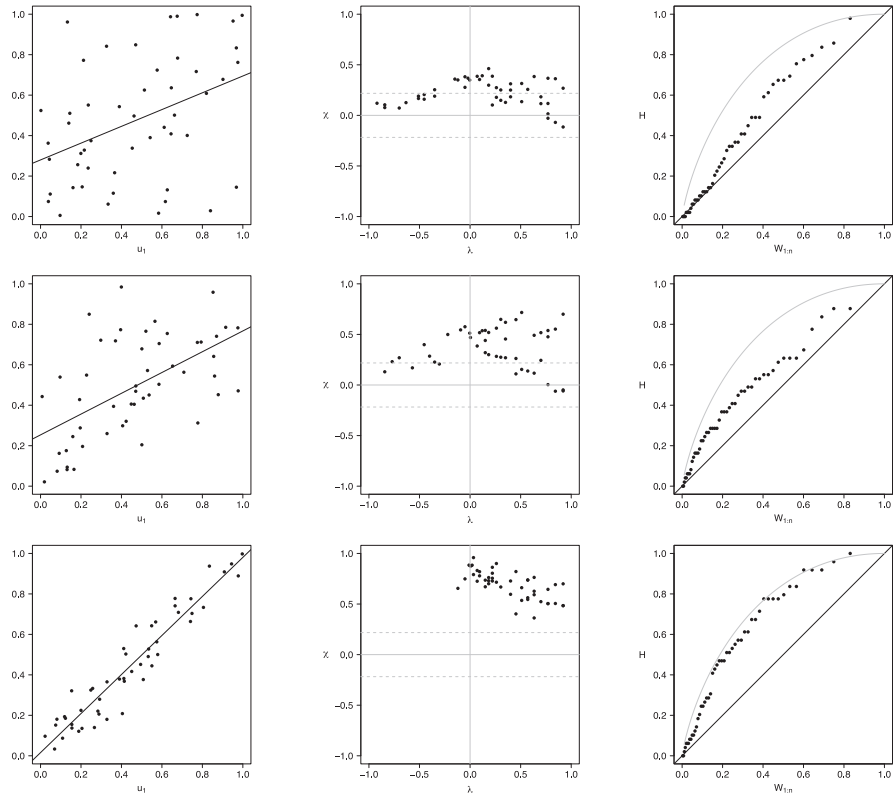


Figure 7. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K-plot (right) for $n = 50$ using the Frank Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

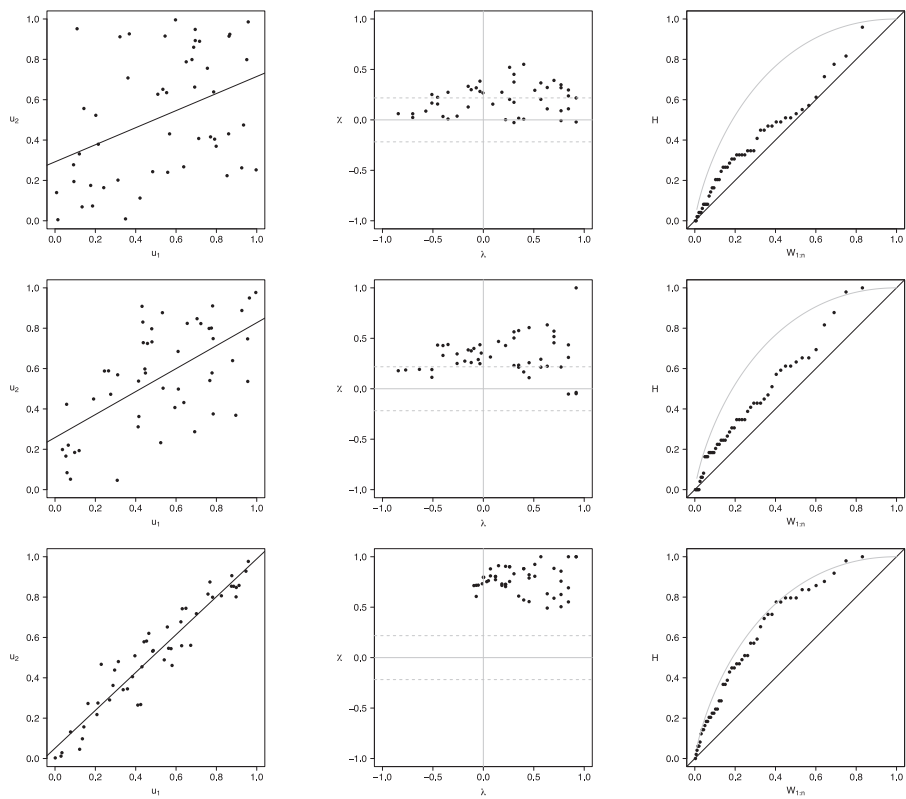


Figure 8. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K-plot (right) for $n = 50$ using the Gaussian Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

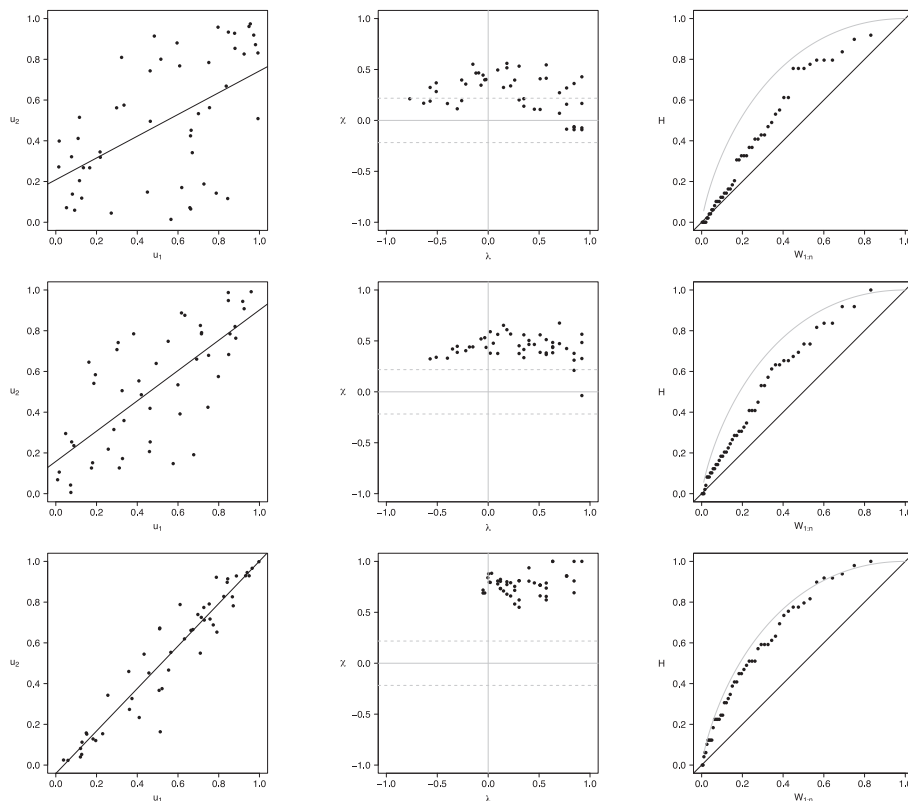


Figure 9. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K -plot (right) for $n = 50$ using the Gumbel Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

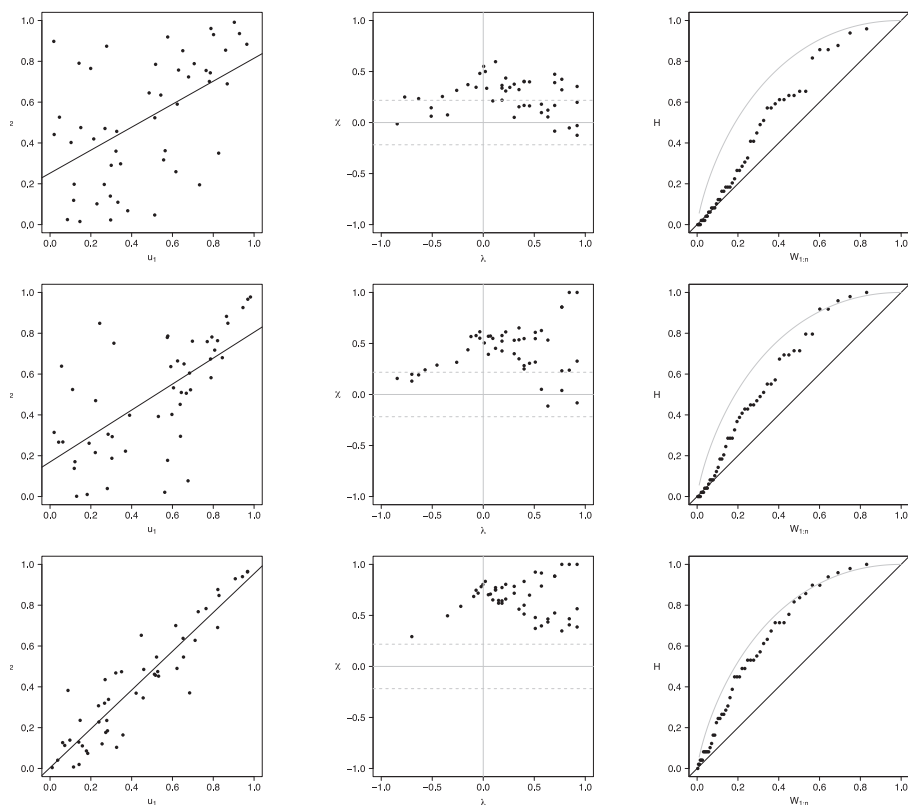


Figure 10. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K -plot (right) for $n = 50$ using the Joe Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

4.1.3 Sample size $n = 100$

Figures 11 to 15 show the graphics performance when the sample size is $n = 100$ and varying the parameter dependence τ , under the considered copula families.

The case with $n = 100$ is presented in figures 11 to 15. In the χ -plot with $\tau = 0.3$, for all simulated copulas, about half of the points remain outside the bands and about half of the data is within the bands, which indicates a low dependence between the random variables. The K -plot for Clayton copula does not detect dependence between the variables because the points are very close to the diagonal. In the Frank, Gumbel, Gaussian and

Joe copulas is observed that at the beginning, the points are near the diagonal but the rest of points are consistently going away which it would be a sign of a low dependence between the variables. With $\tau = 0.3$ the scatter plot does not detect dependence between the variables in any of the cases. When the parameter of dependence τ increases to values of 0.5 and 0.8 the three graphs behave similarly and all of them fail to detect such dependence between the variables for all simulated copulas. In the case of the χ -plot with $\tau = 0.5$ and $\tau = 0.8$ most points fall outside the bands in all simulated copulas, which indicates a clear dependence between the variables. In the case of K -plot with $\tau = 0.5$ and $\tau = 0.8$ the points consistently fall away from the diagonal, which indicates dependence.

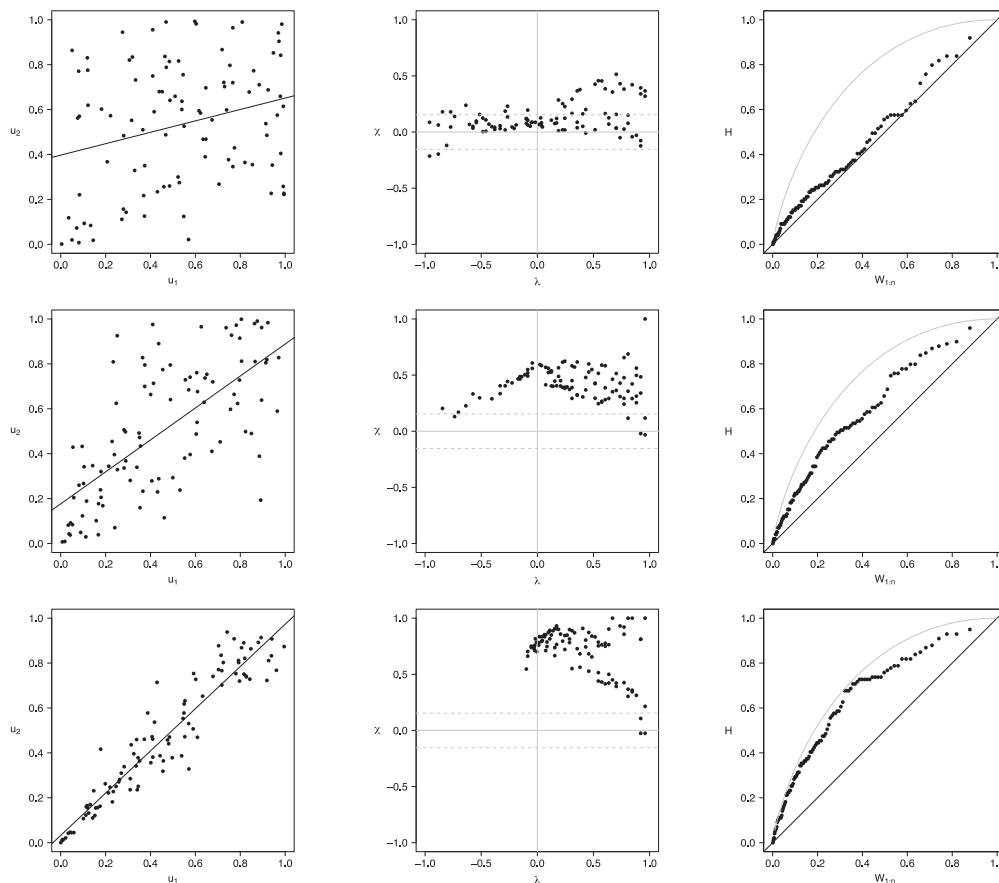


Figure 11. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K -plot (right) for $n = 100$ using the Clayton Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

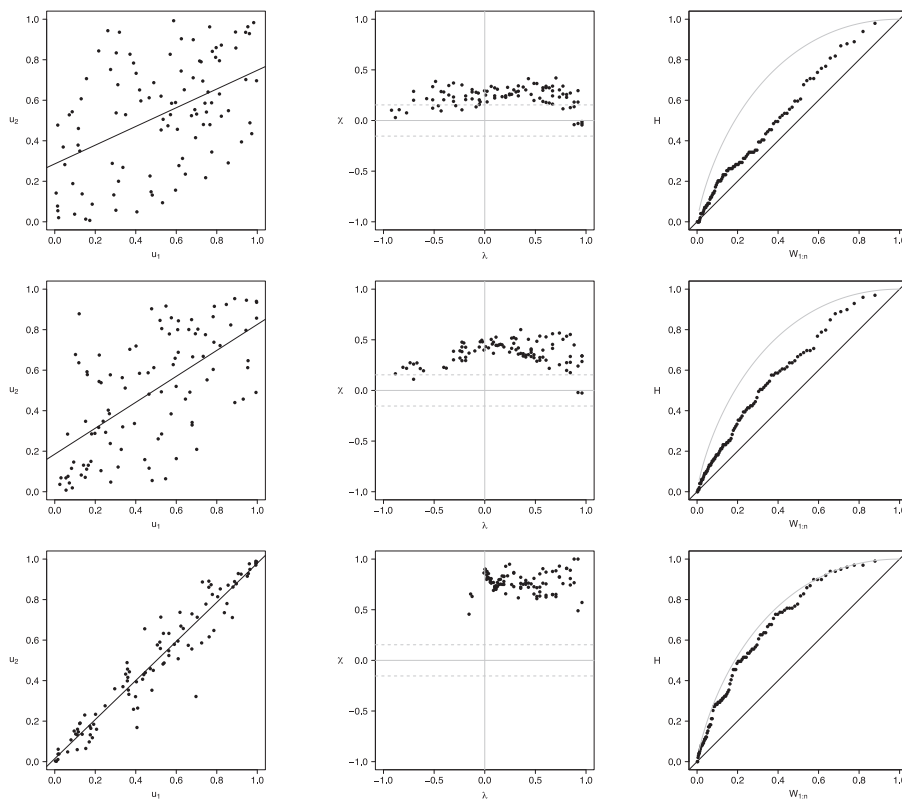


Figure 12. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K-plot (right) for $n = 100$ using the Frank Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

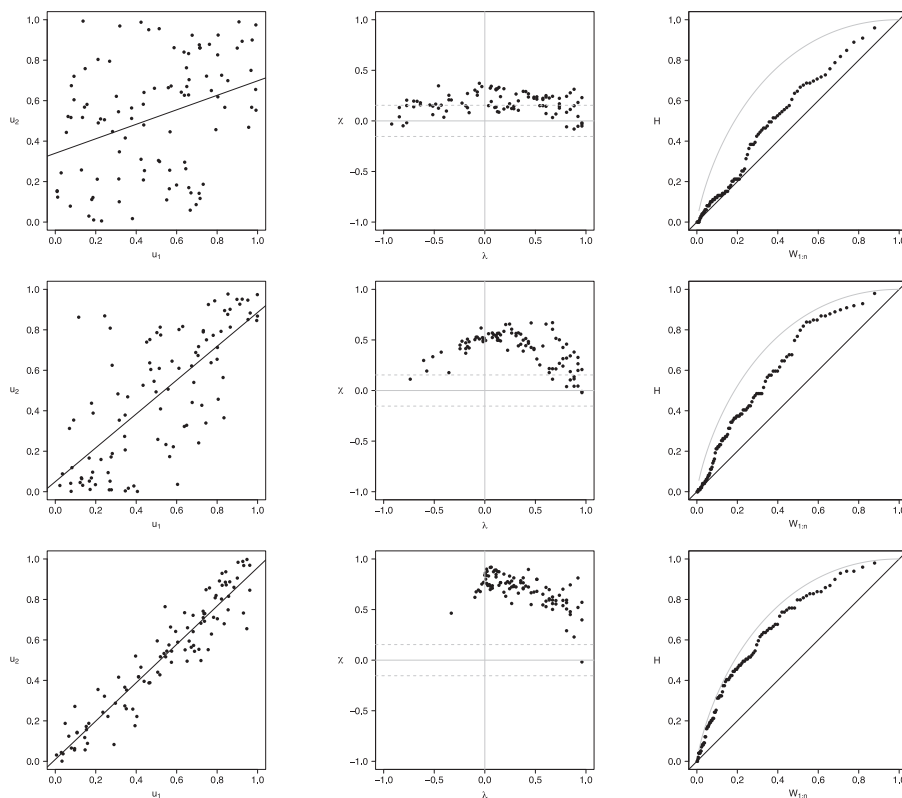


Figure 13. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K-plot (right) for $n = 100$ using the Gaussian Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

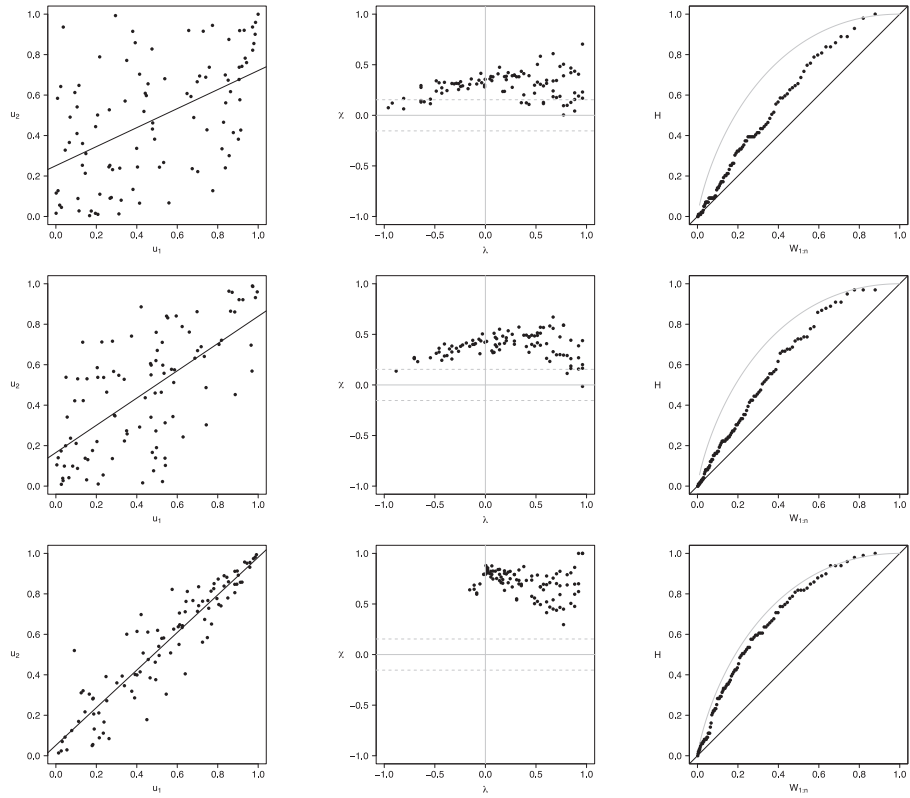


Figure 14. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K -plot (right) for $n = 100$ using the Gumbel Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

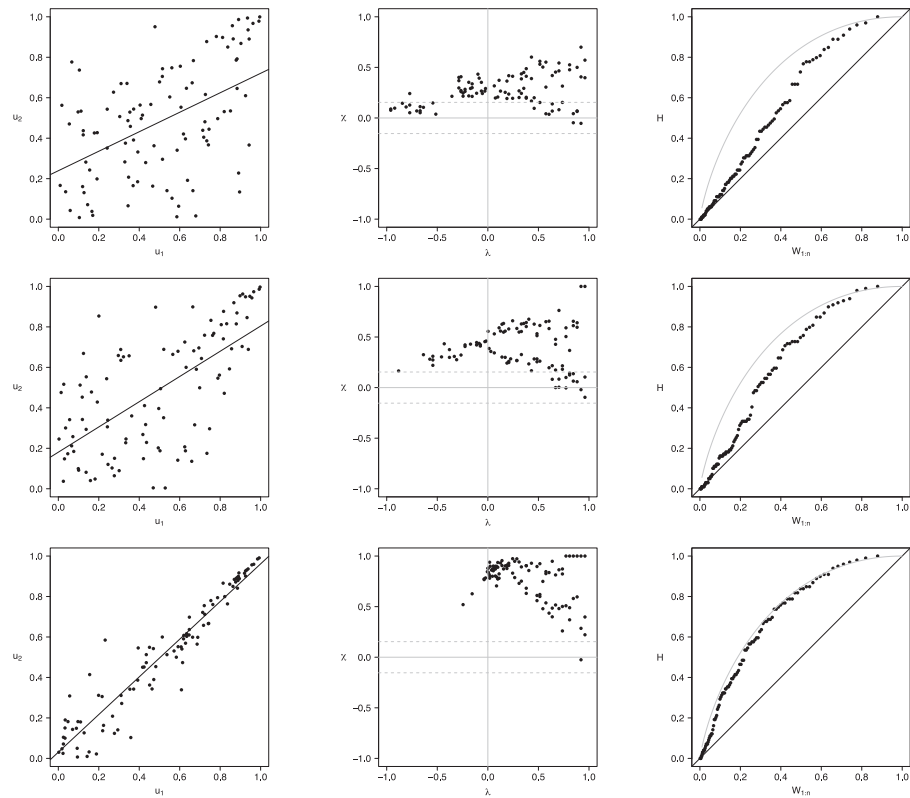


Figure 15. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K -plot (right) for $n = 100$ using the Joe Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

4.1.4. Sample size $n = 200$

Figures 16 to 20 show the graphics performance when the sample size is $n = 100$ and varying the parameter dependence τ , under the considered copula families.

Figures 16 to 20 show the case of $n = 200$, in Joe copula the χ -plot with $\tau = 0.3$ about half of the points are outside bands and about half of the data is within the bands, which indicates a low dependence between the random variables. With the Clayton, Frank, Gumbel and Gaussian copulas χ -plot detects dependence between the variables since most points fall outside the bands. The K -plot with all simulated copulas is observed that at the beginning, the points are near the diagonal

but the rest of points are consistently going away, which it would be a sign of a low dependence between the variables. With $\tau = 0.3$ scatter plot does not detect dependence between the variables in any of the cases, which makes the χ -plot and K -plot good alternatives for detecting dependence when n is large even when the dependence is low. When the parameter of dependence τ increases to values of 0.5 and 0.8 the three graphs behave similarly and all fail to detect such dependence between the variables for all simulated copulas. In the case of χ -plot with $\tau = 0.5$ and $\tau = 0.8$ most points fall outside the bands in all simulated copulas, which indicates a clear dependence between the variables. In the case of K -plot for $\tau = 0.5$ and $\tau = 0.8$ points are consistently away from the diagonal, which indicates dependence.

