



**Uptc**<sup>®</sup>  
Universidad Pedagógica y  
Tecnológica de Colombia

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



**Dirección de  
Investigaciones**



# **C**iencia en **Desarrollo**

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



Uptc®

Universidad Pedagógica y  
Tecnológica de Colombia

ACREDITACIÓN INSTITUCIONAL  
DE ALTA CALIDAD  
MULTICAMPUS

RESOLUCIÓN 3910 DE 2015 MEN / 6 AÑOS



Dirección de  
Investigaciones



Vicerrectoría  
de Investigación y Extensión

# Siencia en esarrollo

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

---

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

Ciencia en Desarrollo, Vol. 9 No. 2  
ISSN 0121 - 7488 - julio a diciembre de 2018  
<http://www.uptc.edu.co/enlaces/rcienciaed>  
[revista.cienciaendesarrollo@uptc.edu.co](mailto:revista.cienciaendesarrollo@uptc.edu.co)

---

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

---

**Editor - Director**

José Jobanny Martínez Zambrano, Ph.D.  
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Boyacá, Colombia

**Asistente Editorial**

Alejandra Rodríguez Montaña  
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Boyacá, Colombia

**Comité Editorial**

Ph. D. Rafael Luque, Universidad de Córdoba España, España  
Ph. D. Gwilym Peter Lewis,  
Royal Botanic Gardens, Kew (Richmond, United Kingdom)  
Ph. D. Fernando Trujillo González, Director Científico Fundación Omacha, Colombia  
Ph. D. Hugo Alfonso Rojas Sarmiento, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Colombia.  
Ph. D. Norman Mauricio Marín Astorga, Research & Development Chemist at Eurecat US, Inc.  
Ph. D. Fabio Alexander Fajardo Molinares, Universidad Federal Do Espírito Santo en Victoria, Brasil  
Ph. D. 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: Julio 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

Carta Editorial .....	7
<b>Jairo Antonio Cubillos Lobo</b>	

## BIOLOGÍA

Estandarización de protocolos de transformación genética en <i>Escherichia coli</i> y <i>Agrobacterium tumefaciens</i> para la generación de una colección de constructos génicos .....	9
<b>Linda Yhiset Gómez Arias, Silvia Gómez Daza, Víctor Núñez Zarantes</b>	

Avifauna local: una herramienta para la conservación, el ecoturismo y la educación ambiental .....	17
<b>Oscar Perdomo, Pilar Salazar-Báez, Leonardo Fernández-L.</b>	

Mariposas en un fragmento de bosque seco tropical en Montes de María (Colombia).....	35
<b>Yarlenis L. Mercado-Gómez, Jorge D. Mercado-Gómez, Carlos E. Giraldo - Sánchez</b>	

Daño genotóxico inducido por extractos de durazno, <i>Prunus persica</i> cultivados en Cárcota Norte de Santander.....	47
<b>Iván Meléndez Gélvez, Alfonso Quijano Parra, Luis Fabián Yáñez</b>	

## FÍSICA

Método de la correlación en un cristal de ZnO.....	57
<b>Oslén Dilayder Jaimes, Isabel Cristina Rincón, Heriberto Peña-Pedraza</b>	

Algunas propiedades homológicas del plano de Jordan .....	69
<b>Jonatan Andrés Gómez Parada, Héctor Julio Suárez Suárez</b>	

## MATEMÁTICAS

Estimación del cardinal del espectro maximal de un producto de cuerpos .....	83
<b>C. Granados Pinzón, W. Olaya León, S. Pinzón Durán</b>	

Synthesis and characterization of Pr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> binary compound .....	95
<b>Natalia Quijano, Sonia Gaona J., Alfonso Ramírez S.</b>	

## QUÍMICA

Síntesis, actividad antibacteriana e interacción del ADN con complejos de inclusión entre compuestos lantánidos y  $\beta$ -ciclodextrina .....99

**Angélica María Mayor-Rivera, Alberto Aragón-Muriel, Dorian Polo-Cerón**

Estudio termodinámico de la lixiviación de plomo reciclado con citrato de sodio..... 119

**Lina Constanza Villa, Wilmer Saldarriaga Agudelo, Néstor Ricardo Rojas**

Diseño y simulación de un concentrador de flujo para aumentar la potencia eólica disponible en un aerogenerador de baja potencia..... 127

**Esneider Arciniegas Arenas, Elkin G. Flórez S., Juan C. Serano R.**

Purificación de dióxido de carbono emitido en plantas de tratamiento de gas ..... 137

**Nancy Gámez, Martha Cobo**

Preparation and Characterization of Potato Starch Microparticles with Acrylamide by Microwave Radiation. .... 149

**Lina M. Rodríguez - Pineda, Efrén de J. Muñoz-Prieto, Carlos A. Rius-Alonso, Joaquín. Palacios-Alquisira**

Cáscara de Piña como Adsorbente de Colorantes Típicos de la Industria Textil ..... 161

**Carolina Ardila Ramírez, Ángela María Palacio Londoño, Rolando Barrera Zapata**

# Content

## BIOLOGY

Standardization of genetic transformation protocols in *Escherichia coli* and *Agrobacterium tumefaciens* for the generation of a collection of gene constructs.....9

**Linda Yhiset Gómez Arias, Silvia Gómez Daza, Víctor Núñez Zarrantes**

Local avifauna: a tool for conservation, ecotourism and environmental education ..... 17

**Oscar Perdomo, Pilar Salazar-Báez, Leonardo Fernández-L.**

Butterflies in tropical dry forest fragment at Montes of Maria (Colombia). .....35

**Yarlenis L. Mercado-Gómez, Jorge D. Mercado-Gómez, Carlos E. Giraldo - Sánchez**

Genotoxic damage induced by extracts of peach, *Prunus persica* grown in Cácuta Norte de Santander.....47

**Iván Meléndez Gélvez, Alfonso Quijano Parra, Luis Fabián Yáñez**

## PHYSICS

Correlation Method in a ZnO Crystal.....57

**Oslén Dilayder Jaimes, Isabel Cristina Rincón, Heriberto Peña-Pedraza**

Some homological properties of Jordan plane .....69

**Jonatan Andrés Gómez Parada, Héctor Julio Suárez Suárez**

## MATHEMATICS

Estimation of the cardinality of the maximal spectrum of a product of fields .....83

**C. Granados Pinzón, W. Olaya León, S. Pinzón Durán**

Síntesis y caracterización del compuesto binario  $\text{Pr}_2\text{S}_3$ .....95

**Natalia Quijano, Sonia Gaona J., Alfonso Ramírez S.**

## CHEMISTRY

Synthesis, antibacterial activity and interaction of DNA with lanthanide- $\beta$ -cyclodextrin inclusion complexes.....99

**Angélica María Mayor-Rivera, Alberto Aragón-Muriel, Dorian Polo-Cerón**

Thermodynamic study of the leaching of recycled lead with sodium citrate.....	119
<b>Lina Constanza Villa, Wilmer Saldarriaga Agudelo, Néstor Ricardo Rojas</b>	
Design and simulation of a flow concentrator to increase the wind power available in a low power wind turbine.....	127
<b>Esneider Arciniegas Arenas, Elkin G. Flórez S., Juan C. Serano R.</b>	
Purification of the carbon dioxide emitted by gas treatment plants .....	137
<b>Nancy Gámez, Martha Cobo</b>	
Preparación y Caracterización de Micropartículas de Almidón de Papa con Acrilamida por Irradiación de Microondas.....	149
<b>Lina M. Rodríguez - Pineda, Efrén de J. Muñoz-Prieto, Carlos A. Rius-Alonso, Joaquín. Palacios-Alquisira</b>	
Pinneapple peel as adsorbent of typical textile industry dyes.....	161
<b>Carolina Ardila Ramírez, Ángela María Palacio Londoño, Rolando Barrera Zapata</b>	

## Carta Editorial

Las revistas científicas son el principal instrumento con que cuenta la comunidad científica para la socialización de los resultados de sus investigaciones. Hoy en día, cobra más importancia el uso de las Tecnologías de Información y Comunicación (TIC) como medio para determinar el impacto de las revistas de acuerdo al número de citas. De esta manera, se han venido consolidando bases de datos documentales, tales como: Web of Science (WoS) de Thomson Reuters y Scopus de Elsevier; así como las propias herramientas que los investigadores diseñan para medir individualmente el conteo de citas por medio del índice H. Estas son la principal fuente de información utilizada en los estudios bibliométricos, los cuales son considerados como los instrumentos que permiten evaluar el desempeño e impacto de las revistas científicas.

Basado en el diagnóstico por Publindex, en la que se identificó un desbalance frente al comportamiento de las publicaciones y el número de investigadores en relación a otros países, el Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colciencias, proyectó una serie de medidas para el 2025 con el fin de posicionar a Colombia entre los primeros tres países más innovadores de Latinoamérica. De esta manera, se identificó la necesidad apremiante por aumentar la participación de los investigadores nacionales en la producción científica internacional de alto impacto, e incrementar la presencia de las revistas científicas nacionales en los índices de citas y bases de datos internacionales de alto impacto científico. Por lo anterior, la introducción del nuevo modelo de clasificación de revistas científicas persigue cumplir los siguientes principios: transición de la gestión editorial a impacto científico, valoración del impacto por áreas del conocimiento, acceso abierto, métricas-cálculo para medir el impacto y política editorial institucional. Siguiendo este modelo, actualmente 246 revistas se encuentran clasificadas, en donde la Revista Ciencia en Desarrollo es una de ellas. Por tanto, la gestión editorial de nuestra revista debe continuar con el empeño por desarrollar estrategias que permitan incrementar y fortalecer los indicadores de máxima calidad. En este sentido, están también involucrados autores, evaluadores y lectores, a quienes agradecemos una vez más por sus aportes para que la Revista Ciencia en Desarrollo siga posicionándose como una de las mejores revistas de Ciencias Naturales y Exactas a nivel nacional y con proyección internacional.

Jairo Antonio Cubillos Lobo  
Director Centro de Gestión de Investigación y  
Extensión de la Facultad de Ciencias (CIEC)



## Estandarización de protocolos de transformación genética en *Escherichia coli* y *Agrobacterium tumefaciens* para la generación de una colección de constructos génicos

### Standardization of genetic transformation protocols in *Escherichia coli* and *Agrobacterium tumefaciens* for the generation of a collection of gene constructs

Linda Yhiset Gómez Arias <sup>a\*</sup>  
Silvia Gómez Daza<sup>b</sup>  
Víctor Núñez Zarantes<sup>c</sup>

Fecha de Recepción: 14 - sep. - 2015.

Fecha de Aceptación: 20 - mar. - 2018.

#### Resumen

Una herramienta necesaria en la ingeniería genética de plantas son los vectores o constructos génicos que contienen genes reporteros, pues facilitan la estandarización de procedimientos de transformación genética. El objetivo de este estudio fue evaluar protocolos de transformación genética para generar un procedimiento que permitiera de manera rápida y confiable obtener una colección base de constructos génicos en *Escherichia coli* cepa DH5a y *Agrobacterium tumefaciens* cepas LBA 4404, EHA 105 y C58, empleando 25 vectores binarios (pSK1019, pMP2482 y 23 de la serie pCAMBIA) que contienen los genes reporteros *gfp* y *gus* utilizando las técnicas de choque térmico y electroporación. La confirmación de los transformantes se realizó mediante PCR y cortes con enzimas de restricción (*Eco RI* y *Xho I*), lo que permitió verificar la presencia exitosa de estos 25 vectores dentro de las bacterias empleadas. Los resultados indican que es necesario estandarizar los protocolos de transformación en las cepas bacterianas a utilizar porque no todas transforman con las mismas condiciones y este trabajo puede ser un referente para la estandarización en otros laboratorios de transformación genética cuando se trabaja de manera masiva.

**Palabras claves:** Gen reportero, electroporación, constructo génico, transformación genética.

---

a Magíster en Ciencias Biológicas. CORPORACIÓN COLOMBIANA DE INVESTIGACIÓN AGROPECUARIA AGROSAVIA

b Magíster en Microbiología. UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA NACIONAL UPN

c Magíster en Fitomejoramiento y genética de plantas. CORPORACIÓN COLOMBIANA DE INVESTIGACIÓN AGROPECUARIA AGROSAVIA

\* Autor de Correspondencia: lygomez@agrosavia.co

## Abstract

An important tool in plant genetic engineering is the vectors or genic constructs that contain reporter genes, utilized to facilitate the standardization of genetic transformation protocols. The objective of this study was evaluate genetic transformation protocols for generate in a quick and confinable manner, a base collection of genic constructs in *Escherichia coli* strain *DH5 $\alpha$*  and *Agrobacterium tumefaciens* strains LBA 4404, EHA 105 y C58, using 25 binary vectors (pSK1019, pMP2482 y 23 de la serie pCAMBIA) that contain the reporter genes *gfp* and *gus*, by using the heat shock and electroporation techniques. The transformants confirmation was made by PCR amplification and by restriction enzymes assay with *Eco RI* and *Xho I*. These approaches allowed verifying the presence Successful of the 25 vectors inside the used bacteria. The results indicate that it is necessary to standardize the transformation protocols in the bacterial strains to be used because they do not all transform with the same conditions and this work can be a reference for the standardization in other laboratories of genetic transformation when working in a massive way.

**Keywords:** Reporter gene, electroporation, gene construct, genetic transformation.

## 1. INTRODUCCIÓN

La transformación genética de microorganismos en el laboratorio es una técnica rutinaria de enorme utilidad tanto para trabajos en ingeniería genética como estudios de genética básica y aplicada. [1, 2]. Este procedimiento fue descrito por primera vez en *Escherichia coli* por Mandel y Higa [1]. A partir de esa fecha, la eficiencia del protocolo se ha ido mejorando sustancialmente prolongando la exposición de las células al  $\text{CaCl}_2$  o sustituyéndolo por otros cationes ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$   $\text{Mn}_2^+$  o  $\text{K}^+$ ) y por la adición de otros compuestos que permiten introducir cualquier plásmido en su forma circular o súperenrollada en casi todo tipo de bacteria [3].

En la naturaleza, solo muy pocas especies bacterianas tienen capacidad de captar ADN foráneo de forma natural mediante la transformación, transducción o conjugación de genes [4]; y hay pocos estudios que describan como sucede de manera natural la transformación de las bacterias y cómo experimentalmente los transposones, integrones o casetes de genes se mueven horizontalmente [5]. Sin embargo, a nivel de laboratorio se puede inducir de forma artificial; teniendo en cuenta dos parámetros principales que están implicados en la transformación eficiente de una bacteria, el primero es el método utilizado para inducir la competencia para la transformación necesario para la adopción de material genético externo y el segundo es la constitución genética de la cepa que se está transformando [6]. Existen varios métodos para la transformación artificial bacteriana como la conjugación, que requiere de contacto físico entre el receptor y el donante que

contiene el plásmido conjugativo [4], las microondas de choque [7], los tratamientos a base de  $\text{CaCl}_2$  [8] y la electroporación [9, 10]; estos dos últimos son los más utilizados

A nivel de laboratorio algunas cepas bacterianas de *Escherichia coli* son las más utilizadas, gracias al vasto conocimiento que se tiene acerca de su genética, bioquímica y biología molecular, siendo generalmente el primer sistema que se escoge para la expresión de proteínas recombinantes en bacterias [1]. También estas son empleadas para múltiples actividades, que van desde la conservación y propagación del ADN plasmídico de clones hasta la creación de grandes bibliotecas para la determinación de la secuencia de un genoma [11]. Mientras que para trabajos de expresión de proteínas recombinantes en plantas, el sistema de transformación vegetal más empleado es vía *Agrobacterium tumefaciens*. Una bacteria típica del suelo, gram negativa, la cual representa una situación única en la naturaleza, por tener la capacidad de transferir el elemento genético T-DNA, a un organismo eucariota superior, con su subsiguiente integración y expresión en el genoma del hospedero [12, 13]. Gracias a la facilidad que presenta esta bacteria para transferir material genético, varias especies vegetales de importancia agronómica son rutinariamente transformadas usando *A. tumefaciens*; la lista de especies que son susceptibles a transformación mediada por *A. tumefaciens* crece año tras año [14].

En el laboratorio de Genética Molecular Vegetal de Corpoica Tibaitatá se cuenta con varios ADN desnudos que presentan genes reporteros

*gus* y *gfp*, y en esta condición permite que se aumente las posibilidades de degradación y se dificulta su utilización para transformación genética de plantas. Aunque se han reportado varios métodos para la transformación artificial de bacterias no todas las cepas transforman con las mismas condiciones, por lo tanto el objetivo de este trabajo fué estandarizar protocolos de transformación genética en *E. coli* DH5 $\alpha$  y *A. tumefaciens* como LBA 4404, EHA 105 y C58 para la generación de una colección de constructos génicos de manera rápida y confiable. Con una colección base de constructos génicos en cepas bacterianas se logra una conservación estable del ADN, replicación rápida del plásmido y su disponibilidad inmediata para procesos de transformación en plantas.

## 2. METODOLOGÍA

Esta investigación se realizó en el laboratorio de Genética Moléculas Vegetal, de la Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria (CORPOICA-Tibaitatá), ubicada en el municipio de Mosquera, Cundinamarca.

### 2.1 Material biológico

La cepa de *E. coli* DH5 $\alpha$  y *A. tumefaciens* cepas LBA4404, EHA105 y C58 fueron cedidas por el laboratorio de Biología Molecular del Departamento de Biología de la Universidad Nacional de Colombia. La cepa DH5 $\alpha$  de *E. coli* fue crecida durante 48 horas a 37 °C, mientras que las cepas de *Agrobacterium* se crecieron durante 48 horas a 28°C y mantenidas en medio Luria Bertani (LB), suplementado con estreptomicina 50 mg/L para la cepa LBA4404 y rifampicina 50 mg/L para las cepas EHA105 y C58

### 2.2 Material genético

Se emplearon 23 vectores binarios pertenecientes a la serie pCAMBIA, el vector pSK1019 donado por el Dr. Seogchan Kang de la Universidad de Pensilvania y el vector pMP2482 cedido por la Dra. Nicolette Quaedulig del Institute of Molecular Plant Sciences (Holanda), para un total de 25 vectores (Tabla 1).

**Tabla 1.** Material genético

VECTOR	VECTOR	VECTOR	VECTOR
pSK1019	pCAMBIA1390	pCAMBIA2301	pCAMBIA1381Xc
pMP2482	pCAMBIA2200	pCAMBIA1302	pCAMBIA1391
pCAMBIA0380	pCAMBIA1305.1	pCAMBIA1303	pCAMBIA1291Z
pCAMBIA0390	pCAMBIA2300	pCAMBIA1305.2	pCAMBIA1281Z
pCAMBIA1200	pCAMBIA1201	pCAMBIA1304	pCAMBIA1391Xc
pCAMBIA1300	pCAMBIA1301	pCAMBIA1381	pCAMBIA1391Xb
pCAMBIA1380	pCAMBIA2201	pCAMBIA1381Xa	pCAMBIA1391Xa

### 2.3 Transformación bacteriana

La bacteria *E. coli* cepa DH5 $\alpha$  se transformó por choque térmico empleando el protocolo descrito por Pope y Kent [8] con algunas modificaciones como la disminución de la cantidad de ADN plasmídico a 50 ng/ $\mu$ l y del tiempo de choque térmico a 45 segundos.

Para transformar las cepas desarmadas de *A. tumefaciens* LBA4404, EHA105 y C58 se probaron 2 métodos: choque térmico y electroporación. Para la primera, se empleó el protocolo descrito en el manual de biología molecular de plantas [15]

y para la segunda, que se utilizó el electroporador Biorad Gene Pulser®, se evaluaron dos protocolos de preparación y electroporación de células de *A. tumefaciens* [15, 16]. Walkerpeach and Velten [15] emplean HEPES pH 7, para los lavados y resuspensión de las células, con un voltaje de electroporación de 2.5 KV y Utermark and Karlovsky [16] emplean agua grado molecular en la preparación de la solución bacteriana y un voltaje de electroporación de 1.8 KV. Adicionalmente se evaluaron los voltajes 1.5, 2.0 y 2.2 KV. Como control se sembró sobre el medio de selección, 100  $\mu$ L de células bacterianas sometidas al proceso de transformación, pero omitiendo el paso de adicio-

nar ADN plasmídico; las cepas de *A. tumefaciens* se mantuvieron antes de utilizarlas, en un baño de hielo al igual las cubetas de electroporación y los tubos eppendorf de 1.5 mL estériles.

#### 2.4 Extracción y visualización del ADN plasmídico.

Para los ADN plasmídicos que se encontraban en las cepas de *E. coli* se empleó el protocolo de mini-prep de lisis alcalina, reportado por Sambrook and Russell [2]; y se visualizó en geles de agarosa al 1% teñidos con bromuro de etidio a 0.1 µg/mL usando el software Gene-snap. La concentración y pureza del ADN se determinó utilizando un espectrofotómetro UV 260/280 (Beckman Du530).

Con respecto a los ADN plasmídicos que se encontraban en las cepas de *A. tumefaciens* se realizaron 2 métodos de extracción: la mini-prep de lisis alcalina [2] y la extracción de ADN crudo descrita por Hernández *et al* [17] con la modificación de la solución donde se resuspende la bacteria que fue 50 µL de TEE (1% de triton X 100, 20 mM de tris-HCl, pH 8.5 y 1 mM de EDTA, pH 8,0), el resto del procedimiento se mantuvo (tomar media colonia bacteriana transformada y suspenderla en una solución para luego incubarla por 10 minutos a 95°C, transcurrido el tiempo se centrifuga por 5 minutos a 7000 rpm); el sobrenadante es usado como ADN base en la reacción de PCR.

#### 2.5 Confirmación de transformación con los vectores pSK1019, pMP2482 y pCAMBIA.

La confirmación de transformación con los vectores empleados se hizo de dos maneras, para los plásmidos **pSK1019** y **pMP2482** mediante PCR verificando la presencia del gen y para los **pCAMBIA** a través de cortes con enzimas de restricción para verificar el tamaño de estos.

Al plásmido pSK1019 que contiene el gen *egfp* se le realizó PCR con los iniciadores gLGF-R 5'-GCCGAGCTCAG ATCTCACTTGATACA-GCTC GTCCATGCC-3' y gLGF-F 5'-GCCG-GAATTCATGAGC AAGGGCGAGGAAGTGTTC-3' plasmídico reportados por Abello *et al* [18]. Las condiciones de la reacción fueron las

siguientes: 100 ng de ADN plasmídico, 0.3 µM de cada iniciador, 0.2 mM de dNTPs, 1X de buffer de PCR, 1.5 mM de MgCl<sub>2</sub> y 1 unidad de Taq polimerasa. La amplificación fue realizada en un termociclador (PT100 MJ Research) usando un programa de 35 ciclos de 95 °C por 1 min, 60 °C por 1 min, 72 °C por 1 min, con una extensión final de 72 °C por 3 min.

El plásmido pMP2482 que contiene el gen *Npt II*, se confirmó con los iniciadores 5'-CCACCAT-GATATTCGGCAAC-3'y 5'-GTGGAGAGGCTA-TTCGGC TA3', reportados por Saini and Jaiwal [19]; las condiciones de reacción fueron: 2 µL de ADN total crudo, 0.3 µM de cada iniciador, 0.2 mM de dNTPs, buffer de PCR 1X, 1.5 mM de MgCl<sub>2</sub> y 1 unidad de taq polimerasa. El proceso de amplificación de los iniciadores consistió en 38 ciclos de 94 °C por 1 min, 62 °C por 1 min, 72 °C por 1 min y una extensión final de 72 °C por 7 min.

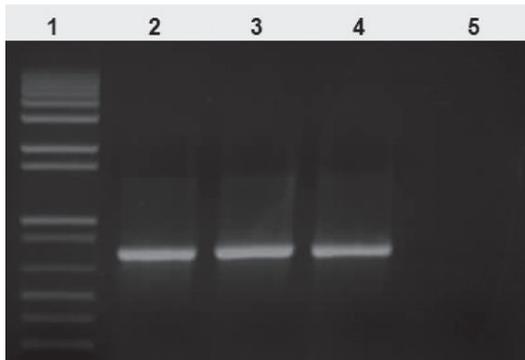
En cuanto a los 23 vectores pCAMBIA, la verificación se realizó mediante cortes con la enzima de restricción *EcoR* I y *Xho* I que presentan uno y dos sitios de corte respectivamente. (Promega).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Transformación de *E. coli*.

Se observó en el medio de selección, el crecimiento de unidades formadoras de colonias (UFC) bien definidas, con bordes lisos y apariencia cremosa con un promedio de 10<sup>5</sup> UFC/100 µL. En las tres réplicas establecidas como control no se observaron crecimiento. Este protocolo permitió la obtención de colonias transformadas, con una eficiencia de transformación de 5.2 x 10<sup>3</sup> UFC/20 µg de ADN plasmídico, aunque esta eficiencia no es tan alta como la reportada por Sambrook and Russell [2] y Pope and Kent [8], donde alcanzan eficiencias de transformación de ~5 × 10<sup>6</sup> UFC/µg de ADN plasmídico, ella es suficiente para obtener transformantes en menor tiempo y menos cantidad de ADN cuando se trabaja de manera masiva.

### 3.2 Confirmación de vectores transformados en *Escherichia coli*.

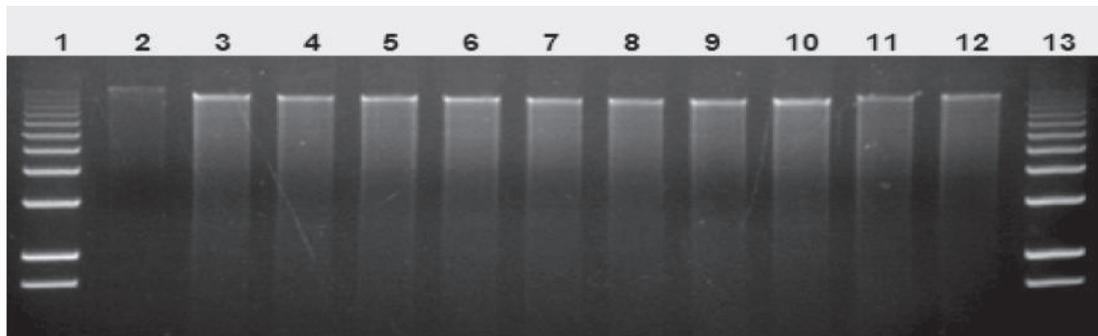


**Figura 1.** Perfil electroforético de la PCR, con los iniciadores *egfp*, para el vector pSK1019, transformado en *E. coli* cepa DH5 $\alpha$ . Carril 1, marcador de peso de 1 Kb plus. Carril 2, PCR con DNA de la colonia 1. Carril 3, PCR con DNA de la colonia 2. Carril 4, PCR con DNA de la colonia 3. Carril 5, control absoluto (agua).