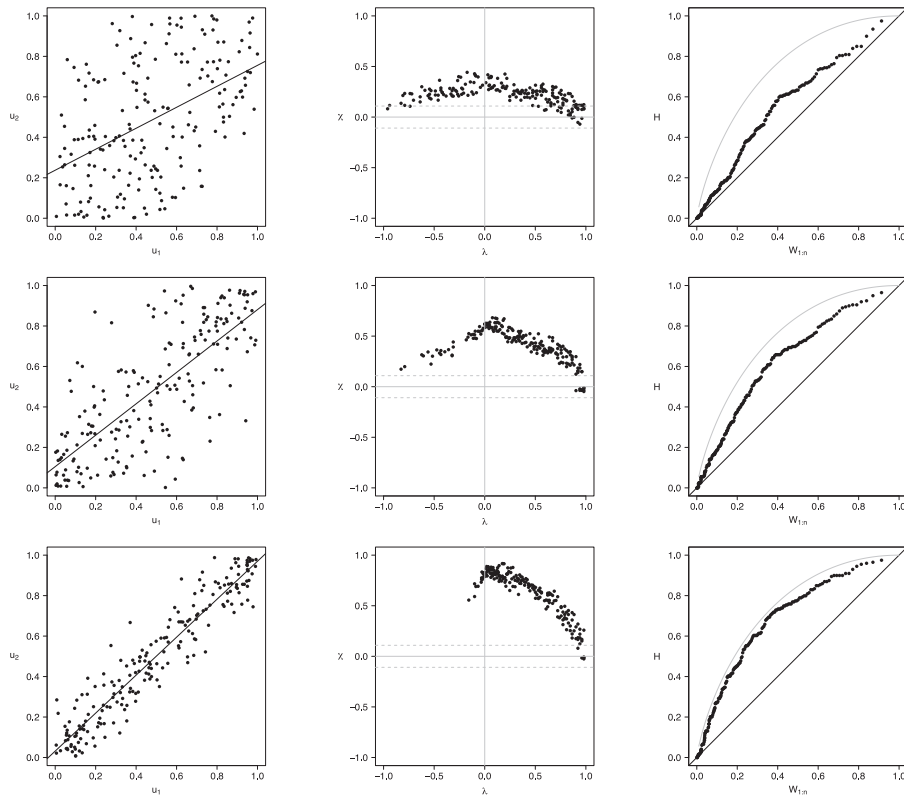


Figure 16. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K -plot (right) for $n = 200$ using the Clayton Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

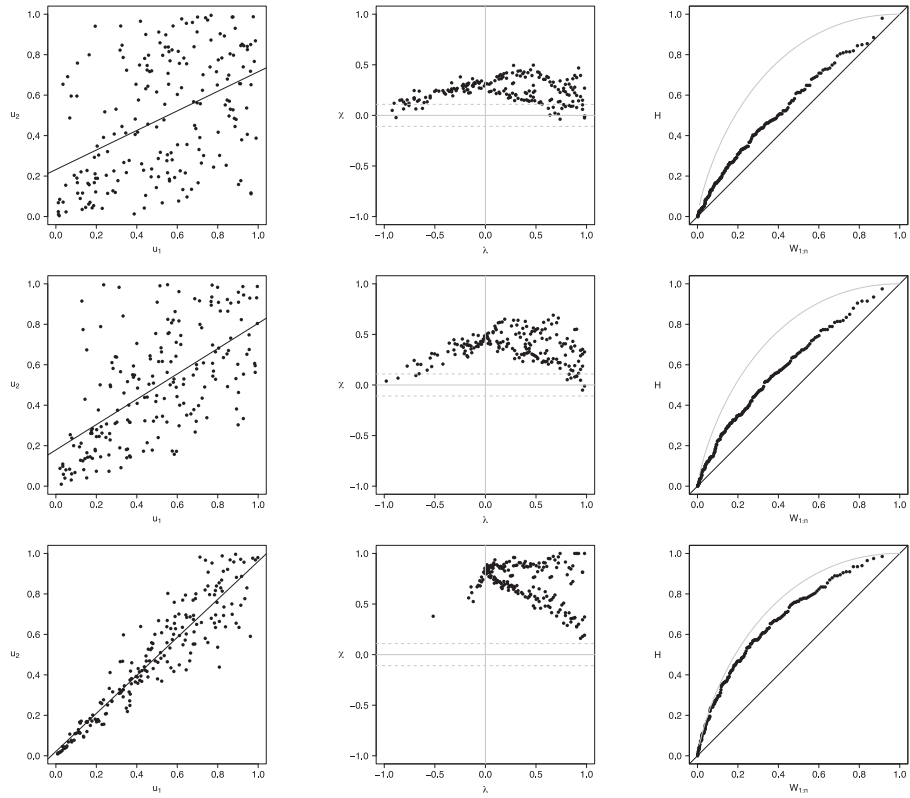


Figure 17. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K -plot (right) for $n=200$ using the Frank Copula with $\tau=0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

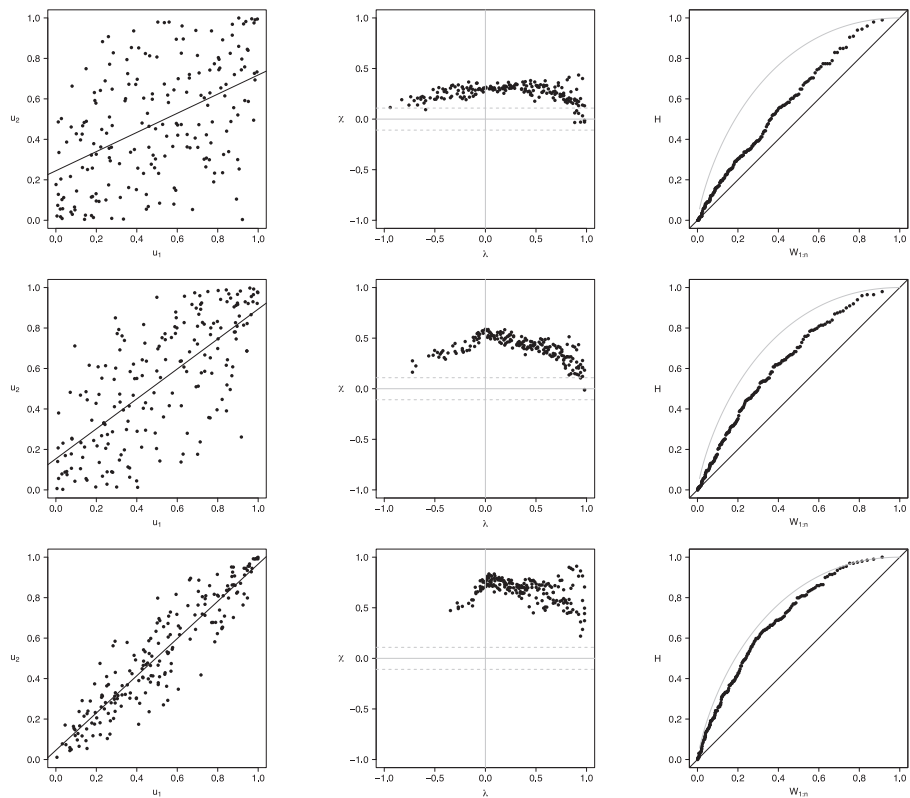


Figure 18. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K -plot (right) for $n=200$ using the Gaussian Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

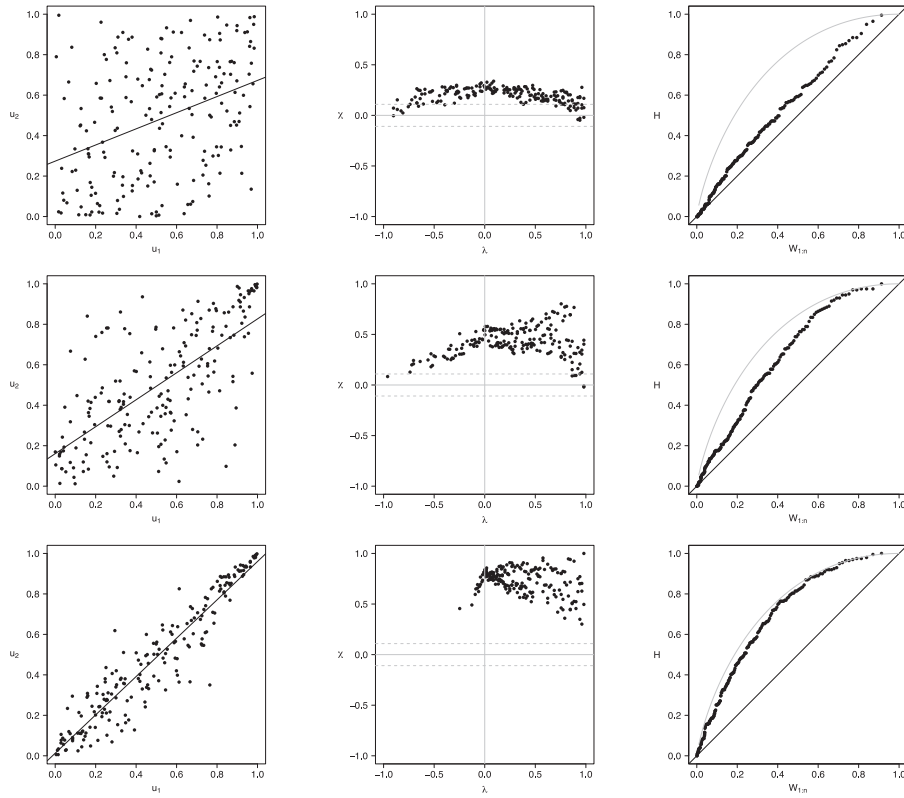


Figure 19. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K -plot (right) for $n = 200$ using the Gumbel Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

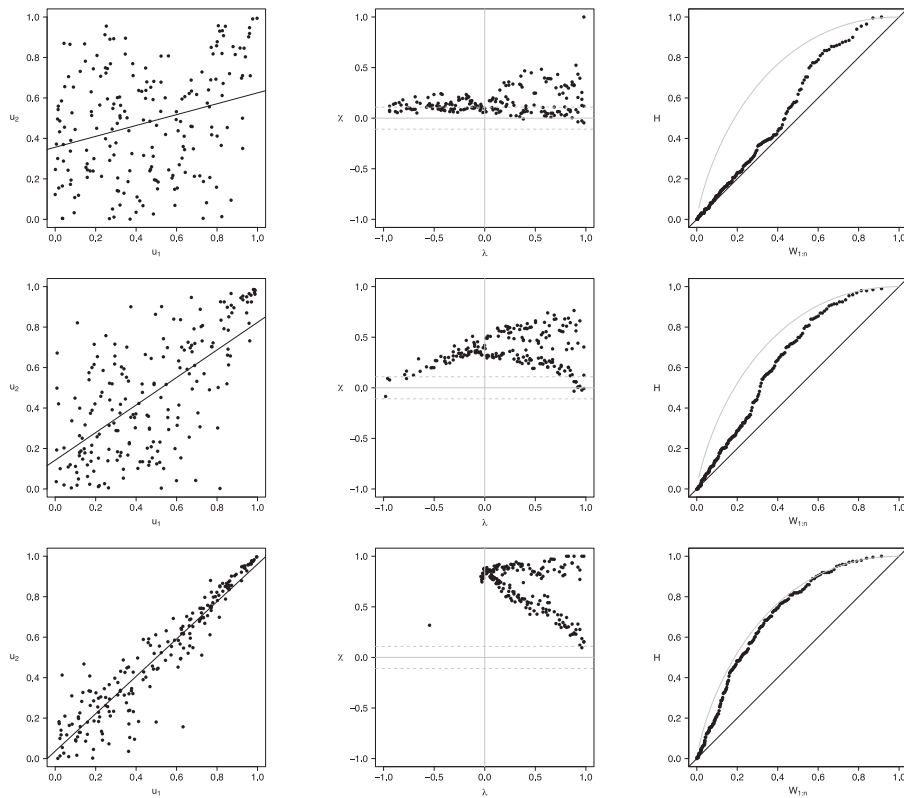


Figure 20. Scatter-plot (left), χ -plot (center) and K -plot (right) for $n = 200$ using the Joe Copula with $\tau = 0.3$ (top), $\tau = 0.5$ (medium) and $\tau = 0.8$ (bottom)

5. APPLICATION TO REAL DATA

In this section, we present an application of graphical methods to detect dependence previously shown to insurance data [17], comparing the results obtained with the traditional scatter plot. A random sam Application to real data

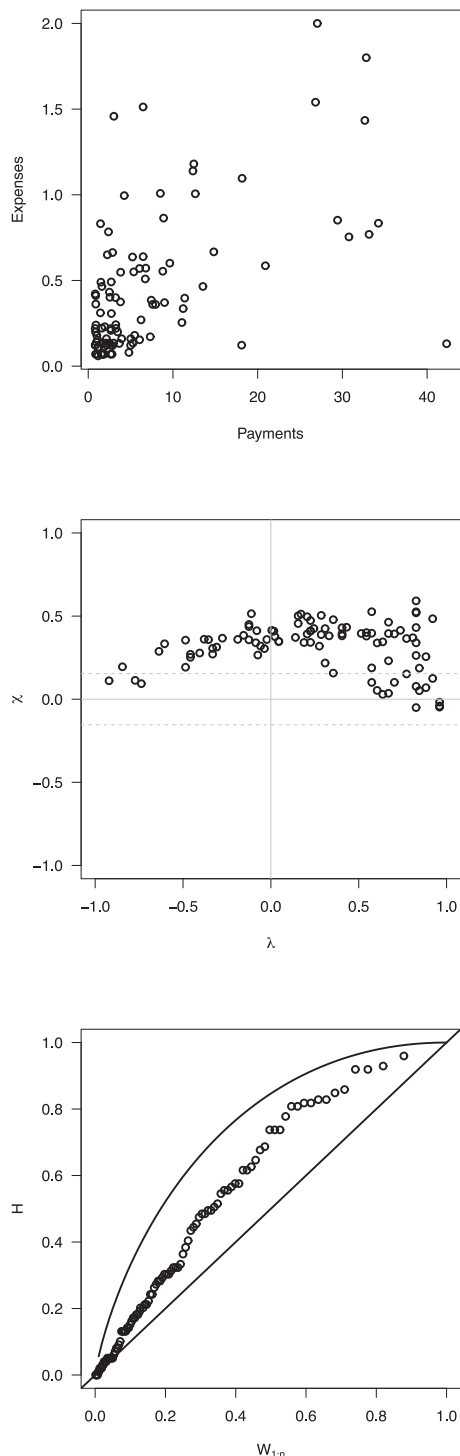


Figure 21. Scatter-plot (top), χ -plot (medium) and K - plot (bottom) using financial data.

In this section, we present an application of graphical methods to detect dependence previously shown to insurance data [17], comparing the results obtained with the traditional scatter plot. A random sam ple of size 100 of the data was used, consisting of payments and expenses of claims (in millions of pesos) in property insurance policies [17]. The results are shown below:

In figure 5 it can be observed that the Chip- lot and the K -plot are able to detect dependence between the two variables used (payments and expenses of claims), in particular, the Chi-plot shows a clear dependence, since most of the observations are outside of the bands. In addition it can be affirmed that the parameter of dependence is high, due to the form of the graphs obtained. In this case the scatter plot is not as clear and precise as the proposed methods.

6. CONCLUSIONS

Graphical methods for detecting dependency studied in this work provide a useful alternative tool to scatter plot traditionally used, since they are simple to interpretate and clearly show if there is dependence between the variables studied.

In simulated scenarios with a small sample size ($n = 20$) the χ -plot and the K -plot achieve the same results as the scatter plot, that is, when the parameter of dependence is low the three methods fail to detect dependence, while under moderate or high dependence the three methods can detect such dependences.

In the simulated scenarios with sample sizes moderate to large ($n \geq 50$) and under low dependence, the χ -plot and the K -plot detect such dependence in at least some of the studied copulas families while the scatter plot does not in any of the cases. On the other hand when the parameter of dependence is moderate to high the three methods can detect such dependences.

In general, the Chi-Plot and K -Plot graphs have the advantage that by increasing the sample size, their performance improves and they manage to detect dependence even when the dependency parameter is $\tau = 0.3$, a result that is not achieved

with the scatter plot, since it can not detect dependence when the dependency parameter is low even if the sample size is large. Additionally, the archimedean copulas have a better behavior than the Gaussian copula to detect dependence when the sample sizes are small.

In the application to real data presented in section 5, it can be observed that the χ -Plot and the K -plot have a better performance than the scatter plot, since they could detect the dependence between the variables, which was not clear in the scatter plot analysis.

REFERENCES

- [1] Escarela, G. and Hernández, A. “Modelado de parejas aleatorias usando cópulas”, *Revista Colombiana de Estadística* **32**(1), 33–58, 2009.
- [2] Genest, C. and Favre, A. “Everything you always wanted to know about copula modeling but were afraid to ask”, *Journal of Hydrologic Engineering* **12**(4), 347–368, 2007.
- [3] Nelsen, R. *An Introduction to Copulas*, Springer Science & Business Media, 2007.
- [4] Fisher, N. and Switzer, P. “Chi-plots for assessing dependence”, *Biometrika* **72**(2), 253–265, 1985.
- [5] Genest, C. and Boies, J. “Detecting dependence with Kendall plots”, *The American Statistician* **57**(4), 275–284, 2003.
- [6] Nguyen, C. C. and Bhatti, M. I. “Copula model dependency between oil prices and stock markets: Evidence from China and Vietnam”. *Journal of International Financial Markets, Institutions and Money*, **22**(4), 758–773, 2012.
- [7] Vandenberghe, S., Verhoest, N. E. C., and De Baets, B. “Fitting bivariate copulas to the dependence structure between storm characteristics: A detailed analysis based on 105 year 10 min rainfall”. *Water resources research*, **46**(1), 2010.
- [8] Gargouri-Ellouze, E., and Bargaoui, Z. “Investigation with Kendall plots of infiltration index?maximum rainfall intensity relationship for regionalization”. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, **34**(10), 642-653, 2009.
- [9] Genest, C. and Mackay, R. J. “Copules archimédiennes et familles de lois bidimensionnelles dont les marges sont données”, *Canadian Journal of Statistics* **14**(2), 145–159, 1986.
- [10] Evin, G., Favre A.C. and Genest, C. “Comparison of goodness-of-fit tests adapted to copulas”, *Geophysical Research Abstracts*, 2005.
- [11] De Matteis, R. “Fitting copulas to data”. *Institute of Mathematics of the University of Zürich*, 2001.
- [12] Embrechts, P., Lindskog, F. and McNeil, A. “Modelling dependence with copulas and applications to risk management”, *Technical Report, Department of Mathematics, ETH Zurich*, 2001.
- [13] Joe, H. *Multivariate models and dependence concepts*, Chapman and Hall/CRC, 1997.
- [14] Cintas del Río, R. “Teoría de cópulas y control de riesgo financiero”, PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2007.
- [15] Moreno, D. C. “Método para elegir una cópula Arquimediana óptima”, Master’s thesis, Universidad Nacional de Colombia, 2012.
- [16] R Core Team *R: A Language and Environment for Statistical Computing*, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2015.
- [17] Lopera, C.M., Jaramillo, M.C. and Arcila, L.D. “Selección de un Modelo Cópula para el Ajuste de Datos Bivariados Dependientes”, *Dyna* **76**(158), 253–263, 2009.

Control estadístico de la media con datos censurados a intervalo

Statistical control of the mean in presence of interval-censored data

Romario Conto López^{a*}
Nelfi González Álvarez^b

Fecha de Recepción: 12 - may. - 2016.

Fecha de Aceptación: 12 - sep. - 2017.

Resumen

En ocasiones, durante el monitoreo de procesos no es posible realizar mediciones exactas sobre las unidades observadas, por lo que se deberá trabajar con observaciones censuradas y, debido a esto, no sería apropiada una aplicación directa de las cartas de control tipo Shewhart tradicionales. Teniendo en cuenta esta situación, se debe recurrir a cartas de control que consideren el tipo de censura presente y una distribución adecuada para los datos. Para el caso de monitoreo sobre datos con censura a intervalo, bajo un esquema de inspección donde las unidades buenas son las que quedan censuradas y por ende se presenta alta censura en estado estable del proceso, se proponen tres cartas de control para \bar{X} , donde en cada una se imputa la censura de manera diferente, asumiendo distribución normal para la variable cuya media se controla, y censura tipo I. En la primera carta, cada observación censurada se reemplaza por el valor esperado condicional (CEV), en la segunda, se reemplaza por el valor del límite superior de censura, y en la tercera, se reemplaza por un valor aleatorio de una uniforme dentro del intervalo de censura. Mediante simulación se estudia la potencia en la detección de desviaciones de la media para las cartas propuestas y se compara con la carta Shewhart tradicional que ignora la censura.

Palabras clave: Cartas de control, censura, monitoreo de procesos.

Abstract

Occasionally, during the statistical process monitoring it is not possible to make measurements with precision on the observed units; therefore, it should be necessary to work with censored observations. Consequently, a direct application of the traditional Shewhart control charts would not be appropriate. Under these circumstances, it should be implemented control charts that include both the censoring involved and a suitable distribution for the resulting data. Under an inspection scheme, where no defective units are censored and a high censoring is presented on the stable state of the process, three control charts for \bar{X} are proposed, in the case of monitoring interval-censored data. Each of them has a different way to impute the censored data. In the first one, each censored observation is replaced by its conditional expected value (CEV); in the second one, the censored data is replaced by the upper limit of the interval which the censored data belongs to, and in the third one, it is replaced by a random value of a uniform distribution within the censoring interval, considering a typical distribution and censoring type I. The power for detecting deviations from the mean for the proposed charts is compared by means of simulation with the Shewhart chart that ignores censoring.

Keywords: Censoring, control charts, monitoring process.

a Universidad Nacional de Colombia, Escuela de Estadística.

*Correo electrónico: racontol@unal.edu.co

b Universidad Nacional de Colombia, Escuela de Estadística.

*Correo electrónico: ngonzale@unal.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

En ciertos casos el monitoreo de procesos trabaja con datos censurados, situación en la cual no se conoce el valor exacto de una característica de calidad monitoreada, básicamente debido a que durante el estudio, por posibles limitaciones de tiempo, costos, o en la precisión del instrumento de medición, no se logra conocer el valor exacto de la característica de calidad y la única información que se obtiene es que esta se encuentra dentro de algún intervalo. En la literatura del control estadístico de procesos se ha abordado la censura por diferentes autores. Por ejemplo [1] estudian el caso de censura a derecha durante el monitoreo de procesos, centrándose en censura a derecha tipo I, con una proporción de censura mayor al 50 %, y proponen una carta de control \bar{X} basada en el valor esperado condicional (CEV), considerando una distribución normal para la variable de interés bajo control. Así mismo [2] proponen una carta \bar{X} CEV con censura a derecha considerando una distribución Weibull para los datos. [3] plantean el caso de censura tipo II y construyen una carta con el fin de monitorear el parámetro de forma en la distribución Weibull. [4] desarrollan una carta CUSUM basada en la razón de verosimilitud para el monitoreo de los parámetros de escala y de forma de la distribución Log-logística con censura a derecha. [5] exponen el uso del CEV convergente para imputar la censura, centrándose en caso de censura a derecha con distribución Weibull. [6] contruyen una carta para monitorear la media del proceso considerando censura a derecha y una distribución Rayleigh. Los trabajos antes mencionados, en relación al monitoreo de media del proceso, mejoran el rendimiento de la carta tipo Shewhart tradicional con censura alta (mayor al 90 %), bajo la distribución dada, pues estas cartas mostraron ser más potentes en la detección de desviaciones de la media del proceso que la tradicional.

[1] exponen una situación en la cual son usadas barras mecanizadas como galgas, con un diámetro determinado por los límites de especificaciones de producto, para controlar el diámetro de ciertas arandelas involucradas en la producción de toma - corrientes. Si la barra con mayor diámetro entra en el orificio de las arandelas, entonces se ha excedido el límite de especificación superior, y si la barra más pequeña no entra

en el orificio, el diámetro de esta es menor que la especificación inferior. Para las unidades que no están dentro de especificaciones se les mide el diámetro, en tanto, que las unidades dentro de especificaciones quedan censuradas en el intervalo definido por los límites de especificación. Este tipo de censura es conocida como censura tipo I a intervalo. El interés del presente artículo es proponer una metodología para la construcción de una carta de control tipo Shewhart que permita monitorear la media del proceso cuando se tiene censura tipo I a intervalo y la variable a monitorear es $X \sim N(\mu, \sigma^2)$; también se estudia la potencia de las cartas propuestas en la detección de desviaciones en la media de X , en la fase II de control, en comparación con la carta tipo Shewhart tradicional, con el fin de determinar si las mejoras halladas por otros autores en el tema de la censura en control estadístico de procesos con datos censurados, se mantienen para el caso de censura a intervalo. Cabe notar que bajo el esquema de monitoreo planteado, las unidades buenas son las que quedan censuradas y por tanto se espera una alta censura en estado estable, pues de lo contrario el proceso no estaría en control y no sería un proceso capaz ni se podría seguir el esquema de monitoreo descrito. También se pretende determinar, cuál mecanismo de imputación puede ser más apropiado, entre aquel basado en el valor esperado condicional (CEV), usando el límite superior del intervalo de censura, o bien, usando un valor aleatorio de una uniforme en el intervalo $[a, b]$ de especificación.

En la sección 2 se presentarán las tres cartas propuestas que permiten abordar la problemática de la censura. En la sección 3 se estudia la potencia de cada una en la detección de cambios en la media del proceso en comparación con la carta tipo Shewhart. Finalmente se presenta un caso simulado donde se puede evidenciar la eficacia de las cartas y finalmente concluir sobre la mejor metodología a seguir.

2. CARTAS \bar{X} EN DATOS CON CENSURA A INTERVALO

En esta sección se procede a desarrollar tres cartas de control \bar{X} para tratar la falta de información resultante por la censura a intervalo, la cual se presenta cuando una observación sobre

un característica de calidad X , queda dentro del intervalo de censura $[a, b]$, siendo a y b los límites de especificación para esta característica y por tanto, no es observada su medida exacta, solo se sabe que está dentro de dicho intervalo. La idea de las cartas consiste en reemplazar cada observación censurada por un valor cercano al verdadero que tomaría la variable si hubiese sido observada. Para ello, se estudian tres mecanismos de imputación, a saber: la imputación mediante el valor esperado condicional (CEV), imputando la observación censurada con el límite superior del intervalo de censura y por último se usará el método mencionado por [7] donde se propone reemplazar la observación censurada con el valor de una uniforme dentro del intervalo de censura.

La finalidad de las cartas de control \bar{X} propuestas es monitorear y detectar cambios en la media del proceso cuando se presenta censura tipo I a intervalo en las observaciones, las cuales tendrán tanto límite inferior como límite superior de control. Para hallar los límites de control en las tres cartas se considera un proceso bajo control y que la variable aleatoria X , que representa la característica de calidad a monitorear, tiene una distribución $N(\mu, \sigma^2)$. En todos los casos, los límites serán inicialmente calculados de forma estándar considerando que $X \sim N(0,1)$ con una cantidad de subgrupos $m = 10000$, tamaños de subgrupo $n = 3,5,10,20$ y diferentes proporciones de censura p entre 0 y 1. Los límites de control requeridos en las cartas propuestas para una distribución $N(\mu, \sigma^2)$ pueden ser obtenidos como [1]:

$$LCL_{\bar{X}} = LCL * \sigma + \mu$$

$$UCL_{\bar{X}} = UCL * \sigma + \mu$$

Donde μ y σ son los parámetros del proceso bajo control y el UCL y LCL son los límites superior e inferior de control estándar obtenidos mediante simulación bajo una $N(0,1)$. Los límites estándar dependerán de la carta implementada.

2.1 Carta de Control CEV- \bar{X} con censura a Intervalo

Considerando el procedimiento desarrollado por [1] se procede a implementar una carta similar para el caso de censura a intervalo. La idea es re-

emplazar cada valor censurado en la muestra por el valor esperado condicional (CEV), para ello se define un intervalo de censura $[a, b]$ y de acuerdo a esto obtiene el CEV como:

$$E[X|a \leq X \leq b] = \mu + \sigma \left[\frac{\phi(Z_a) - \phi(Z_b)}{\Phi(Z_b) - \Phi(Z_a)} \right] = w_{a,b} \tag{2}$$

Donde $Z_a = (a - \mu)/\sigma$ y $Z_b = (b - \mu)/\sigma$. Luego,

se define la variable W como:

$$W = \begin{cases} w_{a,b} & a \leq X \leq b \quad (\text{Censurada}) \\ X & \text{En otro caso} \quad (\text{No Censurada}) \end{cases} \tag{3}$$

Los límites de control para la carta son probabilísticos y calculados mediante simulación, considerando una probabilidad de falsa alarma de 0.0027. El límite superior es hallado como el cuantil 0.99865 y el inferior como el cuantil 0.00135 de la distribución de las medias muestrales (\bar{W}_n), para un n dado, basado en 10000 simulaciones. De modo que:

$$LCL = q_{0.00135}(\bar{W}_n) \tag{4}$$

$$UCL = q_{0.99865}(\bar{W}_n) \tag{5}$$

Dichos límites dependen de la proporción de censura p y del tamaño de subgrupo racional n usado en el monitoreo del proceso. Los límites de control estándar para la carta CEV- \bar{X} se presentan en el Figura 1 luego de aplicar un suavizamiento spline, en la cual se logra observar que dichos límites son simétricos y se vuelven más estrechos a medida que el tamaño de subgrupo n aumenta.