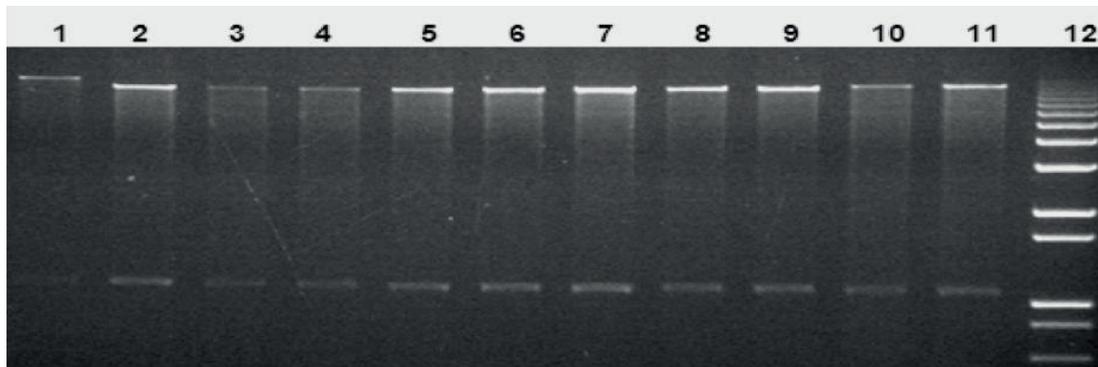
A partir de las colonias obtenidas sobre los medios de selección se realizó la extracción del ADN plasmídico y se cuantificó por espectrofotometría

hecho que mostró concentraciones promedio de 1550  $\mu\text{g/mL}$ . Este ADN fue empleado para la confirmación por PCR del vector pSK1019 hecho que reveló un fragmento de 756 pb (Figura 1) que coincide con lo reportado por Abello *et al* [18] y del vector pMP482 con un fragmento de 540 pb que concuerda con lo reportado por Saíni and Jaiwal [19]. (dato no mostrado).

Los 23 vectores pCAMBIA se confirmaron por cortes con enzimas de restricción y se obtuvieron los pesos moléculares esperados según el mapa de restricción de cada vector. Como la enzima *Eco RI* presenta un único punto de corte se obtuvo su linealización y se observó una banda correspondiente al peso de cada vector (Figura 2), mientras que la enzima *Xho I* que presenta dos puntos de corte, se observó una banda de 1094 pb que corresponde al corte del gen de la higromicina y otra de mayor tamaño la cual varía dependiendo del peso de cada vector, como se muestra en la figura 3.



**Figura 2.** Perfil electroforético del corte de restricción del DNA plasmídico de *E. coli* cepa DH5 $\alpha$  con la enzima *Eco RI*. Carril 1 y 13, marcador de peso de 1 Kb plus. Carril 2, pC1304. Carril 3, pC1381. Carril 4, pC1381Xa. Carril 5, pC1381Xb. Carril 6, pC1381Xc. Carril 7, pC1391. Carril 8, pC1391Xa. Carril 9, pC1391Xb. Carril 10, pC1391Xc. Carril 11, pC1381Z. Carril 12, pC1391Z.



**Figura 3.** Perfil electroforético del corte de restricción del DNA plasmídico de *E. coli* cepa DH5 $\alpha$  con la enzima *Xho I*. Carril 1, marcador de peso de 1 Kb plus. Carril 2, pC1300. Carril 3, pC1380. Carril 4, pC1390. Carril 5, pC1305.1. Carril 6, pC2300. Carril 7, pC1301. Carril 8, pC2301. Carril 9, pC1302.1. Carril 10, pC1303. Carril 11, pC1305.1.

### 3.3 Transformación de *Agrobacterium tumefaciens*

La transformación de las cepas de *A. tumefaciens* de este trabajo *con* choque térmico no fue efectiva pues no se logró obtener crecimiento de colonias transformantes; López [20] obtuvo una baja eficiencia, promedio de recuento de 0,6 ufc/100  $\mu$ L, cuando también utilizaron este método. Lo anterior se podría explicar por la estructura que presenta la pared celular de estas bacterias, que contienen tres capas de la membrana externa, una membrana citoplasmática y un espacio periplásmico entre ellas, que varía en su grosor desde varias unidades hasta cientos de nanómetros, a diferencia de la pared celular de las demás bacterias gram negativas contienen solo una membrana externa muy asimétrica [20]. Por lo tanto se hace difícil labilizar la pared y por ende crear poros que permitan la entrada del ADN plasmídico para obtener células transformadas.

No todas las bacterias se comportan de igual manera para los diferentes métodos de transformación como lo demuestran en 1990, Diver et al [10] al transformar la bacteria gram negativa *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 con el plásmido pLAFR1 a través de electrotransformación y transformación química convencional con MgCl<sub>2</sub>. Con el primer método obtuvieron un aumento de 1500 veces en la eficiencia de transformación, y además demostraron que el voltaje aplicado y la composición de tampón de electroporación tienen el mayor efecto sobre la eficiencia de la transformación. También es importante mencionar que la constitución genética de la cepa a transformar puede influir dramáticamente en el resultado de los experimentos de transformación [6]. Por ello es necesario identificar el método de transformación para la bacteria a utilizar.

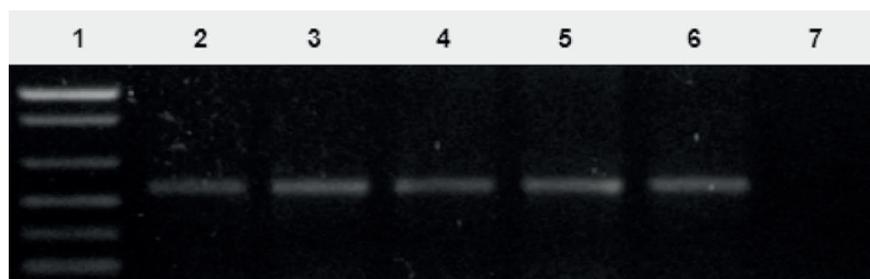
Al realizar el método de electroporación, los mejores resultados se obtuvieron empleando el protocolo descrito por Utermark and Karlovsky [16], con la modificación del voltaje que fue de 2.0 kV., obteniéndose una eficiencia de transfor-

mación de  $3 \times 10^3$  UFC/20  $\mu$ g de ADN basado en el número de unidades formadoras de colonias obtenidas por cada 200  $\mu$ l de células bacterianas sembradas sobre medio de selección.

En 2008, Utermark and Karlovsky [16] reportan que concentraciones de 0.1 ng/ $\mu$ L de ADN plasmídico son suficientes para obtener transformantes de *A. tumefaciens*, sin embargo en este estudio empleando este protocolo, solo se obtuvo crecimiento de colonias transformantes, a una concentración mínima de 10 ng/ $\mu$ L de ADN plasmídico en un volumen de 20  $\mu$ L de células electrocompetentes y voltaje de 2.0 kV. Esto podría verse explicado, que durante el proceso de extracción quedaran impurezas, lo que podría conllevar a sobreestimaciones en el momento de la cuantificación del ADN. Las colonias transformantes se observaron luego de plaquear 200  $\mu$ L de células bacterianas sometidas al proceso de electroporación e incubadas por 48 hr a 28°C sobre medio de selección.

### 3.4 Extracción de ADN plasmídico y confirmación de vectores transformados en *A. tumefaciens*

La extracción de ADN plasmídico crudo utilizada para *A. tumefaciens* cepas LBA 4404, EHA 105 y C58 que contenían los vectores pSK1019 y pMP2482 muestra ser eficiente al confirmar por PCR los vectores pSK1019 (Figura 4) y pMP2482 (dato no mostrado) pues se encontró que para ambos vectores, el 100% de colonias evaluadas fueron positivas. Para las bacterias con los vectores pCAMBIA también se obtuvieron eficientes resultados con el protocolo mini-prep de lisis alcalina, aunque es más largo y dispendioso. Estos resultados demuestran que el empleo de ADN crudo es confiable para la detección rápida por PCR de transformantes bacterianos, permitiendo de esta forma ahorrar tiempo y dinero en los laboratorios donde los procesos de transformación bacteriana se hacen de forma masiva y rutinaria. Por cada vector, se confirmaron tres colonias transformantes tomadas al azar.



**Figura 4.** Perfil electroforético de la PCR, con los iniciadores *npt II* para el vector pMP2482, transformado en *A. tumefaciens* cepa EHA 105, LBA 4404 y C58. Carril 1, marcador de peso 1 Kb plus. Carril 2, PCR con ADN crudo de cepa EHA 105. Carril 3, PCR con ADN crudo de cepa LBA 4404. Carril 4, PCR con ADN crudo de cepa C58. Carril 5, Control positivo con ADN crudo de cultivo fresco de pMP2482 cepa *E. coli*. Carril 6. Control positivo con ADN crudo cultivo en glicerol de pMP2482 cepa *E. coli*. Carril 7, Control con agua.

## CONCLUSIONES

Para transformar la cepa *Escherichia coli* DH5 $\alpha$  mediante choque térmico se puede utilizar 45 segundos y 50 ng de ADN plasmídico para obtener de manera rápida y confiable transformantes cuando se trabaja transformación genética de manera masiva y rutinaria.

Las cepas de *Agrobacterium tumefaciens* LBA 4404, EHA 105 y C 58 como se pudo comprobar en este estudio no se pudieron transformar con el método de choque térmico, por ello se realizó la estandarización a través de electroporación siendo esta efectiva.

El empleo de ADN crudo es confiable para la detección rápida por PCR de transformantes bacterianos, permitiendo de esta forma ahorrar tiempo y dinero en los laboratorios.

Es necesario estandarizar los protocolos de transformación en las cepas bacterianas a utilizar porque no todas transforman con las mismas condiciones y este trabajo puede ser un referente para la estandarización en otros laboratorios de transformación genética cuando se trabaja de manera masiva.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a Corpoica por el apoyo para la realización de esta investigación. Además a la Dra. Silvia Restrepo (Universidad de los Andes) por su colaboración

con el préstamo de equipos, al Dr. Alejandro Chaparro (Departamento de Biología, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá) por el apoyo cediendo las cepas bacterianas empleadas en este trabajo..

## REFERENCIAS

- [1] N. Castañeda, J. Chaparro y J. Castellanos, "Tecnología de la clonación y expresión génica en un sistema bacteriano y su aplicación en virología", *Revista de la Facultad de Medicina*, vol. 11, pp. 43-53, 2006.
- [2] Sambrook J. and Russell D. *Moléculas clonando a laboratory manual*. Edition 3a, New York, Cold spring harbor laboratory press. 1.35-1.37. 2001.
- [3] D. Hanahan. "Studies on transformation of *Escherichia coli* with plasmids", *Journal of Molecular Biology*, Vol. 166, no 4, pp. 557-580, 1983
- [4] Madigan M, Martinko J, and Parker J, *Brock Biología de los Microorganismos*, Octava edición, Madrid, Prentice Hall Iberia. 1999
- [5] S. Domingues, K. Harms, WF. Fricke, P. Johnsen, Pál, G. da Silva, and K. Nielsen, "Natural Transformation Facilitates Transfer of Transposons, Integrons and Gene Cassettes between Bacterial Species", *Plos Pathog*, vol. 8, pp 1-15, 2012.

- [ 6 ] D. Hanahan, J. and Jessee, F.R. Bloom  
Plasmid transformation of *Escherichia coli*  
and other bacteria *Methods in Enzymology*,  
Vol. 204, pp. 63-113, 1991.
- [7] D. Prakash, G. Anish, R. Jagadeesh and D.  
Chakravortty, “Bacterial transformation  
using micro-shock waves”, *Anal Bioc*, vol.  
419, pp 292–301, 2011.
- [8] B. Pope and M. Kent, “High efficiency 5 min  
transformation of *Escherichia coli*”, *Nuc  
Acids*, vol. 24 no 3, pp 536-537, Dec 1996.
- [9] M. Jacobs, S. Wnendt, and U. Stahl, “High-  
efficiency electro-transformation of  
*Escherichia coli* with DNA from ligation  
mixtures”, *Nucleic Acids Res*, vol. 18, pp  
1653, Mar 1990.
- [10] J. Diver, L. Bryan, and P. Sokol, “Trans-  
formation of *Pseudomonas aeruginosa* by  
electroporation”, *Analytical Biochemistry* ,  
vol. 189, no 1 pp 75–79. 1990.
- [11] T. Durfee, R. Nelson, S. Baldwin, G. Plunkett  
III, V. Burland, B. Mau, JF. Petrosino,  
X. Qin, D. Muzny, M. Ayele, RA. Gibbs,  
B. Csorgo, G. Posfai, G. Weinstock and F.  
Blattner, “The Complete Genome Sequence  
of *Escherichia coli* DH10B: Insights into  
the Biology of a Laboratory Workhorse”, *J  
Bacteriol*, vol. 190 (7), pp 2597-2606, Feb  
2006.
- [12] A. Valderrama, R. Arango and L. Afanador  
“Transformación de plantas mediada  
por *Agrobacterium*: ingeniería genética  
natural aplicada”. *Facultad Nacional  
Agraria de Medellín*, vol. 58: 2569-2585.  
2005.
- [13] E. Kunitake, S. Tani, J. Sumitani and  
T. Kawaguchi *Agrobacterium tumefaciens*-  
mediated transformation of *Aspergillus  
aculeatus* for insertional mutagenesis  
*AMB Express*. 1: 46. 2011.
- [14] B. Stanton, “*Agrobacterium*-Mediated  
Plant Transformation: the Biology  
behind the “Gene-Jockeying” Tool”,  
*Microbiology and molecular Biology  
Reviews*, vol. 67 vol .1 pp. 16-37. 2003.
- [15] C. Walkerpeach and J. Velten “*Agrobac-  
terium*-mediated gene transfer to plant  
cells” in: *Plant Molecular Biology Manual*  
G. Stanton, R. Schilperoor., Editorial  
Springer Science + Business Media, B.V.  
2, EE.UU, PMAN-B1/11, PMAN-B1/12 y  
PMAN-B1/13. 1994. [online].
- [16] J. Utermark and P. Karlovsky, “*Genetic  
transformation of filamentous fungi by  
Agrobacterium tumefaciens*” **Protocol  
Exchange** [online]. 2008 disponible in:  
<http://www.nature.com/protocolexchange/protocols/427>.
- [17] J. Hernández, L. Mariño, M. Orozco y J.  
Narváez. Uso de la Reacción en Cadena  
de la Polimerasa para caracterizar aisla-  
mientos nativos de *Bacillus thuringiensis*.  
*Revista Corpoica*. Vol. 1 (2), 1997.
- [18] J. Abello, S. Kelemu and C. Garcia, “*Agro-  
bacterium*-mediated transformation of the  
endophytic fungus *Acremonium implicatum*  
associated with *Brachiaria grasses*”, *Myco-  
logy research*, vol. 112, pp 407-413, 2008.
- [19] R. Saini and K. Jaiwal “Transformation of  
a recalcitrant grain legume, *Vigna mungo*  
L. Hepper, using *Agrobacterium tumefa-  
ciens*-mediated gene transfer to shoot apical  
meristem cultures”, *Springer Berlin*, 24(3):  
164-171. 2005.
- [20] A. López “Transformación genética me-  
diada por *Agrobacterium tumefaciens*  
*recuperación de plantas transgénicas de  
papa (Solanum tuberosum sp. andigena var  
Pastusa premia)*” *trabajo de fin de Master.  
Univ. Nacional de Colombia*, 2006.

## Avifauna local: una herramienta para la conservación, el ecoturismo y la educación ambiental

### Local avifauna: a tool for conservation, ecotourism and environmental education

Oscar Perdomo <sup>a\*</sup>  
Pilar Salazar-Báez <sup>b</sup>  
Leonardo Fernández-L. <sup>c</sup>

Fecha de Recepción: 3 - feb. - 2018.

Fecha de Aceptación: 18 - may. - 2018.

#### Resumen

El registro fotográfico de especies animales en su ambiente ha sido ampliamente utilizado por los investigadores para su identificación y estudio. Con el propósito de explorar la avifauna del municipio de Páez (Boyacá, Colombia), localizado en el piedemonte llanero, con un paisaje dominado por áreas de bosque de niebla, pasturas y cultivos, se utilizó la fotografía como herramienta para registrarla e identificarla. Así, se fotografiaron e identificaron 133 especies de aves en caminos y carreteras del municipio, encontrando que las familias Tyrannidae y Thraupidae, así como el género *Tangara*, presentan la mayor diversidad. Todas las especies aquí reportadas se encuentran en la categoría de amenaza de Preocupación Menor de la Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza, y 11 de estas especies son migratorias. Se identificaron, con ayuda de la comunidad, los nombres comunes locales para el 63.16% de las especies registradas, y se reporta el avistamiento del 73.68% de ellas. En consecuencia, proponemos adelantar investigaciones científicas para evaluar los servicios ecosistémicos proporcionados por las aves, y el uso de la diversidad y el atractivo de la avifauna para establecer programas ecoturísticos que promuevan el desarrollo de las comunidades locales.

**Palabras clave.** Andes, aviturismo, ecoturismo, piedemonte, registros fotográficos.

---

a Ing. Agroecólogo, Magíster en Ecología, estudiante de Doctorado en Botánica, Programa de Posgrado en Botánica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

b Lic. Ciencias Naturales y Educación Ambiental, Esp. Informática y Multimedia en Educación, estudiante de Maestría en Educación, Facultad de Ciencias de la Educación, Universidad Los Libertadores, Bogotá, D.C., Colombia.

c Lic. Educación Básica, Esp. Administración de la Informática Educativa, estudiante de Maestría en Gestión de la Tecnología Educativa, Facultad de Ciencias Sociales, Humanas y Educación, Universidad de Santander, Bucaramanga, Colombia.

\* Autor de correspondencia: os.perdomo@udla.edu.co

## Abstract

Photographic records of animal species in their environment have been widely used by researchers for species identification and ecological studies. In this study, we used photography as a tool to record and identify birds of the municipality of Páez, Boyacá, located in the Llanos foothills, with a landscape dominated by cloud forests, pastures and crops. We photographed and identified 133 bird species in roads and footpaths of the municipality; we found that the families Tyrannidae and Thraupidae, and the genus *Tangara* had the highest species diversity. All species reported here are in the Least Concern category of the International Union for Conservation of Nature, and 11 are migratory. The bird diversity of the municipality has a great potential for sustainable use. We report local common names for 63.16% of the registered species, and the sighting of 73.68% of these birds, identified with help from the community. In consequence, we propose further scientific research to assess the ecosystem services provided by birds and the use of the diversity and attractiveness of the avifauna to establish ecotouristic programs that promote the development of local communities.

**Keywords:** Andes, avitourism, ecotourism, foothills, photographic, registers.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los registros fotográficos son ampliamente utilizados en investigaciones para detectar, identificar y estudiar aves silvestres [1, 2, 3], y los científicos vienen implementando cada vez más los procedimientos de registro visual, acústico y fotográfico para obtener los datos requeridos en sus trabajos de investigación [3, 4, 5]. Las fotografías se utilizan en estudios poblacionales de aves para identificar individuos por método de captura y recaptura [6, 7], en censos de aves marinas [8], para identificar predadores y parásitos de nidos [9, 10] e incluso para la identificación de aves reportadas por primera vez para Colombia [11, 12]. Esto ha ayudado a posicionar las bases de datos fotográficas como una importante herramienta para la identificación de especies animales y vegetales [5, 13].

Los nombres científicos usados actualmente en la ciencia permiten designar universalmente a una determinada especie. También existen los nombres comunes o vernáculos, usados por los habitantes de determinada región para designar la biodiversidad local, lo que constituye un importante acervo cultural y un indicativo del conocimiento local de dichas especies [14, 15]. Esta información resulta relevante en el desarrollo de procesos que buscan involucrar de forma activa a la comunidad en la conservación y preservación de especies y ecosistemas, facilitando la interacción entre académicos, turistas y habitantes locales [16]. Si bien esta información varía mucho entre áreas y comunidades, y suele presentar homónimos para diferentes especies que pueden

generar confusiones [14], es importante registrarla y conservarla como recurso informativo para procesos posteriores con las comunidades locales.

El Comité Suramericano de Clasificación de las aves (SACC por sus siglas en inglés) tiene como registro oficial 1847 especies de aves para Colombia [17]. Sin embargo, el conocimiento de la diversidad de nuestra avifauna se amplía continuamente gracias a los reportes de especies y subespecies nuevas para la ciencia o nuevas ocurrencias para Colombia [*e.g.* 11, 18, 19, 20, 21, 22]. En 2013 se reportaron un total de 1903 especies de aves [23], en 2016 el listado se amplió a 1937, excluyendo las exóticas e introducidas [24]. En 2018 Avibase registra 1947 especies para Colombia, el país con mayor diversidad de aves y, por tanto, el responsable de plantear y ejecutar acciones tendientes a proteger y conservar dicha biodiversidad en todos los ecosistemas.

La observación de aves es una de las actividades recreacionales basadas en la naturaleza más populares en Europa y Norteamérica [25], con un incremento reciente de la importancia económica de esta actividad en Asia, África y Suramérica que resalta su valor como promotor del desarrollo en áreas rurales [26, 27]. Además, las aves son un grupo de organismos que debido a su belleza y facilidad para observarlas, han permitido la integración de las comunidades locales, tanto urbanas como rurales, en procesos de conservación [28].

En adición a su belleza, las aves prestan importantes servicios ecosistémicos, que se refieren productos naturales que son usados directamente por humanos para alimentos, ropa, medicinas, herramientas y demás; a los servicios culturales que brindan oportunidades recreativas, inspiración para el arte y la música, y valor espiritual; a los servicios de regulación que incluyen el control de plagas y la eliminación de cadáveres; a los servicios de apoyo, como la polinización, la dispersión de semillas, la purificación del agua y el ciclo de nutrientes, procesos esenciales para las comunidades ecológicas y los ecosistemas agrícolas. [29, 30]. Un paso fundamental en la investigación sobre estos servicios fue la Evaluación de los Ecosistemas del Milenio, la cual resaltó que el bienestar humano depende en gran medida de los ecosistemas, y que más del 60 % de los servicios ecosistémicos están siendo degradados, comprometiendo el bienestar de las futuras generaciones [30].

Uno de los servicios ecosistémicos que genera un tangible beneficio económico es el ecoturismo, definido por la Sociedad Internacional de Ecoturismo como “viajes responsables a áreas naturales que conservan el ambiente, sustentan el bienestar de la población local e implican interpretación y educación”; entendiendo que la educación debe ser para visitantes y residentes. Este concepto invita a incorporar actividades que tengan un impacto positivo en aspectos sociales, económicos y culturales de las comunidades involucradas.

Debido a la acción antrópica, las especies se están extinguiendo más rápido de lo que lo harían naturalmente [31, 32, 33]. La pérdida de biodiversidad que experimenta el planeta permite suponer que estamos entrando en un periodo de extinción similar al del Antropoceno, en una sexta extinción en masa [34]. En consecuencia, la participación del público en general en temas ambientales y de conservación es fundamental para enfrentar la actual crisis global de biodiversidad, ya que inspira una conexión con la naturaleza que es clave para asegurar su mitigación efectiva. Ese proceso debe construirse partiendo de un mensaje claro y convincente sobre la impor-

tancia de los recursos naturales y los riesgos de agotarlos [27, 35].

La fotografía de aves es una de las herramientas que facilita la integración del público en actividades científicas, combinando un gran equipo disperso de observadores, y creando oportunidades para la investigación ecológica a novedosas escalas espaciales y temporales [13]. Es un recurso especialmente importante para incentivar la participación del público sin experiencia, pues las imágenes pueden ser identificadas posteriormente por los conocedores de aves.

Para el registro e identificación de las aves observadas y fotografiadas, resultan útiles las plataformas en línea. Entre ellas se destacan eBird, Wikiaves y Wiki Aves de Colombia por incluir múltiples datos del registro individual de las especies, que facilitan su posterior uso en investigaciones sobre su distribución en relación con el clima, hábitat y poblaciones humanas, ayudando a comprender mejor los patrones biológicos de las aves respecto a estas variables [36, 37]. Esto ha permitido el uso de estas plataformas como recurso de datos sobre la diversidad de la avifauna en el desarrollo de estudios sobre la dinámica y distribución de las especies, impactando directamente en las medidas para su conservación y la de sus hábitats [38].

El conocimiento de la diversidad biológica también favorece los propósitos de la educación ambiental, ya que esta busca producir ciudadanos conscientes de su entorno biofísico y los problemas asociados a este, así como de las posibles soluciones y su participación activa en ellas [39], lo cual se logra sobre la base del conocimiento de los ecosistemas. Así se puede develar el significado y las relaciones de nuestra herencia cultural y natural, para que los ecoturistas tengan experiencias ilustrativas a través del uso del entorno, en vez de simplemente comunicar información de hechos [40].

El conocimiento de la avifauna a nivel local y regional es importante para el registro de la biodiversidad nacional y global, además ofrece oportunidades para desarrollar procesos educativos, investigativos, ecoturísticos y de conservación. Los objetivos del presente estudio fueron: i) re-

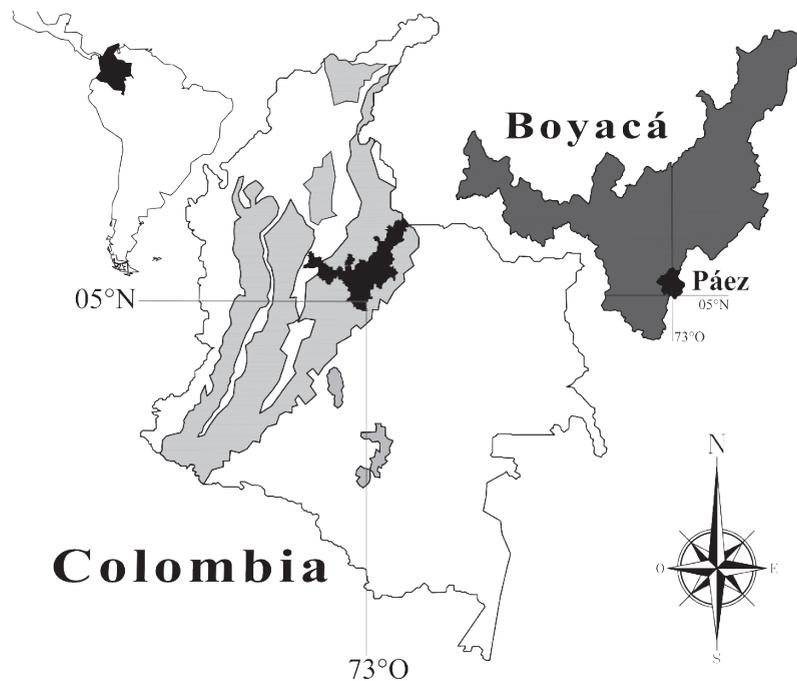
gistrar fotográficamente e identificar la avifauna diurna observada en caminos y carreteras del municipio de Páez; ii) registrar los nombres locales y los lugares donde la población observa las aves, iii) considerar dicha diversidad en el contexto de la conservación y el desarrollo socioeconómico de la comunidad y iv) proponer acciones para el adecuado desarrollo del aviturismo y actividades de educación ambiental.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Área de estudio

El presente estudio se desarrolló en el municipio de Páez, departamento de Boyacá, Colombia, localizado en  $05^{\circ}05'56''\text{N}$  -  $73^{\circ}03'06''\text{O}$  (Figura 1). Su territorio se encuentra en la vertiente oriental de la cordillera Oriental en el Piedemonte llanero, zona de transición entre el ecosistema de los An-

des y el de los Llanos Orientales. Su temperatura media es de  $23^{\circ}\text{C}$  y la pluviosidad cercana a los 2900 mm. anuales. Las lluvias están distribuidas en un régimen climático monomodal, con una temporada lluviosa comprendida entre abril y octubre, con junio y julio como los meses más lluviosos y una temporada seca entre noviembre y marzo, donde enero es el mes más seco [41]. El municipio de Páez cuenta con una extensión de  $443\text{ km}^2$ , área localizada a una altura media de 1300 m, variando de 900 a 2500 m. Sus principales fuentes hídricas son el río Lengupá, el río Upía y la quebrada la Paraiseña, cuyos caudales son alimentados por las pequeñas fuentes que descienden de las partes altas de las montañas. El paisaje está compuesto por un mosaico de fragmentos de bosque y bosque continuo, así como cultivos, entre los cuales se destacan la caña de azúcar, la yuca, el plátano, el café, la pitaya y las pasturas.



**Figura 1.** Mapas de Suramérica resaltando a Colombia (negro), de Colombia resaltando el departamento de Boyacá (negro) y la cordillera de los Andes (gris), y de Boyacá resaltando el Municipio de Páez (negro).

### 2.2 Toma de datos

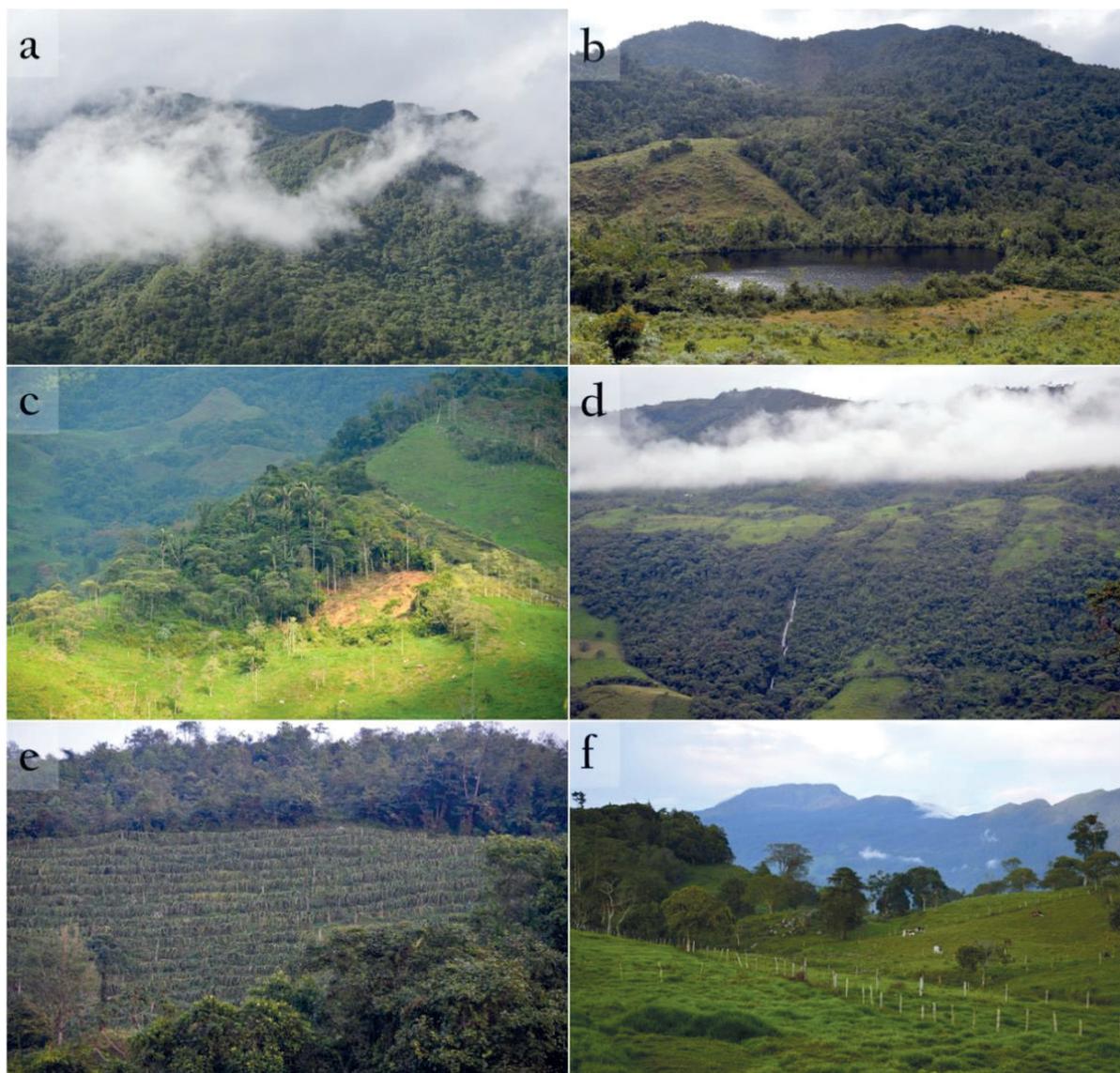
Se fotografiaron las aves observadas en recorridos realizados por múltiples caminos y carreteras, los cuales atraviesan diferentes componentes del paisaje como áreas de bosque continuas, fragmentos forestales, cultivos y potreros, y se distribuyen por todas las veredas

del municipio (ver ejemplos en Figura 2). Para tal fin, se utilizó una cámara digital *Nikon D3200* con un lente *Nikkor* de 55-300 mm acoplado. Las jornadas de fotografía se desarrollaron en diferentes días y horarios, haciendo recorridos en todas las veredas del municipio, entre julio de 2013 y agosto de 2014. Se identificaron los individuos fotografiados a nivel de especie, utili-

zando literatura específica [42, 43], y plataformas disponibles en línea como Avibase, Wikiaves y Wiki Aves de Colombia. Posteriormente, se relacionó cada una de las especies con su estado de amenaza de acuerdo con la Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza (UICN) y se determinó si eran migratorias o residentes permanentes del territorio nacional [42].

Con el propósito de conocer los nombres comunes y los lugares donde usualmente se

observan las aves, se entrevistaron 26 personas habitantes del municipio. Para ello se mostró la imagen de la especie a cada persona y se le preguntó; i) si la habían observado en la región, ii) en cuáles de estos seis lugares la observó: potrero, camino, cultivo, fuente de agua (laguna, quebrada, río), patio (de casas y fincas), potrero, y iii) con qué nombre conoce dicha ave, en caso de saberlo. La información fue registrada en formatos diseñados para tal fin y posteriormente consignada en una hoja de cálculo.



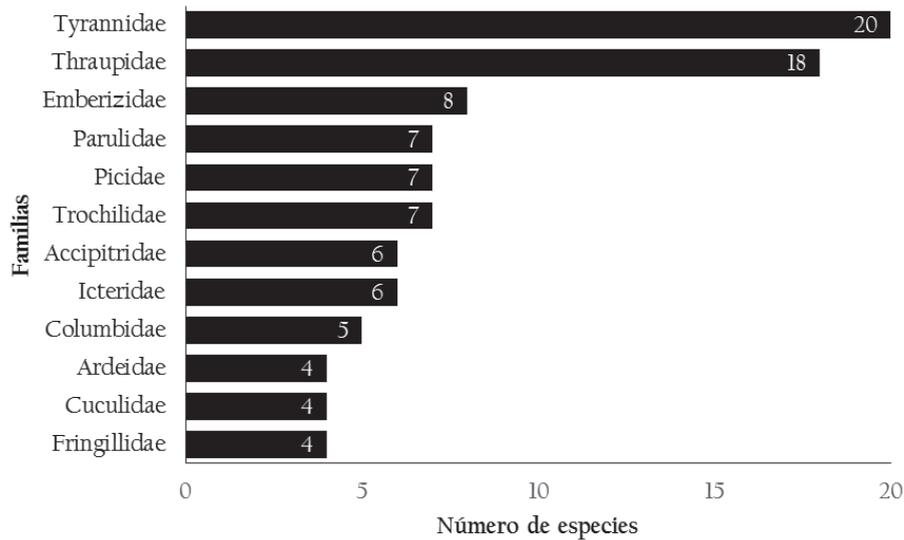
**Figura 2.** Algunos de los ambientes estudiados en el Municipio de Páez, Boyacá, Colombia. a) Bosque primario en la vereda Santa Rita, b) potreros y bosque primario en la Laguna El Guarumal, vereda Guarumal, c) fragmento forestal y potreros en la vereda Paraíso, d) potreros, fragmento de bosque primario intervenido y secundario en la Cascada Caracoles, vereda Caracoles, e) cultivo de Pitaya y f) potreros en la vereda Ururía.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Diversidad de aves

Se registraron e identificaron a lo largo de 14 meses de observación, un total de 133 especies de aves, pertenecientes a 35 familias y 111 géneros (Tabla 1). Las familias con mayor diversidad de especies fueron Tyrannidae (15.1 %) y Thraupidae (13.5 %), seguidas por las familias Emberizidae (6 %), Parulidae (5.2 %) y Trochilidae (5.3 %), estas cinco familias representaron el 45,1 % del total de aves registradas (Figura 3). Se registraron

6 especies del género *Tangara*, siendo este el de mayor diversidad (4.6 %), seguido por los géneros *Euphonia* y *Sporophila* con 3 especies (2.3 % cada uno), en tanto que 13 géneros presentaron 2 especies (1.5 % cada uno) y los 95 restantes sólo una especie (0.75 % cada uno). De acuerdo con la IUCN todas las especies registradas se encuentran en la categoría de Preocupación Menor (LC). De las especies registradas 11 son migratorias (8.3 %), cinco de las cuales pertenecen a la familia Parulidae, dos a Scolopacidae y una a cada una de las familias Anatidae, Ardeidae, Cardinalidae y Tyrannidae (Tabla 1).



**Figura 3.** Familias de aves con mayor riqueza de especies registradas en el municipio de Páez, Boyacá, Colombia (número de especies por familia en el tope de la barra).

Las familias Tyrannidae y Thraupidae son las de mayor diversidad y acogen el 28.5 % de las especies registradas, coincidiendo con otros estudios realizados en la vertiente oriental de la cordillera Oriental de los Andes [44], en diferentes localidades del departamento de Boyacá [45], y en las demás cordilleras de los Andes colombianos [46, 47]. Las familias Emberizidae, Parulidae y Trochilidae, que aquí representan el 16.5 %, también son reportadas con alta diversidad de especies para esta región. Esto indica que la avifauna del municipio de Páez coincide en diversidad de familias y de especies por familia con la de áreas similares del departamento y del país. La diversidad de aves que se registraron en el municipio de Páez representa 6.9 % de la avifauna reportada para Colombia y 1.3 % de la biodiversidad global de este grupo, estimada en 10,000 especies [32]. Las especies registradas

demuestran la alta diversidad de los bosques nublados de esta área de los Andes, y complementan información previa que ubica a esta zona biogeográfica como de gran importancia por la concentración de especies endémicas y de rango restringido [48].

Desafortunadamente estos bosques se encuentran bajo constante presión por la creación de asentamientos humanos y la tala para instalación de cultivos, lo que ha fragmentado el ecosistema, exponiendo las especies de aves que allí habitan al riesgo de extinción [48,49, 50, 51,52]. Esto se suma al peligro que enfrenta la avifauna en Boyacá por el comercio ilegal, ya que las aves representan el 58 % de los decomisos realizados en el departamento [53]. Estas amenazas resaltan la necesidad de implementar medidas que permitan la protección de las aves y las áreas boscosas donde habitan.

**Tabla 1.** Lista de aves registradas en el municipio de Páez, agrupadas por familias. Nombre común aportado por la comunidad local (% de personas que indicaron el nombre). Ambiente donde se ha avistado la especie (P=potrero, Ca= camino, B= bosque o fragmento, F= fuente de agua, S= patio de casa o finca, C= cultivo). Especies migratorias resaltadas en gris.

Tyrannidae	Nombres comunes	Ambiente	Emberizidae	Nombre común	Ambiente
<i>Campostoma obsolotum</i> (Temminck, 1824)	NR	NR	<i>Arremon taciturnus</i> (Hermann, 1783)	NR	NR
<i>Cnemidopterus fuscatus</i> (Wied, 1831)	NR	NR	<i>Oryzoborus fereus</i> (Schäfer, 1859)	NR	NR
<i>Cnipodactes subbrunneus</i> (Schäfer, 1860)	NR	NR	<i>Scalis flaveola</i> (Linnaeus, 1766)	Canario (88)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Colonia colona</i> (Vieillot, 1818)	Colondrina (12)	Ca, F, B, S, C	<i>Sporophila minuta</i> (Linnaeus, 1758)	Yoya (12), Arrocero (32)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Contopus fuscatus</i> (D'Obigny & Lafresnaye, 1837)	NR	NR	<i>Sporophila nigricollis</i> (Vieillot, 1823)	6 Yoya (24), Arrocero (52)	P, Ca, B, S, C
<i>Elaenia flavogaster</i> (Thunberg, 1822)	NR	NR	<i>Sporophila schistacea</i> (Lawrence, 1862)	6 Yoya (24), Arrocero (52)	P, Ca, B, S, C
<i>Hirundinea ferruginea</i> (Gmelin, 1788)	NR	NR	<i>Tolatinia jacarina</i> (Linnaeus, 1766)	NR	NR
<i>Leptopogon superciliosus</i> (Tschudi, 1844)	NR	NR	<i>Zonotrichia capensis</i> (Muller, 1776)	Copetón (52)	P, Ca, B, S, C
<i>Machetornis rixosa</i> (Vieillot, 1819)	Pechiamarillo (20)	P, Ca, B, S	<b>Parulidae</b>		
<i>Megarynchus pitangua</i> (Linnaeus, 1766)	Jetrajado (24)	P, Ca, F, B, S, C	<i>Dendroica fusca</i> (Müller, 1776)	Injetero (16)	P, Ca, B, S, C
<i>Myiarchus cephalotes</i> (Taczanowski, 1879)	Copetón (4)	Ca, F, B, S, C	<i>Leiothlypis peregrina</i> (Wilson, 1811)	NR	NR
<i>Myiarchus ferox</i> (Gmelin, 1789)	NR	P, Ca, C	<i>Mniotilta varia</i> (Linnaeus, 1766)	Guerrillero (8)	Ca, B, S, C
<i>Myiarchus cinerascens</i> (Linnaeus, 1766)	Dabi (4), Jetona (8), Papayuela (28)	P, Ca, B, S, C	<i>Myioborus minatus</i> (Swanson, 1827)	NR	NR
<i>Pitangus sulphuratus</i> (Linnaeus, 1766)	NR	P, Ca, B, S, C	<i>Oporornis agilis</i> (Wilson, 1812)	NR	NR
<i>Pyrocephalus rubinus</i> (Boddaert, 1783)	Colonado (4), Pechirojo (4)	P, Ca, S, C	<i>Parula pitayumi</i> (Vieillot, 1817)	Patito (4), Injetero (8), Melero (16)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Pyrrhuloxia cinnamomea</i> (D'Obigny & Lafresnaye, 1837)	NR	P, Ca, F, B, S, C	<i>Seophaea ruticilla</i> (Linnaeus, 1758)	Candelilla (4)	Ca, F, B, S
<i>Sayornis nigricans</i> (Swanson, 1827)	Cuidapuentes (20)	NR	<b>Trochilidae</b>		
<i>Tyrannus melancholicus</i> (Vieillot, 1819)	Pechiamarillo (4), Jetrajado (8), Siriri (24)	P, F, B, S	<i>Amazilia fimbriata</i> (Gmelin, 1788)	Quincha (24), Colibri (52)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Tyrannus savana</i> (Vieillot, 1808)	NR	P, Ca, S, C	<i>Anhacothorax nigricollis</i> (Vieillot, 1817)	Quincha (20), Colibri (80)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Zimmerius chrysops</i> (Schäfer, 1859)	NR	NR	<i>Chalybura buffinii</i> (Lesson, 1832)	Quincha (20), Colibri (28)	P, Ca, F, S, C
<b>Thraupidae</b>			<i>Chlorostilbon poortmani</i> (Bourcier, 1843)	NR	NR
<i>Cissopis leverianus</i> (Gmelin, 1788)	Chafiro (32), Chafiro blanco (44)	P, Ca, B, S, C	<i>Juliamyia jule</i> (Bourcier, 1842)	NR	F, C
<i>Coereba flaveola</i> (Linnaeus, 1758)	NR	F, B, S, C	<i>Helioaster longirostris</i> (Audebert & Vieillot, 1801)	Quincha (16), Colibri (24)	P, Ca, S, C
<i>Cyanerpes caeruleus</i> (Linnaeus, 1758)	Quincha (4), Azulejo (16), Melero (20), Melero azul (12)	Ca, F, B, S, C	<i>Phaethornis symmptophorus</i> (Gould, 1851)	Quincha (12), Colibri (40)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Cyanerpes cyaneus</i> (Linnaeus, 1766)	Quincha (4), Azulejo (12), Melero (16), Melero azul (16)	Ca, F, B, S, C	<b>Picidae</b>		
<i>Hemipinguis atropileus</i> (Lafresnaye, 1842)	NR	NR	<i>Colaptes punctigula</i> (Boddaert, 1783)	Carpintero (64)	P, Ca, B, S, C
<i>Hemipinguis superciliosus</i> (Lafresnaye, 1840)	NR	NR	<i>Colaptes rubiginosus</i> (Swanson, 1820)	Carpintero (24)	P, Ca, B, S, C
<i>Pipraeidea melanota</i> (Vieillot, 1819)	NR	NR	<i>Dryocopus lineatus</i> (Linnaeus, 1766)	Carpintero real (8), 13 Carpintero (52)	P, Ca, B, S, C
<i>Ramphocelus carbo</i> (Pallas, 1764)	Conqueso (68)	P, Ca, B, S, C	<i>Lepidocolaptes souliei</i> (Des Murs, 1849)	NR	NR
<i>Salpator straitipectus</i> (Lafresnaye, 1847)	NR	NR	<i>Melanerpes cruentatus</i> (Boddaert, 1783)	Carpintero (36)	P, Ca, B, S, C
<i>Tangara arthus</i> (Lesson, 1832)	NR	P, Ca, B, S	<i>Picussum squamulatus</i> (Lafresnaye, 1854)	NR	NR
<i>Tangara cyanicollis</i> (D'Obigny & Lafresnaye, 1837)	Azulejo azul (4), Monja azul (4), Monja (16), Monjita (44)	P, Ca, F, B, S, C	<i>Penillornis passerinus</i> (Linnaeus, 1766)	NR	NR
<i>Tangara guttata</i> (Cabanis, 1830)	NR	NR	<b>Acipitridae</b>		
<i>Tangara grola</i> (Linnaeus, 1758)	NR	NR	<i>Buteo magnirostris</i> (Gmelin, 1788)	Águila (4), Aguilucho (36)	P, Ca, B, S, C
<i>Tangara vitriolina</i> (Cabanis, 1850)	Monja amarilla (4), Monja (16), Monjita (52)	P, Ca, F, B, S, C	<i>Buteo nitidus</i> (Latham, 1790)	NR	NR
<i>Tangara xanthocephala</i> (Tschudi, 1844)	NR	NR	<i>Elaeoides forficatus</i> (Linnaeus, 1758)	1 Aguilucho / 5 Tijereta	P, Ca, C
<i>Tersina viridis</i> (Illiger, 1811)	Azulejo (8)	P, Ca, B, S, C	<i>Falco sparverius</i> (Linnaeus, 1758)	Gavilicho (32)	P, Ca, B, S, C
<i>Thraupis episcopus</i> (Linnaeus, 1766)	Azulejo (92)	P, Ca, B, S, C	<i>Herpetoheres cachimans</i> (Linnaeus, 1758)	Garrapatero (4), Guaco (44)	P, Ca, B, S, C
<i>Thraupis palmarum</i> (Wied, 1821)	Mirra (4), Azulejo (4), Azulejo Café (48)	P, Ca, B, S, C	<i>Mivago chimachima</i> (Vieillot, 1816)	Pato (4), Garrapatero (40)	P, Ca, F, B, S, C

Continuación **Tabla 1.** Lista de aves registradas en el municipio de Páez, agrupadas por familias. Nombre común aportado por la comunidad local (% de personas que indicaron el nombre). Ambiente donde se ha avistado la especie (P=potrero, Ca= camino, B= bosque o fragmento, F= fuente de agua, S= patio de casa o finca, C= cultivo) Especies migratorias resaltadas en gris.

Letridae	Nombre común	Ambiente	Corvidae	Nombre común	Ambiente
<i>Cacicus veta</i> (Linnaeus, 1758)	Chajiro (4), Arrendajo (52)	P, Ca, B, S, C	<i>Cyanocorax violaceus</i> (Du Bus de Gisignies, 1847)	Chancha (28)	P, Ca, B, S, C
<i>Gymnomystax mexicanus</i> (Linnaeus, 1766)	Mochuelo (12), Chafiro (36)	P, Ca, B, S, C	<i>Cyanocorax yncas</i> (Boddaert, 1783)	Berrriador (4), Quenquén (44)	P, Ca, B, S, C
<i>Icterus chrysater</i> (Lesson, 1844)	Chafiro amarillo (8), Chafiro (48)	P, Ca, F, B, S, C	<b>Cotingidae</b>		
<i>Molothrus bonariensis</i> (Gmelin, 1789)	Cocha (24)	P, Ca, B, S, C	<i>Lipaugus unirufus</i> (Schater, 1859)	NR	NR
<i>Paruscolinus angustifrons</i> (Spix, 1824)	Guapuchón (4), Arrendajo (4), Muchilero (64)	P, Ca, F, B, S, C	<i>Lipaugus vociferans</i> (Wied-Neuwied, 1820)	NR	NR
<i>Sturnella magna</i> (Linnaeus, 1758)	Miría Potrerera (12), Perdiz Potrerera (16), Yegüero (28)	P, Ca, F, B, S, C	<b>Cracidae</b>		
<b>Columbidae</b>			<i>Oryzopsis guttata</i> (von Spix, 1825)	Pava (68)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Columba livia</i> (Gmelin, 1789)	Torcaza (8), Paloma (16), Suro (76)	P, Ca, B, S, C	<i>Penelope argyris</i> (Bonaparte, 1856)	Pava Guacharaca (16), Pava (40)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Columba squamata</i> (Lesson, 1831)	Torcaza (8), Baldeza (16)	P, Ca, F	<b>Hirundinidae</b>		
<i>Columba talpacoti</i> (Temminck, 1810)	Baldeza (64)	P, Ca, B, S, C	<i>Progne subis</i> (Gmelin, 1789)	Golondrina (44)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Lepotilia rufaxilla</i> (Richard & Bernard, 1792)	NR	NR	<i>Pygochelidon cyanoleuca</i> (Vieillot, 1817)	Arrendajo (4), Golondrina (44)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Patagona fasciata</i> (Spix, 1823)	Suro (8), Torcaza (32)	P, Ca, F, B, S, C	<b>Ramphastidae</b>		
<b>Ardeidae</b>			<i>Aulacorhynchus haematopygus</i> (Gould, 1835)	Yátaro (16), Pelicano (28), Tucán (40)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Ardea alba</i> (Linnaeus, 1758)	Garza (24), Garza grande (36)	P, F, C	<i>Pteroglossus castaneus</i> (Gould, 1834)	Pelicano (12), Yátaro (24), Tucán (44)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Bubulcus ibis</i> (Linnaeus, 1758)	Garza Blanca (8) / Garza (72)	P, F, C	<b>Scopaciidae</b>		
<i>Egretta caerulea</i> (Linnaeus, 1758)	Garza Azul (16), Garza Negra (20), Garza samura (44)	P, Ca, F, S, C	<i>Tringa melanoleuca</i> (Gmelin, 1789)	Caica (12)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Syrigma sibilatrix</i> (Temminck, 1824)	4 Garza (16), Garza silbadora (48)	P, Ca, F, S, C	<i>Tringa solitaria</i> (Wilson, 1813)	Jaquero (8), Caica (20)	P, Ca, F, B, S, C
<b>Cuculidae</b>			<b>Thamnophilidae</b>		
<i>Coccyzus melacoryphus</i> (Vieillot, 1817)	NR	P, B	<i>Sakesporus canadensis</i> (Linnaeus, 1766)	NR	NR
<i>Crotophaga ani</i> (Linnaeus, 1758)	Jiriguelo (76)	P, Ca, F, B, S, C	<i>Thamnophilus dolatus</i> (Linnaeus, 1764)	NR	NR
<i>Piaya cayana</i> (Linnaeus, 1766)	Cuervo (4), Candelo (52)	P, Ca, B, S, C	<b>Caprimidae</b>		
<i>Tapera naevia</i> (Linnaeus, 1766)	NR	Ca, B, S, C	<i>Eubucco bourcierii</i> (Lafresnaye, 1845)	NR	NR
<b>Fringillidae</b>			<b>Cardinalidae</b>		
<i>Euphonia chlorotica</i> (Linnaeus, 1766)	NR	F, B, S	<i>Piranga rubra</i> (Linnaeus, 1758)	Canario (20)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Euphonia lanirostris</i> (D'Orb. & Lafresn. 1837)	NR	Ca, B, S	<b>Charadriidae</b>		
<i>Euphonia xanthogastrus</i> (Sundevall, 1834)	NR	Ca, B, S	<i>Vanellus chilensis</i> (Molina, 1782)	Corocora (4), Alcarabán (24), Caica (36)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Spinus psaltria</i> (Spix, 1823)	Arrendajo (4), Yoya (32)	P, Ca, B, S, C	<b>Gallinidae</b>		
<b>Anatidae</b>			<i>Gallus gallus</i> (Cuvier, 1816)	Colibrí (8), Picaflor (16)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Anas cyanoptera</i> (Vieillot, 1816)	Pato salvaje (12), Pato (44)	P, F, S	<i>Jacana jacana</i> (Linnaeus, 1766)	Chilaco (12), Gallito de laguna (28)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Dendrocygna autumnalis</i> (Linnaeus, 1758)	Güire (20)	F, S, C	<b>Pedicularidae</b>		
<i>Dendrocygna vaudata</i> (Linnaeus, 1766)	Güire (20)	F, S, C	<i>Tachybaptus dominicus</i> (Linnaeus, 1766)	Pato (8), Zambullidor (24)	F
<b>Furnariidae</b>			<b>Psittacidae</b>		
<i>Anabaccheria striatocollis</i> (Lafresnaye, 1840)	NR	B, S	<i>Forspus conspicillatus</i> (Lafresnaye, 1848)	Periquillo (16), Piriquillo (80)	P, Ca, F, B, S, C
<i>Sittosomus griseicapillus</i> (Vieillot, 1818)	NR	NR	<b>Bulidae</b>		
<i>Synallaxis gujanensis</i> (Gmelin, 1789)	Mula (24)	P, Ca, F, B, S, C	<i>Aramidés cajanensis</i> (Müller, 1776)	Chilaco (4), Pato Gualili (24)	P, Ca, F, B, S, C
<b>Turdidae</b>			<b>Threskiornithidae</b>		
<i>Mimus griseus</i> (Vieillot, 1808)	Miría Blanca (28), Miría (48)	P, Ca, F, B, S, C	<i>Phimosus infuscatus</i> (Lichtenstem, 1823)	Garza Samura (16) / Zamura (36)	P, Ca, F, S, C
<i>Turdus ignobilis</i> (Schater, 1857)	NR	P, Ca, B, S, C	<b>Trogonidae</b>		
<i>Turdus nudigenis</i> (Lafresnaye, 1848)	Miría (12), Miría embarradora (32)	P, Ca, F, B, S, C	<i>Cypripetellus soui</i> (Hermann, 1783)	NR	NR
<b>Cathartidae</b>			<b>Troglodytidae</b>		
<i>Cathartes aura</i> (Linnaeus, 1758)	Águila (4), Chula (12), Gualia (52)	P, Ca, B, S, C	<i>Troglodytes solstitialis</i> (Schater, 1859)	Cucarachero (20)	P, Ca, S, C
<i>Coragyps atratus</i> (Bechstein, 1793)	Chulo (8), Chula (92)	P, Ca, B, S, C	<b>Vireonidae</b>		
			<i>Cyclarhis gujanensis</i> (Gmelin, 1789)	NR	NR

La transformación de los ambientes forestales es un factor que afecta notablemente la mayoría de los ecosistemas del municipio de Páez, y sus efectos se acumulan a través del tiempo, modificando su función ecológica a múltiples escalas [50, 52, 54]. En consecuencia, la fragmentación interrumpe procesos bióticos desarrollados por las aves, funciones que resultan vitales para el mantenimiento de los ecosistemas [55], así como del equilibrio ecológico de los agroecosistemas establecidos en el municipio, lo que lleva a la reducción del hábitat adecuado para la avifauna [51, 52, 56].