2.2 Carta de control \bar{X} - b con censura a Intervalo

El procedimiento para construir la carta \bar{X} - b es similar a la carta CEV \bar{X} , solo cambia el método de imputación, donde cada dato censurado será reemplazado por el límite superior de censura, construyendo así la variable W (ver ecuación 6). Este método de imputación ha sido más popular en confiabilidad y análisis de supervivencia, donde los datos son tratados como si fueran

censurados a derecha debido a la disponibilidad de métodos para la inferencia con este tipo de censura. Es posible imputar con el punto medio del intervalo de censura, pero como se estudia en [8] dicho método puede llevar a estimaciones más sesgadas al implementar métodos no paramétricos y al trabajar bajo una distribución diferente a la normal. Los límites estándar para la carta $\bar{X} - b$ también son probabilísticos y son obtenidos de manera similar como se expone en las ecuaciones (4) y (5) para los (\bar{W}_n) en este caso. Dichos límites se pueden ver en la figura 2 luego de aplicar un suavizamiento spline, bajo los mismos niveles de censura y tamaños de subgrupo. En la Figura 2 se aprecia que los límites dejan de ser simétricos cuando la proporción de censura es mayor a 0.2

$$W = \begin{cases} b & a \leq X \leq b \quad (\text{Censurada}) \\ X & \text{En otro caso.} \quad (\text{No Censurada}) \end{cases} \quad (6)$$

2.3 Carta de control $\bar{X}-U$ con censura a Intervalo

La metodología de la carta $\bar{X}-U$ consiste en imputar cada observación censurada por un valor aleatorio de una uniforme dentro del intervalo de censura $[a, b]$, construyendo la variable W (ecuación 7). En este caso, los límites estándar para la carta también son obtenidos mediante las ecuaciones (4) y (5) para la variable resultante al aplicar el método de imputación de esta carta, los cuales son también probabilísticos. En la Figura 3 se tienen los límites de control estándar obtenidos por simulación para la carta $\bar{X}-U$, luego de aplicar un suavizamiento spline. En dicha figura se logra observar que estos son simétricos y constantes hasta una proporción de censura aproximada de 0.8, después de la cual se vuelven más amplios para todos los tamaños de muestra considerados.

$$W = \begin{cases} U(a,b) & a \leq X \leq b \quad (\text{Censurada}) \\ X & \text{En otro caso.} \quad (\text{No Censurada}) \end{cases} \quad (7)$$

Recapitulando, la construcción de las cartas propuestas para censura tipo I a intervalo implican los siguientes pasos, asumiendo μ y σ conocidos:

- Hallar el UCL y LCL mediante las Figuras 1, 2 ó 3 dependiendo de la carta a construir, del tamaño del subgrupo n y proporción de censura p .
- Sea $X_{i j}$ la i -ésima observación en el j -ésimo subgrupo racional con $i = 1, 2, \dots, n$ y $j = 1, 2, \dots, m$. Para cada $X_{i j}$ censurada en el intervalo $[a, b]$ se toma como observación el valor de $w_{i j}$ según el método de imputación definido por la carta (ver ecuaciones 3, 6 y 7).
- Finalmente, calcularlo $\bar{W}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n w_{i j}$ (promedio de subgrupos) y graficar contra límites calculados. Si hay puntos por fuera de límites se estudian las causas asignables que lo generen, permitiendo así mejorar la calidad del proceso.

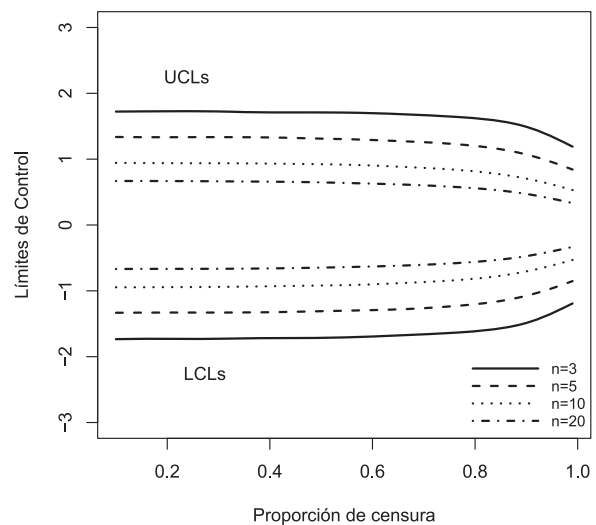


Figura 1. Límites de control estándar para la Carta CEV- \bar{X}

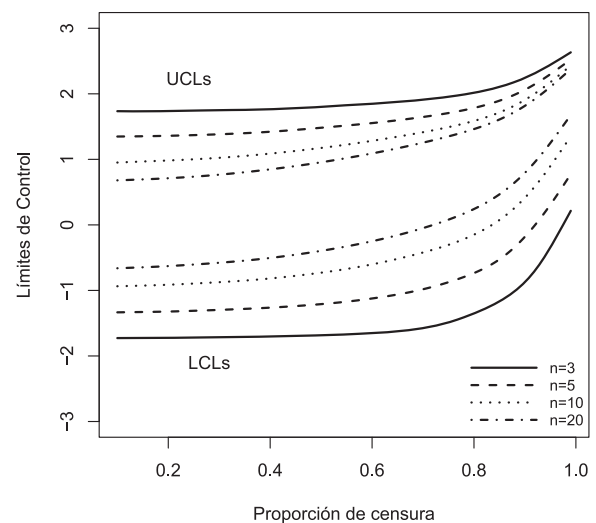


Figura 2. Límites de control estándar para la Carta $\bar{X}-b$.

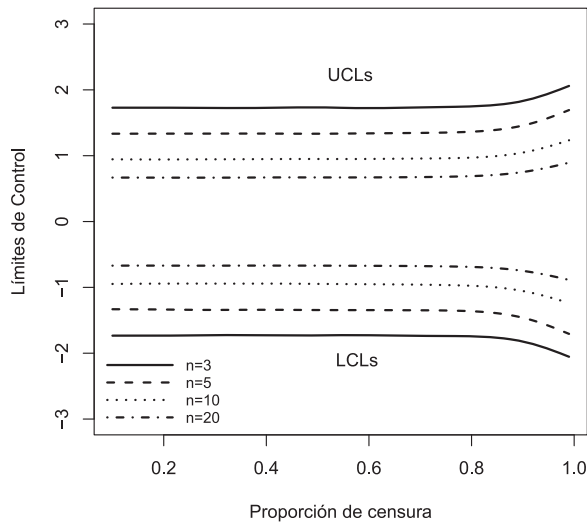


Figura 3. Límites de control estándar para la Carta \bar{X} -U.

2.4 Potencia comparativa de las cartas \bar{X} propuestas y la carta tipo Shewhart

En la práctica, la carta \bar{X} tipo Shewhart es la más usada para monitorear la media del proceso, por tanto, resulta de interés comparar la potencia de esta con las tres cartas propuestas ante censura a intervalo. Para poder realizar la comparación todas las cartas deben tener la misma probabilidad de falsa alarma cuando el proceso esté en control, la cual se fija en 0.0027. La carta \bar{X} tradicional con límites $\bar{X} \pm 3\hat{\sigma}/\sqrt{n}$ ignora la censura y la asimetría presente en las observaciones censuradas, registrando el valor del punto medio del intervalo de especificación como si fuese el valor observado para las unidades que quedan censuradas. Luego, si se usan los límites 3σ la probabilidad de falsa alarma será diferente a la deseada. Para construir la carta tipo Shewhart tradicional los límites son calculados como $\mu \pm k\sigma/\sqrt{n}$ donde el valor de k se busca tal que garantice la probabilidad de falsa alarma deseada. La potencia de cada carta es hallada como la probabilidad de detectar cambios en la media del proceso dado que efectivamente se presentó una variación, es decir, se calcula $P(LCL \leq \bar{W}_n \leq UCL | X \sim N(\mu + \delta, \sigma^2))$ con δ el cambio en la media, donde \bar{W}_n son las medias por subgrupo de tamaño n de la variable

W obtenidas luego de implementar uno de los mecanismos de imputación.

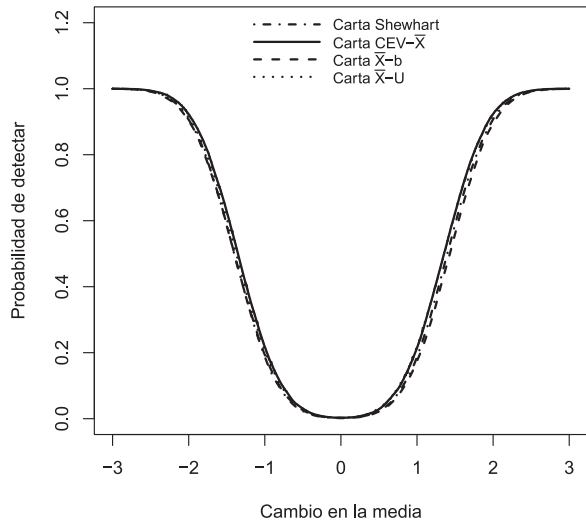


Figura 4. Potencia comparativa entre la carta Shewhart y las propuestas con $n = 5, p = 0.5$

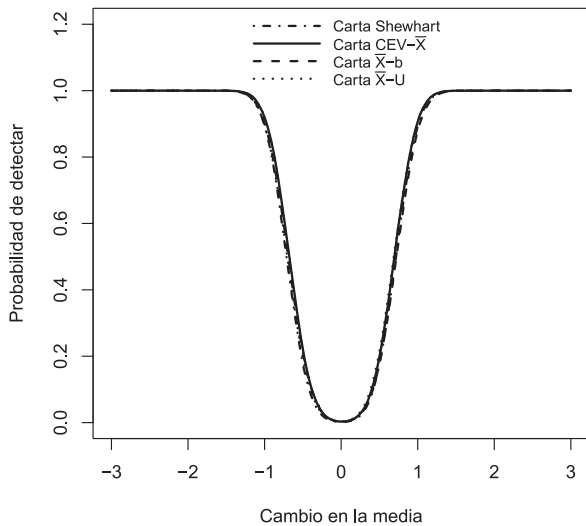


Figura 5. Potencia comparativa entre la carta Shewhart y las propuestas con $n = 20, p = 0.5$.

En la Figura 4 se puede observar que para una proporción de censura del 50 % todas las cartas tienen una potencia muy similar para un tamaño de muestra pequeño $n = 5$; algo similar sucede en la figura 5 para un tamaño de muestra mayor, $n = 20$, donde la potencia es prácticamente igual; por lo que cualquiera de estas cartas podría ser implementada.

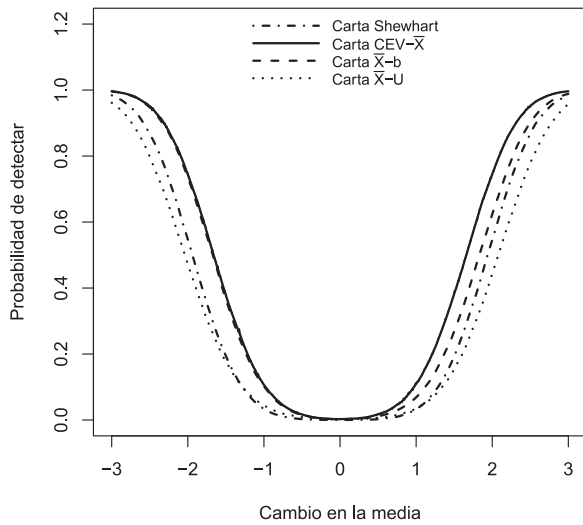


Figura 6. Potencia comparativa entre la carta Shewhart y las propuestas con $n = 5$, $p = 0.95$

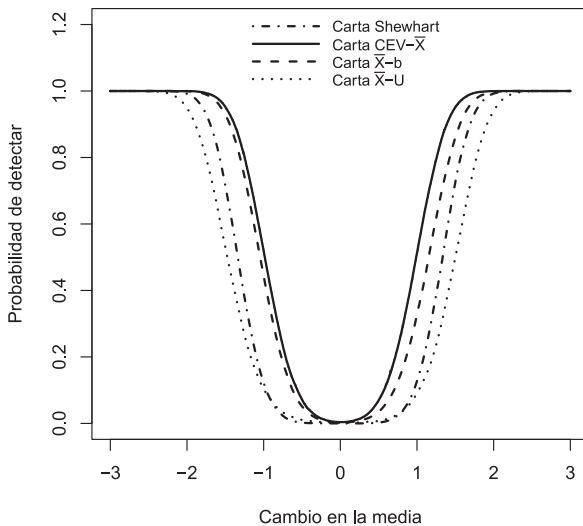


Figura 7. Potencia comparativa entre la carta Shewhart y las propuestas. con $n = 20$, $p = 0.95$.

Cuando se tiene una proporción de censura del 95%, la Figura 6 muestra que en la detección de decrecimientos en la media, las cartas CEV - \bar{X} y $\bar{X} - b$ son las más potentes, con igual probabilidad de detectar. Mientras que en la detección de incrementos en la media, la carta CEV - \bar{X} es aquella con mayor potencia, incluso respecto a la carta $\bar{X} - b$ para un tamaño de muestra $n = 5$. En la Figura 7 se observa que la carta CEV - \bar{X} es la más potente en la detección tanto de crecimientos como decrecimientos en la media, seguida por la carta $\bar{X} - b$, la cual muestra ser menos sensible en la detección de crecimientos y un poco menos potente en la detección de decrecimientos; esto debido que al imputar con el límite superior del

intervalo de censura, los límites de la carta estarán orientados a monitorear valores cercanos a dicho límite por ende más fácilmente detectarán decrecimientos que crecimientos. Las Figuras 6 y 7 muestran que la potencia de la carta Shewhart es menor respecto a las cartas CEV - \bar{X} y $\bar{X} - b$, por tanto ambas cartas propuestas mejoran el rendimiento de la Shewhart cuando se presenta censura a intervalo para ambos tamaños de muestra; también se obtiene que la potencia de la carta $\bar{X} - U$ es la más baja respecto a todas las demás con alta censura, incluso respecto a la tradicional, siendo la menos recomendable en este caso.

3. CASO SIMULADO

Con el fin de observar el desempeño de las cartas propuestas, se procede a calcular los límites de control para cada una de éstas considerando distribución normal con media $\mu = 10$, desviación estándar $\sigma = 2.5$, e intervalo de especificación o límites de especificación [5.1,14.9]. En este caso se considera que los parámetros son conocidos ya que se está en fase II de monitoreo. Los límites con parámetros conocidos para las tres cartas, están determinados en la Ec. (1), donde LCL y UCL son los límites estándar dados en las Figuras 1, 2 y 3 para la proporción de censura $p = 0.95$ y $n = 5$. Por tanto,

Tabla 1. Límites de control para cada carta con $n = 5$, $\mu = 10$, $\sigma = 2.5$ y $p = 0.95$.

Carta	LCL	UCL
1 CEV- \bar{X}	7.51	12.48
2 $\bar{X} - b$	10.41	15.66
3 $\bar{X} - U$	6.23	13.92

Se simularon 40 subgrupos de tamaño $n = 5$ provenientes de una distribución normal con media $\mu = 10$, desviación estándar $\sigma = 2.5$ y una proporción de censura $p = 0.95$, de los cuales, los primeros $m_1 = 30$ subgrupos fueron generados en control. Cada observación dentro de límite de especificación es imputada por un valor determinado dependiendo de la carta usada. Los $m_2 = 10$ subgrupos restantes fueron simulados con corrimiento gradual en la media de 0.5σ cada dos subgrupos, generando que los últimos dos presenten un corrimiento de 2.5σ . Para la construcción de las cartas se toma en consideración los 40

subgrupos.

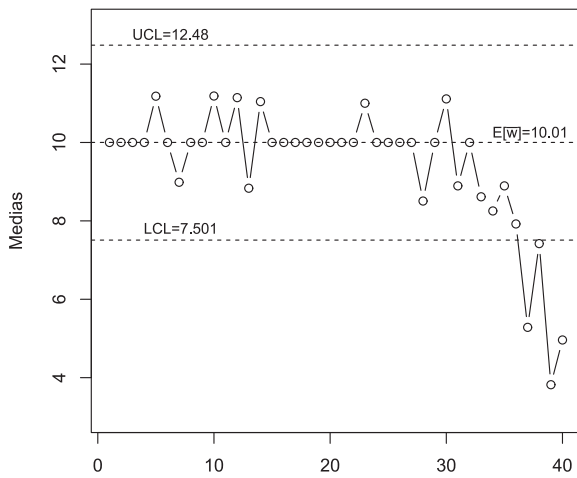


Figura 8. Carta CEV \bar{X} aplicada a caso simulado con cambio gradual en la media.

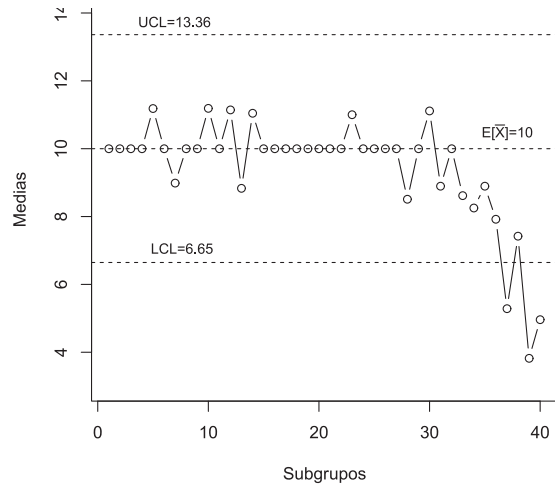


Figura 11. Carta \bar{X} Shewhart aplicada a caso simulado con cambio gradual en la media.

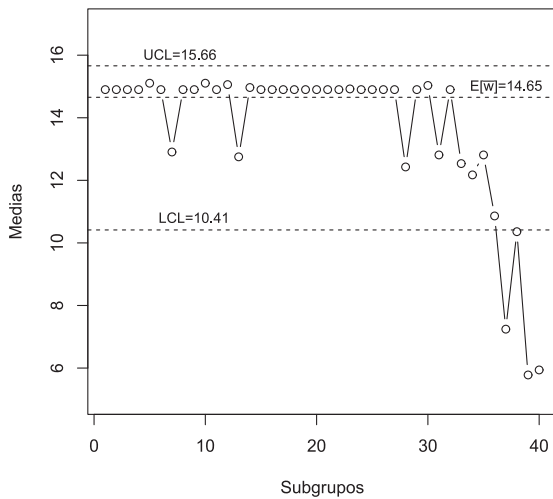


Figura 9. Carta $\bar{X}-b$ aplicada a caso simulado con cambio gradual en la media.

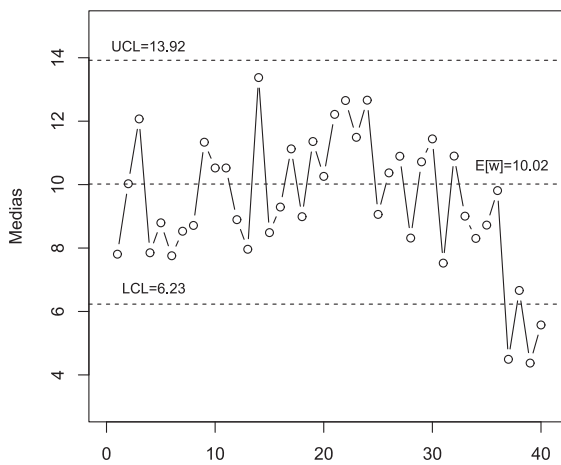


Figura 10. Carta $\bar{X}-U$ aplicada a caso simulado con cambio gradual en la media.

En las figuras 8, 9, 10 y 11 se pueden observar las cartas de control propuestas y la carta Shewhart tradicional para los subgrupos simulados. En dichas figuras se puede ver que para “grandes” corrimientos en la media todas las cartas logran detectar; pero son las cartas CEV- \bar{X} y $\bar{X}-b$ las que detectan más rápido que el proceso está fuera de control, ya que como se muestra en las figuras 8 y 9, detectan punto por fuera de límites a partir del subgrupo 37, con un decrecimiento de 2σ en la media, e incluso para el subgrupo 36, con un corrimiento de 1.5σ ya se está bastante cerca del límite inferior para estas dos cartas, lo cual no se observó en la carta $\bar{X}-U$ (figura 10) ni en la carta tradicional (figura 11). Adicionalmente, en las cartas CEV- \bar{X} y $\bar{X}-b$ hay un cambio en el patrón de comportamiento con tendencia de decrecimiento sistemático, cosa que no se evidencia en las otras dos cartas. Por tanto, las cartas $\bar{X}-U$ y la tradicional no reflejan eficazmente que el proceso se ha salido de control.

4. CONCLUSIONES

Cuando se desea monitorear la media de un proceso productivo y se tiene un conjunto de observaciones registradas bajo censura a intervalo tipo I con una alta proporción de censura, la carta de control CEV- \bar{X} , considerando normalidad en los datos, puede ser aplicada, pues demuestra ser más potente para detectar cambios en la media del proceso que la carta tipo Shewhart tradicional, tanto en los casos con proporción de censura del 50 y del 95% y tamaños de muestra pequeños y grandes. Con alta proporción de censura

(95%), la carta CEV- \bar{X} es un poco más sensible a decrecimientos en la media que la carta $\bar{X}-b$ y aún más sensible cuando hay incrementos. La carta $\bar{X}-U$ es más insensible a movimientos en la media, pues imputa con un valor al azar. Estas diferencias con alta censura son el escenario a destacar, pues es lo esperado para un esquema de monitoreo donde las unidades aceptadas son las censuradas. Cabe resaltar que a medida que la proporción de censura aumenta todas las cartas van perdiendo potencia, pero es la carta CEV- \bar{X} quien logra mejores resultados. Las cartas de control propuestas no solo permiten ver si el proceso está en control, si no que adicionalmente ayudan a determinar si hay corrimientos en la media que puedan generar una señal futura, por lo cual se prefieren en lugar de las cartas por atributos que monitorean solo si la variable está o no está dentro de un intervalo de especificación.

Adicionalmente, se tiene que las cartas propuestas son para fase II de control, donde se asumen parámetros conocidos, y si estos no se conocen deben ser estimados basados en una muestra inicial, en la cual es necesario obtener observaciones exactas para poder tener información con la cual estimar con cierto nivel de precisión y estudiar el efecto de la estimación de parámetros en el desempeño de las cartas propuestas.

AGRADECIMIENTOS

A la convocatoria “Programa Nacional de apoyo a estudiantes de posgrado para el fortalecimiento de la investigación, creación e innovación de la Universidad Nacional de Colombia 2013-2015”, la cual brindó los recursos económicos para llevar a término el trabajo plasmado en este artículo.

REFERENCIAS

- [1] H. S. Steiner y J. R. Mackay, “Monitoring processes with highly censored data”, *Journal of Quality Technology*, vol. 32, no. 3, pp. 199-208, 2000.
- [2] J. Vargas y T. Montaña, “Carta de control CEV X para distribuciones Weibull con datos censurados”, *Revista Colombiana de Estadística*, vol. 28, no. 2, pp. 125-139, 2005.
- [3] Y. Chan, B. Han y F. Pascual “Monitoring the Weibull shape parameter with Type II censored data”, *Quality and Reliability Engineering International*, vol. 31, no. 5, pp. 741-760, 2015.
- [4] B. Sadeghpour y M. Taghizadeh, “Optimal cusum control chart for censored reliability data with Log-logistic distribution”, *Computational Methods in Science and Technology*, vol. 21, no. 4, pp. 221-227, 2015.
- [5] Y. He, L. Wang, Z. He y Y. Wei, “Product reliability oriented design scheme of control chart based on the convergent CEV for censored characteristics”, *Mathematical Problems in Engineering*, vol 2015, Article ID 128491, 11 pages, 2015.
- [6] S. M. Raza, M. Moeen, M. Azad y A. F. Siddiqi, “Shewhart control charts for Rayleigh distribution in the presence of type I censored data”, *Journal of ISOSS*, vol. 2, no. 2, pp. 210-217, 2016.
- [7] C. Hsu, M. G. Taylor, S. Murray y D. Commenges, “Multiple imputation for interval censored data with auxiliary variables”, *Statistics in Medicine*, vol. 25, pp. 769-781, 2006.
- [8] A. Zyoud, F. A. Elfaki y M. Hrairi, “Non-parametric estimate based in imputations techniques for interval and partly interval censored data”, *Science International (Lahore)*, vol. 28, no. 2, pp. 879-884, 2016.

Una comparación de pruebas de igualdad de dos riesgos competitivos

A comparison test of equality of two competing risks

Liliana C. Molina-Blanco ^{a*}

Carlos M. Lopera-Gómez ^{b*}

Fecha de Recepción: 29 - nov. - 2016

Fecha de Aceptación: 12 - sep. - 2017.

Resumen

En este artículo se abordó la problemática de dos riesgos que están compitiendo para causar la falla de un sujeto; en particular determinar si los riesgos o probabilidad de falla asociada a cada tipo de falla son igualmente importantes o si un riesgo es más serio que el otro. Para este fin se hizo un estudio de la prueba de hipótesis para la igualdad de las dos funciones de incidencia acumulada asociadas a los riesgos. Se realizó un estudio de simulación donde se comparan algunos de los procedimientos de prueba que han sido propuestos para este fin; y así, poder determinar el comportamiento de estos procedimientos de prueba bajo varios escenarios que permitan evaluar el desempeño de los mismos. Se incluye una aplicación de los procedimientos de prueba usando datos reales de pacientes con linfoma.

Palabras clave: Función de incidencia acumulada, tasa de riesgo de causa-específica, bootstrap, aproximación de simetrización aleatoria, remuestreo y supremo generalizado.

Abstract

In this paper, it is tackled the problematic of the risks that are competing to cause the failure from the subject; in particular whether the risks or likelihood of failure associated with each type of failure are equally important or whether a risk is more serious than the other. For this purpose will be made a study of hypothesis tests for equality of cumulative incidence functions of associated with risks. A comparative study of some of the test procedures that have been proposed for this purpose, and thus able to determine the behavior of the different tests in various scenarios to evaluate the performance of the same will be made. Test procedures are included using real data of patients with lymphoma.

Key words: Cumulative incidence function, cause-specific hazard rates, quantile, bootstrap, random symmetrization approximation, resampling and generalized supremum.

a Magíster en Ciencias-Estadística, Universidad Nacional de Colombia, Medellín.

*Correo electrónico: licmolinabl@unal.edu.co

b Profesor asociado, Universidad Nacional de Colombia, Medellín.

*Correo electrónico: cmlopera@unal.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

Los estudios de confiabilidad y supervivencia buscan analizar por medio de un conjunto de técnicas la variable “tiempo hasta que ocurre un evento”, tales como el tiempo hasta la muerte o curación, la probabilidad de falla en cada instante de tiempo, el riesgo de falla, etc. El análisis de los modelos de riesgos competitivos es apropiado para estudiar el comportamiento de una unidad o sujeto que puede fallar por diferentes causas, donde se observa tanto el tiempo hasta la falla, como el tipo de falla.

En muchas situaciones prácticas es común analizar únicamente el evento de interés sin tener en cuenta los riesgos que están compitiendo; los procedimientos de análisis en este contexto solo responden preguntas en las que el objeto de estudio es estimar el efecto “puro” debido a una sola causa de falla [1]. En otros campos de investigación se desean estudiar los riesgos que están actuando simultáneamente en una misma población, para determinar si los diversos riesgos que se consideran son igual de graves o si uno de los riesgos es más serio que el otro, para tal fin es necesario estudiar las diferentes pruebas que se han diseñado para analizar este tipo de situaciones, con fin de determinar el comportamiento de estas.

Recientemente en la literatura se han estudiado ampliamente las pruebas para la comparación de riesgos independientes. Sin embargo, en situaciones reales es frecuente que los riesgos sean dependientes y los tiempos de falla estén sujetos a censuras a derecha. En este contexto general, la referencia [2] propone pruebas de distribución asintóticamente libre para la comparación de las funciones de incidencia acumulada o equivalentemente de las tasas de riesgo de causa específica. La anterior propuesta fue ampliada en la investigación de la prueba del supremo generalizado para la igualdad de tasas de riesgo de causa-específica [3], donde se proponen tres clases de pruebas de hipótesis y por medio de un estudio de simulación se establece que una de las pruebas es menos sensible a la elección de la función de peso y es adecuada cuando no se tiene información suficiente en cuanto a la naturaleza de los datos, por tanto, esta sería una buena prueba para comparar dos riesgos competitivos; en general,

cuando no se tiene información acerca de las características de los datos. Por otro lado, se han desarrollado varios tipos de pruebas para la comparación de funciones de incidencia acumulada a través de métodos de remuestreo propuesta [4]. En la referencia [5] se propone una prueba para la proporcionalidad de dos funciones de incidencia acumulada en una configuración de riesgos competitivos.