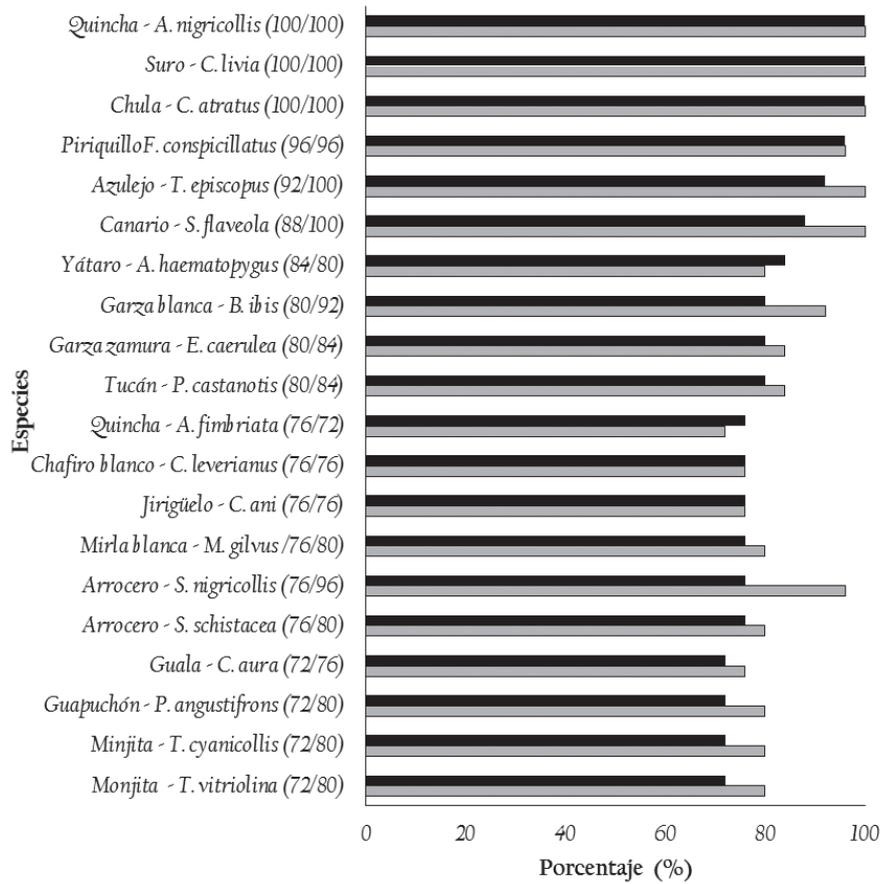
La diversidad de especies encontrada en Páez refleja una alta participación de las aves en la provisión y mantenimiento de servicios ecosistémicos, representados en servicios culturales de recreación, inspiración y espiritualidad, derivados de la simple presencia de estos organismos en el ecosistema. Servicios de regulación como el control de plagas en casas es realizado por cucaracheros (*T. solstitialis*) y papayuelas (*M. cayanensis*), y en cultivos es llevado a cabo por gaviluchos (*F. sparvenius*), aguiluchos (*B. magnirostris*), tijeretas (*E. forficatus*), guacos (*H. cachinnans*) garrapateros (*M. chimachima*) entre otros, que ayudan a mantener controladas las poblaciones de insectos, roedores y serpientes. También resultan imprescindibles para la eliminación de cadáveres las aves carroñeras como la guala (*C. aura*) y el chula (*C. atratus*). Otros servicios ecosistémicos de importancia son los de apoyo como la polinización realizada por quinchas (Trochilidae) y meleros (Thraupidae), y la dispersión de semillas realizada por arroceros (Emberizidae), monjitas (Thraupidae) y mirlas (Turdidae), entre otros [29, 30, 57, 58]. Este importante papel de las aves debe darse a conocer a las comunidades rurales y urbanas, para ayudar a generar sentido de pertenencia con la avifauna local e incentivar la colaboración en su protección. Esto también ayudaría a mejorar las condiciones para desarrollar el aviturismo y la asimilación de esta actividad como fuente de recursos económicos.

El aviturismo ha contribuido al desarrollo económico y al manejo racional de los recursos naturales en áreas rurales, y en algunos casos ha reavivado la economía de lugares apartados, esta es una de las más sanas y sustentables formas de ecoturismo [59, 60]. Así, las 133 especies de aves aquí reportadas para el municipio de Páez, 11 de ellas migratorias, representan un atractivo que puede ser utilizado para conquistar a los avituristas y demás ecoturistas.

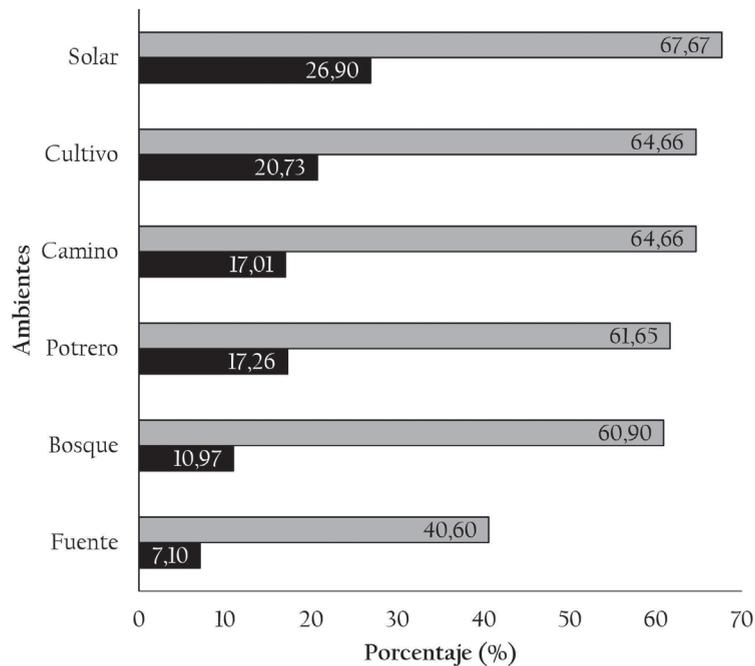
### 3.2 Nombres comunes locales y avistamientos

Se obtuvo información sobre los nombres comunes locales del 63.16% de las especies registradas y reportes de avistamiento del 73.68% de ellas. Para el 21.05% de las especies se registró un nombre común, en tanto que el 30.08% registraron dos nombres, el 8.27% tres nombres, y el 3.01% cuatro nombres, solo una especie, *Egretta caerulea*, registró 5 nombres diferentes. Para 36.84% de las especies no se registró nombre común. Los habitantes conocen, en promedio, el nombre de 30.46% de las especies de aves presentadas, con máxima de 42.9% y mínima de 15.8%. También se reporta el avistamiento de 39.96% de dichas aves, con máxima de 48.1% y mínima de 26.3%, el 10.53% de ellas sin nombre común, y el 26.32% sin ningún tipo de reporte.

Todas las personas indagadas reportaron el avistamiento y el nombre común de tres especies, la quincha (*A. nigricollis*), el suro (*C. livia*) y el chula (*C. atratus*). El azulejo (*T. episcopus*), fue observado por todas las personas entrevistadas y el 92% lo conoce por su nombre. Otras especies con reportes de nombres comunes y avistamiento por encima del 80% son: el piriquillo (*Forfus conspicillatus*), el canario (*S. flaveola*) y el tucán (*A. haematopygus*) (Figura 4). La mayor parte de los avistamientos suceden en el patio de casas y fincas, en las áreas de cultivo y en potreros. Por otra parte, los avistamientos parecen distribuirse en forma similar, exceptuando las fuentes de agua en donde se reportan el 40.6% de las especies, los demás ambientes registraron entre 60-76% de ellas (Figura 5).



**Figura 4.** Nombre común y especie de las aves con mayor número de reportes en el municipio de Páez, Boyacá, Colombia. Nombres comunes (barra negra) y avistamientos (barra gris), valores correspondientes entre paréntesis.



**Figura 5.** Porcentaje de especies de aves registradas (gris) y avistadas en cada ambiente (negro), valores en el extremo de la barra.

La comunidad rural local reconoce por algún nombre común buena parte de su avifauna (63.16%), con un promedio por habitante de 30 especies, además reporta el avistamiento de catorce especies más para las cuales no tiene nombre, lo que señala que han percibido más de la mitad de las especies de aves registradas aquí. El 40% de las aves fueron avistadas por más de la mitad de los habitantes indagados, este grupo representa las especies con mayor potencial para su avistamiento en el municipio de Páez, y pueden ser focalizadas para su aprovechamiento en la actividad ecoturística. También se reporta una distribución casi homogénea de los avistamientos en los ambientes observados y poca variación en el número de especies registradas en cada ambiente, lo que favorece el avistamiento en cualquiera de ellos. Esta información puede usarse para el desarrollo de proyectos educativos y económicos que busquen involucrar de forma activa a la comunidad en la conservación y aprovechamiento de su avifauna, facilitando la interacción entre académicos, turistas y habitantes locales [14, 15, 16].

### 3.3 Conservación y educación ambiental

El conocimiento que la comunidad local posee de las aves registradas, sumada a su diversidad y belleza (ver ejemplos en Figura 6), hacen del aviturismo una oportunidad para para el municipio de Páez. Esta actividad favorecería la conservación de elementos importantes que se encuentran dentro de un paisaje fragmentado, aprovechando sus servicios ecosistémicos para el bienestar de la comunidad [59, 60, 61]; la cual sería beneficiaria del dinero captado por esta actividad, la inversión en el desarrollo socioeconómico y la protección de áreas de interés ambiental [59]. La belleza y diversidad del paisaje que ofrece el piedemonte llanero, los sitios para el esparcimiento sobre el río Upía y la quebrada Paraiseña, y una comunidad que requiere de nuevas herramientas para alcanzar su desarrollo, pueden ser condiciones propicias para el desarrollo del aviturismo en este municipio.

Tal como señala la literatura sobre este tópico, el ecoturismo, y especialmente el aviturismo, presenta tres grandes fortalezas como alternativa para uso y conservación de los recursos naturales: i.] tiene un bajo impacto ambiental en los

ecosistemas donde es desarrollado; ii.) fortalece la relación del turista con el área visitada mediante procesos de enseñanza y aprendizaje; iii.) es un sector del ecoturismo que promueve el desarrollo socioeconómico sustentable de las comunidades involucradas. [29, 56, 58, 62, 63]. El aviturismo tiene otras ventajas como el hecho de no exigir un alto acondicionamiento físico de las personas que deseen realizarlo, ni gran inversión para iniciarse, y puede practicarse a simple vista, con cámaras o binoculares, o sencillamente escuchando el canto de las aves. Por tanto, puede ser practicado por personas de cualquier edad y el recurso natural no es capturado ni extraído [26, 60, 64]. El aviturismo en sí mismo genera conocimiento mediante las observaciones realizadas por los avituristas, las cuales permiten enriquecer el registro de la avifauna y aumentar la probabilidad de registrar especies poco comunes o difíciles de fotografiar. Una vez en desarrollo la actividad aviturística, es necesario generar una estrategia para coleccionar, almacenar y aprovechar dicha información, mediante listas de chequeo y registros fotográficos y auditivos, haciendo partícipes a los avituristas del proceso investigativo, fortaleciendo así su relación con el lugar.

El uso de plataformas o bases de datos online como WikiAves de Colombia, eBird, Wiki Aves, Proaves, SEO Birdlife o Avibase permitiría enriquecer el conocimiento de la avifauna del municipio de Páez, además de conocer su distribución, lugares y épocas de mayor ocurrencia. Esta información muestra a los ecoturistas, avituristas e investigadores la diversidad y belleza de las especies que pueden observar o investigar en el municipio. Además, estos recursos facilitan el proceso de identificación de las especies registradas, gracias al amplio y diverso grupo de investigadores asociados a ellos, ayudando a concretar el conocimiento y facilitando su uso en el planeamiento de las acciones a tomar en pro de la conservación y uso de la avifauna local [36, 37, 38].

En el campo de la educación ambiental, esta información sobre la biodiversidad local se podría usar en la capacitación de guías para que acompañen a los avituristas en los recorridos, y para dar a conocer a la comunidad la diversidad de aves de su región y los beneficios que estas ofrecen. También sería información de utilidad

para el desarrollo de actividades escolares en diferentes áreas del conocimiento como ciencias naturales y educación ambiental, matemáticas, ciencias sociales, entre otras. Por tanto, se propo-

ne plasmar esta diversidad de forma digital y física para facilitar su acceso, adopción y posterior uso por parte de las instituciones educativas en el proceso formativo de sus estudiantes.



**Figura 6.** Nombre común y nombre científico de algunas aves fotografiadas en Páez, Boyacá, Colombia. a) Garza silvadora - *Syrigma sibilatrix*, b) Guaco - *Herpetoteres cachinnans*, c) Pava - *Ortalis gutatta*, d) Quincha - *Phaethornis syrmatorphus*, e) Tucán - *Pteroglossus castanotis*, f) Carpintero - *Colaptes punctigula*, g) Monjita - *Tangara cyanicollis*, h) Quenqué - *Cyanocorax yncas*. Fotos: Oscar Perdomo.

Desde el punto de vista logístico, el municipio de Páez cuenta con diferentes vías de acceso terrestre que favorecen la visita de ecoturistas. Se localiza a 104 Km. y 4 horas de viaje de la ciudad de Tunja, a 204 Km. y 5 horas de Villavicencio

(Meta) y 115 Km. y 4 horas de viaje desde Yopal (Casanare). Si bien el uso de carreteras y caminos del municipio facilita el establecimiento de rutas de observación, estas requieren de una apropiada señalización, la adecuación de puntos de observa-

ción y demás condiciones para el buen desarrollo de los recorridos por parte de los turistas. De esta forma se generaría empleo y se promocionaría el aviturismo entre la comunidad. Se sugiere que todo esté acompañado de una estrategia de mercadeo que resalte las cualidades del paisaje del municipio, su biodiversidad y las características socioculturales de su población.

Se resalta que las áreas que se consideran con mayor potencial para el aviturismo en el municipio de Páez son la vereda Santa Rita; donde se encuentra la laguna “El Guarumal” rodeada de palmas y áreas boscosas, y la vereda Paraíso sobre la cuenca hidrográfica de la quebrada Paraiseña; que cuenta con áreas de bosque bien conservadas, condiciones que aumentan la presencia de aves. Estas dos veredas son las más cercanas a los Llanos Orientales y presentan el mejor estado de conservación del área municipal, además de atractivos adicionales como la laguna y la quebrada. Por otro lado, en las veredas Canales, Ceibal, Guamal y Ururía, localizadas entre las vertientes de la quebrada Paraiseña y el río Upía, también se observó una alta ocurrencia de aves, a pesar del grado de fragmentación y la instalación de potreros y cultivos. Estos ambientes antropizados también se pueden usar para la observación de aves y el desarrollo de recorridos fotográficos, al tiempo que se muestran las actividades agropecuarias del municipio. Entre las especies de aves registradas y que representan el mayor atractivo se destacan: la garza silvadora (*Syrigma sibilatrix*), el guaco (*Herpetoteres cachinnans*), la pava (*Ortalis gutatta*), la quinchá (*Phaethornis syntrochilus*), el tucán (*Pteroglossus castanotis*), el carpintero (*Colaptes punctigula*), la monjita (*Tangara cyanicollis*) y el quenqué (*Cyanocorax yncas*) (Figura 6), belleza y diversidad que favorece la promoción del municipio como destino ecoturístico.

El conocimiento de la avifauna local y su biodiversidad representativa es la información base para desarrollar cualquier actividad ecoturística o académica [26, 59]. El presente estudio es el primero que registra las aves de este municipio, por tanto, se requiere ampliar esta información con el propósito de fortalecerla y usarla para la promoción tanto del aviturismo, como de la investigación, la conservación y la educación ambiental. Resulta fundamental la implementación

de nuevos estudios utilizando otros métodos para el registro de aves, como redes de niebla, registros sonoros o cámaras trampa, lo que mejorará el conocimiento de las especies locales, al incluir aquellas difíciles de observar y fotografiar.

También se sugiere realizar estudios de otros grupos de animales y plantas. Estos son los primeros pasos para establecer áreas de interés para el ecoturismo y la conservación, cuyos objetivos deben estar inmersos en el Plan de Desarrollo Municipal y Plan de Ordenamiento Territorial. Para lograrlo debe buscarse apoyo de los entes locales, regionales y nacionales de protección y conservación de los recursos naturales. También es necesario integrar a los profesionales del área, quienes poseen la formación idónea para generar propuestas educativas, turísticas y académicas acordes a las necesidades y oportunidades a nivel local, soportadas en el conocimiento existente y promoviendo un impacto positivo en la comunidad del municipio de Páez.

#### 4. CONCLUSIONES

El municipio de Páez, por encontrarse en el piedemonte llanero, presenta una alta diversidad de aves, similar a la reportada para otras regiones de los Andes, con especies visualmente atractivas y posibles de fotografiar en recorridos por los caminos rurales y carreteras. Las especies y los nombres comunes reportados por la comunidad son una valiosa información que facilita el avance de la conservación, investigación, educación y ecoturismo, para promover el desarrollo de las comunidades rurales y divulgar la importancia de los servicios ecosistémicos prestados por esta biodiversidad. El aviturismo representa una opción social, económica y ecológicamente viable, que puede generar nuevos espacios para el desarrollo de la comunidad, la conservación de áreas forestales de importancia, la implementación de estudios biológicos y la promoción del municipio de Páez como un destino ecoturístico. Además, la comunidad local reconoce con nombres vernáculos gran parte de su avifauna y los lugares donde esta se puede observar, lo cual representa un importante recurso al momento de desarrollar iniciativas aviturísticas. Para enfrentar y solucionar los problemas ambientales relacionados con la pérdida de hábitat y la consecuente pérdida de

especies, se debe restablecer la conexión con la naturaleza y promover en los ciudadanos el interés por conocer la biodiversidad del municipio de Páez, las formas de usarla y los beneficios que puede obtener de ella.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la comunidad rural del municipio de Páez, Boyacá, especialmente a los habitantes de la vereda Ururúa, por su colaboración y apoyo durante el trabajo de campo. También agradecemos a los evaluadores anónimos por las sugerencias para optimizar el manuscrito, y a Bruno Ubiali por la revisión y aportes al documento final.

## REFERENCIAS

- [1] T. Cutler y D. Swann, “Using remote photography in wildlife ecology: a review”, *Wildl. Soc. Bull.* vol. 27, no. 3, pp. 571-581, 1999.
- [2] K. Karanth, J. Nichols, N. Kumar y J. Hines, “Assessing tiger population dynamics using photographic capture–recapture sampling”, *Ecology* vol. 87, no. 11, pp. 2925-2937. 2006. [http://dx.doi.org/10.1890/0012-9658\(2006\)87\[2925:ATP-DUP\]2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1890/0012-9658(2006)87[2925:ATP-DUP]2.0.CO;2)
- [3] K. Winker, J. Reed, P. Escalante, R. Askins, C. Cicero, G. Hough y J. Bates, “The importance, effects, and ethics of bird collecting”, *Auk*, vol. 127, no. 3, pp. 690-695. 2010. <https://doi.org/10.1525/auk.2010.09199>
- [4] K. Bevinger y H. Brøseth, “Impact of power lines on bird mortality in a subalpine area”. *Anim Biodivers Conserv*, vol. 27, no. 2, pp. 67-77, 2004.
- [5] J. Kontkanen, S. Kärkkäinen, P. Dillon, A. Hartikainen-Ahia y M. Åhlberg, “Collaborative processes in species identification using an internet-based taxonomic resource”, *Int J Sci Educ* vol. 38, no. 1, pp. 96-115. 2016. <https://doi.org/10.1080/09500693.2015.1129469>
- [6] R. Gregory, D. Gibbons y P. Donald, “Bird census and survey techniques”, in *Bird Ecology and Conservation: A Handbook of Techniques*, Sutherland, W., I. Newton, R. Green, Eds. Oxford: University Press, 2004, pp. 17-55.
- [7] J. Yoshizaki, K. Pollock, C. Brownie y R. Webster, “Modeling misidentification errors in capture-recapture studies using photographic identification of evolving marks”, *Ecology* vol. 90, no. 1, pp. 3-9. 2009. <https://doi.org/10.1890/08-0304.1>
- [8] M. Heubeck, S. Gear y M. Harris. “A photographic resurvey of seabird colonies on Foula, Shetland”, *Scottish Birds* vol. 34, no. 4, pp. 291-302. 2014.
- [9] R. Major, “Identification of nest predators by photography, dummy eggs, and adhesive tape”, *Auk* vol. 108, no. 1, pp. 190-195, 1991.
- [10] K. Brautigam, D. Osborne y D. White Jr., “Photographic evidence and chronology of nest parasitism by a Wild Turkey (*Meleagris gallopavo*)”, *Wilson J. Ornithol* vol. 128, no. 1, pp. 204-207, 2016. <https://doi.org/10.1676/1559-4491-128.1.204>
- [11] A. Delgado-Ch, J. Calderón-L, Y. Rosero-M, R. Fernández-G y C. Flórez-P. “Ampliaciones de distribución de aves en el suroccidente colombiano”, *Ornitología Colombiana* vol. 14, pp. 112-124, 2014.
- [12] T. Donegan y B. Huertas, “Noteworthy bird records on San Andrés island, Colombia”, *Conservación Colombiana* vol. 22, pp. 8-12, 2015.
- [13] J. Dickinson, J. Shirk, D. Bonter, R. Bonney, R. Crain, J. Martin, T. Phillips y K. Purcell, “The current state of citizen science as a tool for ecological research and public engagement”, *Front Ecol Environ* vol. 10, no. 6, pp. 291-297, 2012. <https://doi.org/10.1890/110236>
- [14] A. Machado y M. Morera, *Nombres comunes de las plantas y los animales de Cana-*

- rias. La Laguna: Academia Canaria de La Lengua, 2005.
- [15] A. Angulo, “Nombres comunes y técnicos de los peces de agua dulce de Costa Rica”, *Revista de Filología y Lingüística de la Universidad de Costa Rica* vol. 39, no. 2, pp. 77-103, 2013. <https://doi.org/10.15517/rfl.v39i2.15061>
- [16] L. Sandoval, “Nombres comunes de las aves de Costa Rica: significado y origen”, *Revista de Filología y Lingüística de la Universidad de Costa Rica* vol. 32, no. 1, pp. 247-259, 2006. <https://doi.org/10.15517/rfl.v32i1.4330>
- [17] J. Remsen, J. Areta, C. Cadena, S. Claramunt, A. Jaramillo, J. Pacheco, J. Pérez-Emán, M. Robbins, F. Stiles, D. Stotz, y K. Zimmer. “A classification of the bird species of South America” [online] American Ornithologists Union, 2018. Disponible en: <http://www.museum.lsu.edu/~Remsen/SACCBaseline.htm>
- [18] J. Avendaño, G. Stiles y C. Cadena. “A new subspecies of Common Bush-Tanager (*Chlorospingus flavopectus*, Emberizidae) from the east slope of the Andes of Colombia”, *Ornitología Colombiana* vol. 13, pp. 44-58. 2013.
- [19] J. Avendaño, A. Cuervo, J. López-O, N. Gutiérrez-Pinto, A. Cortés-Diago y C. Cadena, “A new species of tapaculo (Rhinocryptidae: *Scytalopus*) from the Serranía de Perijá of Colombia and Venezuela”, *Auk* vol. 132, no. 2, pp. 450-466, 2015. <https://doi.org/10.1642/AUK-14-166.1>
- [20] O. Acevedo-Charry, A. Cárdenas, B. Coral-Jaramillo, W. Daza, J. Jaramillo y J. Freile, “First record of Subtropical Pygmy Owl *Glaucidium parkeri* in the Colombian Andes” *Bull. Br. Orn. Club* vol. 135, no. 1, pp. 77-79, 2015
- [21] D. Ayala, G. Bermeo y A. Burbano, “Primeros registros del carpintero cabecirrufo (*Ceelus spectabilis*: Picidae) en Colombia”, *Acta Biológica Colombiana* vol. 21, no. 3, pp. 649-652, 2016.
- [22] L. Gómez-Bernal, F. Ayerbe-Quiñones y P. Negret, “Nuevos registros de aves en el piedemonte amazónico colombiano. *Cotinga* vol. 38, no. 23-32, 2016.
- [23] T. Donegan, M. McMullan, A. Quevedo y P. Salaman, “Revision of the status of bird species occurring or reported in Colombia 2013”, *Conservación Colombiana* vol. 19, pp. 3-10, 2013.
- [24] T. Donegan, J. Verhelst, T. Ellery, O. Cortés-Herrera y P. Salaman, “Revision of the status of bird species occurring or reported in Colombia 2016 and assessment of Bird-Life International’s new parrot taxonomy”, *Conservación Colombiana* vol. 24, no. 12-36, 2016.
- [25] R. Steven, C. Morrison y J. Castley, “Bird-watching and avitourism: a global review of research into its participant markets, distribution and impacts, highlighting future research priorities to inform sustainable avitourism management”, *J Sustain Tour* vol. 23, no. 8-9, pp. 1257-1276, 2014. <https://doi.org/10.1080/09669582.2014.924955>
- [26] D. Biggs, J. Turpie, C. Fabricius y A. Spenceley, “The value of avitourism for conservation and job creation - An analysis from South Africa”, *Conserv Soc* vol. 9, no. 1, pp. 80-90. 2011. <https://doi.org/10.4103/0972-4923.79198>
- [27] R. Steven, C. Morrison y J. Castley, “Exploring attitudes and understanding of global conservation practice among birders and avitourists for enhanced conservation of birds”. *Bird Conserv Int* vol. 27, no. 2, pp. 224-236, 2016. <https://doi.org/10.1017/S0959270916000174>
- [28] L. Sánchez-González y R. Ortega-Álvarez, “Monitoreo comunitario de aves: un elemento fundamental en los esfuerzos de conservación de la biodiversidad”, in *Plumas de multitudes, integración comunitaria en*

- el estudio y monitoreo de aves en México, Ortega-Álvarez, R., L. Sánchez-González y H. Berlanga-García, Eds. México: Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad, 2015, pp. 13-22.
- [29] D. Wenny, T. Devault, M. Johnson, D. Kelly, Ç. Şekercioğlu, D. Tomback y C. Whelan, “The need to quantify ecosystem services provided by birds”, *Auk* vol. 128, no. 1, pp. 1-14, 2011. <https://doi.org/10.1525/auk.2011.10248>
- [30] Millennium Ecosystem Assessment (MEA). 2005. Ecosystems and Human Well-Being: Synthesis. Island Press, Washington, D.C. 137 pp.
- [31] S. Pimm, P. Raven, A. Peterson, Ç. Şekercioğlu y P. Ehrlich, “Human impacts on the rates of recent, present, and future bird extinctions” *P Natl Acad Sci-Biol* vol. 103, no. 29, pp. 10941-10946, 2006. <https://doi.org/10.1073/pnas.0604181103>
- [32] S. Pimm, C. Jenkins, R. Abell, T. Brooks, J. Gittleman, L. Joppa, P. Raven, C. Roberts y J. Sexton, “The biodiversity of species and their rates of extinction, distribution, and protection”, *Science* vol. 344, no. 6187, 1246752, 2014. <https://doi.org/10.1126/science.1246752>
- [33] G. Ceballos, P. Ehrlich, A. Barnosky, A. García, R. Pringle y T. Palmer, “Accelerated modern human-induced species losses: Entering the sixth mass extinction”, *Science advances* vol. 1, no. 5, e1400253, 2015. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1400253>
- [34] R. Dirzo, H. Young, M. Galetti, G. Ceballos, N. Isaac y B. Collen, “Defaunation in the Anthropocene”, *Science* vol. 345, no. 6195 pp. 401-406, 2014. <https://doi.org/10.1126/science.1251817>
- [35] M. Novacek, “Engaging the public in biodiversity issues”. *P Natl Acad Sci-Biol* vol. 105, no. 1, pp. 11571-11578, 2008. <https://doi.org/10.1073/pnas.0802599105>
- [36] B. Sullivan, C. Wood, M. Iliff, R. Bonney, D. Fink y S. Kelling, “eBird: A citizen-based bird observation network in the biological sciences”, *Biol Conserv* vol. 142, no. 10, pp. 2282-2292, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2009.05.006>
- [37] Wood, C., B. Sullivan, M. Iliff, D. Fink y S. Kelling. 2011. eBird: Engaging Birders in Science and Conservation. *PLoS Biol* vol. 9, no. 12, e1001220, 2011. <https://doi.org/10.1371/journal.pbio.1001220>
- [38] B. Sullivan, J. Aycrigg, J. Barry, R. Bonney, N. Bruns, C. Cooper, T. Damoulas, A. Dhondt, T. Dietterich, A. Farnsworth, D. Fink, J. Fitzpatrick, T. Fredericks, D. Winkler, W. Wong, C. Wood, J. Yu y S. Kelling, “The eBird enterprise: an integrated approach to development and application of citizen science”, *Biol Conserv* vol. 169, pp. 31-40, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2013.11.003>
- [39] W. Stapp, D. Bennett, W. Bryan, J. Fulton, J. MacGregor, P. Nowak, J. Swan, S. Havlik, “The concept of environmental education”, *J Environ Educ* vol. 1, no. 1, pp. 30-31, 1969.
- [40] F. Tilden, *Interpreting our heritage*. Chapel Hill: University of North Carolina Press, 2007.
- [41] S. Cáceres-Andrade y J. Urbina-Cardona, “Ensamblajes de anuros de sistemas productivos y bosques en el piedemonte llanero, departamento del Meta, Colombia”, *Caldasia* vol. 31 no. 1, pp. 175-194, 2009. <https://doi.org/10.15446/caldasia>
- [42] M. McMullan, A. Quevedo y T. Donegan, *Guía de Campo de las Aves de Colombia*. Bogotá D.C.: Intergráficas S.A. 2011.
- [43] L. Renjifo, A. Franco-Maya, J. Amaya-Espinell, G. Kattan y B. López-Lanús. *Libro Rojo de Aves de Colombia*. Bogotá, D.C.: Instituto de Investigación de Recursos Biológicos Alexander von Humboldt y Ministerio del Medio Ambiente, 2002.

- [44] C. Bohórquez, “La avifauna de la vertiente oriental de los Andes de Colombia. Tres evaluaciones en elevación subtropical”, *Revista Academia Colombiana de Ciencias Exactas* vol. 26, pp. 419-442, 2002.
- [45] G. Stiles y C. Bohórquez, “Evaluando el estado de la biodiversidad: el caso de la avifauna de la Serranía de las Quinchas, Boyacá, Colombia”, *Caldasia* vol. 22, no. 1, pp. 61-92, 2000. <https://doi.org/10.15446/caldasia>
- [46] J. Bermúdez-Vera, S. López, M. Martínez y E. Tenorio, “Avifauna en un área perturbada del bosque andino en el Parque Nacional Natural Farallones de Cali, corregimiento de Pance, Valle del Cauca (Colombia)”, *Biota Colombiana* vol. 14, pp. 34-43, 2013.
- [47] J. Tamayo-Quintero y L. Cruz-Bernate, “Avifauna en dos parches de bosque seco del departamento del Valle del Cauca, Colombia”, *Biota Colombiana* vol. 15, no.1, pp. 118-125, 2014.
- [48] C. Jenkins, S. Pimm y L. Joppa, “Global patterns of terrestrial vertebrate diversity and conservation”, *P Natl Acad Sci-Biol* vol. 110, no. 28, pp. 2602-2610, 2013. <https://doi.org/10.1073/pnas.1302251110>
- [49] A. Etter, C. McAlpine, K. Wilson, S. Phinn y H. Possingham, “Regional patterns of agricultural land use and deforestation in Colombia”, *Agr Ecosyst Environ* vol. 114, no. 2, pp. 369-386, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2005.11.013>
- [50] A. Etter, C. McAlpine, L. Seabrook y K. Wilson, “Incorporating temporality and biophysical vulnerability to quantify the human spatial footprint on ecosystems”, *Biol Conserv* vol. 144, no. 5, pp. 1585-1594, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2011.02.004>
- [51] N. Ocampo-Peñuela y S. Pimm, “Setting practical conservation priorities for birds in the western Andes of Colombia”. *Conserv Biol* vol. 28, no. 5, pp. 1260-1270, 2014. <https://doi.org/10.1111/cobi.12312>
- [52] N. Ocampo-Peñuela y S. Pimm, “Bird conservation would complement landslide prevention in the Central Andes of Colombia”, *PeerJ* vol. 3, e779, 2015. <https://doi.org/10.7717/peerj.779>
- [53] A. Cabrejo-Bello, “Tráfico y tenencia ilegal de fauna silvestre en el departamento de Boyacá”, *Cultura Científica* vol. 8, no. 8, pp. 16-23, 2011.
- [54] W. Steffen, P. Crutzen y J. McNeill, “The Anthropocene: are humans now overwhelming the great forces of nature”, *Ambio* vol. 36, no. 8, pp. 614-621, 2007. [https://doi.org/10.1579/0044-7447\(2007\)36\[614:TAAH-NO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1579/0044-7447(2007)36[614:TAAH-NO]2.0.CO;2)
- [55] T. Bregman, C. Sekercioglu y J. Tobias, “Global patterns and predictors of bird species responses to forest fragmentation: implications for ecosystem function and conservation”, *Biol Conserv* vol. 169, pp. 372-383, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2013.11.024>
- [56] Ç. Şekercioglu, “Promoting community-based bird monitoring in the tropics: conservation, research, environmental education, capacity-building, and local incomes”, *Biological Conservation* vol. 151, vol. 1, pp. 69-73, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2011.10.024>
- [57] Ç . Şekercioglu, “Increasing awareness of avian ecological function”, *Trends Ecol Evol* vol. 21, no. 8, pp. 464-471, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2006.05.007>
- [58] D. Moreno y J. Borges, “La observación de aves como actividad ecoturística en la región costa de Oaxaca: análisis preliminar de la situación actual y perspectivas”, *Ciencia y Mar* vol. 11, no. 33, pp. 45-51, 2007.
- [59] J. Connell, “Birdwatching, twitching and tourism: towards an Australian perspective”, *Aust Geogr* vol. 40, no. 2, pp. 203-217, 2009. <https://doi.org/10.1080/00049180902964942>

- [60] N. Collins-Kreiner, D. Malkinson, Z. Labinger y R. Shtainvarz, “Are birders good for birds? Bird conservation through tourism management in the Hula Valley, Israel”, *Tourism Manage* vol. 38, pp. 31-42, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.tourman.2013.01.009>
- [61] A. Etter, C. McAlpine, D. Pullar y H. Possingham, “Modeling the age of tropical moist forest fragments in heavily-cleared lowland landscapes of Colombia”, *Forest Ecol Manag* vol. 208, no. 1, pp. 249-260, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2004.12.008>
- [62] L. Lawton, “Birding festivals, sustainability, and ecotourism an ambiguous relationship”, *J Travel Res* vol. 48, no. 2, pp. 259-267, 2009. <https://doi.org/10.1177/0047287509332330>
- [63] L. Tran y P. Walter, “Ecotourism, gender and development in Northern Vietnam”, *Ann Tourism Res* vol. 44, pp. 116-130, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.annals.2013.09.005>
- [64] E. Istomina y N. Luzhkova, “Birdwatching tourism infrastructure planning in the Ria Formosa Natural Park (Portugal)”, *Geography and Natural Resources* vol. 37, no. 4, pp. 371-378, 2016. [https://doi.org/10.21782/GiPR0206-1619-2016-4\(182-190\)](https://doi.org/10.21782/GiPR0206-1619-2016-4(182-190))
- [62] L. Lawton, “Birding festivals, sustainability, and ecotourism an ambiguous relationship”,

## Mariposas en un fragmento de bosque seco tropical en Montes de María (Colombia).

### Butterflies in tropical dry forest fragment at Montes of Maria (Colombia).

Yarlenis L. Mercado-Gómez <sup>a\*</sup>  
Jorge D. Mercado-Gómez <sup>b</sup>  
Carlos E. Giraldo - Sánchez <sup>c</sup>

Fecha de Recepción: 12 - dic. - 2017.

Fecha de Aceptación: 30 - abr. - 2018.

#### Resumen

La riqueza de las mariposas diurnas en los Montes de María (Serranía de Coraza), fue caracterizada a través de tres transectos lineales de 600 m. Ocho parcelas circulares de 15 m de radio se emplearon al interior de cada parcela, recolectando los especímenes con red entomológica y trampas Van Someren Rydon. Se realizaron curvas de rango-abundancia para comparar la composición, abundancia y uniformidad de las especies en cada transecto; además el número esperado de especies fue calculado a través de una curva de rarefacción y extrapolación-interpolación. En total se recolectaron 301 individuos agrupados en 4 familias, 13 subfamilias, 22 tribus, 44 géneros y 55 especies. Nymphalidae presentó la mayor abundancia (235) y riqueza (37); mientras que Biblidinae (120 individuos) y *Hamadryas februa* (56 individuos) son la subfamilia y especie más abundantes. Los resultados sugieren que los bosques secos de Coraza, a pesar de su degradación por las actividades antrópicas, poseen gran riqueza de mariposas. Este estudio demuestra la importancia de seguir realizando estudios de composición de mariposas que permitan conocer no solo la estructura de estas comunidades, sino también para incrementar el conocimiento de la entomofauna de los bosques secos dentro de la reserva forestal Serranía de Coraza.

**Palabras Claves:** Montes de María, Colosó, riqueza, composición, lepidoptera.

---

<sup>a</sup> Maestría en Biología. Grupo Evolución y Sistemática Tropical. Universidad de Sucre, Carrera 28 No. 5-27. Sincelejo, Colombia. Yarlenis29@gmail.com.

<sup>b</sup> Grupo Evolución y Sistemática Tropical. Departamento de Biología y Química. Universidad de Sucre, Carrera 28 No. 5-27. Sincelejo, Colombia. jorge.mercado@unisucre.edu.co.

<sup>c</sup> Grupo de Investigación de Sanidad Vegetal. Universidad Católica del Oriente, Rionegro-Colombia.

\* Autor para correspondencia.

## Abstract

The richness of diurnal butterflies in the Montes de María (Serranía de Coraza) was characterized using linear transects of 600 m. long. Inside each transects eight circular plots of 15 m of radius were established. To collected butterflies, we used entomological network and Van Someren Rydon traps. To compare the composition, abundance and uniformity of the species in each transect and to establish if the samples were significant, range-abundance curves were performed. In addition, to calculated the expected number of species curve of rarefaction and extrapolation-interpolation were made. In total, 301 individuals were collected belongs to 4 families, 13 subfamilies, 22 tribes, 44 genera and 55 species. Nymphalidae have the highest abundance (235) and richness (37), while Biblidinae (120 individuals) and *Hamadryas februa* (56 individuals) were more abundant subfamily and species. Results suggest that tropical dry forests of Coraza, despite the anthropic impact, have a great diversity butterflies' species. Herein we show the importance of following studying the butterfly composition and diversity that allows, not only know the structure of these communities, also to increase the knowledge inside tropical dry forest entomofauna of Serranía Coraza reserve.

**Keywords:** Montes de María, Colosó, richness, composition.

## INTRODUCCIÓN

El bosque seco tropical (bs-t), ha sido definido como uno de los ecosistemas de la franja tropical en los cuales la precipitación anual no supera los 1,800 mm y se presenta una marcada estacionalidad durante dos a seis meses en los cuales la precipitación no supera los 100 mm por mes [1]. Estas condiciones han permitido que estos bosques sean considerados como uno de los ecosistemas más complejos e interesantes en la región neotropical, producto de las adaptaciones que han sufrido sus especies a tan particulares y extremas variaciones del clima [2].

En Colombia los bosques secos están distribuidos principalmente sobre los valles interandinos y en la región Caribe [3] con una extensión 8,882,854 ha [4], dentro de las cuales recientemente se estableció que el 34.23% están siendo utilizadas para pasturas, 28.25% para cultivos, 15.0% en otros usos y solo el 22.50% son considerados como bosques con cobertura natural [3]. En otras palabras, estos bosques actualmente se encuentran en alto grado de amenaza [3]. La región Caribe, aparentemente presenta los fragmentos de bosque seco de mayor tamaño y en mejor estado de conservación. No obstante, García, *et al.* [3] menciona que solo el 37,97% de las 533.099 ha, que históricamente estaban conformadas por fragmentos de bosque seco, aún permanecen como áreas naturales. Incluido dentro de estos fragmentos se encuentran los Montes de María (localizados entre los departamento de Sucre y Bolívar), catalogado por Pizano, *et al.*

[5] como uno de las zonas en mejor estado de conservación. Empero, análisis recientes muestran que estos bosques han sido fragmentados y degradados en los últimos años [6, 7]. Asimismo, otro de los problemas que actualmente afectan estos bosques es la falta de conocimiento sobre la diversidad de varios grupos taxonómicos como los insectos. Las mariposas, por ejemplo son un grupo poco explorado en estos Montes [8].

Las mariposas son un grupo de insectos de suma relevancia, ya que han sido sugeridas como indicadores útiles de los cambios a nivel del paisaje, debido a su visibilidad, fácil identificación, rápida reproducción, su estrecha relación con factores físicos y su sensibilidad a los cambios ambientales [9, 10]. Además, cumplen con la mayoría de los criterios que debe tener un taxón para ser considerado un indicador del estado de preservación o alteración de los bosques y la biodiversidad de los ecosistemas [10]. Dentro de estos se incluyen: la diversidad y distribución están bien descritas; son relativamente fáciles de muestrear, existen guías de campo accesibles para su identificación, su taxonomía es relativamente estable, son abundantes y diversas en muchos ecosistemas [11].

Con el fin de contribuir al conocimiento global de la biodiversidad y por consecuente en la conservación de los bosques secos en esta región del país, el objetivo de la presente investigación, fue caracterizar la riqueza de mariposas diurnas en la Serranía de Coraza (Montes de María), focalizando principalmente en cinco familias:

Nymphalidae, Pieridae, Papilionidae, Riodinidae y Lycaenidae.

bosques, cultivos y zonas de pastoreo-ganadería [7].

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Área de estudio

Los Montes de María se encuentran ubicados en la parte nororiental del departamento de Sucre, sobre la llanura del Caribe colombiano [12]. En años recientes, Montes de María se ha visto afectado por la expansión de la frontera agrícola y ganadera, motivo por el cual se establecieron dos reservas naturales: Reserva Forestal Protectora Serranía de Coraza y Montes de María (dpto. de Sucre) y el Santuario de Fauna y Flora Los Colorados (dpto. de Bolívar) [12]. La Reserva Forestal Protectora Serranía de Coraza se ubica en la jurisdicción del municipio de Colosó [13] (Figura 1). Esta reserva presenta temperaturas entre los 25-28°C, precipitación de 896-1233 mm anual, con un periodo estacional seco (Noviembre-Febrero) y 83.5% de humedad relativa promedio [12, 14].



**Figura 1.** Localización geográfica de la Reserva Forestal Protectora Serranía de Coraza y las tres réplicas de muestreo al interior del bosque.

Respecto a la zona de vida, corresponde a bosque seco tropical (bs-t), según el sistema de clasificación de Holdridge [15], cuya vegetación presenta grupos taxonómicos característicos de las familias Fabaceae, Malvaceae, Meliaceae, Sapindaceae, Capparaceae, Rubiaceae y Cactaceae. No obstante, como gran parte del departamento de Sucre, estos fragmentos de bosques se encuentran en un mosaico de vegetación conformado por

### Fase de campo

Para establecer la riqueza de mariposas diurnas, fueron diseñados tres transectos lineales de aproximadamente 600 m de largo, en los cuales se establecieron ocho parcelas circulares de 15 m de radio, separadas entre sí por 60 m [16], para un total de 24 parcelas de muestreo (Figura 1). Dentro de cada una de estas se realizó la recolección de las mariposas diurnas usando dos métodos: red entomológica y trampas Van Someren Rydon cebadas con una mezcla atrayente de banano, ron y jugo de caña, con el fin de atraer mariposas frugívoras, que incluyen especies típicas de zonas tropicales y subtropicales, principalmente mariposas de la familia Nymphalidae [17].

El muestreo con trampas se realizó durante cinco horas efectivas por parcela de muestreo, ubicadas a dos metros del suelo. Una vez instaladas, estas fueron visitadas dos veces al día para la recolección de los ejemplares capturados. La recolección con red entomológica fue realizada entre las 8:00 -16:00 horas (debido a las condiciones logísticas del muestreo que no garantizaban la seguridad del personal de trabajo en campo) por tres personas en cada parcela, con un esfuerzo total de 5 horas de muestreo por parcela. Cabe destacar que todas las mariposas fueron recolectadas, pero solo se incluyeron en el análisis las mariposas pertenecientes a las familias Papilionidae, Pieridae, Lycaenidae, Riodinidae y Nymphalidae, dadas las dificultades en la identificación acertada de las especies de la familia Hesperiiidae [18], lo cual puede llevar a subestimar su riqueza.

Una vez recolectado el material, este fue almacenado en sobres de papel milano [19], sobre los cuales fue consignada la siguiente información: número de parcela, datos de localidad (departamento, municipio), fecha, nombre del recolector, altitud, y coordenadas geográficas. El muestreo fue realizado en cinco salidas de campo con una duración de 8 días por salida entre los meses de Octubre-Noviembre del año 2014 y Abril-Mayo del año 2015 donde se presentaron los picos más altos de lluvias, que coincide con los picos poblacionales según Freitas, *et al.* [17].

## Identificación taxonómica

Los ejemplares capturados fueron rehidratados en cámaras húmedas por un periodo mínimo de 24 horas para su ablandamiento y posterior montaje en el laboratorio de Conservación Biológica de la Universidad de Sucre. La extensión de las alas se realizó siguiendo el protocolo sugerido por Borrór, *et al.* [19].

Una vez extendido el material se procedió a la identificación taxonómica, la cual consistió principalmente de dos procesos: (a) identificación mediante la comparación con fotografías de ejemplares tipo depositados en el sitio web “Butterflies of América” [20], guías de campo [21, 22] y check list [23]. (b) En el Museo entomológico de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, fueron verificadas las entidades taxonómicas. Finalmente, para aquellos individuos donde no fue posible una aproximación a una entidad taxonómica a través de morfología, fue necesario realizar disecciones de los órganos genitales usando una solución líquida de KOH al 10% en baño de maría durante 15 min siguiendo la metodología de Andrade –C, *et al.* [24], para posterior observación en un estereoscopio Leika K100 (a 35X).

## ANÁLISIS DE DATOS

Se realizaron curvas de rango-abundancia con transformación  $\log^{(10)}$  que permiten comparar la composición, abundancia y uniformidad de las especies en cada parcela [25]. Para calcular el número esperado de especies se realizó una curva de rarefacción y extrapolación-interpolación basado en la cobertura de la muestra utilizando el método descrito por Colwell, *et al.* [26]. Los análisis se realizaron con 100 aleatorizaciones y extrapolando al doble del número de individuos de la comunidad con la menor cobertura de muestra. Dichos análisis fueron implementados en la plataforma iNEXT disponible en <https://chao.shinyapps.io/iNEXTOnline>.

## RESULTADOS

En total se recolectaron 301 individuos de cuatro familias, que incluyeron 13 subfamilias,

22 tribus, 44 géneros y 55 especies (Tabla 1). La gráfica de rango-abundancia muestra que las mariposas tienen una estructuración representada por especies igualmente comunes y pocas especies dominantes. Dentro de los taxones con dominancia fueron encontradas *Hamadryas februa* (Hübner, [1823]) con un total de 56 individuos, seguida de *Morpho helenor* Cramer, 776 con 32 individuos. La completitud total del área de estudio fue de 89,04%, esto significa que el muestreo fue representativo (Figura 3).

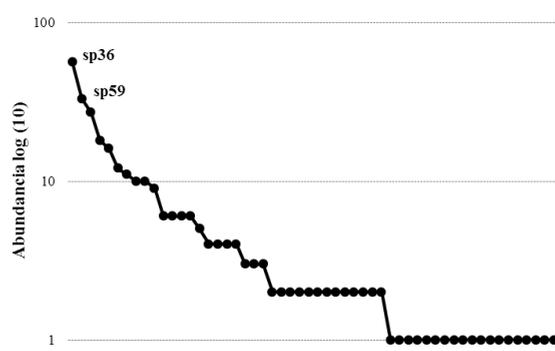


Figura 2. Gráfico de rango-abundancia de la comunidad de mariposas diurnas en la Reserva Forestal Protectora Serranía de Coraza. Sp36: *Hamadryas februa*; sp59: *Morpho helenor*.

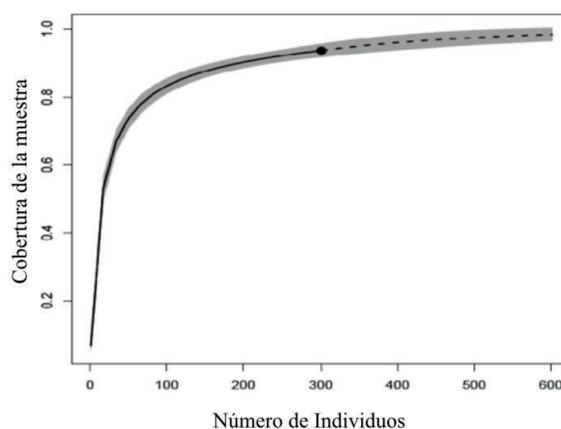
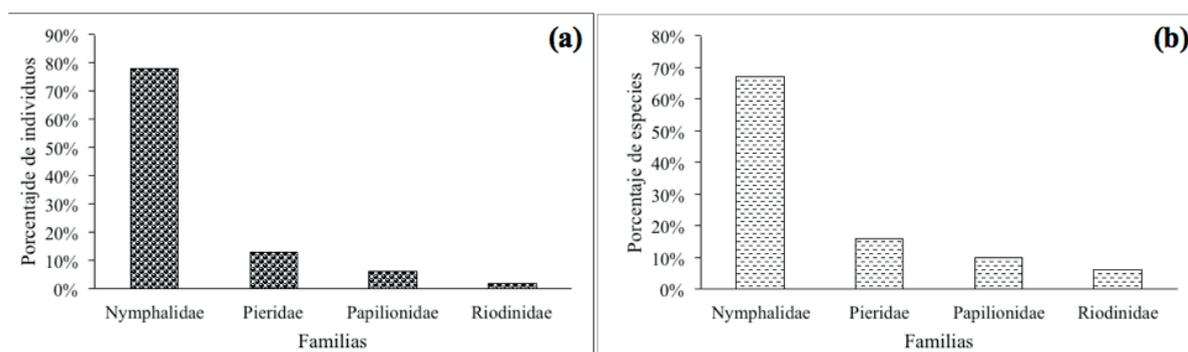


Figura 3. Curva de rarefacción y extrapolación basado en la riqueza de mariposas diurnas en la Reserva Forestal Protectora Serranía de Coraza. La línea sólida representa la cobertura de muestreo (interpolación) y la línea discontinua la extrapolación.