En este artículo se aborda la problemática de determinar si los riesgos o probabilidad de falla asociada a cada tipo de falla son igualmente importantes o si un riesgo es más serio que el otro. Para este fin se realizó un estudio comparativo de la prueba del supremo generalizado [3] y las pruebas basadas en métodos de remuestreo para la igualdad de las funciones de incidencia acumulada: el método bootstrap y la aproximación por simetrización aleatoria propuesta en [4]. En este último caso se propuso una modificación de estas pruebas, específicamente en el método bootstrap; luego, a través de un estudio de simulación se evaluó el comportamiento de las diferentes pruebas en varios escenarios con el fin de estudiar el desempeño de las mismas.

La estructura del artículo es la siguiente: en la Sección 2 se dan algunos conceptos básicos de riesgos competitivos. Las pruebas para comparar la igualdad de las funciones de incidencia acumulada asociadas a dos riesgos competitivos son presentadas en la Sección 3. En la Sección 4 se presenta un estudio de simulación para evaluar el desempeño de las pruebas presentadas. Un análisis de los resultados obtenidos se muestra en la Sección 5. Posteriormente, en la Sección 6 se presenta un ejemplo con datos reales. Finalmente, en la Sección 7 se presentan las conclusiones más relevantes del trabajo y se describen algunos temas que pueden ser de interés para trabajo futuro.

2. RIESGOS COMPETITIVOS

En la referencia [6] se describen los riesgos competitivos como la situación en la que un individuo puede experimentar más de un tipo de evento. En la referencia [1] se presenta un enfoque matemático para tratar los riesgos competitivos como una variable bivariada, este enfoque muestra que en ausencia de riesgos competitivos, los datos de supervivencia se presentan usualmente

como variables aleatorias biva-riadas (T, δ) , donde δ es una indicadora del estatus del individuo que toma el valor de 1 si se observa el evento de interés, o 0 si la observación es censurada. Cuando $\delta = 1$, el primer miembro del par, T , corresponde al tiempo en que se produce el evento y cuando $\delta = 0$, T es el tiempo en el que se censuró la observación.

Esta definición se puede extender a la situación de riesgos competitivos donde son posibles $j \geq 2$ tipos de fallas o eventos. Los datos son nuevamente representados por un par (T, δ) , donde la variable de censura δ esta vez es discreta tomando el valor de 0 si la observación es censurada. En el caso de que la observación no este censurada, δ tomará el valor j , donde j es el tipo de falla o evento observado ($\delta = j$), en este caso T es el tiempo en el que el evento o falla de tipo j se produjo; de lo contrario, es el tiempo de censura [6].

2.1 Subdistribución o Función de incidencia acumulada (CIF).

Sea T el tiempo de vida del sujeto, asumiendo que el tiempo es continuo, con función de distribución F y función de supervivencia S , y sea δ la causa de falla, es decir, $\{\delta = j\}$ es el evento cuya falla se debe al riesgo $j=1,2$, la función de subdistribución está definida como [1]:

$$F_j(t) = P(T \leq t, \delta = j) \\ = \int_0^t S(u) \lambda_j(u) du$$

La función de distribución acumulada de falla $F(t)$ estará dada por $F(t) = F_1(t) + F_2(t)$. Sea C un tiempo de censura independiente de T con función de supervivencia $S_C(t)$. Asuma que $S_C(t) > 0$ para todo t , entonces δ se convierte en una variable aleatoria discreta que representa el estatus del individuo que toma valores de $\delta = 0, 1, 2$, donde $\{\delta = 0\}$ es el evento en el que el sujeto fue censurado (censura a derecha) y $\{\delta = j\}$ cuando el sujeto falla debido a la causa j .

En muchas situaciones prácticas, es importante saber si en una población donde actúan simultáneamente dos riesgos, estos se pueden considerar igual de graves o si uno de los riesgos es más serio que el otro. Para dar respuesta a este problema se han diseñado pruebas estadísticas que

usan los modelos de riesgos competitivos; cabe recordar que en presencia de los riesgos competitivos, la comparación de los riesgos de causa específica entre dos grupos no es equivalente a la comparación de las funciones de subdistribución (CIF), sin embargo, comparar los riesgos de causa específica de dos riesgos en una misma población es equivalente a comparar las subdistribuciones (CIF).

3. PRUEBAS PARA COMPARAR DOS RIESGOS COMPETITIVOS

Se tienen n observaciones independientes e idénticamente distribuidas (i.i.d) de la forma (X_i, δ_i) , $i = 1, 2, \dots, n$, donde $X_i = \min\{T_i, C_i\}$. De acuerdo a los datos mencionados, se formula el problema de poner a prueba las siguientes hipótesis

$$H_0 : F_1(t) = F_2(t), \text{ para } t \geq 0 \text{ vs } H_1 : F_1(t) \neq F_2(t)$$

o equivalentemente

$$H_0 : \lambda_1(t) = \lambda_2(t) \quad \text{vs.} \quad H_1 : \lambda_1(t) \neq \lambda_2(t)$$

Para probar estas hipótesis, se utilizarán las siguientes pruebas:

3.1 Pruebas del supremo generalizado

En la referencia [3] se consideró un modelo de riesgos competitivos con dos causas de falla, proponiendo dos clases de pruebas basadas en la distribución asintóticamente libre y la tipo Renyi, para probar la igualdad de dos riesgos con posible censura. Para tal fin, plantean el estadístico del supremo que es una generalización de las pruebas propuestas en [2] mediante la adopción de diferentes funciones de peso w . El estadístico de prueba es

$$C_n^*(w) = \sup_{0 \leq s < t < \infty} \frac{|L_n(t) - L_n(s)|}{S_n(\infty)} \quad (1)$$

este estadístico puede expresarse como funciones ponderadas de los estadísticos de tipo log-rank de la forma

$$L_n(t) = \int_0^t w(u) d(\widehat{\Lambda}_2 - \widehat{\Lambda}_1)(u) \quad (2)$$

siendo $\Lambda_j(t) = \int_0^t \lambda_j(u) du$ la función de riesgo de causa-específica acumulada para el riesgo j , cuando $j = 1, 2$ y el estimador de Nelson-Aalen [7] de Λ_j es

$$\widehat{\Lambda}_j(t) = \sum_{i: X_i \leq t} \frac{I(\delta_i = j)}{R_i} \quad (3)$$

donde, $R_i = \#\{k : X_k \geq X_i\}$ es el tamaño del riesgo fijado antes del tiempo X_i denotado como el tiempo X_{i-} . La función de peso $w(u)$ refleja la importancia que se concede a las funciones de incidencia acumulada (CIF) en el tiempo u .

Bajo H_0 , $n^{1/2}L_n(t)$ es un proceso martingala con varianza predecible $\sigma^2(t)$, que se puede estimar por

$$S_n^2(t) = \int_0^t \frac{w^2(u)}{\bar{Y}^2(u)} d\bar{N}(u) \quad (4)$$

donde $\bar{Y}(u) = \sum_{i=1}^n I(X_i \geq u)$ es el número total de elementos en riesgo hasta u^- , y $\bar{N}(u)$ es el número total de fallas hasta el tiempo u . Para este trabajo se tomó de referencia la función de peso $w(u) = \bar{Y}(u)$; es importante mencionar que según [3] la elección de la función peso debe basarse de acuerdo al criterio que desee enfatizar el investigador; pero en sus estudios de simulación observaron que las pruebas basadas en la función de peso $w(u) = \bar{Y}(u)$ presentaban potencias más razonables en la mayoría de situaciones prácticas. Cabe resaltar que de acuerdo a sus investigaciones se encontró que la prueba C_n^* es menos sensible a la elección de la función de peso, por ende es considerada como una prueba adecuada cuando no se tiene información acerca de las características de los datos.

En la referencia [3] se demuestra que bajo la hipótesis nula (H_0) $n^{1/2}C_n^*(w)$ converge aproximadamente a

$$8 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} k^2 \phi(kx) \quad (5)$$

donde ϕ es la función de densidad de una normal estándar. Los detalles de esta distribución se encuentra en [3, 8]. Los cuantiles del 95% y 99% se encuentran en 2.497 y 3.023, respectivamente. Para tomar la decisión bajo H_0 con base a

la prueba C_n^* se puede obtener un cuantil $1 - \alpha$ denotelo $q_{1-\alpha}$, se rechaza H_0 si $C_n^*(w)$ supera a $q_{1-\alpha}$, esto es, $C_n^*(w) > q_{1-\alpha}$.

3.2 Pruebas para determinar la igualdad de dos CIF's a través de métodos de remuestreo

En la referencia [4] se diseñaron estadísticos de prueba basados en vector de procesos relacionados con las funciones de incidencia acumulada para determinar la igualdad de las funciones de incidencia acumulada. Como las distribuciones asintóticas parecen muy complicadas y dependen de la distribución subyacente de los datos, se utilizan dos técnicas de remuestreo (método bootstrap y método de simetrización al azar), para aproximar los valores críticos de las pruebas. Sin hacer ninguna hipótesis sobre la naturaleza de dependencia entre los riesgos, las pruebas permiten comparar dos o más riesgos ($j \geq 2$) simultáneamente bajo el modelo de censura aleatoria. Para probar H_0 vs H_1 consideran el estadístico de Cramér-Von Mises dado por:

$$D_n = n \int_0^{\infty} (\widehat{F}_{n,2}(t) - \widehat{F}_{n,1}(t))^2 \widehat{F}_n(dt) \quad (6)$$

donde $\widehat{F}_n(t)$ es el análogo muestral de $F(t) = P(T \leq t)$ y $\widehat{F}_{n,j}$ es la contraparte empírica de la función de sub-distribución (\widehat{F}_j) definida por

$$\widehat{F}_{n,j}(t) = n^{-1} \sum_{i=1}^n I(X_i \leq t, \delta_i = j), \quad j = 1, 2. \quad (7)$$

Se rechaza la hipótesis nula (H_0) cuando el valor D_n es demasiado grande. El estadístico (7) se puede reescribir como [4]

$$D_n = \int_0^{\infty} (W_n(t))^2 \widehat{F}_n(dt) \quad (8)$$

donde $W_n(t) = W_{n,2}(t) - W_{n,1}(t)$ siendo $W_{n,j}(t) = \sqrt{n} (F_{n,j} - F_j)$; $j = 1, 2$. Los autores plantean que W_n puede ser usada como una herramienta para obtener la distribución asintótica del estadístico bajo H_0 y además demuestran que W_n converge en distribución a un vector de procesos gaussianos [4], los límites de la distribución y sus valores críticos no son analíticamente tratables, por tal razón se optaron por utilizar los siguientes métodos de remuestreo.

3.2.1 Aproximación bootstrap

Sea $\{(X_i^*, \delta_i^*); i = 1, 2, \dots, n\}$ una muestra bootstrap que se extrae con reemplazo de la muestra original. Se denota las versiones bootstrap de $\hat{F}_{n,j}$ y \hat{F}_n por $\hat{F}_{n,j}^*$ y \hat{F}_n^* respectivamente. Entonces la versión bootstrap de W_n^* está dada por

$$W_n^*(t) = W_{n,2}^*(t) - W_{n,1}^*(t) \quad (9)$$

donde $W_{n,j}^*(t) = \sqrt{n}(\hat{F}_{n,j}^* - \hat{F}_{n,j})$. Por otra parte, el estadístico bootstrap está dado por

$$D_n^* = \int_0^\infty (W_n^*(t))^2 \hat{F}_n^*(dt) \quad (10)$$

En la literatura se han encontrado investigaciones en las que se utilizan técnicas basadas en la aproximación bootstrap para construir pruebas relacionadas a los riesgos, entre estos, en la referencia [9] se construye una prueba de bondad de ajuste para el modelo de riesgos proporcionales. En [10] se utilizó un enfoque similar para las pruebas de un modelo de riesgo aditivo semiparamétrico.

El procedimiento de la aproximación bootstrap para D_n es presentado a continuación:

- Se extraen M muestras bootstrap de la forma $\{(X_i^*, \delta_i^*); i = 1, 2, \dots, n\}$ con reemplazo de la muestra original.
- A cada conjunto de datos remuestreado se le calcula el estadístico de prueba, obteniendo $D_{n_1}^*, D_{n_2}^*, \dots, D_{n_M}^*$
- Se obtienen la distribución de los D_n^* 's y se calcula el cuantil $1 - \alpha$ denotado por $q_{1-\alpha}$ de los valores D_n^* 's H_0 si $D_n > q_{1-\alpha}$.

3.2.2 Aproximación por simetrización aleatoria (RAS)

Sea $Z = \{Z_i; i = 1, 2, \dots, n\}$ una muestra aleatoria independiente e idénticamente distribuida que toman signos ± 1 con igual probabilidad. Asuma que estas variables de permutaciones son independientes de la muestra. La versión RAS de $\hat{F}_{n,j}$ está dada por

$$F_{n,j}^Z(t) = n^{-1} \sum_{i=1}^n Z_i I(T \leq t, \delta_i = j) \quad (11)$$

esto lleva al proceso $W_n^Z(t) = n^{\frac{1}{2}}(F_{n,2}^Z(t) - F_{n,1}^Z(t))$. Entonces la versión RAS del estadístico de prueba es

$$D_n^Z = \int_0^\infty (W_{n,1,2}^Z(t))^2 \hat{F}_n(dt) \quad (12)$$

El procedimiento de la prueba RAS para D_n es presentado a continuación:

- Denote al valor observado de D_n dado en (6) como $D_n^{Z^0}$
- Genere M conjuntos de Z 's, denotados $\{Z^1, Z^2, \dots, Z^M, \}$
- Se obtiene $D_n^{Z^1}, D_n^{Z^2}, \dots, D_n^{Z^M}$
- Denote como D_{M+1} al conjunto formado por $(D_n^{Z^0}, D_n^{Z^1}, \dots, D_n^{Z^M})$
- Se rechaza la hipótesis nula H_0 cada vez que $\hat{p} \leq \alpha$, donde el valor p estimado es

$$\hat{p} = \frac{a}{M+1}$$

siendo a el número de valores del conjunto D_{M+1} que son mayores o iguales a $D_n^{Z^0}$.

En la referencia [4] se demuestra que en casi todas las secuencias de las muestras, el proceso bootstrap W_n^* y el proceso RAS de W_n^Z , convergen condicionalmente en distribución a un proceso gaussiano. El enfoque RAS está motivado por métodos de ponderación al azar que han sido técnicas básicas para abordar la convergencia de los procesos empíricos [11].

3.3 Método bootstrap alternativo usando los estimadores de las CIF's y Kaplan-Meier

Dado que en la referencia [4] se sugiere para la construcción del estadístico de prueba en los métodos de remuestreo el uso de las funciones empíricas para estimar, tanto las distribuciones como las subdistribuciones asociadas a las probabilidades de falla, una propuesta alternativa es cambiar los estadísticos D_n por una versión modificada donde se usen estimaciones de las CIF's y los estimadores de Kaplan-Meier en lugar de estas distribuciones empíricas. Luego, para probar H_0

vs. H_a , se considera el estadístico de Cramér-Von Mises alternativo

$$D'_n = n \int_0^\infty (\widehat{F}_2(t) - \widehat{F}_1(t))^2 (1 - \widehat{S}(dt)) \quad (13)$$

Donde $\widehat{S}(t) = P(T > t)$ es la función de supervivencia estimada por medio del método de Kaplan-Meier y $\widehat{F}_j(t)$, $j = 1, 2$ son las CIF's estimadas para los dos modos de falla.

Sobre la modificación hecha al estadístico de Cramér-Von Mises, se aplica el mismo procedimiento de prueba que se usó en el método bootstrap, que consiste en encontrar la distribución bajo la hipótesis nula (H_0) del estadístico alternativo D'_n para finalmente tomar una decisión acerca de la hipótesis de interés, es decir, se decide rechazar H_0 si el valor D'_n resulta mayor al cuantil $(1 - \alpha)$ de la distribución empírica del estadístico bajo la hipótesis nula.

4. ESTUDIO DE SIMULACIÓN

Para evaluar el desempeño de los estadísticos de prueba se consideraron dos causas de falla. Sea (T_1, T_2) los tiempos potenciales de falla de dos componentes de un sistema en serie. El tiempo de falla $X = \min\{T_1, T_2\}$ fue generado usando la distribución exponencial absolutamente continua de Block & Basu denotada por (ACBVE) usando las indicaciones presentadas en [12, 13, 14] donde la pareja (T_1, T_2) bajo esta distribución tiene una densidad dada por

$$f(t_1, t_2) = \begin{cases} \frac{\lambda\lambda_1\lambda_{02}}{\lambda_{12}} e^{-\lambda_1 t_1 - \lambda_{02} t_2} & \text{si } t_1 < t_2 \\ \frac{\lambda\lambda_2\lambda_{01}}{\lambda_{12}} e^{-\lambda_{01} t_1 - \lambda_2 t_2} & \text{si } t_1 \geq t_2 \end{cases} \quad (14)$$

donde $\lambda_{12} = \lambda_1 + \lambda_2$, $\lambda_{01} = \lambda_0 + \lambda_1$, $\lambda_{02} = \lambda_0 + \lambda_2$ y $\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 + \lambda_2$.

Siendo λ_0 el parámetro que controla el grado de dependencia entre T_1 y T_2 , donde $\lambda_0 = 0.0$ corresponde a la independencia de los dos riesgos y $\lambda_0 = 1.0$ la dependencia de los dos riesgos. En este caso, la tasa de riesgo de causa específica son proporcionales, y están dadas por

$$\lambda_j(t) = \frac{\lambda_j(\lambda_0 + \lambda_1 + \lambda_2)}{\lambda_1 + \lambda_2}; \quad j = 1, 2 \quad (15)$$

Al usar la distribución ACBVE se replanteó las hipótesis H_0 versus H_1 como

$$H_0 : \lambda_1(t) = \lambda_2(t) \text{ vs. } H_1 : \lambda_1(t) \neq \lambda_2(t)$$

Se fijó la tasa de falla del primer evento como $\lambda_1 = 1.0$ y se varió la tasa de falla del segundo evento λ_2 tomando diferentes valores, tales como, $\lambda_2 = 0.5, 1.5, 2.0, 2.5$ y en el caso de ser iguales las tasas $\lambda_2 = 1.0$, para determinar el comportamiento de las pruebas a medida que este cambia. Los valores asignados al parámetro λ_0 y λ_1 se tomaron teniendo como referencia los estudios de simulación realizados en [2, 4, 3].

Para mirar el efecto de las censuras en cada una de las pruebas se consideraron tres niveles de censura, sin censura, censura moderada (18 % - 35 %) y censura alta (45 % - 60 %) denotadas por SC, CM y CA respectivamente. La variable censura C de acuerdo a lo planteado por [15], fue generada por una distribución exponencial con parámetro γ ; para lo cual se usó la probabilidad de una censura $P(C < X)$ tomando valores de 0 (sin censura), 0.2 (censura moderada) y

0.5 (censura alta), que bajo el modelo ACBVE tiene la forma

$$P(C < X) = \frac{\gamma}{\gamma + \lambda} \quad (16)$$

de donde se despeja γ en cada uno de los escenarios. El nivel de significancia usado en las pruebas es de $\alpha = 0.05$. Para cada conjunto de parámetros asumi dos, se generaron muestras de $n = 50, 100$ y 250 . Adicionalmente se generaron 5000 muestras bootstrap, tanto para el estadístico bootstrap (Boot) y el estadístico bootstrap alternativo (Alt), también se extrajeron 5000 conjuntos de datos **RAS** $\{Z_1, Z_2, \dots, Z_n\}$.

Se programaron en el software libre **R** las pruebas basadas en los métodos bootstrap, **RAS** y el método bootstrap alternativo usando los estimadores de las CIF's y Kaplan-Meier; para la prueba del supremo (Sup) se usó la programación realizada por [1].

En total se consideraron 90 escenarios de simulación, donde se evaluó el error tipo **I** (bajo $H_0 : \lambda_1(t) = \lambda_2(t)$) y la potencia de las diferentes pruebas presentadas (bajo $H_1 : \lambda_1(t) \neq \lambda_2(t)$). La tasa el error tipo **I** está dado por:

$$\hat{\alpha} = \frac{1}{N} \sum I(\text{Rechazar } H_0 | H_0 \text{ es Cierta}),$$

donde $I(\text{Rechazar } H_0 | H_0 \text{ es Cierta})$ es una indicadora de rechazo de una hipótesis cierta para una prueba particular.

La potencia alcanzada está definida como la probabilidad de rechazar una hipótesis nula falsa, esto es

$$1 - \hat{\beta} = \frac{1}{N} \sum I(\text{Rechazar } H_0 | H_0 \text{ es Falsa}) \quad (17)$$

donde $I(\text{Rechazar } H_0 | H_0 \text{ es Falsa})$ es una indicadora de rechazo de una hipótesis falsa para una prueba particular y N es el número de simulaciones realizadas en cada una de las pruebas estudiadas, en cada uno de los escenarios de simulación considerados. El proceso de simulación se describe a continuación:

- **Paso 1.** Se genera una muestra de tamaño n de la forma (X_i, δ_i) con un porcentaje de censura especificado.
- **Paso 2.** A este conjunto de datos se le aplican las pruebas basadas en el supremo, los métodos de remuestreo: bootstrap, **RAS** y la alternaiva, con un nivel de significancia fijo.
- **Paso 3.** Los pasos 1 y 2 son simulados N veces obteniendo la decisión para cada simulación.
- **Paso 4.** Se suman las indicadoras de las N simulaciones y se promedian para obtener el error tipo **I** o la potencia alcanzada.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

La tabla 1 presenta la proporción de veces que se rechaza la hipótesis nula de manera que cuando λ_1 es igual a λ_2 (bajo H_0) estas proporciones corresponden a la tasa de error tipo **I**, mientras que en valores de λ_2 distintos a λ_1 (bajo H_1) tales porcentajes corresponden a las potencias empíri-

cas; para los escenarios de independencencia ($\lambda_1 = 0.0$) y dependencencia ($\lambda_1 = 1.0$). Los valores de la tasa de error tipo **I** se presentan en negrilla para facilitar la lectura de la tabla.

Tabla 1. Tasas de error tipo **I** y potencias empíricas (en %) de la prueba $H_0 : \lambda_1(t) = \lambda_2(t)$ vs $H_1 : \lambda_1(t) \neq \lambda_2(t)$ con un nivel de significancia del 5 % y $n = 50$.

λ_2	$\lambda_0 = 0.0$ y $\lambda_1 = 1.0$				$\lambda_0 = 1.0$ y $\lambda_1 = 1.0$			
	Sup	Boot	RAS	Alt	Sup	Boot	RAS	Alt
0.5	48.3	50.7	47.3	49.6	44.8	50.7	47.5	51.0
1.0	5.0	7.1	7.1	7.6	3.2	4.3	3.9	5.0
SC 1.5	17.5	22.1	19.0	21.3	21.6	23.8	22.8	24.5
2.0	43.4	49.7	50.0	49.4	42.4	55.3	49.1	52.1
2.5	68.6	73.2	73.0	72.1	68.8	72.3	72.3	70.6
0.5	33.6	39.1	43.1	44.7	34.7	38.3	40.1	43.8
1.0	4.7	5.0	6.3	5.7	3.2	4.5	4.2	4.6
CM 1.5	12.6	16.6	17.5	16.9	14.6	21.5	11.7	20.4
2.0	37.2	40.4	42.4	42.6	31.1	40.5	40.9	41.7
2.5	59.6	57.2	64.2	66.1	55.3	62.2	64.7	64.5
0.5	20.8	25.1	26.8	26.8	20.2	22.9	23.7	25.4
1.0	2.9	5.0	5.6	3.9	1.7	3.9	3.5	2.7
CA 1.5	7.5	10.5	10.5	10.6	8.9	12.8	14.0	13.7
2.0	19.6	23.5	27.3	24.8	20.4	21.5	25.0	27.1
2.5	41.0	38.3	42.7	42.8	33.5	38.5	42.5	41.3

Tabla 2. Tasas de error tipo **I** y potencias empíricas (en %) de la prueba $H_0 : \lambda_1(t) = \lambda_2(t)$ vs $H_1 : \lambda_1(t) \neq \lambda_2(t)$ con un nivel de significancia del 5 % y $n = 100$.

λ_2	$\lambda_0 = 0.0$ y $\lambda_1 = 1.0$				$\lambda_0 = 1.0$ y $\lambda_1 = 1.0$			
	Sup	Boot	RAS	Alt	Sup	Boot	RAS	Alt
0.5	80.2	77.8	77.5	79.2	79.2	79.6	78.4	79.0
1.0	5.0	7.5	8.4	6.2	3.6	4.3	4.2	4.5
SC 1.5	35.0	34.3	37.0	35.7	39.7	38.5	38.6	38.4
2.0	79.5	77.6	79.6	79.2	82.2	79.2	78.9	77.0
2.5	95.4	95.4	94.3	95.4	95.1	94.8	89.0	93.3
0.5	68.8	69.7	69.4	71.7	69.2	70.2	66.2	75.8
1.0	4.6	6.4	7.0	5.9	3.3	3.9	4.3	3.5
CM 1.5	30.7	30.4	27.7	33.1	31.8	32.2	29.2	34.7
2.0	68.2	71.4	67.9	72.9	68.0	68.3	68.3	73.0
2.5	90.7	89.2	90.6	92.8	90.4	89.5	88.9	92.6
0.5	45.5	44.7	48.5	45.9	43.6	45.1	48.9	46.9
1.0	3.1	5.6	4.9	4.0	3.2	4.2	4.2	2.9
CA 1.5	15.1	20.8	20.5	19.0	20.7	19.1	23.8	25.3
2.0	44.8	44.9	49.5	48.5	45.7	44.8	44.0	48.4
2.5	68.3	70.4	68.0	70.7	70.0	67.6	70.4	70.1

Las tablas 2 y 3 presentan los resultados del estudio de simulación cuando se tienen tamaños de muestras de $n = 100$ y $n = 250$ con sus respectivos resultados de las potencias empíricas y las tasa de error tipo **I**, tomando como referencia en los estudios de simulación un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$.

Tabla 3. Tasas de error tipo **I** y potencias empíricas (en %) de la prueba $H_0 : \lambda_1(t) = \lambda_2(t)$ vs $H_1 : \lambda_1(t) \neq \lambda_2(t)$ con un nivel de significancia del 5 % y $n = 250$.

	λ_2	$\lambda_0 = 0.0$ y $\lambda_1 = 1.0$				$\lambda_0 = 1.0$ y $\lambda_1 = 1.0$			
		Sup	Boot	RAS	Alt	Sup	Boot	RAS	Alt
SC	0.5	99.1	98.8	99.3	99.0	99.7	99.1	99.2	99.0
	1.0	7.5	6.6	6.5	7.0	3.3	4.1	4.6	3.7
	1.5	76.6	74.5	72.2	70.7	75.1	66.9	69.8	69.1
	2.0	99.3	99.0	99.5	99.2	99.7	99.4	98.6	99.5
	2.5	100	100	100	100	100	100	100	100
CM	0.5	98.1	96.7	96.5	98.7	98.3	97.4	97.9	99.2
	1.0	6.0	6.1	7.4	7.3	3.8	4.1	5.3	4.3
	1.5	67.3	63.5	61.1	67.7	64.6	61.3	63.7	65.0
	2.0	98.6	97.7	97.2	98.6	98.9	97.7	97.3	98.7
	2.5	100	99.9	100	100	100	99.9	99.9	100
CA	0.5	90.1	84.0	83.8	89.2	89.4	87.0	87.5	89.8
	1.0	4.9	6.1	6.6	4.1	2.9	3.8	4.9	3.8
	1.5	44.7	44.7	43.4	42.1	45.5	42.0	47.1	46.8
	2.0	88.1	85.1	86.7	89.3	89.6	87.2	85.5	89.5
	2.5	99.1	98.4	97.9	98.6	98.6	98.5	97.7	97.9

Para analizar los resultados obtenidos en las tablas 1, 2 y 3 se contruyeron gráficos de líneas simultáneos del nivel de significancia alcanzado con relación a los diferentes tamaños de muestras. Las potencias empíricas se relacionan con los distintos valores asignados a λ_2 ; con el fin de evaluar la capacidad de las pruebas de detectar diferencias entre los dos riesgos a medida que se le asignan valores de λ_2 cercanos y alejados de $\lambda_2 = 1.0$, tanto en presencia y ausencia de censura para los escenarios de independencia y dependencia en cada tamaño de muestra.

5.1 Gráficos de resultados de la simulación de diferentes tamaños de muestras

A continuación se presentan el análisis de las potencias empíricas para los diferentes tamaño de muestra tomados en el estudio de simulación a saber, $n = 50$, $n = 100$ y $n = 250$, a través de gráficos de líneas simultáneas diferenciadas con un número y color especificado, que muestra el comportamiento de las potencias alcanzadas bajo dependencia e independencia y diferentes valores de λ_2 por las pruebas del supremo generalizado (1), método bootstrap (2) y **RAS** (3), y el bootstrap alternativo (4).

En la figura 1 se puede observar que en el caso de muestras pequeñas cuando no hay presencia de censura la prueba del supremo generalizado presenta errores Tipo **I** más cercanos al nivel de significancia fijado, tanto para el escenario de independencia como el de dependencia. En el caso de las pruebas **RAS**, bootstrap y en la prueba alternativa, se observa que aunque el error tipo **I**

es pequeño en los tres casos, en el escenario de independencia los errores tipo **I** se alejan un poco del nivel de significancia establecido.

En las figuras 2, 3 y 4, se observa que en tamaños de muestras grandes hay mayor estabilidad de resultados en las potencias de las pruebas para los dos escenarios, ya sea en presencia de censura o en ausencia de esta. Cuando $\lambda_2 = 1.5$ en el caso de muestras grandes y en presencia de censura hay una disminución en las potencias empíricas pero no tan marcados como en el caso de muestras pequeñas, en el caso de la muestra $n = 250$ se puede ver que ya las potencias empíricas tienen mayor estabilidad tanto en presencia de censura como en ausencia de esta, en las cuatro pruebas. En todos los casos, las potencias empíricas convergen de manera constante al número uno cuando aumenta el tamaño de la muestra.

También se observan errores tipo **I** más cercanos al nivel de significancia en las pruebas del supremo generalizado y alternativa cuando la censura es alta para ambos escenarios, mientras que los métodos bootstrap y **RAS** siguen teniendo mejor comportamiento en los escenarios de dependencia.

En general, las pruebas basadas en métodos de remuestreo bootstrap y **RAS** tienen un buen funcionamiento en ambos escenarios, pero especialmente en los casos de dependencia entre los tiempos de fallas, sus errores tipos **I** son más cercanos al nivel de significancia.

En los diferentes tamaños de muestra se observa que a medida que el valor de la tasa del segundo evento aumenta las potencias empíricas de las pruebas son muy altas, mientras que, cuando los valores de dicha tasa son cercanos a uno, las pruebas son un poco inestables alcanzando potencias muy bajas que se van estabilizando a medida que el tamaño de muestra va creciendo.

Por último en los diferentes gráficos, los resultados de la simulación para la propuesta bootstrap usando los estimadores de las CIF's y Kaplan-Meier, presentan comportamientos similares a las pruebas basadas en los métodos de remuestreo: bootstrap y **RAS**, donde se ve evidenciado nuevamente que en presencia de censura las potencias empíricas disminuyen pero a medida que el tamaño de la muestra crece sus potencias empíricas también; en cuanto a los errores tipo **I**, la prueba alternativa muestra un mejor comportamiento que los propuestos por [4].

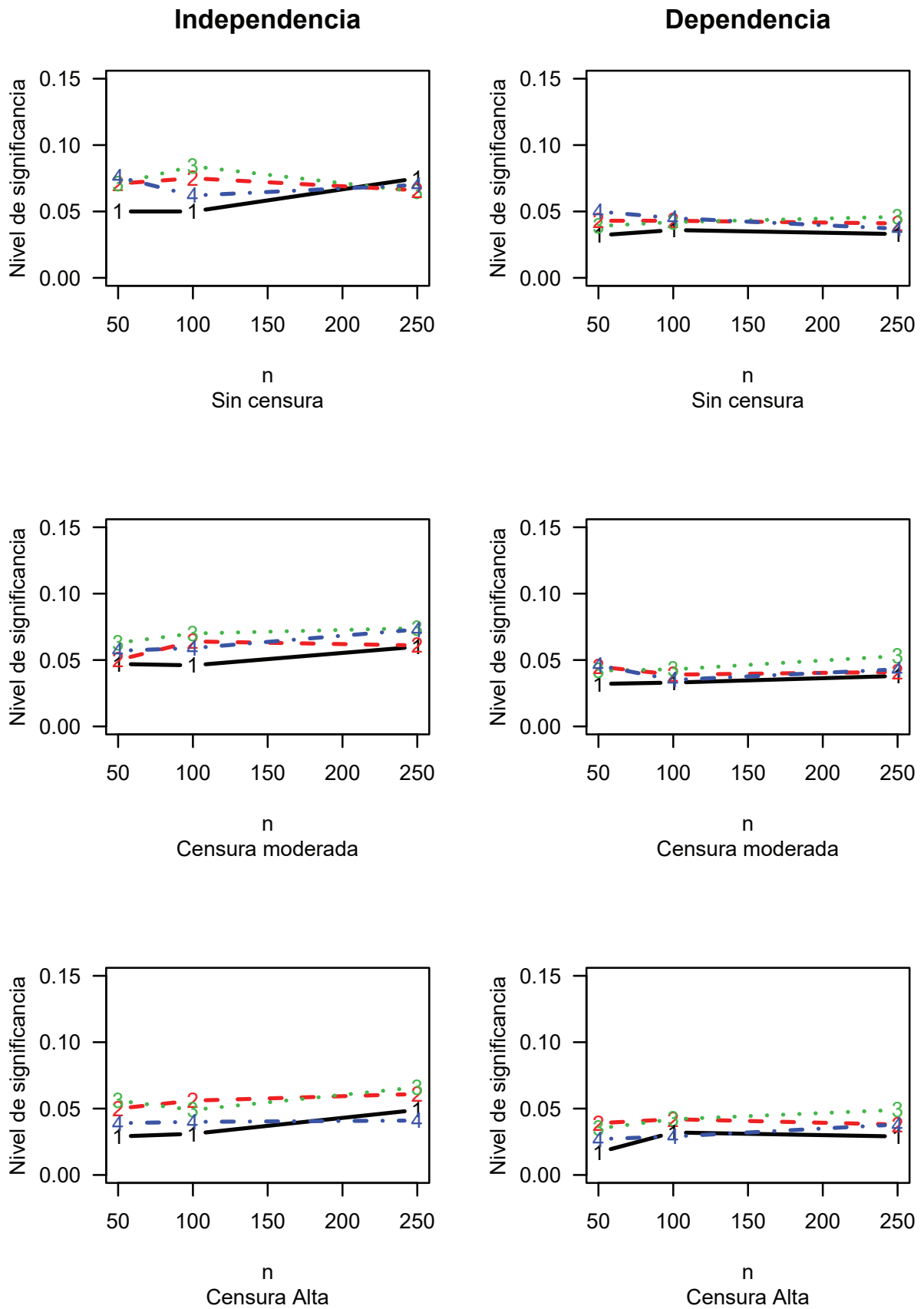


Figura 1. Significancia estadística alcanzada.

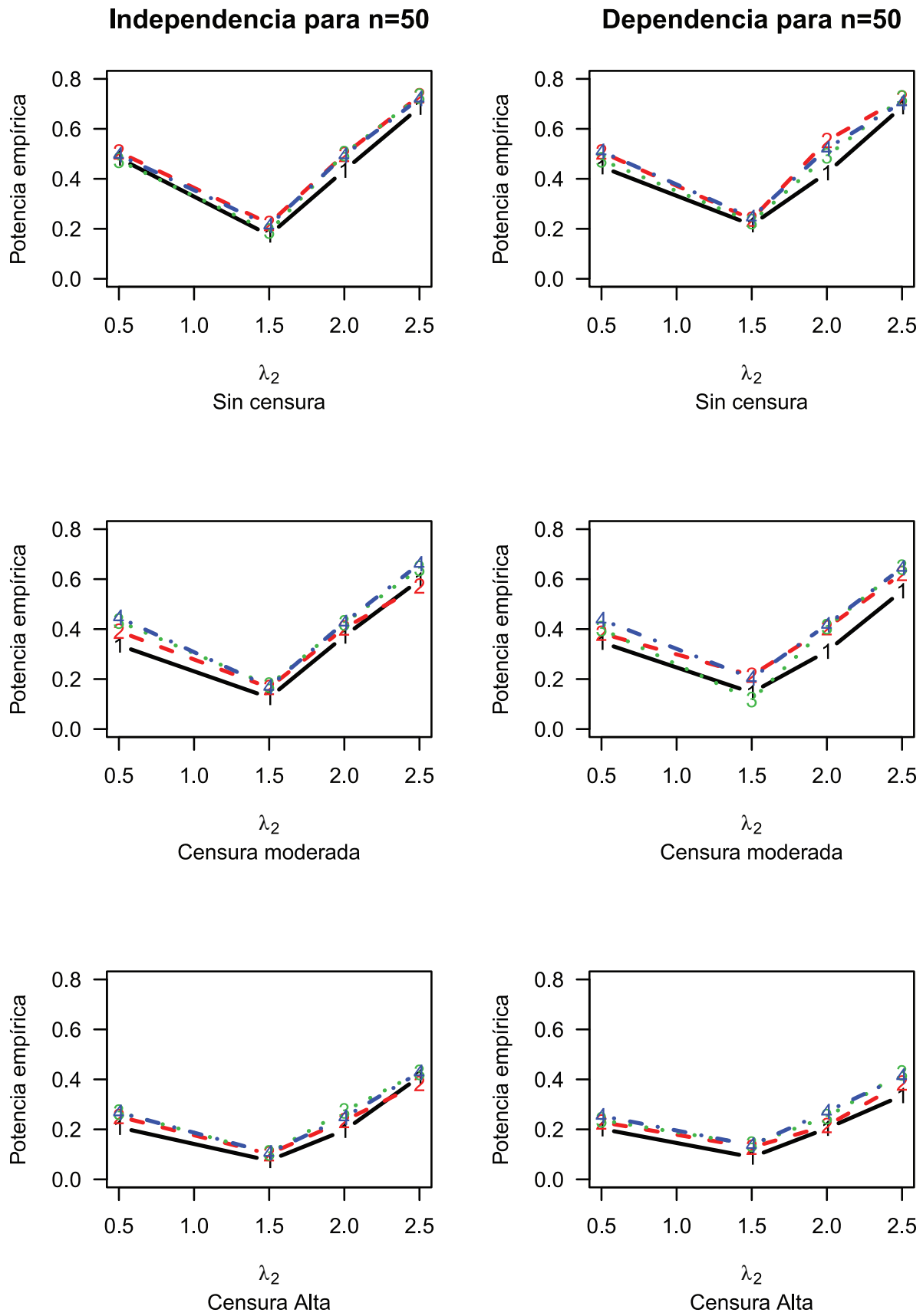


Figura 2. Potencia empírica alcanzada para tamaño de muestra de n=50.

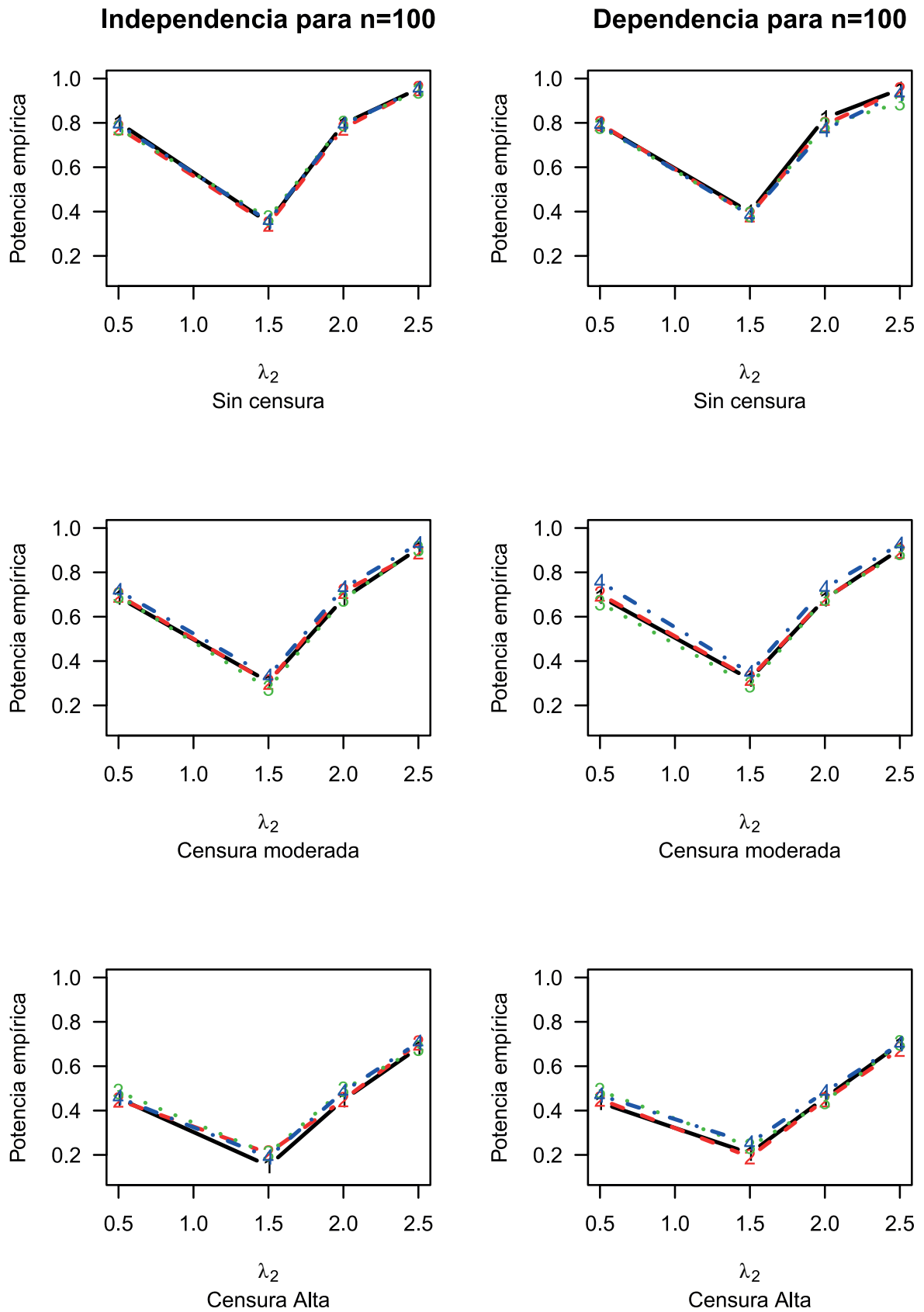


Figura 3. Potencia empírica alcanzada para tamaño de muestra de n=100

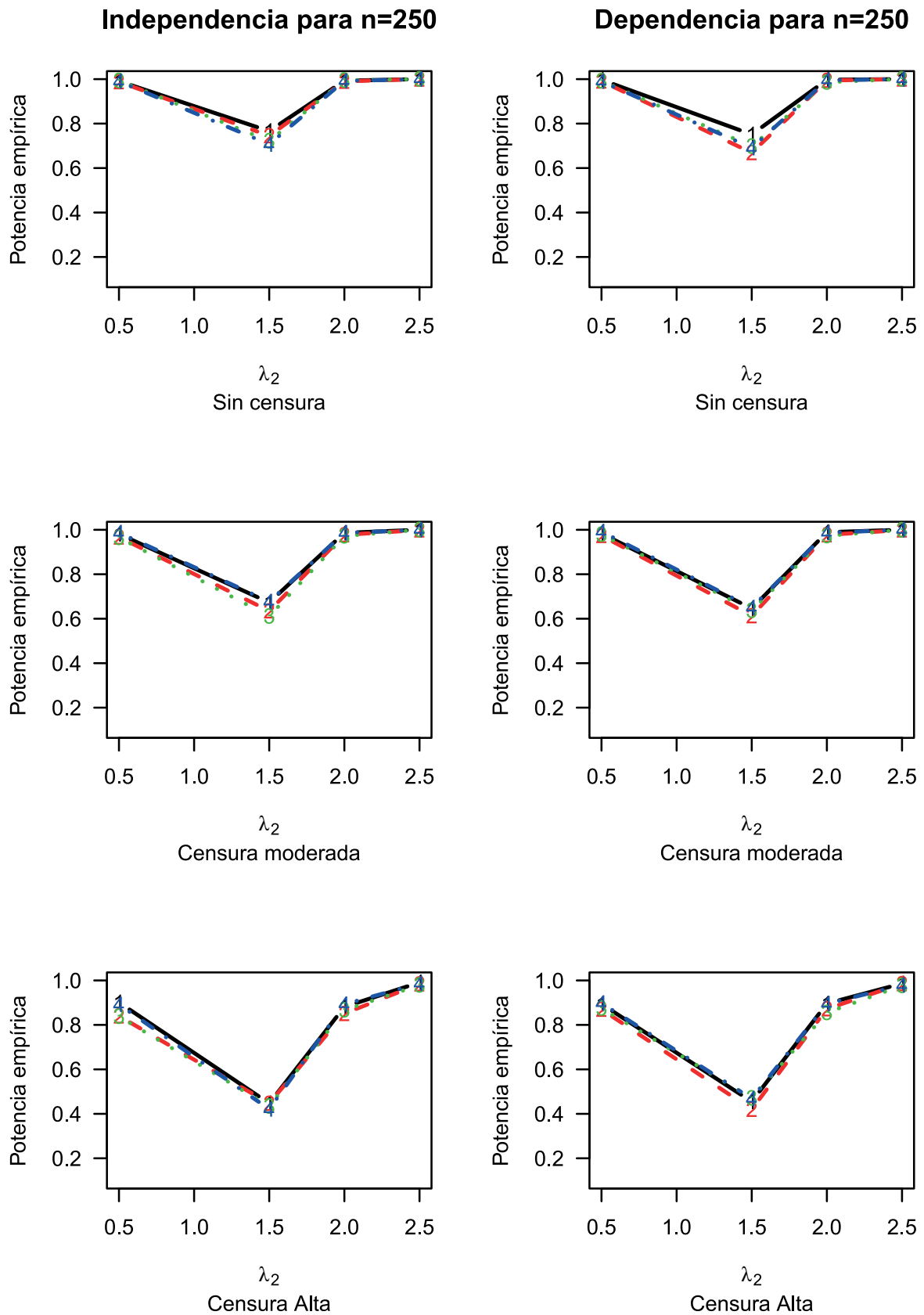


Figura 4. Potencia empírica alcanzada para tamaño de muestra de n=250.

6. EJEMPLO: PACIENTES CON LINFOMA

En la referencia [1] se presenta una base de datos de los pacientes con linfoma creada en el hospital Princess Margaret, Toronto, con registros que datan desde 1967. En la actualidad, la base de datos es de tipo prospectivo, pacientes que están siendo introducidos y registrados para recibir tratamiento en el hospital. Esta base de datos contiene un subgrupo de 541 pacientes de todos los pacientes identificados con linfoma tipo folicular, registrados para tratamiento en el hospital entre 1967 y 1996, con enfermedad en la etapa temprana y tratados con solo radioterapia o con radiación y quimioterapia. El objetivo de este estudio era mostrar los resultados a largo plazo en este grupo de pacientes.

El resultado registrado incluye la respuesta al tratamiento, la primera recaída y la muerte. El tiempo hasta la primera falla se calcula en años a partir de la fecha de diagnóstico. Un informe sobre una parte de este conjunto de datos se puede encontrar en [16]. De la anterior base de datos se tomó una muestra aleatoria de 74 pacientes, para determinar si hay diferencias entre los riesgo de recaída y muerte sin recaída, después del tratamiento. En la figura 5 se muestra las CIF's de los riesgo de recaída y muerte sin recaída.

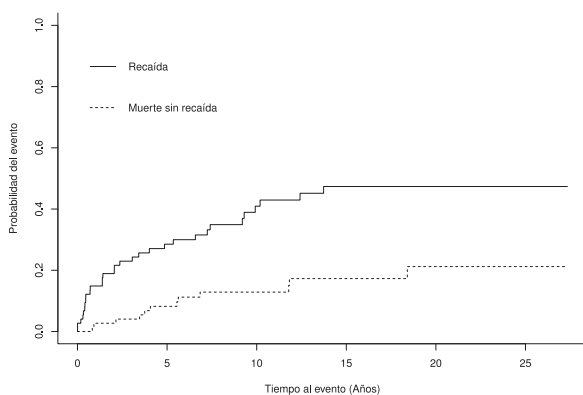


Figura 5. Comparación del riesgo por recaída con el riesgo por muerte sin recaída de los datos de pacientes con linfoma

A continuación se muestran en la tabla 4 los Valores p correspondientes a los estadísticos del supremo generalizado, los métodos bootstrap, RAS y la propuesta para comparar la incidencia de recaída con la incidencia de morir sin recaída después del tratamiento.

Tabla 4. Estadísticos de prueba (Valor-p) para los datos de pacientes con linfoma

Estadístico de prueba	Valor del estadístico	Valor - p
Supremo	2.7449	0.0242
RAS	1.4779	0.0010
Bootstrap	1.4779	0.0004
Propuesta	4.5625	0.0030

Tomando un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$ los valores p de las pruebas son significativos, estos valores sugieren que hay una diferencia entre la incidencia de recaídas y la incidencia de morir sin recaída. En la tabla 5 la CIF de recaída está muy por encima de la CIF para la muerte sin recaída, apoyando la conclusión encontrada usando los estadísticos de prueba estudiados.

Aunque las tres pruebas arrojan la misma decisión, cabe mencionar que de acuerdo a la muestra que se tomó de 74 pacientes, esta posee un 41.89% de datos censurados, por tanto de acuerdo al estudio de simulación se está en un caso de censura moderada con una muestra relativamente pequeña; si existe alguna sospecha de que hay diferencias entre los dos riesgos de acuerdo al estudio de simulación en el caso de muestra pequeña, es recomendable usar la pruebas basadas en los métodos de remuestreo, dado que durante el estudio presentaron mejores comportamientos en comparación a la prueba del supremo generalizado en el momento en que hay presencia de censura.

7. CONCLUSIONES

En el estudio de simulación, se pudo evidenciar bajo los escenarios estudiados que las pruebas tienen un buen funcionamiento, cuando los tamaños de muestras son grandes. La prueba del supremo presenta errores tipo I más cercanos al nivel nominal fijado en comparación a las otras pruebas en todos los escenarios. En relación a la potencia cuando $n = 50$ esta prueba tiene un desempeño inferior a las pruebas basadas en remuestreo y para muestras grandes su desempeño depende de si se tiene o no censura.

Las pruebas basadas en métodos de remuestreo alcanzaron errores tipo I pequeños pero mostraron un mejor comportamiento cuando se encuen-

tra en un escenario de dependencia; computacionalmente el método **RAS** es más eficiente que el bootstrap. En relación a la potencia cuando $n=50$ los métodos de remuestreo funcionan mejor en comparación a la prueba del supremo, destacándose el método alternativo que está a la cabeza de sus pares y para muestras grandes cuando no hay censura el método del supremo alcanzó mayores potencias pero en escenarios con censura se observó que el método alternativo es muy buen competidor.

Una buena alternativa cuando hay presencia de censura es usar la propuesta del método de bootstrap alternativo usando las estimaciones de las CIF's y Kaplan-Meier, dado que estas metodologías están diseñadas especialmente para tratar datos en presencia de riesgos competitivos y eventos censurados, respectivamente. En los estudios de simulación realizados este método presentó un mejor comportamiento que los obtenidos por el método bootstrap y la aproximación **RAS**, e incluso supera en algunos escenarios al método del supremo.

Para trabajos futuros sería importante verificar que la prueba de proporcionalidad de funciones de incidencia acumulada propuesta en [5] es comparable con las pruebas estudiadas en este artículo con el fin de extender la comparación realizada. También es de interés evaluar el desempeño de las pruebas cuando hay más de dos riesgos competitivos presentes, usando como alternativa la distribución geométrica bivariada discreta para modelar los datos de tiempo de vida, lo cual podría traer algunas ventajas computacionales en comparación a la distribución de Basu [17]. Además, queda como trabajo futuro demostrar las propiedades de convergencia del método de bootstrap alternativo propuesto basado en las estimaciones de las CIF's y Kaplan-Meier.

REFERENCIAS

- [1] M. Pintilie, *Competing risks: A practical perspective*. Canadá, John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [2] A. Aly, S. C. Kochar, y I. W. McKeague, "Some tests for comparing cumulative incidence functions and cause-specific hazard rates", *Journal of the American Statistical Association*, Vol. 89, pp. 994-999, 1994.
- [3] S. C. Kochar, K. F. Law y P. Yip, "Generalized Supremum Tests for the Equality of Cause Specific Hazard Rates", *Lifetime Data Analysis*, Vol.8, pp. 277-288, 2002.
- [4] C. Y. Kam, Z. Lixing y Z. Dixin, "Comparing k Cumulative Incidence Functions Through Resampling Methods", *Lifetime Data Analysis*, Vol. 8, pp. 401-412, 2002.
- [5] J.Y. Dauxois, S. N. U. A. Kirmani. "On testing the proportionality of two cumulative incidence functions in a competing risks setup". *Journal of Nonparametric Statistics*, Vol. 16(3-4), pp. 479-491, 2004.
- [6] 1980 J. D Kalbfleisch, R. L. Prentice, *The Statistical Analysis of Failure Time Data*. New York, John Wiley & Sons Ltd, 1980.
- [7] T. R. Fleming y D. P. Harrington, *Counting Processes and Survival Analysis*. New York, John Wiley & Sons Ltd, 1991.
- [8] W. Feller, "The asymptotic distribution of the range of sums of independent random variables", *Annals of Mathematical Statistics*, Vol. 22, pp. 427-432, 1951.
- [9] M. D. Burke y K. C. Yuen, "Goodness-of-fit tests for the Cox model via bootstrap method", *Journal of Statistical Planning Inference*, Vol. 47, pp. 237-256, 1995.
- [10] K. C. Yuen, M. D. Burke, "A test of fit for a semiparametric additive risk model", *Biometrika*, Vol. 84, pp. 631-639, 1997.
- [11] D. Pollard, *Convergence of Stochastic Processes*. New York, Springer-Verlag, 1984.