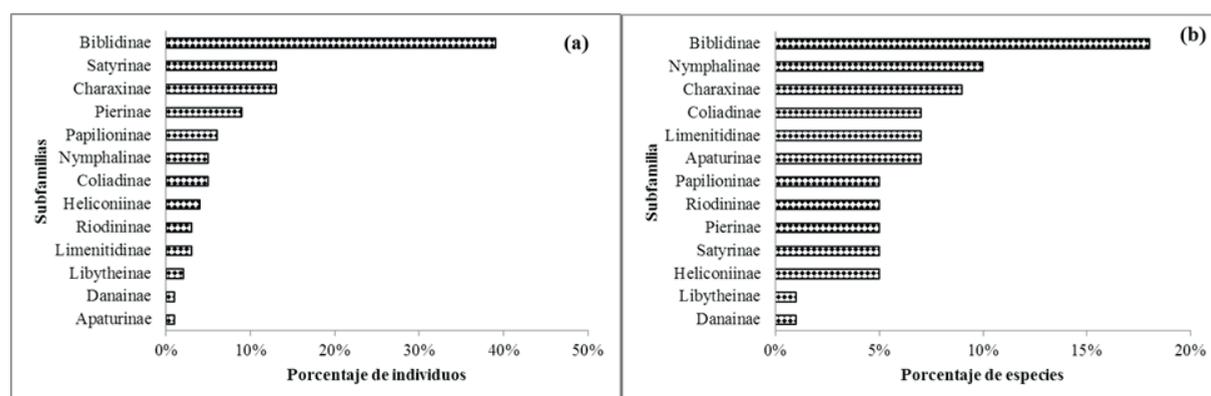
La familia más representativa en términos de abundancia fue Nymphalidae con 235 individuos, seguida de Pieridae, Papilionidae y Riodinidae (Figura 4a). En términos de riqueza los datos muestran el siguiente orden, Nymphalidae, Pieridae Papilionidae y Riodinidae (Figura 4b) como los grupos taxonómicos con más especies.

Las subfamilias con mayor abundancia fueron Biblidinae Charaxinae, y Satyrinae (Figura 5a).

Del mismo modo Biblidinae presentó la mayor riqueza, seguida de Nymphalinae (Figura 5b).



**Figura 4.** Abundancia y riqueza de familias en Montes de María. a) Representación de abundancia; b) Riqueza por familia de la comunidad de mariposas diurnas en la Reserva Forestal Protectora Serranía de Coraza.



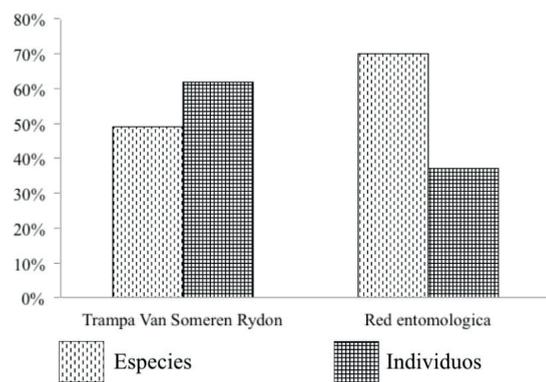
**Figura 5.** Abundancia y riqueza de subfamilias de mariposas en Montes de María. a) Representación de abundancia; b) Riqueza por subfamilia de la comunidad de mariposas diurnas en la Reserva Forestal Protectora Serranía de Coraza.

En las trampas Van Someren Rydon se capturaron 27 especies y 187 individuos, que representan el 49% y el 62% de la riqueza y la abundancia respectivamente. Las especies restantes fueron recolectadas utilizando red entomológica (Figura 6).

el mismo esfuerzo de muestreo en cada parcela, evitando sesgos en el método de captura.

## DISCUSIÓN

La completitud de los muestreos fue del 89,04%, lo que significa que el esfuerzo de muestreo empleado fue suficiente para registrar la mayoría de las especies en el área estudiada. Caso contrario a lo reportado por Boom-Urueña, *et al.* [27] en la Reserva Ecológica Luriza (fragmento de bs-t, departamento del Atlántico), donde se observó que la curva de los estimadores no alcanzó la asíntota. Lo anterior demuestra la importancia del esfuerzo y técnica de muestreo (parcelas circulares) empleada en el presente estudio, lo que permitió abarcar más áreas con



**Figura 6.** Porcentaje de especies y de individuos recolectados utilizando las Trampas Van Someren Rydon y Red entomológica.

Las 55 especies de mariposas registradas en este estudio son una muestra de su riqueza en los bosques secos tropicales de la reserva. A nivel de

familias fueron encontradas cuatro (Nymphalidae, Papilionidae, Pieridae y Riodinidae) de las seis reportadas en Colombia por Montero, *et al.* [28], Orozco, *et al.* [29], Domínguez, *et al.* [8], Vargas-Zapata, *et al.* [30] y Boom-Urueta, *et al.* [27] en fragmentos de bs-t. Los datos obtenidos

en términos de riqueza del presente estudio sumado a los resultados de otras investigaciones [28, 31, 32], permiten sugerir que Nymphalidae, Pieridae, Papilionidae y Riodinidae como grupos dominantes en fragmentos de bs-t.

**Tabla 1.** Riqueza y abundancia de mariposas diurnas del bs-t de la Reserva Forestal Protectora Serranía de Coraza.

Familia	Subfamilia	Tribu	Especie	Red entomológica	Trampas	Total
Nymphalidae	Apaturinae	Biblidini	<i>Doxocopa pavon theodora</i> (Lucas,1857)	0	1	1
			<i>Ectima erycinoides</i> (C.Felder & R. Felder1867)	0	1	1
		Ageroniini	<i>Hamadryas februa</i> (Hübner, [1823]) (Godart,1824)	0	56	56
			<i>Hamadryas feronia</i> (Linnaeus, 1758)	0	12	12
	Biblidinae	Callicorini	<i>Callicore pitheas</i> (Latreille,1813)	1	2	3
			<i>Eunica tatila</i> (Herrich-Schäffer, 1855)	0	1	1
		Catonephelini	<i>Myscelia leucocyana</i> (C.Felder & R. Felder1861)	1	26	27
			<i>Nica flavilla</i> (Godart,1824)	1	17	18
			<i>Pyrrhogyra neaerea</i> (Menetries,1855)	0	1	1
			<i>Temenis laothoe</i> (Cramer,1777)	1	0	1
		Anaecini	<i>Consul fabius</i> (A. Butler,1874)	1	1	2
			<i>Fountainea halice</i> (Godart,1824)	0	1	1
			<i>Hypna clytemnestra</i> (Cramer, 1777)	0	4	4
			<i>Memphis arginussa</i> (Geyer,1832)	0	2	2
Charaxinae	Preponini	<i>Siderone galanthis</i> (Cramer,1775)	1	5	6	
		<i>Zaretis ellops</i> (Menetries,1855)	0	16	16	
		<i>Archaeoprepona demophon</i> (Linnaeus,1758)	0	6	6	
		<i>Archaeoprepona demophoon</i> (Linnaeus,1758)	0	1	1	
		<i>Prepona laertes</i> (Hubner,1811)	0	2	2	
Danainae	Danaini	<i>Lycorea halia</i> (Hübner,1816)	1	0	1	
Heliconiinae	Heliconiini	<i>Dryas iulia</i> (Fabricius,1775)	1	0	1	
		<i>Heliconius erato</i> (Linnaeus,1758)	9	0	9	
		<i>Heliconius ethilla</i> (Godart,1819)	2	0	2	
Libytheinae	Stalachtini	<i>Libytheana carinenta</i> (Cramer,1777)	0	2	2	
Limenitidinae	Limenitidini	<i>Adelpha fessonia ernestoi</i> (Willmott,2003)	2	0	2	
		<i>Adelpha iphicleola</i> (H. Bates,1864)	2	3	5	
	Melitaeini	<i>Chlosyne lacinia</i> (Geyer,1837)	1	0	1	
		<i>Chlosyne poecile</i> (C.Felder & R. Felder1867)	3	0	3	
		<i>Janatella leucodesma</i> (C.Felder & R. Felder1861)	6	0	6	

		Nymphidiini	<i>Colobura dirce</i> (Linnaeus,1758)	0	1	1
			<i>Smyrna blomfieldia</i> (Fabricius,1781)	0	1	1
		Victorinini	<i>Siproeta stelenes</i> (Linnaeus,1758)	1	1	2
		Brassolini	<i>Caligo brasiliensis morpheus</i> (Stichel,1903)	1	0	1
		Satyrini	<i>Cissia themis</i> (A. Butler,1867)	1	3	4
	Satyrinae		<i>Hermeuptychia hermes</i> (Fabricius,1775)	0	1	1
			<i>Taygetis laches</i> (Fabricius,1793)	1	0	1
		Morphini	<i>Morpho helenor</i> Cramer, 1776	11	22	33
Pieridae			<i>Eurema arbela</i> (Geyer,1832)	2	0	2
			<i>Eurema दौरा</i> (Godart,1819)	4	0	4
	Coliadinae		<i>Phoebis argante</i> (Fabricius,1775)	1	0	1
			<i>Pyrisitia dina</i> (Poey,1832)	2	0	2
			<i>Pyrisitia leuce</i> (Boisduval,1836)	6	0	6
		Pierini	<i>Ascia monuste</i> (Linnaeus,1764)	10	0	10
	Pierinae		<i>Glutophrissa drusilla</i> (Cramer, 1777)	3	0	3
			<i>Itaballia demophile calydonia</i> (Boisduval, 1836)	11	0	11
			<i>Itaballia pandosia</i> (Hewitson,1853)	2	0	2
Riodinidae	Riodininae	Riodinini	<i>Detritivora hermodora</i> (C. Felder & R. Felder1861)	4	0	4
			<i>Melanis electron</i> (Fabricius,1793)	2	0	2
		Mesosemiini	<i>Mesosemia carissima</i> (H. Bates,1866)	1	0	1
Papilionidae		Troidini	<i>Battus polydamas</i> (Linnaeus,1758)	1	0	1
			<i>Parides anchises serapis</i> (Boisduval,1836)	10	0	10
	Papilioninae		<i>Parides eurimedes mycale</i> (Godman & Salvin,1890)	1	0	1
			<i>Parides iphidamas</i> (Fabricius, 1793)	1	0	2
		Leptocircini	<i>Neographiumanaxilaus</i> (C. Felder & R. Felder1865)	2	0	2

La familia Nymphalidae fue la más representativa en cuanto al número de individuos y especies, lo cual es coincidente con localidades de bs-t en el occidente antioqueño (municipio de San Jerónimo) donde Orozco, *et al.* [29], identificaron alrededor de 78 especies. En el departamento del Atlántico (localidad Corrales de San Luis) Prince-Chacón, *et al.* [33] registraron 38 especies, mientras en el departamento de Sucre, Domínguez, *et al.* [8] reportaron los valores más altos con 102 especies. La dominancia de este taxón puede estar relacionada a su amplio rango de distribución, diversidad de hábitos alimenticios y su capacidad de ocupar una gran variedad de hábitat que posiblemente mitigan competencia al interior del clado [33, 34].

La subfamilia Biblidinae presentó el mayor número de individuos, lo que puede estar relacionado con diferentes aspectos que mantienen poblaciones abundantes, facilitando su recolecta. En primer lugar, las plantas nutricias de sus larvas pertenecientes a las familias Malvaceae, Euphorbiaceae, Moraceae y Sapindaceae [35], que son típicas de estos bosques secos [36]. Estas ofrecen alimento y refugio para que las mariposas puedan completar su ciclo [33]. En segunda posición a la gran variedad de estrategias antidepredadoras y amplio periodo de vuelo [31], lo que les garantiza una mayor proliferación a lo largo del año.

La gran abundancia de la especie *Hamadryas februa* puede estar relacionada a sus hábitos alimenticios, debido a la preferencia que tienen por los frutos fermentados [37]. En este sentido, du-

rante los periodos de recolecta las trampas fueron posicionadas dentro del bosque cerca de árboles en periodos de fructificación. Es importante aclarar que los frutos que no son dispersados durante este período, maduran rápidamente y caen al suelo en grandes cantidades, estos se fermentan atrayendo muchas especies de mariposa de este linaje (observaciones en campo). Las especies del género *Hamadryas* han sido reportadas por Montero, *et al.* [28] y Orozco, *et al.* [29] como individuos de amplia distribución y con una alta abundancia. En otras palabras, es posible que la alta abundancia de este género en la reserva, sea el producto tanto de la oferta alimenticia como de su rango de distribución.

Morpho helenor fue encontrada al interior del bosque y según Tavera [38] depende de bordes de quebradas e interior de bosque poco alterados debido a que presenta complejos requerimientos en el hábitat [39]. Bajo este contexto, es posible sugerir que los bosques secos de la reserva presentan condiciones ambientales propicias para el crecimiento y establecimiento de las poblaciones de este taxón. Es decir, dada las exigencias de esta especie se puede considerar que su presencia en los bosques secos de la reserva también indica el buen estado de conservación de los mismos.

Por otra parte, Domínguez, *et al.* [8] proponen una escala de abundancia según la metodología de Fagua [40], donde las especies con menos de tres individuos son consideradas raras y su ocurrencia está relacionada con periodos de vuelo discontinuos o emergencias alternas de imagos. Ellos encuentran [8] un total de 130 especies raras; mientras que, en el presente estudio de las 55 especies registradas para el bosque, 19 mostraron un número reducido de individuos. Por ejemplo, uno de los taxones considerados como raros es *Callicore pitheas*, lo cual también es reportado por Vargas-Zapata, *et al.* [30] en fragmentos de bs-t en el departamento del Atlántico.

Master [41] propone que la ocurrencia de las especies raras dentro del bosque puede indicar hábitat particulares o áreas de interés para la conservación, lo que sugiere que la reserva puede presentar fragmentos de bosques conservados. Del mismo modo, es posible que estas especies sean raras dado hacen parte de otras comunida-

des de mariposas asociadas a otras coberturas vegetales como los potreros, bordes de bosque y cultivos. Por lo tanto, verlas al interior del bosque también puede ser un reflejo de la cercanía de sitios antropizados muy cercanos al bosque.

Las dos técnicas de muestreo empleadas para la recolecta de las mariposas fueron eficientes; sin embargo, la red entomológica arrojó mejores resultados, debido posiblemente a la facilidad de capturar mariposas en diferentes estratos vegetales. Según Domínguez, *et al.* [8] esta técnica permite capturar un gran número de especies con hábitos variados (zonas abiertas y cerradas) lo que permite maximizar la recolecta en el área de estudio.

## CONCLUSIONES

Los resultados sugieren que los bosques secos de la Reserva Forestal Coraza, a pesar de estar actualmente sometidos a la minería indiscriminada, a cultivos y otros procesos antrópicos (ganadería y turismo) [12] poseen una gran riqueza de especies de mariposas. Los Montes de María abarcan un total de 6,653 ha, de las cuales aproximadamente 30 ha fueron muestreadas en el presente estudio, por lo cual las especies aquí reportadas podrían ser solo una muestra de la riqueza total de lepidópteros que puede ser hallada en la zona.

La presencia de especies raras en el bosque puede ser producto de la conservación de estos ecosistemas como bosque primario dentro de la reserva, o por la expansión de la actividad humana. Según lo anterior, es importante continuar realizando estudios en estos bosques, ampliando no solo el área y el espacio temporal de muestreo, también el alcance del mismo. Por ejemplo, usar la diversidad de mariposas del bosque seco para evaluar el efecto de las transformaciones antrópicas en la región. Es decir analizar su diversidad (alfa y beta) en ecosistemas poco alterados a muy transformados, como las áreas urbanas, cultivos y zonas de pastoreo. Este tipo de estudios permitiría identificar linajes típicos de los bosques secos de la región y la posible pérdida de los mismos ante escenarios de transformación antrópica.

## AGRADECIMIENTOS

A los habitantes del municipio de Colosó, en especial a Daniel Peralta por su ayuda incondicional en el desarrollo del trabajo de campo dentro de la Reserva, a mis colegas Pedro Álvarez y Ana Paola Mercado por su apoyo y acompañamiento durante los meses de muestreo. Al Laboratorio de Conservación Biológica de la Universidad de Sucre e Insectario de la Universidad Nacional, sede Medellín por facilitar las instalaciones para la identificación y almacenamiento de los ejemplares.

## REFERENCIAS

- [1] K. Banda, A. Delgado-Salinas, K. G. Dexter, R. Linares-Palomino, A. Oliveira-Filho, D. Prado, *et al.*, "Plant diversity patterns in neotropical dry forests and their conservation implications," *Science*, vol. 353, pp. 1383-1387, 2016.
- [2] R. Linares-Palomino, A. T. Oliveira-Filho, and R. T. Pennington, "Neotropical Seasonally Dry Forests: Diversity, Endemism, and Biogeography of Woody Plants. Seasonally Dry Tropical Forests," R. Dirzo, H. S. Young, H. A. Mooney, and G. Ceballos, Eds., ed: Island Press/Center for Resource Economics, 2011, pp. 3-21.
- [3] H. García, G. Corzo, P. Isaac, and A. Etter, "Distribución y estado actual de los remanentes del bioma de bosque seco tropical en Colombia: Insumos para su conservación," in *El bosque seco tropical en Colombia*. vol. 90, C. Pizano and H. García, Eds., ed Bogotá, D.C.: Instituto de Investigación de Recursos Biológicos, Alexander von Humboldt, 2014, pp. 228-251.
- [4] A. Etter, C. McAlpine, and H. Possingham, "Historical Patterns and Drivers of Landscape change in Colombia since 1500: A regionalized spatial approach," *Annals of the Association of American Geographers*, vol. 98, pp. 2-23, 2008.
- [5] C. Pizano, R. González, M. González, R. Castro-Lima, N. Rodríguez, A. Idarraga, *et al.*, "Plantas de los bosques secos de Colombia," in *El bosque seco tropical en Colombia*, C. Pizano and H. García, Eds., ed Bogotá, D.C.: Instituto de Investigaciones Alexander von Humboldt, 2014, pp. 37-48.
- [6] M. Sampedro, H. Gómez, and G. Ballut, "Estado de la vegetación en localidades abandonadas por "desplazamiento, en los montes de María, Sucre, Colombia," *RECIA*, vol. 6, pp. 184-193, 2014.
- [7] D. Olascuaga and J. Mercado-Gómez, "Análisis de la vegetación sucesional en un fragmento de bosque seco tropical en Toluviejo-Sucre (Colombia)," *Colombia Forestal*, vol. 19, pp. 23-40, 2016.
- [8] K. Domínguez, J. González, and Y. Támara, "Composición y Abundancia de Mariposas Diurnas (Lepidoptera: Rhopalocera) en la Vegetación de Ribera del Arroyo el Sereno, Municipio de Colosó, Departamento de Sucre" *Biología Universidad de Sucre, Sincelejo*, 2011.
- [9] K. Brown, "Conservation of Neotropical Environments: Insects as Indicators," in *The Conservation of Insects and their habitat*, N. M. Collins and J. A. Thomas, Eds., ed New York: Academic Press, 1991, pp. 349 - 404.
- [10] C. Kremen, R. Colwell, T. Erwin, D. Murphy, R. Noss, and M. Sanjayan, "Terrestrial arthropod assemblages: their use in conservation planning. ," *Conservation Biology*, vol. 7, pp. 796-808, 1993.
- [11] J. Scott, *The Butterflies of North America: A Natural History and Field Guide*: Stanford, Un. Press, 1986.
- [12] M. Aguilera, "Montes de María: Una subregión de economía campesina y empresarial," *Documentos de trabajo sobre economía regional. Banco de la República*, vol. 195, 2013.
- [13] S. Galván-Guevara, M. Sierra, F. Gómez, J. De la Ossa, and A. Fajardo-Patiño, "Biodiversidad en el área de influencia de la estación primates de Colosó, Sucre, Colombia," *RECIA*, vol. 1, pp. 95-118, 2009.
- [14] M. Aguilera, "La Economía del departamento de Sucre: Ganadería y Sector público," in *Documentos de trabajo sobre*

- economía regional*, ed Cartagena de Indias: Banco de la República: Centro de Estudios Económicos Regionales (CEER), 2005.
- [15] L. R. Holdridge, "Determination of World Plant Formations from Simple Climatic Data," *Science*, vol. 105, pp. 367-368, 1947.
- [16] M. Elías, Z. Gompert, Jiggins, C., and W. Willmott, "Mutualistic Interactions Drive Ecological Niche Convergence in a Diverse Butterfly Community," *PLoS Biol*, vol. 6, pp. 300-308, 2008.
- [17] L. Freitas, C. Iserhard, J. Santos, O. Junia, R. Danilo, A. Douglas, *et al.*, "Studies with butterfly bait traps: an overview," *Revista Colombiana de Entomología*, vol. 40, pp. 203-212, 2014.
- [18] M. González and M. Andrade – C., "Diversidad y biogeografía preliminar de las mariposas saltarinas (Lepidoptera: Hesperioidea) de Colombia," *Rev. Acad. Colomb. Cienc* vol. 32, 2008.
- [19] D. Borror, C. Triplehorn, and N. Johnson, *An Introduction to the Study of Insects. Philadelphia: Hartcourt Brace Jovanovich College*, 1982.
- [20] A. Warren, K. Davis, E. Stangeland, J. Pelham, K. Willmott, and N. Grishin. (2014). *Butterflies of America.* Retrieved *Illustrated Lists of American Butterflies*.
- [21] J. Lecrom, L. Constantino, and J. Salazar, *Mariposas de Colombia*. Colombia: CARLEC Ltda, 2002.
- [22] J. Lecrom, J. Llorente, L. Constantino, and J. Salazar, *Mariposas de Colombia Tomo 2: Pieridae*. Bogotá - Colombia: CARLEC Ltda, 2004.
- [23] G. Lamas, *Atlas of Neotropical Lepidoptera: Association for Tropical Lepidoptera*, 2004.
- [24] M. Andrade-C, E. Henao-Bañol, and P. Triviño, "Técnicas y Procedimientos para la Recolección, Preservación, y Montaje de Mariposas en Estudios de Biodiversidad y Conservación (Lepidoptera: Hesperioidea-Papilionoidea)," *Revista Académica Colombiana de Ciencias Naturales*, vol. 37, pp. 311-225, 2013.
- [25] A. Magurran, *Ecological Diversity and its Measurement*. New Jersey: Princeton Un.Press., 1988.
- [26] R. Colwell, A. Chao, N. Gotelli, L. Shang-Yi, M. Chang Xuan, C. Robin L, *et al.*, "Models and estimators linking individual-based and sample-based rarefaction, extrapolation and comparison of assemblages," *Journal of Plant Ecology*, vol. 5, pp. 3-21, 2012.
- [27] C. Boom-Urueta, L. Seña-Ramos, M. Vargas-Zapata, and N. Martínez-Hernández, "Mariposas Hesperioidea y Papilionoidea (Insecta: Lepidoptera) en un fragmento de Bosque Seco Tropical, Atlántico, Colombia," *bol.cient.mus.hist.nat*, vol. 17, pp. 149-167, 2013.
- [28] F. Montero, M. Moreno, and C. Gutiérrez, "Mariposas (Lepidoptera: Hesperioidea y Papilionoidea) asociadas a fragmentos de Bosque Seco Tropical en el departamento del Atlántico, Colombia," *bol.cient.mus.hist.nat.*, vol. 13, pp. 157 - 173, 2009.
- [29] S. Orozco, S. Muriel, and J. Palacio, "Diversidad de Lepidópteros diurnos en una área de Bosque Seco Tropical del Occidente antioqueño.," *Actual Biol*, vol. 90, pp. 31 - 41, 2009.
- [30] M. A. Vargas- Zapata, C. Boom-Urueta, L. Seña-Ramos, A. L. Echeverry-Iglesias, and N. J. Martínez- Hernández, "Composición Vegetal, Preferencias Alimenticias y Abundancia de Biblidinae (Lepidoptera: Nymphalidae) en un Fragmento de Bosque Seco Tropical en el Departamento del Atlántico, Colombia," *Acta Biológica Colombiana*, vol. 20, pp. 79-92, 2015.
- [31] M. A. V. Zapata, N. J. M. Hernández, L. C. G. Moreno, S. P. Chacón, V. H. Colon, and L. F. T. Periñan, "Riqueza y Abundancia de Hesperioidea y Papilionoidea (Lepidoptera) en la Reserva Natural las Delicias, Santa Marta Magdalena, Colombia," *Acta Biol. Colomb*, vol. 16, 2011.
- [32] L. Casas-Pinilla, J. Mahecha-J, C. Dumar-R, and I. Rios-Malaver, "Diversidad de mari-

- posas en un paisaje de Bosque Seco Tropical, en la Mesa de los Santos, Santander, Colombia. (Lepidoptera: Papilionoidea),” *SHILAP Revista de Lepidopterología*, vol. 45, pp. 83-108, 2017.
- [33] S. Prince- Chacón, M. A. Vargas- Zapata, J. A. Salazar-E, and N. J. Martínez- Hernández, “Mariposas Papilionoidea y Hesperioidea (Insecta: lepidoptera) en dos fragmentos de Bosque Seco Tropical en Corrales de San Luis, Atlántico, Colombia,” *Boletín de la Sociedad Entomológica Aragonesa (S.E.A.)*, vol. 48, pp. 243-252, 2013.
- [34] I. Chacón and J. Montero, *Mariposas de Costa Rica*: Costa Rica, 2007.
- [35] J. M. Díaz, *Bosque Seco Tropical en Colombia*. Cali: Banco de Occidente, 2006.
- [36] V. Herazo, H. Mendoza, and J. Mercado-Gómez, “Estructura y composición florística del bosque seco tropical en los Montes de María (Sucre - Colombia),” *Ciencia en Desarrollo*, vol. 8, 2017.
- [37] C. García, L. Constantino, M. Heredia, and G. Kattan, *Mariposas comunes de la cordillera central de Colombia*: WCS, 2002.
- [38] S. Tavera, “Efecto de borde en la estructura y composición de mariposas (Lepidoptera: Papilionoidea) de Bosque Andino en el sector occidental de la sabana de Bogotá,” Universidad Javeriana, Bogotá, 2000.
- [39] C. Millán, P. Chacón, and A. Giraldo, “Estudio de la comunidad de Lepidopteros diurnos en zonas naturales y sistemas productivos del municipio de Caloto (Cauca, Colombia),” *Bol.cient.mus.hist.nat.*, vol. 13, pp. 185-195, 2009.
- [40] G. Fagua, “Comunidad de mariposas y artropodofauna asociada con el suelo de tres tipos de vegetación de la Serranía de Taraira (Vaupés, Colombia). Una prueba del uso de mariposas como bioindicadores,” *Revista Colombiana de Entomología*, vol. 22, pp. 143-151, 1996.
- [41] L. L. Master, “Assesing treats and setting priorices for conservation,” *Conservation Biology*, vol. 5, pp. 559-563, 1991.



## Daño genotóxico inducido por extractos de durazno, *Prunus persica* cultivados en Cécota Norte de Santander.

### Genotoxic damage induced by extracts of peach, *Prunus persica* grown in Cécota Norte de Santander.

Iván Meléndez Gélvez <sup>a</sup>  
Alfonso Quijano Parra <sup>b</sup>  
Luis Fabián Yáñez <sup>a</sup>

Fecha de Recepción: 15 - dic. - 2015.

Fecha de Aceptación: 22 - may. - 2018.

#### Resumen

La Producción del durazno en Colombia se concentra en los departamentos de Boyacá, Cundinamarca, Norte de Santander, Santander, Antioquia, Caldas y Nariño, el principal productor es Boyacá con 677 ha, especialmente en el municipio de Sotaquirá y en otros municipios como Jenesano, Nuevo Colón, Cómbita y Tuta; el tercer departamento productor es Norte de Santander con 480 Ha, la mayor producción se encuentra en los municipios de Pamplonita y Chitagá. Los pesticidas son considerados como uno de los principales factores de contaminación del medio ambiente; como es conocido son ampliamente utilizados para mejorar la producción de alimentos en la agricultura y para el control de plagas y vectores de enfermedades; muchos han sido clasificados como cancerígenos, porque inducen daño en el material genético. En este trabajo se determinó la genotoxicidad producida por extractos de durazno (*Prunus pérsica* (L.) Batsch) cultivado en Cacota, Norte de Santander. El ensayo cometa fue utilizado para la evaluación de la actividad genotóxica. Los resultados obtenidos indican que los extractos de durazno inducen lesiones en el ADN de linfocitos humanos, que varían de acuerdo a la dosis del extracto. Ya que el durazno es un producto de exportación y de alto consumo en nuestra región, la ingesta de este podría convertirse en un factor de riesgo para la población.

**Palabras clave:** Durazno, genotoxicidad, ensayo cometa, pesticidas, Cécota, Norte de Santander, Colombia.

---

a Universidad de Pamplona, Pamplona, Colombia, Facultad de Ciencias Básicas, Grupo de Investigación en Biología Molecular y Genética.

b Universidad de Pamplona, Colombia, Facultad de Ciencias Básicas, Departamento de Química. Grupo de Investigación en Química.

## Abstract

Peach Production in Colombia is concentrated in the departments of Boyacá, Cundinamarca, Norte de Santander, Santander, Antioquia, Caldas and Nariño, the main producer is Boyacá with 677 ha, especially in the municipality of Sotaquirá and in other municipalities such as Jenesano, Nuevo Colón, Combita and Tuta; the third production department is Norte de Santander with 480 Ha. Currently the production is concentrated mainly in the municipalities of Chitagá, Pamplonita and Cacota. Pesticides are considered one of the main factors of environmental pollution; As it is known they are widely used to improve the production of food in agriculture and for the control of pests and disease vectors, many have been classified as carcinogenic, because they induce damage to the genetic material. In this work the genotoxicity produced by extracts of peach (*Prunus pérsica* (L.) Batsch) cultivated in Cacota, Norte de Santander was determined. The comet assay was used for the evaluation of genotoxic activity. The results obtained indicate that the peach extracts induce lesions in the DNA of human lymphocytes, which vary according to the dose of the extract. Considering that the peach is an export product and high consumption in our region, the intake of this could become a risk factor for the population.

**Keywords:** Peach, genotoxicity, comet assay, pesticides, Cúcuta, Norte de Santander, Colombia.

## INTRODUCCIÓN

La Producción del durazno en Colombia se concentra en los departamentos de Boyacá, Cundinamarca, Norte de Santander, Santander, Antioquia, Caldas y Nariño, el principal productor es Boyacá con 677 ha, especialmente en el municipio de Sotaquirá y en otros municipios como Jenesano, Nuevo Colón, Cúmbita y Tuta; el tercer departamento productor es Norte de Santander con 480 Ha. Actualmente concentrada la producción principalmente en los municipios de Cúcuta, Chitagá y Pamplonita con calidad de exportación. En el campo nacional este fruto es apetecido y altamente consumido en todas las regiones<sup>1</sup>. El abuso indiscriminado en la utilización de pesticidas por parte de los agricultores superando las dosis requeridas para el control de plagas ya sea por cultura, para evitar pérdidas en la producción, aumentar la productividad e intentar reducir costos; posiblemente ocasionan que queden residuos en partes de la planta y en el fruto, los cuales llegan de forma directa a los consumidores. Según reportes de los cultivadores de la región, los productos que más usan son: el funlate score, karate, sunfire, vertimek, lannate, fipronil, microthiol, daconil, derosal, forum, manzate, finale, baycor, difenoconazol, opera, tilt, azimut, nilo. (muchos de los cuales se ha demostrado tener efectos adversos en la salud y ocasionar daño genotóxico [2-6]. La exposición a plaguicidas se ha asociado con el cáncer, enfermedades neurológicas degenerativas y respuesta inmune alterada, entre otras [7]. Estudios como

el realizado por [8-9] demuestra que Lambda-Cyhalothrin, componente activo de Karate Zeon (insecticida piretroide), es utilizado altamente en la agricultura y puede causar alteración de la conciencia y convulsiones ya que afecta directamente al sistema nervioso central de los seres humanos. Otros estudios involucran pesticidas como el insecticida y acaricida Lannate, el cual se identifica por contener un potencial de citotoxicidad y genotoxicidad de su componente activo metomilo (S-Metil-N-[(metilcarbamoil)oxi]tioacetamidato) [2]. A sí mismo en estudios realizados por [3-5] nos muestran una considerable genotoxicidad de metomilo en linfocitos humanos, induciendo aberraciones cromosómicas y micronúcleos. Considerando que el durazno es un fruto ampliamente producido y comercializado en el ámbito local, nacional e internacional, se hace necesario realizar estudios que nos indiquen presencia o ausencia de residuos de pesticidas, los cuales pueden llegar a generar un efecto genotóxico y cancerígeno sobre los consumidores.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Área de estudio

La muestra de durazno fue tomada en un cultivo localizado en el municipio de Cúcuta de Velasco, este municipio está ubicado en la zona suroccidental del Departamento Norte de Santander, siendo su posición geográfica la siguiente: desde 1.148.600 a 1.165.420 longitud oeste y desde

1.287.090 a 1.302.850 latitud norte. Su superficie tiene un área de 139.71 kilómetros cuadrados.

### Toma de la muestra

Se realizaron dos (2) muestreos justo en el momento en el que son colectados para ser llevados al mercado. Tomando en total 1 kg de durazno, luego se guardó en cajas o termos de icopor para evitar cualquier tipo de contaminación y posteriormente almacenado a bajas temperaturas hasta el momento de su procesamiento.

### Obtención y preparación del extracto

Se maceró 120 g de durazno durante 15 minutos hasta obtener el jugo, luego se adicionó 30 mL de acetona, posteriormente se centrifuga a 3500 rpm durante 20 minutos después de los cuales se retiró y se almaceno el sobrenadante. Este procedimiento se repite 5 veces. Para la concentración del material presente en el extracto, el sobrenadante recolectado se pasó a través de una columna que contenía amberlita XAD-2 (15g) a una velocidad de 15 mL/min; el material retenido por la amberlita fue eluido con 100 mL de diclorometano. Después de obtenido el extracto, se concentró en un evaporador rotatorio de vacío a baja presión (Heidolph modelo Laborota 400-1), hasta la sequedad, seguidamente se cuantificó el extracto seco equivalente a los 120 gramos iniciales. El extracto obtenido se dividió en dos partes, la primera parte para los análisis genotóxicos el cual se diluyó en 3 ml de dimetil sulfóxido al 1% y la parte restante para el análisis cromatográfico.

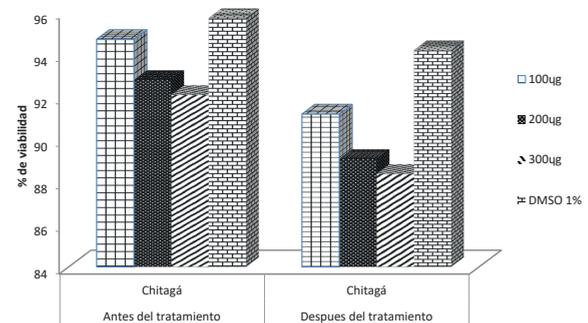
**Extracción de linfocitos:** Para los experimentos de genotoxicidad, se usaron linfocitos de sangre periférica, que se extrajeron de una persona joven y sana. Los linfocitos se separaron de la sangre total, usando un gradiente de ficoll-hipaque. Seguidamente, se determinó la viabilidad, la cual siempre se mantuvo por encima del 90%.

### Detección de daño del ADN por el Ensayo Cometa

Se trataron alrededor de 40.000 células o linfocitos con tres dosis (100µg, 200 µg y 300 µg) de extractos de durazno, se incubaron por un periodo de 1 hora a 37°C, las placas se sumergieron 1h en

solución de lisis. Las placas se lavaron con PBS y se colocaron en una unidad de electroforesis horizontal con un buffer pH>13 y se incubó por 30 minutos, luego se corrió a 25V y 300 mA por 30 minutos. Después de la electroforesis, las placas fueron lavadas con un buffer neutralizante por 10, luego se tiñeron con 50 µl de Bromuro de etidio (0.02mg/mL). Las observaciones se realizaron en un microscopio de fluorescencia (Olimpus Cx41) equipado con filtro de 515-560 nm y un filtro de barrera de 590 nm. Para estos resultados se hicieron tres experimentos por cada tratamiento y en cada uno se contaron 100 células. Como control negativo se utilizó, el DMSO al 1%, que fue el solvente de las muestras. La ocurrencia de daño en el ADN se determinó mediante el uso del software (Tritek Comet Score™ freeware v1.5) basado en las siguientes mediciones: longitud total del cometa, área del cometa (µm<sup>2</sup>), diámetro de la cabeza (µm), %DNA en cabeza, longitud de la cola µm, %DNA en cola.

## RESULTADOS



**Figura 1.** Porcentaje de Viabilidad, antes y después del tratamiento con extractos de durazno en el municipio de Cácuta, Norte de Santander, Colombia.

Se observa (figura 1) el porcentaje de viabilidad de los linfocitos expuestos a las diferentes dosis de los extractos de durazno obtenidos en Cácuta, así mismo, el respectivo control negativo. Los valores representan la media del porcentaje de la viabilidad celular luego de someter a las células a los diferentes extractos; se puede observar (figura 1), que la viabilidad de los linfocitos disminuye gradualmente a medida que aumentan las dosis de los extractos, obteniendo una viabilidad menor en las dosis de 300µg, con porcentaje de 88.4. Cabe resaltar que la viabilidad se mantiene por encima del 80%.

### Detección de daño del ADN por el Ensayo Cometa

En la tabla 1 se muestra la detección de Daño del ADN mediante el ensayo cometa evidenciando la genotoxicidad en linfocitos humanos expuestos

a extracto de durazno. Los resultados indican que existe un efecto genotóxico (longitud del cometa), dependiente de la dosis utilizada, con un  $P < 0.05$ , según la prueba Tukey. Se observa que a medida que se aumenta la dosis los valores analizados aumentan comparados con el control negativo.

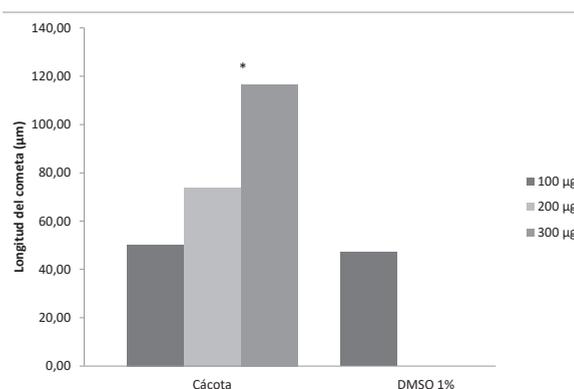
**Tabla 1.** Daño inducido en el ADN de linfocitos humanos por diferentes dosis de extracto de durazno cultivado en el municipio de Cécota N/S.

	Longitud cometa ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro cabeza ( $\mu\text{m}$ )	%DNA cabeza	Longitud cola ( $\mu\text{m}$ )	%DNA cola	Momento de cola	Momento Olive
<b>DMSO 1 %</b>	47.3	42.8	98.3	5.1	2.4	0.1	0.3
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100 <math>\mu\text{M}</math></b>	87.7	38.7	95.9	48.3	4.4	1.9	1.2
<b>100 <math>\mu\text{g}</math></b>	50.3	40.6	97.6	16.7	1.9	0.3	0.3
<b>200 <math>\mu\text{g}</math></b>	73.9	36.4	94.8	40.0	3.5	1.5	0.8
<b>300 <math>\mu\text{g}</math></b>	116.7*	34.5	91.8	71.5	5.8	3.8	2.1

Como control negativo se utilizó DMSO 1%. Como control positivo se utilizó peróxido de hidrógeno H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100  $\mu\text{M}$  control, Diferentes dosis de extracto de durazno 100  $\mu\text{g}$ , 200  $\mu\text{g}$ , 300  $\mu\text{g}$ . \* diferencia estadísticamente significativa con  $P > 0.05$ .

Como se puede observar en la tabla 1; Las células tratadas con DMSO 1%, muestran un daño espontáneo, de 47.3  $\mu\text{m}$  de longitud, de igual manera las células tratadas con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100  $\mu\text{M}$  muestran un valor de 87.7  $\mu\text{m}$ , superando casi el doble en longitud al control negativo. Como se puede evidenciar, la longitud del cometa para este municipio mostró un valor de 50.3  $\mu\text{m}$ , para la dosis menor, que al ser comparados con el control negativo no muestra una diferencia estadísticamente significativa  $P > 0.05$  (Tabla 1, Figura 2). Si observamos la dosis de 200  $\mu\text{g}$  supera aproximadamente 1 vez la respuesta del control negativo, nos damos cuenta que se genera incremento moderado del daño genético de las células expuestas al extracto. De igual manera la dosis de 300  $\mu\text{g}$  supera 2.5 veces la respuesta del control negativo, indicando que a esta concentración genera un daño estadísticamente significativo  $> 0.05$ . Se evidencia en la tabla 1 y figura 2, que a medida que se incrementa la concentración de extracto, disminuye el diámetro de la cabeza ( $\mu\text{m}$ ) en

comparación con el control negativo (DMSO 1%, 42.8  $\mu\text{m}$ ) en la dosis de 100  $\mu\text{g}$  disminuye su diámetro en un 5.14%, en la dosis de 200  $\mu\text{g}$  en un 19.39% y en la dosis de 300  $\mu\text{g}$  en un 19.39%.



**Figura 2.** Longitud del cometa inducido por extracto de durazno proveniente del municipio de Cécota. Genotoxicidad inducida por extractos de durazno. \*: Diferencia estadísticamente significativa respecto al control negativo,  $P < 0.05$ .

**Tabla 2.** Matriz de correlaciones de la longitud del cometa con cada una de las demás variables.

VARIABLE	LONGITUD DEL COMETA	DIÁMETRO DE LA CABEZA	% DE ADN EN CABEZA	LONGITUD DE COLA	% DE ADN EN COLA
LONGITUD DEL COMETA	1,0000	-	-	-	-
DIÁMETRO DE LA CABEZA	-0,8353	1,0000	-	-	-
% DE ADN EN CABEZA	-0,9241	0,9443	1,0000	-	-
LONGITUD DE COLA	0,9930	-0,8664	-0,9398	1,0000	-
% DE ADN EN COLA	0,9771	-0,8198	-0,9252	0,9797	1,0000

Se evidencia una correlación existente entre la longitud del cometa y diámetro de la cabeza de (-0.8353) (Tabla 2), mostrando un comportamiento que es inversamente proporcional; lo que significa que a medida que aumenta la longitud del cometa, el diámetro de la cabeza de estas células disminuye significativamente. Así mismo observamos en la Tabla 2 una correlación existente entre el porcentaje de ADN en cabeza y la longitud del cometa de (-0,9241), también se observa un comportamiento inversamente proporcional. A medida que disminuye el porcentaje de ADN en cabeza, aumenta la longitud del cometa, evidenciando un claro daño de las células tratadas con las diferentes dosis de extractos de durazno. Se muestra correlación entre la longitud del cometa y dos medidas en este caso, la longitud de cola (0,9930) y el porcentaje de ADN en cola (0,9771), la cual es directamente proporcional ya que a medida que aumenta la longitud del cometa, aumenta tanto la longitud de la cola como el porcentaje de ADN den cola (tabla 2). Así mismo se observan que los rangos de porcentaje de ADN en cabeza tiene la misma tendencia a disminuir a medida que se aumenta la concentración de cada dosis de extracto de durazno. En la tabla 1 se evidencia un porcentaje de ADN en cabeza de 97.6%, dosis de 100 µg en la dosis de 200 µg 94.8%, y en la dosis de 300 µg 91.8% estos datos varían inversamente proporcional a la concentración de cada dosis; si las dosis aumentan, disminuye tanto el diámetro de la cabeza como su porcentaje de ADN. Se observa para el control negativo valores en longitud de cola de 5.1 µm., para la dosis de 100ug un aumento en 3.2 veces. la dosis de 200 µg nos muestra un aumento de 7.8 veces; de igual mane-

ra, la dosis de 300 µg nos muestra un aumento de 14 veces en la longitud de cola (Tabla 1).

## DISCUSIÓN

En los resultados obtenidos en cada una de las dosis de extracto de durazno y comparados con el control negativo, se notó una tendencia creciente de daño genotóxico según el aumento de la concentración de las mismas, llevando a un incremento de las lesiones primarias sobre el ADN, lo cual está directamente relacionado con el aumento en las alteraciones genéticas celulares. Resultados similares han sido reportado por [9-10], quienes encontraron que los pesticidas inducen daño oxidativo en el ADN a través de especies reactivas de oxígeno. Estas especies reactivas de oxígeno (ROS) están implicadas en la toxicidad de diversos plaguicidas incluidos los plaguicidas organofosforados. Se sabe que ROS induce varios tipos de lesiones en el ADN incluidas rupturas simples y dobles, sitios lábiles alcalinos y oxidación de purinas y pirimidinas que son detectados fácilmente por el ensayo de cometa [11-12]. En estudios realizados por [6-13], observaron que las dosis en la que se induce mayor frecuencia de células con daño en el ADN, también muestran mayor longitud de migración del ADN. Esto podría indicar que los genotóxicos que producen más daño en el ADN, también afectan más número de células. Otros estudios demuestran que el efecto que produce alteraciones en el material genético es probablemente causado, además, por la presencia de metales, incluyendo el hierro, manganeso, cobre, zinc y arsénico, debido a su alta actividad mutagénica y

genotóxica [14]. Se ha demostrado que los iones metálicos presentes en algunos pesticidas pueden interferir con la reparación del ADN y producir especies reactivas de oxígeno (ROS), que conducen a daño oxidativo [15]. Hay evidencia que demuestra que el exceso de cobre puede inducir estrés oxidativo que puede dar lugar a ataques de radicales libres, vía reacciones Fenton [16]. Aunque el cobre es un metal bioesencial para el funcionamiento normal de las células, también puede catalizar la formación de radicales libres de hidróxilo en las reacciones de Haber-Weiss catalizada por metales Fenton, lo que resulta en daño oxidativo del ADN [17]. Existen evidencias que han sugerido que el arsénico es causante de enfermedades como cáncer de vejiga, pulmón, hígado y piel, así como trastornos del sistema cardiovascular y nervioso [18]. Estudios de [19-20], describen el arsénico como causante de intercambio de cromátidas hermanas, aberraciones cromosómicas y aneuploidías. Además, se ha encontrado que causa la inhibición del crecimiento celular, bloqueo del ciclo celular en la mitosis induciendo apoptosis [21-22].

De acuerdo a los reportes en literatura y a los encontrados en este estudio, podríamos relacionar la genotoxicidad encontrada en este ensayo con la presencia de residuos de pesticidas en el fruto del durazno (datos no mostrados), dado que en análisis preliminares se evidenció la presencia del pesticidas de la familia de los organoclorados como el endosulfán II y el Beta BHC. Estudios realizados por [23] caracterizan a endosulfán como un agente carcinógeno potencial en humanos así como genotóxico en bacterias, células humanas y en células de ratones, además de ser promotor de tumores y agente mutagénico [24]. El lindano (como  $\gamma$ -hexaclorociclohexano BHC), hexaclorociclohexano (grado técnico) y otros isómeros de hexaclorociclohexano son razonablemente sustancias cancerígenas para el ser humano basadas en pruebas suficientes carcinogenicidad de estudios en animales [25]. Exposición oral en roedores causaron tumores en dos sitios de tejido diferentes. Administración en la dieta de lindano,  $\alpha$ - o  $\beta$ -hexaclorociclohexano, o mezclas de varios isómeros causó tumores hepáticos y en el sistema linfático en ambos

sexos de varias cepas de ratones [25-26]. Estudios realizados en ratones por [26-27] demuestran que la endrina y el lindano inducen retardo del crecimiento fetal y disminuciones en el timo fetal y pesos placentarios.

Estudios realizados por [28-29], demuestran que el endosulfán induce daños en el ADN y activó la vía de señalización de respuesta al daño del ADN (ATM / Chk2 y ATR / Chk1) y por consiguiente al control del ciclo celular. Además, el endosulfán promovió la apoptosis celular a través de la vía del receptor de muerte (complejo de señalización inductor) resultante del estrés oxidativo.

Un estudio reciente demostró que el endosulfán induce daños en el ADN y perturbaciones en el DDR (una red de vías de transducción de señales que pueden detectar y reparar el daño del ADN para mantener la integridad genómica), promoviendo así la inestabilidad genómica en las enfermedades del sistema reproductivo [30-32]. han demostrado que el endosulfán puede conducir al daño del ADN y a la detención del ciclo celular en las células endoteliales [33]. Sin embargo, si DDR está involucrado en el proceso de acción tóxica en las células endoteliales en su funcionamiento es aún poco conocido. Por lo tanto, se han diseñado diferentes investigaciones para aclarar más el papel del endosulfán en la patogénesis de las enfermedades cardiovasculares.

Podemos concluir que extractos de durazno cultivados en el municipio de Cácuta y que están siendo comercializados en la provincia de pampón, inducen actividad genotóxica en linfocitos humanos, lo cual podría constituir un factor de riesgo para la población expuesta, teniendo en cuenta la relación que existe entre daño genotóxico y aparición de enfermedades tales como el cáncer. También debemos resaltar que se deben plantear alternativas para disminuir el uso indiscriminado de plaguicidas organoclorados ya que son considerados como uno de los principales problemas ambientales y de salud humana en el mundo.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Carranza C., Miranda D. Zonificación actual de los sistemas de producción de frutales caducifolios en Colombia. Situación actual, sistemas de cultivo y plan de desarrollo. Soc. Col. Cienc. Hort. 2013; 67-86.
- [2] Xiang Guanggang, Li Diqui, Yuan Jianzhong, Guan Jingmin, Zhai Huifeng, Shi Mingan, Tao Liming. Carbamate insecticide methomyl confers cytotoxicity through DNA damage induction. Food and Chemical toxicology. 2013; 53: 352-358.
- [3] Bolognesi C., Peluso M., Degan P., Rabboni R., Munni A., Abbondandolo A. Genotoxic effects of the carbamate insecticide, methomyl. II. In vivo studies with pure compound and the technical formulation, "Lannate 25" Environmental and Molecular Mutagenesis. 1994; 235-242.
- [4] Falck GC, Hirvonen A., Scarpato R., Saarikoski ST, Migliore L, Norppa H. Micronuclei in blood lymphocytes and genetic polymorphism for GSTM1, GSTT1 and NAT2 in pesticide-exposed greenhouse workers Mutation Research. 1991; 441: 225-237.
- [5] Sun XY, Jin YT, Wu B, Wang WQ, Pang XL, Wang J. Study on genotoxicity of aldicarb and methomyl. Huan Jing Ke Xue .2010; 31: 2973-2980.
- [6] Pabuena Duban E., Ortiz Isabel C., López Juan, Orozco Luz J., Quijano Parra Alfonso, Pardo Enrique, Meléndez Iván. Actividad genotóxica inducida por extracto de fresa fumigada con pesticidas en Pamplona, Norte de Santander, Colombia. Universidad, Ciencia y Tecnología. 2015; 19: 76.
- [7] Simoniello, M.F.; Kleinsorge, E.C.; Scagnetti, J.A.; Grigolato, R.A.; Poletta, G.L. y Carballo, M.A., 2008. DNA damage in workers occupationally exposed to pesticide mixtures. J. Appl. Toxicol. 28, 8: 957-965.
- [8] Haibing Li, Yuling Li, Jing Cheng. Molecularly Imprinted Silica Nanospheres Embedded CdSe Quantum Dots for Highly Selective and Sensitive Optosensing of Pyrethroids. Central China Normal University, China. 2010; 22: 2451-2457.
- [9] Oudou HC, Alonso RM, Bruun Hansen HC. Voltammetric behaviour of the synthetic pyrethroid lambda-cyhalothrin and its determination in soil and well water. Analytica chemical Acta 2004; 523: 69-74.
- [10] Idris S, Ambali S., Ayo J. Cytotoxicity of chlorpyrifos and cypermethrin: the ameliorative effects of antioxidants. Afr J Biotechnol. 2012; 11 (99): 16461-16467.
- [11] Collins AR, Dobson VL., Dusinska M., Kennedy G, Stetina R. The comet assay: what can it really tell us. Mutat. 1997; 375 : 183-193.
- [12] Meléndez I., Pedro E., Quijano A. Actividad genotóxica de aguas antes y después de clorar en la planta de potabilización Empo-pamplona. Bistua:Revista de la Facultad de Ciencias Básicas.2015.13(2):12-23. DNA.
- [13] Meléndez Gélvez I., Martínez Montañez ML, Quijano Parra A. Actividad mutagénica y genotóxica en el material particulado fracción respirable MP2,5 en Pamplona, Norte de Santander, Colombia. Iatreia. 2012; 25 (4): 347-356.
- [14] Vargas V., Migliavacca S., Melo A., Horn R. Genotoxicity assessment in aquatic environments under the influence of heavy metals and organic contaminants. Mut.2001; 490: 141-158.
- [15] Bull S., Fletcher K., Boobis AR, Battershill JM, Evidence for genotoxicity of pesticides in pesticide applicators: a review. Mutagenesis, 2006; 21 (2): 93-103.