- [12] H. Block y A. Basu, "A Continuous bivariate exponential extension", *Journal of the American Statistical Association*, Vol. 69, pp.1031- 1037, 1974.
- [13] R. Leandro, y J. Achcar, "Generation of bivariate lifetime data assuming the Block & Basu exponential distribution", *Revista de matemática e estatística, Sao Paulo*, Vol. 14, pp. 43-52, 1996.
- [14] D, S. Friday y G. P. Patil, "A Bivariate Exponential Model With Applications to Reliability and Computer Generation of Random Variables", *The Theory and Applications of Reliability With Emphasis on Bayesian and Nonparametric Methods* Vol.1, pp. 527-549, 1977. eds. C. P. Tsokos and I. N. Shimi, New York: Academic Pres.
- [15] Y. Sun y R. C. Tiwari, "Comparing Cause-Specific Hazard Rates of a Competing Risks Model with Censored Data", *Institute of Mathematical Statistics*, Vol. 27, pp. 225-270, 1995.
- [16] P. M. Petersen, M. Gospodarowicz, R. Tsang, M. Pintilie, W. Wells, D. Hodgson, A. Sun, M. Crump, B. Patterson, y D. Bailey, "Long-term outcome in stage I and II follicular lymphoma following treatment with involved field radiation therapy alone", *Journal of Clinical Oncology*, vol. 22, pp. 563S, 2004.
- [17] N. Davarzani, J. A. Achcar, y R. Peeters, "Bivariate lifetime geometric distribution in presence of cure fractions", *Journal of Data Science*, Vol. 13, pp. 755-770, 2015.

Analysis of the diffraction efficiency in transverse configuration in sillenite crystals $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

Analisis de la eficiencia de difracción en configuración transversal en cristales silenitas $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

Astrid Lorena Villamizar Amado^a
Néstor Alonso Arias Hernández^b
Martha Lucía Molina Prado^b
Myrian Tebaldi^{c*}

Fecha de Recepción: 27 - ago. - 2017.

Fecha de Aceptación: 10 - oct. - 2017.

Abstract

A theoretical study on sillenite crystal where it obtained an analytics expression for diffraction efficiency in the on-Bragg regime in transverse configuration ($K \perp \langle 001 \rangle$) is realized. It is considered non-mobile transmission gratings. An analysis of diffraction efficiency considering the non-uniformity of gratings, material properties, external parameters the applied field or the intensity of beam input or polarization or the optical activity of the crystal beetwen others is realized.

Keywords: Photorefractive crystals, diffraction efficiency

Resumen

Se realiza un estudio teórico en cristales silenitas, donde se obtiene una expresión analítica para la eficiencia de difracción en el régimen de Bragg, en la configuración transversal ($K \perp \langle 001 \rangle$). Se considera redes no móviles de transmisión. Se realiza un análisis de la eficiencia de difracción considerando la no-uniformidad de las redes, propiedades del material, parámetros externos como campo aplicado o la intensidad de los haces de entrada o la polarización o la actividad óptica del cristal, etc.

Palabras clave: Cristales fotorrefractivos, eficiencia de difracción.

a Grupo de Óptica Moderna, Departamento de Física y Geología, Universidad de Pamplona.

b Grupo de Óptica Moderna, Departamento de Física y Geología, Universidad de Pamplona.

c Centro de Investigaciones Ópticas (CONICET La Plata, CIC) and UIDET OPTIMO, Facultad Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

*email: molinaprado@gmail.com

1. INTRODUCCION

Sillenite crystals are cubic, photorefractive and electro-optical crystals, and are studied for their different applications, such as non-linear signals, optical interconnections and optical space. These material has electro-optical coupling, birefringence and optical activity. The photorefractive effect is the responsible the of refractive index change in the material for the space charge and the applied field. In this work we considered the polarization beams and non-moving transmission gratings. We calculated the diffraction efficiency for the transverse configuration in Bragg regime. We considered the variation of fringe period. One crystals orientation is considered, with the grating vector \vec{K}_G is perpendicular to the crystallographic axis $\langle 001 \rangle$

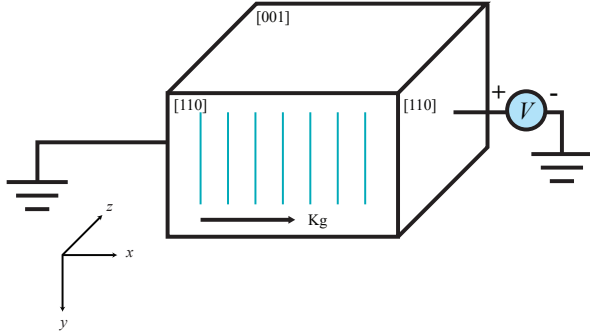


Figura 1. Transverse holographic configuration ($\vec{K} \perp \langle 001 \rangle$)

2. SET COUPLE WAVE EQUATION

The BTO is a material with electrooptic coupling and optical activity, the wave equation that governs light propagation is:

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{k_0^2}{\epsilon_0} \vec{D} = 0 \quad (1)$$

Where \vec{E} is the total light field, $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ is the magnitude of the optical wave vector, λ is the wavelength and ϵ_0 is the free space permittivity.

For a birefringence medium with optical activity and electrooptic coupling, this constitutive relation can be expressed in the form:

$$D_i = \epsilon_0 (\epsilon_{ij} + G_{ij} + \Delta\epsilon_{ij}) E_j \quad (2)$$

Where G_{ij} is the optical activity antisymmetric tensor, $\Delta\epsilon_{ij}$ is the change in the permittivity tensor induced by the linear Pockels electro optic effect and ϵ_{ij} is the symmetric optical permittivity tensor in the absence of optical activity and electro-optic coupling.

For the $\vec{K}_G \perp \langle 001 \rangle$ orientation, the x axis is parallel to the $[001]$ crystallographic face, as show in Fig. 1. The transformation matrix that converts from the crystallographic system to the light propagation system is:

$$T = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 1 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \quad (3)$$

For this orientation, the permittivity tensor exclusive of optical activity components, is:

$$\epsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \epsilon & -\Delta\epsilon & 0 \\ -\Delta\epsilon & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{bmatrix} \quad (4)$$

where, $\Delta\epsilon = n_0^3 r_{41} E_x$, n_0 is the index of refraction, r_{41} is electrooptic coefficient and E_x is the electric field inside of crystal. This field consists of two components:

$$E_x = E_0 + E_{sc} \cos(\vec{K}_G \cdot \vec{r} + \phi) \quad (5)$$

Is the applied electric field and E_{sc} is the space charge field, which depend of the diffusion and saturation fields. In the steady-state saturation limit, the space charge field E_{sc} is given by

$$E_{sc} = m E_q \left[\frac{E_0^2 + E_d^2}{E_0^2 + (E_d + E_q)^2} \right]^{1/2} \quad (6)$$

In Eq. (6) E_0 is the applied electric field of eq. (5), E_d is the diffusion field and E_q is an upper limit on the space charge field corresponding in a single trap model to saturation of available acceptor site (assuming monopolar charge transport in which electrons are the only mobile carriers). The diffusion field is defined by

$$E_d = \frac{K_G k_B T}{e} \quad (7)$$

where k_B is Boltzmann's constant, T is the temperature and e is the electronic charge, the upper limit on the space charge field E_q is defined by

$$E_q = \frac{e N_A}{\epsilon \epsilon_0 K_G} \quad (8)$$

where N_A is the trap (acceptor) number density, ϵ is the low-frequency dielectric constant and ϵ_0 is the permittivity of free space.

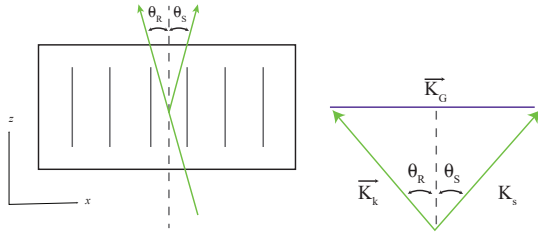


Figura 2. Top view of the grating readout process. Definition the propagation angles of the probe beam θ_R and the diffracted signal beam θ_S .

The incident probe beam R is assumed to be well collimated with a small propagation angle θ_R with respect to the z axis (Fig. 2). The signal beam will also be well collimated (assuming a single grating frequency) with a small propagation angle θ_S with respect to the z axis. Propagation angles obtained by rotating the propagation direction away from the z axis toward the $+x$ direction (i.e., a clockwise rotation in Fig. 2) are defined to be negative. Thus, in Fig. 2, the probe beam R has a positive propagation angle while the diffracted signal beam S has a negative angle. The total light field of the two beams can be written as:

$$\vec{E}(x, y, z) = \overline{R(z)} e^{i\vec{K}_R \cdot \vec{r}} + \overline{S(z)} e^{i\vec{K}_S \cdot \vec{r}} \quad (9)$$

The polarization states of the incident probe beam R and of the diffracted signal field S are two orthogonal linear polarization states which components is given by:

$$\vec{R} = \hat{y}R_E + (\hat{x}\cos\theta_R - \hat{z}\sin\theta_R)R_M \quad (10)$$

$$\vec{S} = \hat{y}S_E + (\hat{x}\cos\theta_S - \hat{z}\sin\theta_S)S_M \quad (11)$$

The set of coupled wave equations can be derived now that structure of the light field has been defined. The optical activity tensor can be added to the permittivity tensor, the constitutive relation for the $\vec{K}_G \perp \langle 001 \rangle$ orientation is:

$$\begin{bmatrix} D_M \\ D_E \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} \epsilon & ia - \Delta\epsilon \\ -ia - \Delta\epsilon & \epsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_M \\ E_E \end{bmatrix} \quad (12)$$

Where ρ is a parameter defined by $\frac{2n_0\rho}{k_0}$.

Using the slowly varying envelope approximation derives the coupled wave equations. The resulting coupled wave equations are:

$$\frac{dR_M}{dz} = -\rho R_E - iC_o R_E - iC_{sc} S_E e^{-i\phi} \quad (13)$$

$$\frac{dR_E}{dz} = \rho R_M - iC_o R_M - iC_{sc} S_M e^{-i\phi} \quad (14)$$

$$\frac{dS_M}{dz} = -\rho S_E - iC_o S_E - iC_{sc} R_E e^{i\phi} \quad (15)$$

$$\frac{dS_E}{dz} = \rho S_M - iC_o S_M - iC_{sc} R_M e^{i\phi} \quad (16)$$

where ρ is the optical rotatory power and for convenience in eqs.(13-16) we define birefringence parameters C_o and C_{sc} by

$$C_o = \frac{\pi n_0^3}{\lambda} r_{41} E_0 \quad (17)$$

$$C_{sc} = \frac{\pi n_0^3}{\lambda} r_{41} E_{sc} \frac{1}{2} \quad (18)$$

For the transverse configuration we obtained the diffraction efficiency η , defined by

$$\eta = \frac{I_d(z)}{I_i(z)} \quad (19)$$

where $I_d(z)$ is the intensity of the diffraction light, $I_i(z)$ is the intensity of the incident light.

3. RESULT AND DISCUSSION

The theoretical analysis was realized using the Runge-Kutta method and its algorithm in the software Matlab.

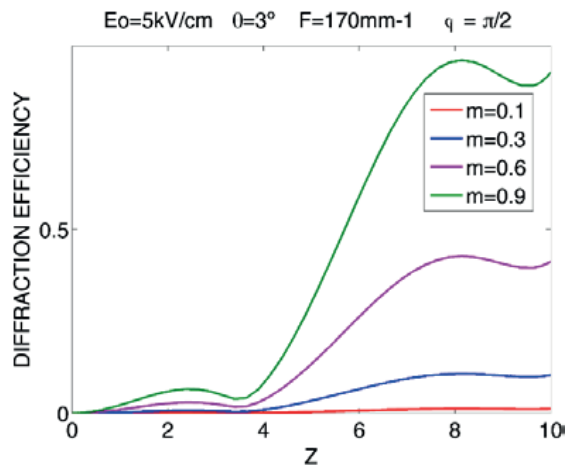


Figura 3. BTO crystal diffraction efficiency in terms of the crystal thicknesses using red read-out light and different applied electric fields $E_a= 1\text{kV/cm}$, 5kV/cm , 10kV/cm , $\epsilon=47$, $m=0.9$, $F=179\text{mm}^{-1}$

In Fig. 3 we show the result for the dependence of the diffraction efficiency on the sample thickness for different applied field for a BTO grating using red light (632 nm) for reading. For this case, $(K \perp \langle 001 \rangle)$, $m=0.9$ and $F=179\text{mm}^{-1}$; the largest value of the diffraction efficiency occurs for an applied field of 10 kV/cm (see Table 1). We can see that the smallest of diffraction efficiency occurs for the smallest value of the applied field 1 kV/cm.

Table 1. Parameters for BTO[11,16,17,19] takes for our calculations		
ϵ	Dielectric constant	47
n_0	Average refractive index	2.58
r_{41}	Electrooptic coefficient (mV^{-1})	$5.1 \text{ e-}12$
N_D	Donor density (m^{-3})	10^{25}
N_A	Acceptor density (m^{-3})	$4 \text{ e}22$
ρ	Activity optical ($^\circ \text{ cm}^{-1}$)	65
	$\lambda = 632\text{nm}$	

In Fig. 4 we show the result for the dependence of the diffraction efficiency on the sample thickness for a BTO grating using red light (632

nm) for reading for different grating. For this case, $(K \perp \langle 001 \rangle)$; $E_0= 5 \text{ Kv/cm}$; $m = 0.9$, $m = 0.6$, $m = 0.3$ and $m = 0.1$. The largest value of the diffraction efficiency occurs for modulation of 0.9.

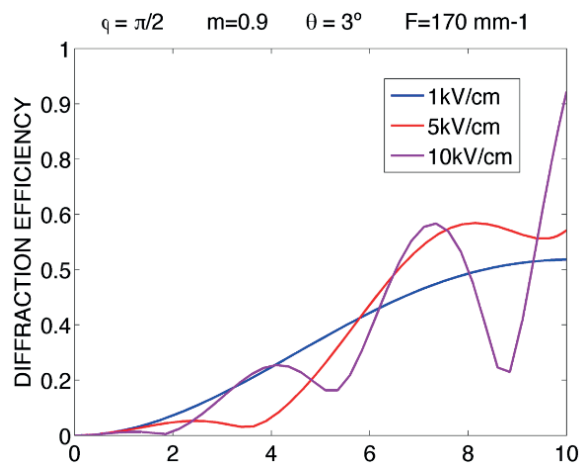


Figura 4. BTO crystal diffraction efficiency in terms of the crystal thicknesses using red read-out light and different modulation $m = 0.9, m = 0.6, m = 0.3$ and $m = 0.1$ for $E_0 = 5\text{kV/cm}$

In Fig. 5 we show the result for the dependence of the diffraction efficiency on sample thickness for a BTO grating using red-out light (632 nm) for reading for different grating. For this case: $(K \perp \langle 001 \rangle)$; $E_0=5 \text{ Kv/cm}$, $m = 0.9$; $\Lambda = 5\mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ and $20\mu\text{m}$. In this case, the largest value of the diffraction efficiency occurs for a period of $20\mu\text{m}$. We can see that the smallest of diffraction efficiency occurs for the smallest value of period $5\mu\text{m}$, the largest value of the diffraction efficiency occurs for a period of $20\mu\text{m}$.

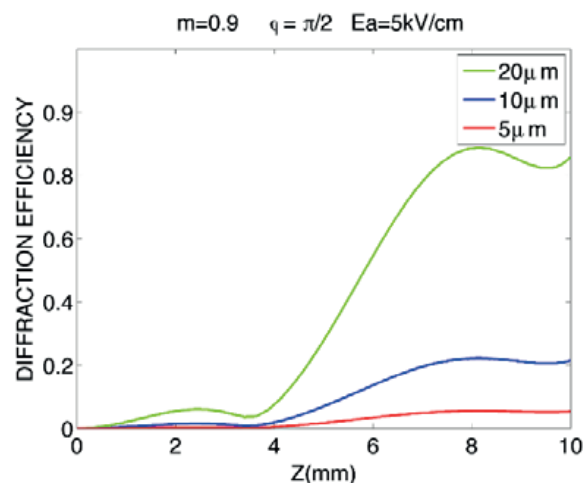


Figura 5. BTO crystal diffraction efficiency in terms of the crystal thicknesses using red read-out light for $\Lambda=5\mu\text{m}$, $\Lambda=10\mu\text{m}$, $\Lambda=20\mu\text{m}$ with $E_0=5\text{kV/cm}$ and $m=0.9$

4. CONCLUSION

We studied the diffraction efficiency in non-moving transmission gratings, in Bragg regime in transversal configuration in BTO crystal. A set of coupled-wave equations has been derived for transverse holographic orientation in crystal BTO of sillenite family. These equations allow an analysis to be made of the polarization properties of light diffraction including the effects of concomitant optical rotatory power. In the date analytic we used red light for the reading. We considered the birefringence, coupling electro-optic, optical activity, fringe period, different fields applied, different modulations and the polarization beams.

The results show that for a modulation of 0.9 the diffraction efficiency is greater that for a modulation of $m=0.1$. Also we can see that for the field applied of 1kv/cm correspond to the small diffraction efficiency while that for the field applied of 5kv/cm the diffraction efficiency is more stable. Too, for the fringe period of $5\mu\text{m}$ the diffraction efficiency is smallest that for a period of $20\mu\text{m}$. In conclusion, the thickness of sample in where occur the diffraction efficiency largest is in a crystal of 8mm .

REFERENCES

- [1] P. Yeh, "Introduction to Photorefractive Non-linear Optics", Wiley, New York, 1993.
- [2] L.F. Magaña, I. Casar, J.G. Murillo, *Beam energy exchange in sillenite crystals ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$), considering the variation of light modulation along sample thickness in a strong non-linear regime*, Opt. Mater. 30 (2008) 979–986.
- [3] Marrachi, A., Johnson, R.V, Tanguay, Jr.A.R "polarization properties of photorefractive diffraction in electrooptic and optically active sillenite crystals (Bragg Regime), J. Opt. Som.A.B, 1986
- [4] Gonzales, G., Zuñiga, A. "Optimization of the diffraction efficiency in nonuniform gratings in sillenite crystals considering the variation of fringe period, optical activity and polarization angles in a strong non-linear regime", Revista Mexicana de Física, 2009, 55(1):25–31, 2009. VII, 3, 42, 43, 50
- [5] Molina Prado M.L., et al. "Medida de la eficiencia de difracción fotorrefractiva como función del vector de onda de la red en un cristal BTO", Bistua, 9 (2), 43-47(2011).
- [6] Molina M.L. et al, "Eficiencia de difracción del registro de speckle modulados generados a partir de superficies reflecto-difusoras", BISTUA, Vol 10 (2), 2012.

Efecto del tipo de cation interlaminar sobre la capacidad de pilarización de la mica sintética Na-2-Mica y la formación in – situ de nanoclusters de MnS

Effect of interlaminar cation type on the pillaring capacity of the synthetic mica Na-2-Mica and the in – situ formation to MnS Nanoclusters

Lisette Ruiz Bravo ^{ab}
Luis Alejandro Galeano ^a
Mery Carolina Pazos Zarama ^{b*}

Fecha de Recepción: 13 - jul. - 2017.

Fecha de Aceptación: 10 - oct. - 2017.

Resumen

En este trabajo se sintetizó la Na-2-mica por el método sol – gel y se estudió el efecto del intercambio catiónico con litio y hexadecilamonio, previo al proceso de pilarización con el polication de Keggin de Al, el estudio se realizó variando la densidad de pilares (10, 20 y 30 meq. Al³⁺/g. de mica). El intercambio previo con cationes de hexadecilamonio garantizó la expansión de la interlámina; sin embargo el estudio reveló que después del tratamiento térmico en el proceso de pilarización, la interlámina no se mantiene expandida como lo hacen típicamente los minerales de arcilla pilareados, debido a la elevada carga laminar y a los sitios fuertemente ácidos de la mica. La mayoría de los materiales obtenidos formaron partículas de alúmina (Al₂O₃) en la interlámina, en donde el contenido de aluminio y el % CC aumentó al proporcionar la mayor densidad de pilar. Adicionalmente se estudió la formación de nanoclusters de MnS incorporados en los materiales resultantes de la pilarización, cuya incorporación se vio restringida respecto al contenido de Al, posiblemente porque la fase alúmina interlaminar impidió el acceso del H₂S_(g) y por ende el crecimiento de los nanoclusters, por lo que se depositaron sobre la superficie del sólido. Todos los materiales se caracterizaron principalmente por DRX, análisis elemental, estimación de la capacidad de intercambio catiónico CIC y porcentaje de carga compensada - % CC.

Palabras clave: Keggin, mica sintética pilarizada, Na-2-mica, nanoclusters de MnS.

Abstract

In this work the Na-2-mica was synthesized by the sol-gel method and the effect of the cation exchange with lithium and hexadecylammonium, prior to the pillaring process with the Al Keggin's polycation, was studied. The study was done by varying the density of pillars (10, 20 and 30 meq. Al³⁺ per gram of mica). The cation exchange with hexadecylammonium cations ensured the expansion of the interlayer; however, the study revealed that after the heat treatment in the pillaring process, the interlayer is not kept expanded, due to the high layer charge and the strongly acidic sites of mica. Most materials obtained formed particles of alumina (Al₂O₃) in the interlayer spacing, where the aluminum content and % CC increased as higher pillar density is provided. In addition, the formation of MnS nanoclusters in the pillared Al-2-mica was studied and the results indicated a limited growth of the nanoclusters respect to the Al content, due to amount interlayer alumina phase prevented proper diffusion of H₂S_(g) so they were deposited on the surface of the solid. All materials were mainly characterized by XRD, elemental analysis, analysis of the cation exchange capacity CEC and percentage of compensated charge -% CC.

Keywords: Keggin, pillared mica, Na-2-mica, MnS nanoclusters.

^aGrupo de Investigación en materiales funcionales y catálisis (GIMFC), Universidad de Nariño

^bGrupo de Investigación desarrollo y aplicaciones de nuevos materiales (DANUM). Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia

* ldruizbravo@gmail.com

1. INTRODUCCIÓN

El método de pilarización es ampliamente utilizado para mejorar la estabilidad química y las propiedades texturales de los materiales tipo arcilla, puesto que logra aumentar el área superficial y proporcionar una porosidad uniforme. La pilarización de un material depende en gran medida de la estabilidad térmica del aluminosilicato, la capacidad de expansión y la carga laminar del sólido, la acidez intrínseca del material y la densidad de pilares definida como la relación de meq Al^{3+} por gramo de arcilla. La mayoría de estudios relacionados con la pilarización de arcillas se han realizado sobre materiales naturales, siendo muy escasos los reportes en silicatos sintéticos a pesar de sus ventajas sobre el control de propiedades desde la síntesis como la pureza y la carga del material. Entre los filosilicatos laminares sintéticos, las micas sintéticas de alta carga y de composición química $\text{Na}_n[\text{Si}_{8-n}\text{Al}_n]\text{Mg}_6\text{F}_8\text{O}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, presentan ventajas con respecto a los minerales de origen natural como por ejemplo la alta pureza, la elevada capacidad de expansión, capacidad de intercambio iónico y control de la carga laminar desde la síntesis [1]. Estos materiales que se nombran en forma abreviada como Na-n-mica (donde n representa la carga nominal por celda unidad), tienen una estructura laminar 2:1 trioctaédrica con alta carga, producida por las sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica de Si^{4+} por Al^{3+} . El sodio es el tipo de catión interlaminar que se utiliza en la síntesis.

Los silicatos laminares Na-n-micas se han obtenido por diferentes métodos como por ejemplo el método hidrotérmico [2], el método de estado sólido [3] y el método por sol – gel [4]. El método sol – gel, consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación. Entre las ventajas más importantes del método sol – gel se destaca, la obtención de materiales con alta porosidad tanto amorfos como nanocristalinos y el buen control para la modificación química en función del tipo de precursor.

Diferentes tipos de estudios muestran el interés científico que existe en torno a revelar la naturaleza de la capacidad de pilarización en

los silicatos laminares sintéticos. Yamaguchi y Col., [5] pilarizaron una mica sintética expansible de fórmula $\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ empleando un polihidroxidación de cloruro de zirconilo como agente pilarizante con el fin de aumentar el tamaño del poro. Las micas fueron previamente modificadas hidrotérmicamente con un agente director de estructura (template) de polivinil alcohol PVA para expandirla obteniendo mayor área superficial y un espaciado basal de hasta aproximadamente 27 Å en comparación con el método convencional (pilarización con el policatión de Keggin) que logró una expansión hasta 21 Å.

La familia de las micas sintéticas de alta carga, Na-4-mica y Na-3-mica, también se han pilarizado con óxidos de hierro, expandiendo previamente la interlámina con la intercalación de cationes de octilamonio para facilitar el reemplazo por cationes voluminosos formados por polihidroxidaciones de Fe^{3+} . La calcinación a 773 K y modificaciones del sol – gel de Fe^{3+} con tetraortosilicato dio lugar a la formación de pilares a base de Fe_2O_3 o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en las micas y el aumento de área superficial (57 a 130 m^2/g), al igual que incrementó la porosidad y estabilidad térmica. En particular se observó que la pilarización de la mica Na-4-mica con Fe_2O_3 o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ provocó un aumento significativo en la acidez del material. En cuanto a la estructura, este estudio indicó que las micas pilarizadas resultantes consisten en pilares fragmentados formando la estructura comúnmente conocida como "castillo de naipes" [6].

Hasta el momento no se ha reportado la pilarización de la Na-2-mica con el agente de intercalación Keggin (Al_{13})⁷⁺. Este material tiene una alta carga laminar y por lo tanto la etapa de intercambio con el polihidroxidación de Keggin estará condicionado por el tipo de catión interlaminar, lo cual afecta el grado de hidratación cuando se trata de cationes inorgánicos y el grado de expansión que puede modificarse cuando se intercambia con cationes alquilamonio.

El estudio de la síntesis de materiales funcionalizados a escala nanométrica utilizando arcillas como precursores de la matriz inorgánica, en donde se intercalan especies químicas dentro de la estructura laminar porosa, ha sido un

tema de gran interés y desarrollo en las últimas décadas, debido a sus potenciales aplicaciones como catalizadores en fase heterogénea [7], dispositivos ópticos, opto-electrónicos, magnéticos y aplicaciones electroquímicas [8].

Los nanoclusters metálicos, son agregados polinucleares que contienen desde unos pocos hasta miles de átomos, y pueden cambiar su estructura alrededor de uno o más átomos metálicos. Los nanoclusters metálicos adoptan las propiedades intrínsecas del metal de partida, potencializando sus características. Es así como por ejemplo, los nanoclusters a base de manganeso muestran interesantes propiedades catalíticas [9] debido al potencial redox variable que puede presentar este metal [10].

La inmovilización de nanoclusters metálicos dentro de la estructura interlaminar de los filosilicatos laminares, permite controlar las propiedades del material funcionalizado, como por ejemplo el tamaño de los “clusters”, las propiedades químicas que le confieren los metales específicos y la estabilidad química tanto de los compuestos intercalados como de la arcilla precursora [11].

La funcionalización con nanoclusters de MnS, depende en gran medida de la cantidad de manganeso intercambiado por el material, cuya fijación se relaciona con el pH, condiciones de humedad y de secado; en este sentido, algunos estudios muestran que el manganeso se adsorbe débilmente en minerales de arcilla y que su movilidad provoca a la vez baja estabilidad del material que se demuestra por el colapso de la interlámina después del tratamiento térmico a 200 °C [12,13]. En el caso de micas sintéticas de alta carga, el intercambio con cationes Mn^{2+} es reversible debido a que la estructura hidratada de la mica presenta un espacio interlaminar abierto que se retiene durante la reacción de intercambio iónico, lo que provoca la lixiviación del metal [14].

Galeano y Col., [15] comprobaron el crecimiento in – situ de nanoclusters metálicos de MnS dentro de las láminas de filosilicatos naturales, mediante el tratamiento con una corriente de sulfuro de hidrógeno en fase gaseosa y se evidenció la influencia de la temperatura

en el crecimiento de los compuestos. También encontraron que con temperaturas superiores a 200 °C se presentaba un colapso parcial del material, por lo que se determinó que se requerían estudios más profundos para mejorar la estabilidad química de los nanoclusters intercalados, siendo la pilarización, una de las estrategias recomendadas para este fin.

En este trabajo se estudió el efecto del catión interlaminar (sodio, litio y hexadecilamonio) durante el intercambio con el policatione de Keggin y el efecto de la densidad de pilares variando la carga de Al^{3+} suministrados como cationes $(Al_{13})^{7+}$ entre 10, 20 y 30 meq. Al^{3+} por gramo de mica. Adicionalmente se estudió la formación in – situ de nanoclusters de MnS sobre los materiales modificados previamente con aluminio, evaluando la influencia que ejerce la densidad de pilares y la temperatura de sulfidización (50, 100 y 150 °C) en la formación de nanoclusters de MnS.

2. METODOLOGÍA

Se sintetizó la Na-2-mica vía sol-gel (Na-MSG) como material precursor de los materiales que se sometieron a intercambio con cationes litio (Li-M) y hexadecilamonio (C16-M). Previamente se hicieron algunos experimentos utilizando una mica obtenida mediante método de estado sólido (Na-2-MES) sintetizada por el grupo Química de Estado Sólido FQM-212 de la Universidad de Sevilla (España), con el fin de determinar la influencia de la fase completamente hidratada obtenida por este método y la contribución de fases anhidras como producto del método de sol – gel.

2.1 Síntesis de Na-2-micavía sol-gel (Na-MSG)

El material se sintetizó en base al procedimiento realizado por Paulus y Col., [4] las cantidades de cada uno de los precursores se determinaron a partir de la estequiometría nominal de la mica $(Na_2[Si_6Al_2]Mg_6O_{20}F_4)$. Se sintetizaron 8 lotes de 10 g. cada uno y se mezclaron. Previamente a esta etapa se verificó la homogeneidad de todos los lotes por DRX. Cada lote se preparó a partir de un gel monofásico disolviendo 12 mmol de

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Carlo – Erba, pureza 99 %) y 12 mmol de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Carlo – Erba, CAS 13446-18-9, pureza 99 %), cada uno por separado en la mínima cantidad (5 mL aproximadamente) de etanol absoluto (Mallinckrodt, pureza 99.9 % p/v). Posteriormente, se adicionó 12.6 mmol del precursor de silicio M_3S (Metiltrietoxisilano – Acros Organics, pureza 95 %). La mezcla se agitó constantemente por tres horas a 20 °C. La preparación del gel se realizó bajo condiciones de reflujo manteniendo un control de la temperatura a 60 °C por tres días. El gel, se secó en estufa a 100 °C y se molió en un mortero de ágata hasta conseguir un polvo fino. Con el fin de eliminar los nitratos remanentes, cada uno de los sólidos se calcinó a 475 °C en atmósfera oxidante por 18 horas. Al polvo resultante se le adicionaron 10 g. (238 mmol) de NaF (Baker Analyzed, pureza 99 %), correspondiente a una cantidad en exceso con respecto al sodio aproximado del 100 % y se mezcló vigorosamente en un mortero de ágata. El material se calcinó a 900 °C en un crisol de platino con tapa por 18 horas con una rampa de 10 °C/min. Finalmente se molió, se lavó en agua desionizada y se secó a temperatura ambiente. Con el fin de eliminar el exceso de fluoruros, se realizó una etapa adicional donde se lavó el material obtenido con una solución de ácido bórico al 4.0 % p/v, agitando constantemente por una hora. Después se dejó el material por tres días, en una solución de cloruro de sodio al 24.0 % p/v (10 veces la CIC teórica de la mica) para compensar el sodio interlaminar que pudo haberse lixiviado durante la eliminación de los fluoruros remanentes. Los cloruros remanentes se eliminaron lavando la mica en membrana de diálisis hasta obtener una conductividad cercana al agua inicial de lavado.

2.2 Síntesis de Li-2-mica (Li-M)

Se realizó el intercambio catiónico entre el Na^+ por el Li^+ en base al procedimiento realizado por Pavón y Col., [16] en donde la Na-MSG se sometió a intercambio con una solución de LiCl 0,2 N (Merck, pureza 98 %) en una cantidad en exceso igual a 10 veces la CIC teórica a la mica (247 meq/100 g de mica); la mezcla se agitó por 8 horas a 20 °C repitiendo el procedimiento 3 veces. La Li-M obtenida se lavó con agua destilada

en agitación por 6 horas, repitiendo 3 veces el proceso. Finalmente se dejó secar a 60 °C. Los cloruros remanentes se eliminaron lavando la mica en membrana de diálisis hasta obtener una conductividad cercana al agua inicial de lavado.

2.3 Síntesis de organomica C16-2-mica (C16-M)

La preparación de la órgano - mica, se realizó en base al procedimiento reportado por Alba y Col., [17]. Se disolvió 5.4 mmol n-hexadecilamina (Alfa – Aesar, pureza 90 %) satisfaciendo 2 veces la CIC teórica de la mica de partida (247 meq/100 g mica) en 50 mL de HCl 0.1 M (Panreac, pureza 36.5 %) agitando constantemente la disolución de HCl antes de usarla. La mezcla anterior se agitó a 80 °C durante 3 horas controlando la temperatura en baño maría. Posteriormente, se adicionó 1 g. de mica y se agitó a 80 °C por 3 horas. Seguidamente se lavó con 50 mL. de agua caliente a 50 °C y se agitó por 30 minutos más. Se centrifugó a 15000 r.p.m. a 6 °C durante 30 minutos y se desechó el sobrenadante. Se mezcló el sólido centrifugado con 50 mL. aproximadamente de una mezcla agua: etanol (1:1 v/v) a 50 °C, durante toda la noche con el fin de eliminar cualquier exceso de catión orgánico, al final del proceso, se centrifugó a 15000 r.p.m. por 30 min. y secó a temperatura ambiente.

2.4 Preparación de la solución intercalante

Se preparó mediante un método estándar publicado previamente por Galeano y Col., [15]. Se fijó una cantidad de aluminio expresada como meq. de aluminio por gramo de material, en este caso, se usaron tres valores para evaluar el efecto de la densidad de pilares correspondiente a 10, 20 y 30 meq. de Al^{3+} /g. de mica. Se realizó un proceso de hidrólisis, que consistió en adicionar lentamente (1 gota / 5 s aproximadamente) una solución de NaOH 0.2 M (Panreac, pureza 99 %) sobre una solución de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M (Sigma – Aldrich, pureza 99 %), agitando constantemente hasta obtener una relación de hidrólisis ($\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$) de 2.4 en todos los casos. Al finalizar la adición se dejó en calentamiento a 70 °C por 2 horas.

2.5 Proceso de Pilarización

Se adicionó lentamente y gota a gota la solución intercalante sobre una suspensión al 2,0 % p/v de mica (Na-2-mica-ss, Li-2-mica o C16-2-mica) en agua destilada en agitación constante por 2 horas a temperatura ambiente. Una vez terminada la adición se dejó en agitación por 12 horas más. Transcurrido el tiempo se dejó en reposo hasta que el sólido se depositó en el fondo, seguidamente se eliminó el sobrenadante. El sólido obtenido se lavó con agua destilada, centrifugando hasta que la conductividad del sobrenadante fue cercano a la conductividad del agua. El material resultante se calcinó a 500 °C por dos horas en aire.

2.6 Homoionización con Mn^{2+}

Se realizó en base al procedimiento realizado por *Pavón y Col.*, [16]. A 1 g. de cada Al_2O_3 -mica se le adicionó 10 mL. de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 2.47 N (Sigma – Aldrich, 99.5 %). Para asegurar el máximo nivel de intercambio con Mn^{2+} posible, se agitó constantemente durante 8 horas a temperatura ambiente. Una vez finalizada la agitación se dejó reposar la suspensión y se retiró el sobrenadante. Se repitió el ciclo descrito 3 veces más. Al final se lavaron los sólidos 3 veces con agua destilada en agitación por 6 horas cada vez y se centrifugó hasta que la conductividad del sobrenadante fue cercano a la conductividad del agua de lavado. Se dejó secar a 60 °C.

2.7 Sulfidización con H_2S generado in - situ.

Para el proceso de sulfidización, se empleó un horno tubular provisto con control electrónico de temperatura; los materiales previamente homoionizados con Mn se sometieron a un tratamiento con flujo de sulfuro de hidrógeno generado in - situ, tras una adición lenta y gota a gota, bajo agitación continua de un exceso de HCl (Panreac, pureza 36.5 %) concentrado sobre una solución saturada de Na_2S . El tratamiento se realizó durante 8 horas continuas.

Debido a la necesidad de utilizar un exceso de S^{2-} (ion sulfuro) constante para asegurar la formación de los agregados polinucleares

de sulfuro del metal (MnS), se fijó un flujo constante de H_2S con una relación $S^{2-}/Mn^{2+} = 50$, establecida a partir de la información del trabajo previos donde se evaluaron diferentes relaciones Mn/S con valores de 5, 50 y 500 [18] y se pudo comprobar que la relación Mn/S = 50 permitía la formación de agregados polinucleares (verificado por la expansión de la interlámina) y al mismo tiempo, permitía conservar la estructura laminar puesto que el ataque ácido al que se sometió no fue tan prolongado. En consecuencia y con el fin de satisfacer la relación Mn/S = 50, se determinó la cantidad de manganeso presente en el material (%p/p) mediante espectrofotometría de absorción atómica. A partir de esta información y de acuerdo al procedimiento desarrollado por *Iacomiy Col.*, [19], se determinaron las mmoles de H_2S necesarias ($mmol H_2S = 50 mmol Mn$) teniendo en cuenta que tras ensayos experimentales se determinó que la reacción para la generación in - situ del ácido tiene un rendimiento del 60.3 %. Se evaluaron diferentes temperaturas para el tratamiento químico con H_2S (50, 100 y 150 °C), bajo atmósfera de nitrógeno, posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico final a 200 °C en atmósfera de nitrógeno por 2 horas.

2.8 Caracterización

Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante análisis de difracción de rayos X en un difractómetro marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci operando a 40kV.y 30 mA., con una rendija divergente de 0.6 mm., empleando como fuente la radiación $CuK\alpha_1$, con un filtro de níquel y un tiempo de muestreo de 0.4 segundos.

La Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) de las muestras se determinó por el método de saturación previa con acetato de amonio [20], en donde se pesaron 0,5 g. de muestra suspendiéndolos en agua destilada al 2 % ajustando el pH a 7.0 aproximadamente agitando toda la noche. Después, la muestra se suspendió en 75 mL. de CH_3COONH_4 (Panreac, pureza 97 %) 2.0 M agitando por 8 horas, tiempo después del cual se centrifugó y se realizaron 2 ciclos más adicionando 50 mL de CH_3COONH_4 2.0 M en cada uno. El exceso de iones amonio se eliminó mediante una suspensión al 2 % en agua

destilada y agitación durante toda la noche. Al final del proceso se centrifugó, desechando el sobrenadante y se secó la muestra a 60 °C. Por último, se valoró el contenido de amonio retenido por micro - Kjeldahl. Esta técnica se empleó para determinar el porcentaje de carga compensada (% CC) de cada sólido después de la modificación asociando tal compensación a la formación de los nanoclusters.

Se determinó el porcentaje de óxido de aluminio mediante técnica de absorción atómica; para este fin los materiales se sometieron a un protocolo de digestión ácida HF/HNO₃ [21], en donde se pesaron 0.010 g. de muestra en un frasco plástico, se adicionaron 4.0 mL de HF (Panreac, pureza 40 % p/v) con una pipeta plástica y 1 mL. de HNO₃ (J.T. Baker, pureza 63 % p/v), se dejó reaccionar por una noche agitando fuertemente en la mañana. Después se calentó en baño maría por 30 minutos (T_{aproximada}= 60 °C), dejando enfriar el frasco parcialmente tapado, seguidamente se adicionó 50 mL. de H₃BO₃ (Carlo Erba, pureza 99.5 %) al 4 %, agitando y dejando reposar por una hora. Al final se añadieron 45 mL. de agua destilada agitando vigorosamente. Las muestras se midieron en el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 2380 de la Universidad de Nariño.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis de las Na-2-mica, Li-2-mica y C16-2-mica.

La figura 1 muestra la señal d_{001} de los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los materiales precursores que se emplearon en el proceso de pilarización. La Na-MES sintetizada por el método de estado sólido (Fig.1a), Na-MSG por el método sol – gel (Fig.1b), la Li-M preparada por intercambio catiónico con Li⁺ (Fig.1c) y la C16-M preparada por intercambio catiónico con cationes de hexaldecilamonio (Fig.1d). El espaciado basal es similar, aproximadamente 12 Å. excepto en la organomica donde se observa un gran espaciado de 45.35 Å. (Tabla 1).

Las micas sintéticas obtenidas, exhiben señales de DRX correspondientes a la fase cristalina de la mica fluoroflogopita de sodio hidratada. En

particular se destaca la señal d_{001} para cada uno de los materiales obtenidos: $d_{001}=12.33$ Å.(Fig. 1a), $d_{001}=12.10$ Å. (Fig. 1b) y $d_{001}=12.08$ Å. (Fig. 1c). Este espaciado basal depende del tipo de catión interlamina y la cantidad de moléculas de agua de hidratación. La reflexión de aproximadamente 12 Å. está asociada a cationes de compensación de carga rodeados por una monocapa de agua en la interlámina [17]. La comparación entre los métodos de estado sólido y sol – gel, muestra que en la Na-MSG se obtiene también la fase anhidra de la Na-2-mica $d_{001}=9.89$ Å., y otras fases acompañantes minoritarias: forsterita (Mg₂SiO₄ JCPDS No. 34-0189), aluminosilicato sódico (Na₆Al₄Si₄O₁₇ JCPDS No. 49-0004) y cristobalita (SiO₂, JCPDS No. 29-0085).

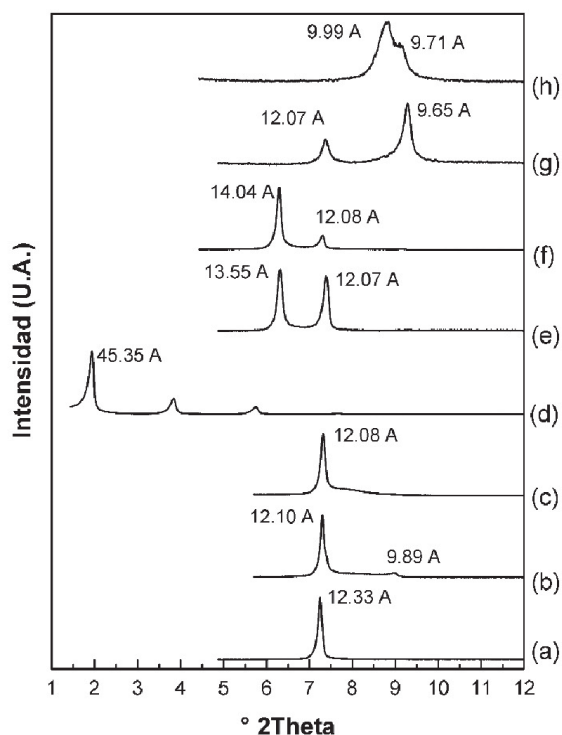


Figura 1. Difracción de rayos-X de (a) Na-MES, (b) Na-MSG, (c) Li-M, (d) C16-M, (e) Al₁₃-(20)MES (sin calcinar), (f) Al₁₃Li(20) (sin calcinar), (g) Al₁₃-(20)500MES y (h) Al₁₃-Li(20)500.

La Na-2-mica presentó una capacidad de intercambio catiónico (CIC) teórica de 248 meq. / 100 g. de mica [22], así la determinación experimental de la CIC permite realizar un seguimiento a la cantidad de cationes residuales disponibles para el proceso de intercambio. La CIC experimental para las Na-MES y Na-MSG fueron respectivamente 238 y 270 meq. / 100 g. de mica. El exceso de cationes en la Na-MSG

está relacionada con la última etapa de la síntesis por vía sol-gel en la cual se excede la cantidad estequiométrica de NaCl (Tabla 1).

3.2 Modificación de la Na-2-mica con $(Al_{13})^{7+}$.

La Na-MES fue modificada con una solución oligomérica en donde se encuentra el catión de Keggin $(Al_{13})^{7+}$ con una densidad de pilar de 20 meq. de Al^{3+} suministrados como $(Al_{13})^{7+}$ por gramo de mica. La intercalación con la solución intercalante directamente sobre la mica (Fig. 1e), produjo que una fracción del material consiguiera expandirse hasta $d_{001} = 13.55 \text{ \AA}$. cuyo espaciado basal está asociado a la intercalación parcial de monómeros de aluminio hidratados [16]. Otra fracción del material conservó el $d_{001} = 12.07 \text{ \AA}$. que está relacionado con la señal característica del material de partida. Pinnavaia y Col., [23] observaron que existe una relación inversamente proporcional entre la cantidad de aluminio intercalado y la carga laminar y los sitios ácidos del material a modificar, favoreciendo la hidrólisis del catión de Keggin desde su forma oligomérica hasta la obtención de monómeros o dímeros de aluminio. La pequeña expansión lograda tras el proceso de intercalación, sugiere una hidrólisis parcial del polihidroxidación, influenciada por los sitios ácidos de la mica [22] y la elevada carga laminar que a la vez pudo contribuir al impedimento estérico sufrido por el Keggin para ingresar a la zona interlaminar de la mica.

Debido a que la modificación con el catión de Keggin directamente sobre la mica no rindió los resultados esperados, se evaluó la influencia de la expansibilidad del material de partida que en gran medida depende de la naturaleza del catión interlaminar y su grado de hidratación, así el radio iónico del catión inorgánico es inversamente proporcional al número de moléculas de agua que puede tener en su esfera de hidratación [16]. Siendo así, se esperaba que el intercambio de Na^+ con Li^+ aumentara el espaciado interlaminar de la mica debido a que posee un radio iónico menor que el sodio ($Y_{Na^+} = 95 \text{ pm.}$; $Y_{Li} = 90 \text{ pm.}$) y aumentara en consecuencia el radio de hidratación. Este intercambio se realizó sobre la Na-MSG, obteniendo la Li-M (Fig. 1c) que presentó una mayor homogeneidad en el grado de hidratación que se puso en evidencia con la ausencia de la señal asociada a la fracción anhidra del material de partida (Na-MSG) y la mayor contribución de la fase hidratada ($d_{001} = 12.08 \text{ \AA}$). La intercalación con la solución que contiene el Keggin sobre la Li-M (Fig. 1f) condujo a un leve aumento en la expansión pasando de $d_{001} = 12.08 \text{ \AA}$. hasta $d_{001} = 14.04 \text{ \AA}$ vs. $d_{001} = 13.55 \text{ \AA}$. conseguida con la intercalación sobre la Na-MES directamente (Fig. 1e). A pesar de la ventaja conseguida frente a la estrategia de homoinización previa con litio, la expansión no satisface el requerimiento para ser considerado como un material intercalado con el catión de Keggin en la región interlaminar como en las esmectitas pilarizadas que alcanzan un $d_{001} \approx 18 \text{ \AA}$. [24], obteniendo así una aluminio – mica hidratada [16].

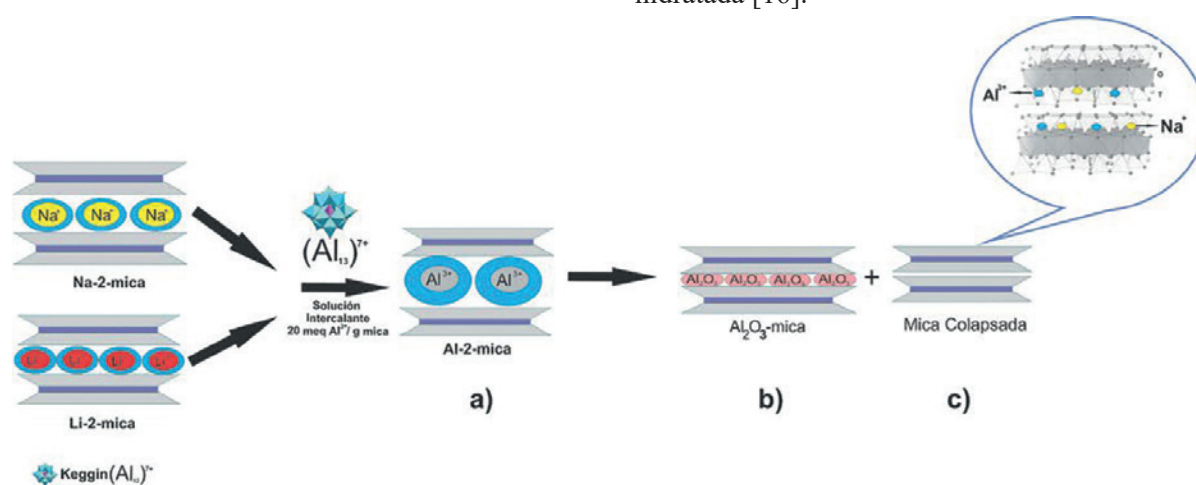


Figura 2. Resumen gráfico de la modificación de una mica sintética de alta carga con el catión de Keggin $(Al_{13})^{7+}$.

Tabla 1. Capacidad de intercambio catiónico, carga compensada y contenidos de Al y Mn en los materiales obtenidos.

Muestra	CIC ^{a,b} (meq./100 g.)	CC ^c (%)	Al ₂ O ₃ ^{a, d} (% p/p)	Mn ^{a,d} (% p/p)
Na-MES				
Na-MSG	238	-	14.2	-
Li-M	270	-	17.4	-
Al ₁₃ -(20)MES500	-	-	12.9	-
Al ₁₃ -Li(20)500	110	54	19.4	-
Al ₁₃ -Li(10)500-70	128	52	71.4	-
Al ₁₃ -Li(20)500-70	146	46	59.9	-
Al ₁₃ -Li(30)500-70	121	55	66.7	-
C16-M	131	51	31.9	-
Al ₁₃ -(10)500C16	186	31	7.6	-
Al ₁₃ -(20)500C16	252	7	10.2	-
Al ₁₃ -(30)500C16	249	8	45.8	-
MnAl13-Li(10)	243	10	50.6	-
MnAl13-Li(20)	-	-	-	16.2
MnAl13-Li(30)	-	-	-	13.5
MnS(100)	-	-	-	112
Al13-Li(10)	161	40	33.2	15.7
MnS(100)	148	45	31.7	13.4
Al13-Li(20)	47	82	34.2	11.1
MnS(100)	142	47	31.9	13.3
Al13-Li(30)	151	44	31.5	13.4
MnS(50)				
Al13-Li(20)				
MnS(150)				
Al13-Li(20)				

En ambos casos el tratamiento térmico del material intercalado (Al₁₃-(20)500MES y Al₁₃-Li(20)500 respectivamente; Fig. 1g y h) en atmósfera oxidante a 500 °C, condujo a la formación de fases colapsadas, $d_{001}= 9,65 \text{ \AA}$. (Fig. 1g) y $d_{001}= 9.71 \text{ \AA}$. (Fig. 1h) producidas por la deshidratación total del Al³⁺hidratado en la etapa anterior (Fig. 2a). Debido al tratamiento térmico es posible que el Al³⁺ tenga el radio iónico apropiado para ubicarse en los agujeros ditrigonales de la capa tetraédrica de la mica

(Fig. 2b). Por otra parte, la Al₁₃-(20)500MES (Fig. 1g) se produjo una deshidratación parcial, reteniendo una fracción de mica monohidratada y otra fracción de Al₂O₃ – mica como capa de alúmina ($d_{001}= 9.99 \text{ \AA}$.) y no como pilar que es lo que esperaba.

El seguimiento a la cantidad de Al (% p/p de Al₂O₃ - óxido más estable) presente en los materiales modificados tras la calcinación Al₁₃-(20)MES500 y Al₁₃-Li(20)500 (Tabla 1),

c Medidas en base seca.

dCIC: Capacidad de intercambio catiónico.

e CC: Porcentaje de carga compensada definida por: $CC(\%) = \frac{CEC_0 - CEC_x}{CEC_0} \times 100$; CIC₀: CIC material de partida, CIC_x: CEC material x después de la modificación.

f Valor estimado por espectroscopía de adsorción atómica (EAA).

proporcionó evidencias que apoyaron la estrategia de previa homoionización con litio, reportando un mayor contenido de Al en comparación a la Al_{13} -(20)MES500 y un porcentaje de compensación de carga laminar (%CC) similar a la Al_{13} -(20)MES500 provocado por el enlace covalente Al – O – Al entre el aluminio que proviene de la fase alúmina interlaminar y el aluminio de la capa tetraédrica. A partir de estos resultados, se usó la Li-M como material de partida para los siguientes estudios.

3.3 Modificación de la Li-M a diferentes densidades de pilares de $(Al_{13})^{7+}$ (10, 20 y 30 meq Al^{3+} /g de mica).

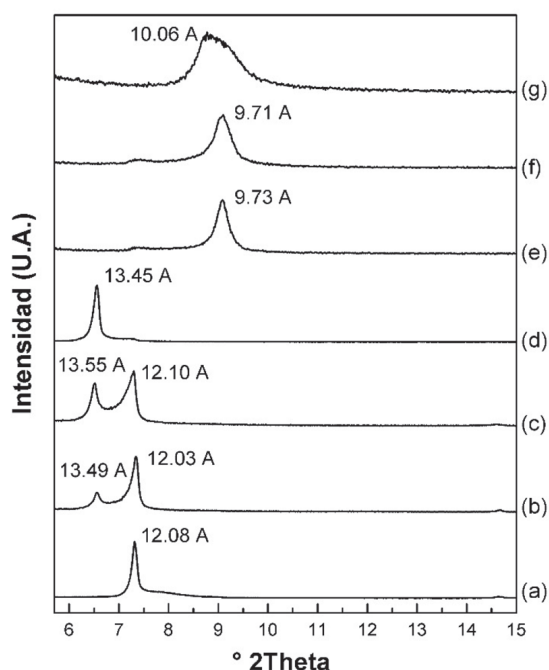


Figura.3. DRX de (a) Li-M, (b) Al_{13} -Li(10)-70 (sin calcinar), (c) Al_{13} -Li(20)-70 (sin calcinar), (d) Al_{13} -Li(30)-70 (sin calcinar), (e) Al_{13} -Li(10)500, (f) Al_{13} -Li(20)500-70, (g) Al_{13} -Li(30)500-70.

Uno de los factores importantes a considerar para pilarizar un material es la cantidad de aluminio incorporado, teniendo en cuenta la cantidad de Al^{3+} suministrados como $(Al_{13})^{7+}$ que se desea proveer por gramo de mica. Otro factor determinante, es la influencia de la temperatura en la etapa de intercalación, ya que se espera que la energía térmica proveniente del calentamiento junto con la mecánica proveniente de la agitación ayuden a vencer la barrera energética que supone la elevada carga laminar

del material impidiendo la efectiva intercalación de oligómeros de gran tamaño como lo es el catión de Keggin $(Al_{13})^{7+}$. Así se evaluó conjuntamente el efecto de la temperatura de intercalación a 70 °C y la variación en la densidad de pilares. Los Difractogramas de los materiales a 10, 20 y 30 meq. en la etapa de intercalación (Fig. 3b, c y d), mostraron una tendencia favorable en cuanto a la fracción de material intercambiado a medida que aumenta la densidad de pilares, siendo el sólido Al_{13} -Li(30)70 (Fig. 3d) el que presentó una única reflexión con un $d_{001}= 13,45 \text{ \AA}$. relacionado como en el caso anterior, con aluminio – mica hidratada. Los sólidos calcinados, presentaron señales de colapso (Fig. 3e y f) y formación de Al_2O_3 -mica $d_{001}= 10,06 \text{ \AA}$. (Fig. 3g). Como se esperaba, la mayor cantidad de Al presente en los materiales calcinados y mayor %CC, corresponde a la Al_{13} -Li(30)500-70 (Tabla 1).

3.4 Estudio de la pilarización de la Na-MSG previamente organofilizada (C16-M) a diferentes densidades de pilares de $(Al_{13})^{7+}$ (10, 20 y 30 meq. Al^{3+} /g. de mica).

Debido a la elevada densidad de carga que existe entre las láminas de la mica y a que esta característica afecta directamente la expansión del material y la intercalación de oligómeros que se pretenden alojar en el espacio interlaminar, se ideó una estrategia alternativa para incrementar la expansión de la Na-2-mica, en aras de posteriormente, intercalare el oligocación de Keggin. Esta estrategia consistió en expandir previamente la mica usando cationes hexadecilamonio como surfactante. El intercambio catiónico entre los iones Na^+ y hexadecilamonio (Fig. 4b) provocó un incremento en el espaciado basal desplazando la señal 001 hasta ángulos bajos, con un $d_{001} = 45.35 \text{ \AA}$. La mica organofilizada presentó una serie única y bien ordenada de reflexiones (tres reflexiones en total) que sugiere una distribución homogénea de carga entre las láminas [17]. El proceso de intercambio con el catión de Keggin no provocó cambios significativos en la expansión y el conjunto de armónicos de la organomica (Fig. 4c, d y e) de forma independiente a la densidad de pilares que se estuviera proporcionando; esta ausencia de cambio en el d_{001} puede sugerir que los oligocaciones (polares) no fueron capaces de desplazar o al menos no significativamente, las cadenas externas apolares del hexadecilamonio.

Es posible que en la etapa de intercalación se genere repulsión entre los cationes con carácter polar y las cadenas alquílicas que tienen un carácter apolar, impidiendo la efectiva intercalación de los mismos.

Tras la calcinación de estos materiales a 500 °C en atmósfera oxidante (Fig. 4f, g y h), se observó una pérdida total del conjunto de señales 001 tanto de las reflexiones asociadas a la expansión por la cadena carbonada (C16), como sus armónicos. Lo anterior debido a que a 500 °C y en atmósfera oxidante las cadenas carbonadas que mantenían la expansión, se oxidaron, produciendo la pérdida de la estructura cristalina del material, es decir la delaminación de la mica. La estructura resultante más probable es la conocida como “casa de naipes” (Fig. 5c), propia de filosilicatos del tipo 2:1 delaminados [25] con partículas de Al_2O_3 como producto del proceso de pilarización.

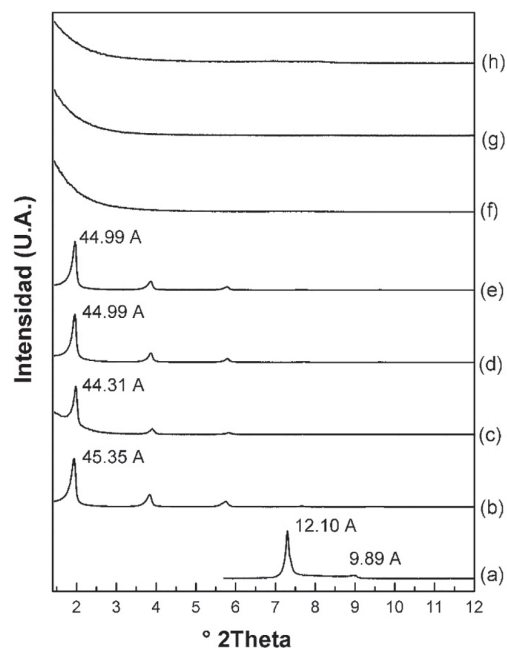


Figura 4. DRX de (a) Na-MSG, (b) C16-M, (c) Al_{13} -(10) C16 (sin calcinar), (d) Al_{13} -(20)C16 (sin calcinar), (e) Al_{13} -(30)C16 (sin calcinar), (f) Al_{13} -(10)500C16, (g) Al_{13} -(20)500C16, (h) Al_{13} -(30)500C16.

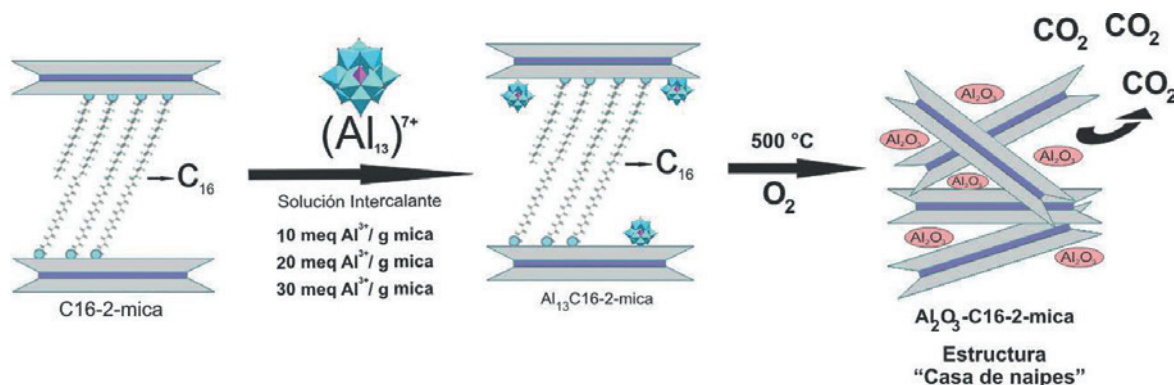


Figura 5. Resumen gráfico del estudio de la pilarización de una mica de alta carga previamente organofilizada con cationes hexadecilamonio.

La CIC de los materiales posteriormente modificados con aluminio a diferentes densidades de pilares 10, 20 y 30 meq. $Al^{3+}/g.$ de mica, tuvieron valores que superan la CIC del C16-M que fue el material de partida (Tabla 1). Este comportamiento se relaciona con la pérdida de la estructura laminar del material tras el tratamiento térmico a 500 °C. Existe una pequeña tendencia entre los valores de CIC de los materiales resultantes, que puede estar asociada de manera inversa a la cantidad de Al_2O_3 y que fue adicionado en la solución intercalante, siendo el material que presentó la menor CIC el que mayor contenido de Al_2O_3 logró estabilizar (Tabla 1).

3.5 Formación in – situ de nanoclusters de MnS en las Al_2O_3 -micas.

Después de la modificación de las micas con el catión de Keggin, se estudió la formación de nanoclusters de MnS sobre los materiales modificados, teniendo en cuenta en primer lugar el efecto de la densidad del pilar (10, 20 y 30 meq. $Al^{3+}/g.$ de mica) y en segundo la temperatura de sulfidación (50, 100 y 150 °C). Todas las muestras se sometieron a tratamiento térmico final a 200 °C en atmósfera inerte (N_2).

La formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en la interlámina del conjunto de Al₁₃-micas calcinadas requiere el previo intercambio de cationes interlaminares residuales por iones Mn²⁺. Las MnAl₁₃-Li(10) y MnAl₁₃-Li(20) presentan una expansión parcial del espacio interlaminar con respecto al material de partida (Fig. 7 a y b) de aproximadamente 13.58 Å.; esta señal se ha relacionado con la presencia de cationes Mn²⁺ con una doble capa de hidratación que presentan además diferentes arreglos y que coexisten en el espacio interlaminar de las micas [14]. Al confrontar el % Al₂O₃ del material de partida vs. % Mn de las muestras Mn-homoionizadas (tabla 1) se evidencia que en cuanto mayor es el contenido de Al, la cantidad de Mn intercambiada es menor; así la MnAl₁₃-Li(30) (que procede de la muestra con mayor contenido de Al) presenta el menor porcentaje de Mn intercambiado, adicionalmente el análisis por DRX muestra que es el único material del conjunto analizado, que no expande su interlámina con respecto al material de partida. Lo anterior sugiere que los materiales MnAl₁₃-Li(10) y MnAl₁₃-Li(20) el ion Mn²⁺ se ha intercambiado en la interlámina y en la MnAl₁₃-Li(30) es probable que se haya adsorbido en su superficie.

El tratamiento con H₂S generado in-situ, provocó en todo el conjunto de materiales, una pérdida significativa del grado de cristalinidad producto de la lixiviación del aluminio en las capas octaédricas [26,27] y/o de las partículas de Al₂O₃ interlaminares, lo cual está relacionado con la disminución del contenido de Al (%Al₂O₃) con respecto a los materiales de partida (tabla 1). Los difractogramas de las MnS(100)Al₁₃-Li(10) y MnS(100)Al₁₃-Li(20) (Fig. 6 a y b) muestran picos anchos con un d_{001} de 10.59 Å. y 10.61 Å respectivamente. A pesar de la búsqueda exhaustiva en la literatura para intentar explicar estas señales, no se ha podido relacionar con ningún trabajo en el área hasta ahora reportado, poniendo en relieve el carácter innovador de esta investigación.

Sin embargo es posible que en este espacio interlaminar se hayan formado nanoclusters de MnS de tamaño limitado debido al impedimento estérico, la alta tensión electrostática de esta mica de tan elevada carga y la coexistencia con partículas de Al₂O₃ interlaminares. Por

otra parte la MnS(100)Al₁₃-Li(30) presenta un comportamiento diferente consistente con la limitada Mn²⁺-homoionización en comparación con los otros materiales debido a que la Al₁₃-mica de partida tiene una fase anhidra homogénea (Fig. 6c) ocupada en su totalidad por una capa de Al₂O₃ que al impedir el efectivo intercambio catiónico con el Mn²⁺, restringe la posterior formación de nanoclusters de MnS en la interlámina lo que posibilita que los nanoclusters formados se encuentren en la superficie del material. No existe una pérdida significativa del contenido de Mn en el conjunto de MnS Al₁₃-micas sintetizadas, lo que indica que la mayoría del metal se ha estabilizado probablemente por la formación de nanoclusters de MnS.

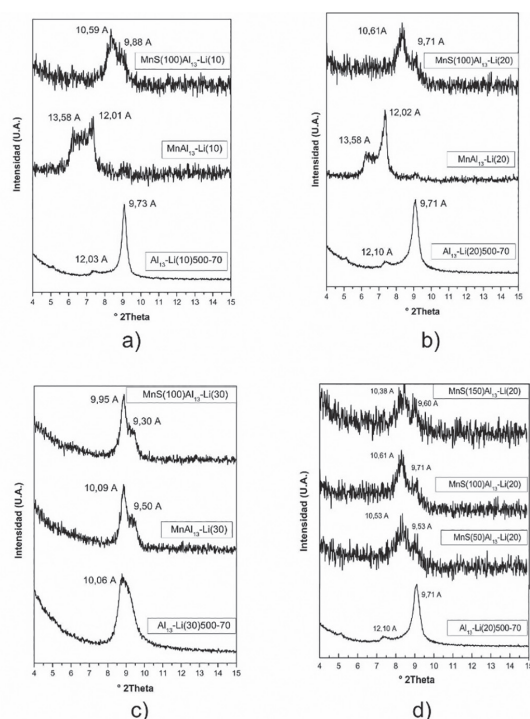


Figura 6. Difractogramas de Al₁₃-micas con diferentes densidades de pilares, homoionizadas con Mn²⁺ y sulfidizadas con H₂S a diferentes temperaturas: a) 10 meq. de Al³⁺/g. de mica, H₂S/100 °C; b) 20 meq. de Al³⁺/g. de mica, H₂S/100 °C; c) 30 meq. de Al³⁺/g. de mica, H₂S/100 °C. d) 20 meq. de Al³⁺/g. de mica, H₂S/50, 100 y 150 °C. Todos los sólidos se calcinaron finalmente a 200 °C en atmósfera de N₂.

El análisis por DRX de la evaluación del efecto de la temperatura de tratamiento químico con H₂S (50, 100 y 150 °C) en la formación in – situ de nanoclusters de MnS en la Al₁₃-Li(20)500-70, reveló la presencia de señales con d_{001} de 10.53 – 10.61 – 10.38 Å. para los sólidos tratados a 50, 100 y 150 °C respectivamente (Fig.

6c) asociados como se mencionó anteriormente a la posible formación de nanoclusters de MnS en la interlámina. El seguimiento al contenido de Mn y el %CC indica que por un lado, el metal quedó estabilizado completamente con respecto a la cantidad de Mn que logró intercambiar y por otro que la temperatura de tratamiento químico con H₂S no influye de forma significativa en la posible formación de nanoclusters de MnS en la interlámina.

4. CONCLUSIÓN

Se reporta por primera vez el estudio de la pilarización con el catión de Keggin como agente pilarizante sobre una mica sintética de alta carga Na-2-mica y sobre esta mica pre- expandida con cationes hexadecilamonio. El estudio reveló que la elevada carga laminar y los sitios fuertemente ácidos de la mica provocaron la hidrólisis del catión de Keggin, por lo que la intercalación de este tipo de especies voluminosas en la interlámina se vio restringida. La calcinación al final del proceso, formó una capa de Al₂O₃ entre las láminas en la mayoría de los casos. Por otro lado, el intercambio con cationes hexadecilamonio previo a la modificación con (Al₁₃)⁷⁺ provocó que el espacio interlaminar se expandiera satisfactoriamente; sin embargo, la polaridad de las cadenas carbonadas interlaminares en la organómica, generó posiblemente un efecto negativo que limitó el alojamiento del catión de Keggin en esta región; posterior a la calcinación a 500 °C como etapa final en el proceso de pilarización, el material se delaminó por completo presentando una estructura tipo “casa de naipes”.

El proceso de formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en la Na-2-mica previamente modificados con el catión de Keggin, afectó la elevada cristalinidad típica en los materiales de origen sintético, debido posiblemente al ataque ácido ejercido por los protones liberados en la etapa de sulfidización con H₂S, que condujo a la lixiviación del aluminio estructural en la capa octaédrica del filosilicato. A pesar de los efectos en la elevada cristalinidad, la estructura del material no se delaminó, demostrando una alta estabilidad química aún bajo altas temperaturas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Vicerrectoría de Investigaciones, Relaciones exteriores y Postgrados de la Universidad de Nariño (VIPRI), por el soporte financiero a través del proyecto con código 557 del 2012 titulado “Formación in – situ de nanoclusters metálicos intercalados en arcillas naturales y sintéticas”. También agradecen al grupo de Química de Estado Sólido FQM-212 de la Universidad de Sevilla (España) por su colaboración la cual permitió comparar el estudio de la mica sintetizada mediante método de estado sólido (Na-2-MES) y método sol – gel, propuesto en este trabajo. La Dra. Pazos expresa su agradecimiento a “El patrimonio autónomo fondo nacional de financiamiento para la ciencia, la tecnología y la innovación, Francisco José de Caldas” – Proyecto No FP44842-627-2014 de Colciencias por el apoyo financiero en el desarrollo de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] ALBA, M., CASTRO, M., NARANJO, M., PAVON, E., (2006). Hydrothermal reactivity of Na-n-micas (n=2, 3, 4). *Chemistry of Materials*,18(1), 2867-2872.
- [2] CARRADO, K., DECARREAU, A., PETIT, S., BERGAYA, F., LAGALY, G., (2006). Synthetic clay minerals and purification of natural clays. En *Developments in Clay Science. Handbook of Clay Science*
- [3] KOMARNENI, S., RAVELLA, R., PARK, M., (2005). Swelling mica-type clays: synthesis by NaCl melt method, NMR characterization and cation exchange selectivity. *Journal of Materials Chemistry*, 15(1), 4241–4245.
- [4] PAULUS, W., KOMARNENI, S., ROY R., (1992). Bulk synthesis and selective exchange of strontium ions in Na₄Mg₆Al₄Si₄O₂₀F₄-mica. *Nature*, 357(1), 571–573.
- [5] YAMAGUCHI, T., KITAJIMA, K., SAKAI, E., DAIMON, M., (2003). Properties of ZrO₂-Pillared Fluorine Micas Synthesized Using Poly (vinil alcohol) as a Template

- Agent. Journal of the Ceramic Society of Japan, 111(1), 567-571.
- [6] SHIMIZU, K., NAKAMURO, Y., YAMANAKA, R., HATAMACHI, T., KODAMA, T., (2006). Pillaring of high charge density synthetic micas (Na-4-mica and Na-3-mica) by intercalation of oxides nanoparticles. *Microporus and Mesoporus Materials*, 95(1), 135–140.
- [7] PRAUS, P., MATYS, J., KOZÁK, O., (2012). Critical evaluation of montmorillonite catalytic activity by means of photodecomposition of phenol. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(1), 1900–1906.
- [8] SHIBATA J, SHIMIZU K, TAKADA Y, SHICHI A, YOSHIDA H, SATOKAWA S., (2004). Structure of active Ag clusters in Ag zeolites for SCR of NO by propane in the presence of hydrogen. *Journal of Catalysis*, 227(2), 367–74.
- [9] NOVAK, T., (2008). Manganese-modified porous silicates. *National institute of chemistry*. 19(1), 1000.
- [10] HOUSECROFF C., SHARPE A., (2006). *Química Inorgánica*, 1(1). Pearson Prentice Hall.
- [11] RUIZ. L.,(2015). Estudio del Crecimiento in – situ de nanoclusters de Mn intercalados en una mica sintética de alta carga (Na-2-mica). En Trabajo de Grado. Universidad de Nariño.
- [12] Reddy, M. R., and Perkins, H. F. (1976). FIXATION OF MANGANESE BY CLAY MINERALS. *Soil science*, 121(1), 21-24.
- [13] McBride, M., Pinnavia, T. J., and Mortland, M. M. (1975) Electron spin relaxation and the mobility of manganese (II) exchange ions in smectites: *American Mineralogist* 60, 66-72.
- [14] KODAMA, T., KOMARNENI, S., (1999). Na-4-mica: Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Zn²⁺ ion Exchange. *Journal of Materials Chemistry*, 9(1), 533–539.
- [15] GALEANO, L., (2011). Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. En Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca.
- [16] PAVÓN, E., CASTRO, M., NARANJO, M., ORTA, M., PAZOS, C., ALBA, M., (2013). Hydration properties of synthetic high-charge micas saturated with different cations: An experimental approach. *American Mineralogist*, 98(1), 394–400.
- [17] ALBA, M., CASTRO, M., ORTA, M., PAVÓN, E., PAZOS, C., VALENCIA J., (2011). Formation of Organo-HighlyCharged Mica. *Langmuir*, 27(1), 9711-9718.
- [18] Muñoz, J. (2015). Crecimiento in-situ de nanoclusters metálicos de Fe o Mn intercalados en una bentonita previamente pilarizada con Al. Trabajo de Grado. Universidad de Nariño
- [19] IACOMI, F., VASILESCU, M., SIMON, S., (2006). Studies of MnS cluster formation in laumontite zeolite. *SurfaceScience*, 600(1), 4323–4327.
- [20] Ingeominas (1999). *Manual de Métodos Analíticos: Subdirección de ensayos y servicios tecnológicos*, laboratorio de Geoquímica. Bogotá.
- [21] GÓMEZ, S.P.,(2007). Estudio de la influencia de la carga interlamina de esmectitas, sobre las propiedades fisicoquímicas de arcillas pilarizadas con el sistema Al/Fe. En Trabajo de Grado en Química, Universidad de Nariño.
- [22] PERDIGÓN, A., DEFENG, L., PESQUERA, C., GONZÁLES, F., ORTIZ, B., AGUADO, F., BLANCO, C., (2013). Synthesis of porous clay heterostructures from high charge mica – type aluminosilicates. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(1), 1213 – 1219.

- [23] PINNAVAIA, T. J., TZOU, M. S., LANDAU, S. D., RAYTHATHA, R. H., (1984). On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxocations of aluminum. *Journal of Molecular Catalysis*, 27(1), 195–212.
- [24] VAUGHAN D.E.W., LUSSIER R.J., (1980). Preparation of molecular sieves based on pillared interlayered clays. *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites*, Naples, Rees L.V.C. Heyden, London.
- [25] FIGUERAS, F., (1988). Pillared clays and catalysis. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 30, 471.
- [26] STEUDEL A., BATENBURG L.F., FISCHER H.R., WEIDLER P.G., EMERICH K., (2009). Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation. *Applied Clay Science*, 44(1), 95–104
- [27] TORANZO R., VICENTE M.A., BAÑARES - MUÑOZ M.A, GANDIA L.M., GIL A., (1998). Pillaring of saponite with zirconium oligomers. *Microporous and Mesoporous Materials*, 24(1), 173–188.

CIENCIA EN DESARROLLO

Printed ISSN 0121-7488
Electronic ISSN: 2462-7658

Ciencia en Desarrollo (abbreviated as Cienc en Desarrol.) is a Journal edited by Research and Extension Center of Sciences Faculty of the Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. This journal is an open Access Multidisciplinary Journal which publishes research articles in the field of basic sciences. The principal fields are related with: Biology-ecology, environmental, materials and energy, foods, biotechnology, theoretical and experimental physics, statistical and mathematic models of direct interest and impact in the basic sciences.

Ciencia en Desarrollo is submitted through a double-blind review from judges of all received articles written in Spanish and also in english.

Ciencia en Desarrollo publishes two Journals every year in February and August.

Instructions to Authors

The document must be send to the website Open Journal System from our Journal, entering <http://www.uptc.edu.co/enlaces/rcienciaed>, where you can find the characteristics of our publication. There you register as an user filling out the request and deciding if your participation on the Journal will be as a reader or as an Author, stablishing your language and topic.

To submit your article, select Author in the link home and follow the instructions that are stablish in there. To submit the article you need to have a certifying letter with the originality of the work, declarating that you are transferring to the Journal copyright and reproduction patrimonial rights according to the templates and suggesting list up to four possible referees (experts in thematic field) with his respective e-mails addresses. Its letter must be attached to complementary file at the time you send the manuscript.

Author Templates

Ciencia en Desarrollo will receive 25 pages maximum articles with A4 size, the titles and subtitles needs to be in Calibri 12 and bold. The content should have a font size 11. Biological and Chemical sciences articles are receive in Word or Latex format; Physical and mathematical sciences articles will be receive only in Latex format. The Authors can download the respective template in the section of guidelines for preparing your article in our website.

Title: It needs to be informative, precise, short(no more than 12 words), without any initials and without shortcuts. It would be in the middle of the top part of the page, in Capital letter, Font size 14 and bolt. In separate line will be the english version of title and if it is the case the subtitle.

Abstract: it will establish short and concise words with all fundamental basic points of the work, which it would be from 150 up to 200 words, with its respective English translation, its translation needs to be correct and accurate according with the original language abstract.

Keywords: must be selected up to seven keywords, separated by comma.

Corresponding author. Clearly indicate who will handle correspondence at all stages of refereeing and publication, also post-publication. Contact details must be kept up to date by the corresponding author.

Body of the manuscript: The principal manuscript components need to be separated by sections with an accurate use of titles and subtitles, as required by organization and logical development of material. The manuscript must be written in the following order:

Introduction

1. Materials and methods
2. Results and discussion
3. Conclusions
4. Acknowledgements
5. References.

Equations: The equations must be presented with their corresponding Arabic numerals consecutively in parenthesis, aligned to the right side and in the middle. In the main text will be cited using the shortcut Word Eq. (X), followed by the Arabic numeral in parenthesis. The symbols used in the equations must be described immediately after the equation used for the first time.

Quantities and units: in numerical quantities reported in the text, as equations, tables or figures, will be used comma (,) to separate thousands, and dot (.) to indicate decimals. The units of measure will be expressed using the metric system and points after each abbreviation (g. m. km., etc.). When numbers are used will remain a space (10 g., 100 m.). Symbols or abbreviations shall be in lowercase, except the Kelvin unit of temperature (K), centigrade degrees symbol (°C), the ampere unit of electric current (A), the unit of molar concentration (M) and the unit of litre (L), or any unit that requires that.

Tables and figures: must contain enough information for explain themselves. The look includes 3 or 4 data groups by figure; well selected scales, axis labels of adequate size, visually clear symbols, and data groups easy to differentiate.

They must be cited in the text, listed by order of appearance. The tables must be headed by a brief and informative title, including the word Table (in italic and bold) followed by the corresponding consecutive Arabic numeral. The columns in the table should have headers; only horizontal lines should be used to separate the entries of tables and not vertical lines should be used to separate the columns in the table, moreover, should not duplicate information given in figures.

In the case of figures, in foot or label of each one will include the Word Figure (in italic and bold), followed by the corresponding consecutive Arabic number, with a brief description of the content of the figure. They should be prepared to be printed in black and White using different symbols or lines in the charts and figures that are used.

In the event that any figure is taken from another author and, therefore, protected by copyright, all data for the respective credit, along with the written authorization of the author or Publisher of the original publication must be attached.

Notes

Footnotes relating to the main text should appear here. These might include comments relevant to but not central to the matter under discussion, limited experimental and spectral data, and crystallographic data, etc., the list of the references must be carried out following the style IEEE.

References

Text: The references must be numbered in square brackets in line with the text. For example: “..... as demonstrated [3,6]. Barnaby and Jones [8] obtained a different result”

List: Number the references (numbers in square brackets) in the list in the order in which they appear in the text.

Examples:

Reference to a journal publication:

[1] J. van der Geer, J.A.J. Hanraads, R.A. Lupton, The art of writing a scientific article, *J. Sci. Commun.* 163 (2010) 51–59.

Reference to a book:

[2] W. Strunk Jr., E.B. White, *The Elements of Style*, fourth ed., Longman, New York, 2000.

Reference to a chapter in an edited book:

[3] G.R. Mettam, L.B. Adams, How to prepare an electronic version of your article, in: B.S. Jones, R.Z. Smith (Eds.), *Introduction to the Electronic Age*, E-Publishing Inc., New York, 2009, pp. 281–304.

Reference to a website:

[4] Cancer Research UK, Cancer statistics reports for the UK. <http://www.cancerresearchuk.org/aboutcancer/statistics/cancerstatsreport/>, 2003 (accessed 13 March 2003).

Journal abbreviations source

Journal names should be abbreviated according to the List of Title Word Abbreviations.

Supplementary material

Supplementary material such as applications, images and sound clips, can be published with your article to enhance it. Submitted supplementary items are published exactly as they are received (Excel or PowerPoint files will appear as such online). Please submit your material together with the article and supply a concise, descriptive caption for each supplementary file. If you wish to make changes to supplementary material during any stage of the process, please make sure to provide an updated file. Do not annotate any corrections on a previous version. Please switch off the 'Track Changes' option in Microsoft Office files as these will appear in the published version.