- [16] Bertoncini CR, Meneghini R. DNA strand breaks produced by oxidative stress in mammalian cells exhibit 3'-phosphoglycolate termini *Nucleic Acids*. 1995; 23: 2995–3002.
- [17] Shrivastava R, Upreti RK, Seth PK, Chaturvedi UC. Effects of chromium on the immune system *FEMS Immunol. Med. Microbiol.* 2002; 34 (1): 1–7.
- [18] Nesnow S., Roop BC, Lambert G., Kadiiska M., Mason RP, Cullen W.R, Mass MJ. DNA damage induced by methylated trivalent arsenicals is mediated by reactive oxygen species. *Chemical Research Toxicology*. 2002; 15: 1627–1634.
- [19] Basu A, Ghosh P, Das JK, Banerjee A, Ray K, Giri AK. Micronuclei as biomarkers of carcinogen exposure in populations exposed to arsenic through drinking water in West Bengal, India: a comparative study in three cell types. *Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention*. 2004; 13: 820–827.
- [20] Mahata J., Basu A., Ghoshal S., Sarkar JN, Roy AK, Poddar G., Nandy AK, Banerjee A., Ray K., Natarajan AT, Nilsson R, Giri AK. Chromosomal aberrations and sister chromatid exchanges in individuals exposed to arsenic through drinking water in West Bengal, India. *Mutation Research*. 2003; 534: 133–143.
- [21] Ling YH, Jiang JD, Holland JF, Perez Soler R. Arsenic trioxide polymerization of microtubules and mitotic arrest before apoptosis in human tumor cell lines *Molecular Pharmacology*. 2002; 62: 529–538.
- [22] Nesnow S., Roop BC, Lambert G., Kadiiska M., Mason RP, Cullen WR, Mass MJ. DNA damage induced by methylated trivalent arsenicals is mediated by reactive oxygen species. *Chemical Research Toxicology*. 2002; 15: 1627–1634.
- [23] Antherieu S., Ledirac N., Luzy AP., Lenormand P., Caron JC, Rahmani R. Endosulfan decreases cell growth and apoptosis in human HaCaT keratinocytes: Partial ROS-dependent ERK1/2 mechanism. *J Cell Physiol*. 2007; 213: 177-86.
- [24] Chaudhuri K, Selvaraj S, Pal AK. Studies on the genotoxicity of endosulfan in bacterial systems.1999. *Mutat Res* 439 (1): 63-7.
- [25] IARC. 1987. Hexachlorocyclohexanes. In Overall Evaluations of Carcinogenicity. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, suppl. 7. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer.pp. 220-222.
- [26] Schulte-Hermann R, Parzefall W. 1981. Failure to discriminate initiation from promotion of liver tumors in a long-term study with the phenobarbital-type inducer alpha-hexachlorocyclohexane and the role of sustained stimulation of hepatic growth and monooxygenases. *Cancer Res* 41(10): 4140-4146
- [27] Ecobicon, D.J. Toxic effects of pesticides. In: Klaassen et al. (eds). *Casarett and Doull's Toxicology: The basic science of poisons*, 4th ed. New York: Maxwell McMillan Pergamon; 1991:573-580
- [28] 132. Volpe, E., Sambucci, M., Battistini, L., Borsellino, G., 2016. Fas-Fas ligand: checkpoint of T cell functions in multiple sclerosis. *Front. Immunol.* 7, 382.
- [29] Wei, J., Zhang, L., Ren, L., Zhang, J., Yu, Y., Wang, J., Duan, J., Peng, C., Sun, Z., Zhou, X., 2017. Endosulfan inhibits proliferation through the Notch signaling Path way in human umbilical vein endothelial cells. *Environ. Pollut.* 221, 26–36.

- [30] Chen, Z.Y., Liu, C., Lu, Y.H., Yang, L.L., Li, M., He, M.D., et al., 2016. Cadmium exposure enhances bisphenol A-induced genotoxicity through 8-oxoguanine-DNA glycosylase-1 OGG1 inhibition in NIH3T3 fibroblast cells. *Cell. Physiol. Biochem.* 39, 961–974.
- [31] Sebastian, R., Raghavan, S.C., 2016. Induction of DNA damage and erroneous repair can explain genomic instability caused by Endosulfan. *Carcinogenesis*
- [32] Palou, R., Palou, G., Quintana, D.G., 2016. A role for the spindle assembly checkpoint in the DNA damage response. *Curr. Genet*
- [33] Wei, J., Zhang, L., Wang, J., Guo, F., Li, Y., Zhou, X., Sun, Z., 2015. Endosulfan inducing blood hypercoagulability and endothelial cells apoptosis via the death receptor pathway in Wistar rats. *Toxicol. Res.* 4, 1282–1288



## Método de la correlación en un cristal de ZnO.

### Correlation Method in a ZnO Crystal.

Oslén Dilayder Jaimes <sup>a\*</sup>  
Isabel Cristina Rincón <sup>a</sup>  
Heriberto Peña-Pedraza <sup>a</sup>

Fecha de Recepción: 16 - oct. - 2017.

Fecha de Aceptación: 17 - abr. - 2018.

#### Resumen

La predicción de los modos de vibración de las moléculas o estructuras cristalinas basados en sus propiedades de simetría, nos permiten utilizar un poderoso método para caracterizar nuevos materiales. En el siguiente trabajo, se realizó el análisis modal teórico por medio del método de correlación, y se obtuvo los modos de vibración Raman ópticamente activos para un sistema cristalino con estructura de tipo Hexagonal Wurzita. Utilizando la técnica de espectroscopia Raman, se registró el espectro de vibración Raman Stokes para un cristal de ZnO. A partir del análisis teórico y del espectro Raman registrado experimentalmente para el ZnO, se pudo observar y comparar el método teórico (método de correlación) con el experimental (técnica de espectroscopia Raman). Este análisis, sugiere que el método de correlación es preciso en la predicción de los modos de vibración de cualquier red cristalina, sin embargo, su poder se puede extender al usarse conjuntamente con los datos experimentales Raman en la caracterización de la calidad cristalina y estructural de nuevos materiales de interés tecnológico.

**Palabras Clave:** Modos Normales, Espectroscopia Raman, Wurzita, Correlación.

#### Abstract

The prediction of vibrational modes of the crystalline molecules or structures based on their properties of symmetry, allow us to use a powerful method to characterize new materials. In this work, the theoretical modal analysis was performed by the correlation method, and the optically active Raman vibration modes were obtained for a crystalline system with hexagonal Wurzite type structure. Using the Raman spectroscopy technique, the Raman Stokes vibration spectrum was obtained for a ZnO crystal. From the theoretical analysis and the experimentally recorded Raman spectrum for ZnO, it was possible to observe and compare the theoretical method (correlation method) with the experimental method (Raman spectroscopy technique). This analysis suggests that the correlation method is accurate in predicting the modes of vibration of any crystal lattice, which can be used in conjunction with the Raman experimental data in characterizing the crystalline and structural quality of new materials of technological interest.

**Keywords:** Normal Modes, Raman Spectroscopy, Wurzita, Correlation.

---

<sup>a</sup> Grupo de Óptica Moderna, Departamento de Física y Geología, Universidad de Pamplona, Colombia.

\* Correo electrónico: oslendjs@unipamplona.edu.co

## INTRODUCCIÓN

El óxido de Zinc ZnO es un semiconductor del grupo II-VI, con brecha directa de 3,37 eV a temperatura ambiente y una alta movilidad de electrones. El dopaje natural con oxígeno lo convierte en un semiconductor de tipo n. Posee una gran transparencia, alta movilidad de electrones, brecha ancha y fuerte luminiscencia a temperatura ambiente [1].

Los semiconductores ZnO han sido ampliamente investigados en muchas complejidades estructurales [2], [3], [5], [6], [7], [8]. Por sus propiedades químicas y físicas sintonizables, potencialmente útiles con aplicaciones en electrónica, optoelectrónica, catálisis, celdas solares, películas delgadas [3],[5],[8]. Se utiliza ampliamente como: electrodo transparente, sensor de gas, ventanas que ahorran energía o que protegen del calor, transistores de película delgada, diodo emisor de luz.

El ZnO es muy versátil ya que puede prepararse en volumen, en películas delgadas o formando nanoestructuras (nanoesferas, nanohilos, nanotiras, nanopartículas, etc.) con diferentes métodos de crecimiento [3],[4],[6],[8], [13].

Este material es un candidato para la fabricación de los dispositivos emisores de luz azul o ultravioleta altamente eficientes, debido a la amplia brecha de energía directa y a la gran energía de enlace del exciton. Sin embargo, se ha reconocido que el ZnO sin dopar muestra una conductividad de tipo n, debido a defectos nativos tales como: los intersticiales de Zn, la emisión verde debida a las vacancias de oxígeno, que se introducen por el crecimiento a altas temperaturas y/o la pobre reactividad del oxígeno suministrado en el crecimiento. Normalmente el ZnO se encuentra en estructuras cúbicas zincblenda y hexagonal wurzita [9]. La estructura hexagonal tiene un grupo puntual de  $6mm$  (en notación de Hermann-Mauguin) o  $C_{6v}$  (notación de Schoenflies), y un grupo espacial  $P6_3mc$  o  $C_{6v}^4$ . Las constantes de red son:  $a = 3,25 \text{ \AA}$  y  $c = 5,2 \text{ \AA}$ ; su relación  $c/a \sim 1,60$  aproxima al valor ideal para una celda hexagonal 1,633. La ciencia de los materiales necesita investigar la relación entre la estructura y las propiedades de los materiales,

el procesamiento y funcionamiento, y proyecta la estructura de un material para conseguir un conjunto predeterminado de propiedades.

Por otro lado, la Espectroscopia Raman, es una herramienta de análisis e investigación importante de los materiales semiconductores. Es una técnica de dispersión de la luz, en la que un fotón incidente interactúa inelásticamente con la red cristalina, y crea o destruye un fotón, el fotón dispersado porta la información acerca de la energía o frecuencia del fonon creado o aniquilado, lo que permite sondear las vibraciones fundamentales de los cristales, modos normales de vibración o fonones, dando información útil para la identificación química, la caracterización de las estructuras cristalinas, de los enlaces entre los átomos, el medio, los defectos y el estrés de la muestra sólida.

Al combinar la técnica Raman con las características de simetría de la estructura cristalina, la teoría de grupos y el método de correlación, se tiene una herramienta poderosa para el análisis de las propiedades de los materiales cristalinos.

Algunos de los estudios y proyecciones de este material se citaran como sigue:

Nanovarillas de ZnO dopado con litio, es un buen candidato para la creación de dispositivos nanogeneradores, debido a que dan una respuesta piezoeléctrica mucho más alta que las nanovarillas de ZnO puras [11].

El ZnO es un semiconductor que tiene muchas aplicaciones, como transductores piezoeléctricos, varistores, fósforos luminiscentes, y películas conductoras transparentes [12]. Como emisor de luz el ZnO posee una energía de exciton de 60 meV. En electrónica el ZnO es muy atractivo debido a su alta rigidez dieléctrica y alta velocidad de saturación [2].

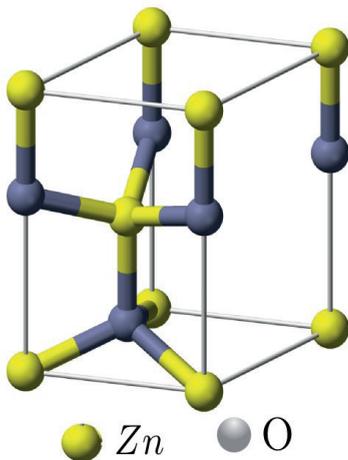
Debido a sus propiedades, el ZnO es un material que promete ser usado en diferentes aplicaciones; como en el desarrollo de sensores de gas en forma de películas delgadas, varistores, láseres ultravioleta y visible, y componentes de celdas solares [14].

## Cristal de ZnO

El cristal estudiado de ZnO, fue crecido por el método de transporte de vapor, los datos de los espectros Raman no polarizados fueron registrados y facilitados por el Centro de Estudios en Semi-conductores de la Universidad de Los Andes [17], se utilizó la configuración de retrodispersión con un espectrómetro confocal Dilor XY 800, un láser Ar como fuente de excitación de 514,5nm, con una cámara ccd refrigerada con nitrógeno líquido. Las cuasi-partículas conocidas como fonones ópticos presentan una larga vida en el ZnO. El ZnO adopta una estructura tipo Wurzita con grupo espacial  $C_{6v}$ . Se debe tener en cuenta la existencia de impurezas en el crecimiento, ya que estas afectan la simetría del cristal y por lo tanto su energía de vibración.

### Método de la correlación

El método de la correlación fue desarrollado por S. Bhagavantam y T. Venkavantam, en su libro teoría de grupos y su aplicación a problemas físicos [15]. Para aplicar este método se debe conocer la estructura cristalina del material. Para el ZnO el sistema cristalino es hexagonal, la estructura de la celda unidad es de tipo Wurzita figura 1.



**Figura 1.** Estructura cristalina tipo Wurzita. Celda unidad del ZnO. Benjah-bmm27

Además, se debe conocer el número de moléculas por celda en el espacio de Bravais, las representaciones irreducibles de una celda

unitaria cristalográfica; pueden contener varias veces el número de vibraciones de la red del cristal. Entonces, la celda de Bravais es utilizada para encontrar las representaciones irreducibles de las vibraciones en la red. La celda unitaria puede ser idéntica a la celda de Bravais o puede ser mayor en algún múltiplo simple. Para todas las estructuras cristalinas primitivas (P), la celda unitaria y la celda de Bravais son idénticas.

El problema de incluir demasiadas celdas de Bravais en la celda cristalográfica, se soluciona si hacemos la división del número de átomos por celda cristalográfica sobre el número de puntos en la red (LP) o el número de átomos en cada molécula en la celda cristalográfica.

El número de moléculas por celda unidad:  $Z^n$  = (número de átomos por celda cristalográfica) / (número de átomos en cada molécula).

Para la estructura tipo Wurzita 1, el número de átomos por celda cristalográfica es:

$$N_{Zn} = N_i + \frac{N_c}{2} + \frac{N_v}{8} \quad (1)$$

donde

$N_i$ : Número de átomos en el interior de la celda.

$N_l$ : Número de átomos en los lados.

$N_c$ : Número de átomos en la cara.

$N_v$ : Número de átomos en los vértices.

En la figura 1,  $N_i = 1$ ,  $N_c = 0$  y  $N_v = 8$

Por lo tanto:

$$N_{Zn} = 2$$

$$N_O = N_i + \frac{N_l}{4} + \frac{N_v}{8} \quad (2)$$

En la figura 1,  $N_i = 1$ ,  $N_l = 4$  y  $N_v = 0$

Por lo tanto:

$$N_O = 2$$

Entonces tendremos 2 átomos de  $Zn$  y 2 de  $O$ , para un total de 4 átomos en la celda. El número de átomos en la molécula de  $ZnO$  sera 2, 1 de  $Zn$  y 1 de  $O$ .

El número de moléculas por celda unidad.

$$Z_{ZnO}^n = \frac{4}{2} = 2$$

### Simetría de sitio de cada átomo en la celda de Bravais.

La posición de cada átomo en la celda unitaria posee su propia simetría, llamada simetría de sitio. Para el  $ZnO$  hay 2 átomos de  $Zn$  y 2 átomos de  $O$  por celda unitaria. El grupo espacial para el  $ZnO$  es el  $C_{6v}^4$  o  $P6_3mc$  y los posibles sitios de simetría son:

**Tabla 1.** Simetría de sitio para el grupo espacial  $P6_3mc$ . Tomado de [16]

Número	Grupo espacial	Grupo puntual	Sitios de simetría posibles
186	$P6_3mc$	$C_{6v}^4$	$2C_{3v}(2);$ $C_s(6);C_1(12)$

Los valores al lado izquierdo y entre los paréntesis corresponden a:

**Tabla 2.** Simetría de sitio para el grupo espacial  $P6_3mc$ . Tomado de [16]

Sitio de simetría en la celda de Bravais	Número de átomos posicionados en este sitio de simetría de la celda de Bravais (Número entre paréntesis)	Número de tipos de simetría de sitio (valor al lado izquierdo del grupo puntual)
$2C_{3v}(2)$	2	2
$C_s(6)$	6	1
$C_1(12)$	12	1

El  $2C_{3v}(2)$  indica que existen 2 tipos diferentes de sitios  $C_{3v}$  en esta celda unidad, cada uno de estos tipos puede posicionar 2 átomos que presentan simetría de sitio  $C_{3v}$ . El  $C_s(6)$  indica que existen 6 átomos que ocupan sitios de simetría  $C_s$ .

Para el  $ZnO$  hay 2 átomos de zinc y 2 átomos de oxígeno en la celda unidad. En la tabla 2, la simetría de sitio que puede posicionar 2 átomos es el  $C_{3v}$ . Por lo tanto; la simetría del sitio del zinc y del oxígeno es  $C_{3v}$ , el 2 antes de  $C_{3v}$  indica que esta simetría de sitio se repite.

Para seleccionar las simetrías de sitio de los tipos de átomos de una molécula ( $Zn$  y  $O$ ), se debe tener en cuenta que el número de átomos de un tipo ( $Zn$  u  $O$ ) debe ser igual al número de átomos posicionados en el sitio de simetría (valor entre paréntesis) de la tabla 2.

### Correlación del grupo del sitio con el grupo factor.

Ahora se hallarán las especies de simetría para los desplazamientos de los átomos en el sitio. Estos desplazamientos se convertirán en las vibraciones de la red en el cristal. Las especies de simetría para los sitios de simetría se obtienen por medio de la tabla de correlación (Tabla 6), en nuestro caso sera la correlación entre el grupo puntual  $C_{6v}^4$  con la simetría de sitio  $C_{3v}$ . Estas tablas muestran la relación entre cada especie del grupo del sitio o el grupo puntual con una especie del grupo factor una simetría de sitio. Entonces, un grupo puntual está correlacionado con diferentes factores de subgrupos de grupos puntuales, por medio de la simetría de sitio de los átomos en el cristal. Esta correlación permite identificar las especies de vibración de la red en el cristal y además, permite reconocer la actividad Raman e Infrarroja.

**Correlación entre el grupo puntual  $C_{6v}$  y el grupo  $C_{3v}$ .**

El grupo  $C_{3v}$  es un subgrupo de  $C_{6v}$ . Además de este, el grupo puntual también contiene los

siguientes subgrupos:  $C_s$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_6$  y  $C_{2v}$ . Para mostrar la correlación, se necesitan las tablas de caracteres de los grupos puntuales  $C_{6v}$  y  $C_{3v}$ .

**Tabla 3.** Tabla de caracteres para el grupo puntual  $C_{6v}$ . Tomada de [16].

$C_{6v}$	$E$	$2C_6(z)$	$2C_3(z)$	$C_2(z)$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	Lineales y rotaciones	Cuadráticas
$A_1$	1	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	-1	1	-1		
$B_2$	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_1$	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2$	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

El grupo puntual  $C_{6v}$  posee 6 especies de simetría o representaciones irreducibles.

**Tabla 4.** Tabla de caracteres para el grupo puntual  $C_{3v}$ . Tomada de [16].

$C_{3v}$	$E$	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$	Lineales y rotaciones	Cuadráticas
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)$

El grupo puntual  $C_{3v}$  posee 3 especies de simetría o representaciones irreducibles.

Al comparar las tablas 3 y 4, se aprecia que las operaciones de simetría del grupo puntual  $C_{3v}$  están contenidas en el grupo puntual  $C_{6v}$ .

Para obtener las especies de  $C_{3v}$  que están correlacionadas con las especies de  $C_{6v}$ , se comparan los caracteres de las operaciones de simetría en común de los grupos  $C_{6v}$  y  $C_{3v}$ . Estas operaciones de simetría son:  $E$ ,  $2C_3(z)$  y  $3\sigma_v$ . Para esto, se toma de la tabla del grupo puntual  $C_{6v}$  (Tabla 3) solo la parte con las operaciones de simetría en común con el grupo puntual  $C_{3v}$ .

**Tabla 5.** Caracteres de correlación entre los grupos puntuales  $C_{6v}$  y  $C_{3v}$ .

Especies de simetría de $C_{6v}$	$E$	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$	Especies de simetría de $C_{3v}$
$A_1$	1	1	1	$A_1$
$A_2$	1	1	-1	$A_2$
$B_1$	1	1	1	$A_1$
$B_2$	1	1	-1	$A_2$
$E_1$	2	-1	0	$E$
$E_2$	2	-1	0	$E$

	$E$	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$
Grupo puntual $C_{6v}$ : especie $A_1$	-	1	1
Grupo puntual $C_{3v}$ : especie $A_1$		1	1

Entonces, la correlación es  $C_{3v}(A1)$  a  $C_{6v}(A1)$ .

	$E$	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$
Grupo puntual $C_{6v}$ : especie $A_2$	1	1	-1
Grupo puntual $C_{3v}$ : especie $A_2$	1	1	-1

La correlación es  $C_{3v}(A2)$  a  $C_{6v}(A2)$ .

	$E$	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$
Grupo puntual $C_{6v}$ : especie $B_1$	1	1	1
Grupo puntual $C_{3v}$ : especie $A_1$	1	1	1

La correlación es  $C_{3v}(A1)$  a  $C_{6v}(B1)$ .  
Realizando la correlación para las otras  
3 especies restantes obtenemos:

**Tabla 6.** Correlación entre grupos puntuales  $C_{6v}$  y  $C_{3v}$ .

$C_{6v}$	$C_{3v}$
$A_1$	$A_1$
$A_2$	$A_2$
$B_1$	$A_1$
$B_2$	$A_2$
$E_1$	$E$
$E_2$	$E$

Considerando que en los desplazamientos se producen vibraciones a lo largo de los ejes (x,y,z), se pueden identificar de manera fácil las especies de simetría del sitio  $C_{3v}$ . Por ejemplo, los desplazamientos de los átomos de zinc (Zn) o de oxígeno (O), paralelos al eje tendrán la misma simetría que la traslación en la dirección z. La traslación  $T_z$  o simplemente z, mostrada en la tabla de caracteres tabla 4 pertenece a la especie de

simetría o representación irreducible (IRR)  $A_1$ . Por lo tanto, los desplazamientos de los átomos a lo largo del eje z, pertenecen a la especie de simetría  $A_1$ . De la misma manera se puede ver que las traslaciones de los átomos en x y y pertenecen a la especie de simetría E tabla 4.

Esta clasificación de las especies de simetría para la vibración por medio de la traslación de los átomos, no es diferente de las descripciones usadas para las vibraciones moléculares, como: estiramientos, doblamientos y giros. Las vibraciones moléculares de un cristal son mucho más complejas, pero esa es la importancia de este método, la sencillez con la que clasifica las vibraciones en la red.

Para encontrar los grados de libertad vibracional de las especies de simetría del sitio  $C_{3v}$ , que pueden ser tomados para los 2 átomos de zinc o los 2 átomos oxígeno se usa:

**Tabla 7.** Grados de libertad de las especies de simetría de sitio  $C_{3v}$ . En nuestro caso  $n = 2$ , debido a que son 2 átomos de zinc o también puede ser para 2 átomos de oxígeno.

Especies de Simetría del sitio $C_{3v}$	Traslación $t^\gamma$	$t^\gamma$	Grado de libertad vibracional $f^\gamma = n \cdot t^\gamma$
$A_1$	$T_z$	1	2
$A_2$		0	0
$E$	$T_x, T_y$	2	4

La tabla 7 indica que en la red de zinc o de oxígeno, sus vibraciones son designadas con grados de libertad en las especies  $A_1$  y E. Ahora vamos a correlacionar las especies de simetría ( $A_1$  y E) del sitio  $C_{3v}$  con las especies del grupo factor  $C_{6v}$ , Tabla 6.

**Tabla 8.** Correlación de C3v a C6v.

Especies de simetría del sitio C <sub>3v</sub>	Correlación	Especies de simetría del grupo de factores C <sub>6v</sub>
A <sub>1</sub>	↗	A <sub>1</sub>
A <sub>1</sub>	↘	B <sub>1</sub>
A <sub>2</sub>	↗	A <sub>2</sub>
A <sub>2</sub>	↘	B <sub>2</sub>
E	↗	E <sub>1</sub>
E	↘	E <sub>2</sub>

Las especies de simetría de sitio C<sub>3v</sub> que contienen traslaciones son A<sub>1</sub> y E (sobre estas traslaciones se pueden producir vibraciones en la red en el cristal), se selecciona la correlación de estas especies de sitio con las especies de simetría del grupo factor C<sub>6v</sub>. Por medio de esta selección, es fácil identificar las vibraciones en la red con especies de simetría del grupo factor, debido a que al considerar las traslaciones de las especies de sitio podemos saber cuáles son las especies de grupo factor que pueden vibrar. Esta correlación permite realizar una conexión entre el movimiento de un átomo en un punto (simetría de sitio) con el movimiento de este átomo en una red en conjunto, debido a que este está enlazado con los demás átomos que forman la celda unitaria (simetría de grupo). Estas especies de simetría de factores son las vibraciones en la red del cristal. En la tabla 9 se muestran las especies de simetría del grupo factor que están correlacionadas con las especies de simetría de sitio que contienen traslaciones.

f <sup>γ</sup>	t <sup>γ</sup>	Especies del sitio C <sub>3v</sub> , γ	Correlación	Especies del grupo factor, ζ	C <sub>ζ</sub>	a <sub>ζ</sub> =	$\overbrace{a_{A_1} + a_E}^{a_\gamma}$
2	1(T <sub>z</sub> )	A <sub>1</sub>	↗	A <sub>1</sub>	1	1 =	1 + 0
				B <sub>1</sub>	1	1 =	1 + 0
4	2(T <sub>x</sub> , T <sub>y</sub> )	E	↘	E <sub>1</sub>	2	1 =	0 + 1
				E <sub>2</sub>	2	1 =	0 + 1

**Tabla 9.** Valores para encontrar las especies de simetría.

Las representaciones irreducibles de los átomos de Zinc del grupo factor que contiene las vibraciones en la red son:

$$\begin{aligned} \Gamma_{Zn} &= 1.A_1 + 1.B_1 + 1.E_1 + 1.E_2 \\ \Gamma_{Zn} &= A_1 + B_1 + E_1 + E_2 \end{aligned} \quad (3)$$

Como tenemos que los átomos de oxígeno también se pueden posicionar en el sitio C<sub>3v</sub> y sabemos que este sitio se presenta 2 veces, las representaciones irreducibles para los átomos de oxígeno del grupo factor que contienen las vibraciones en la red, serán las mismas que para los átomos de zinc, por lo tanto:

$$\Gamma_O = A_1 + B_1 + E_1 + E_2 \quad (4)$$

Se puede encontrar la representacion total para el cristal de ZnO, sumando los 2 conjuntos de representaciones obtenidas:

$$\Gamma^{ZnO} = \Gamma_{Zn} + \Gamma_O \quad (5)$$

$$\Gamma^{ZnO} = 2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2 \quad (6)$$

La ecuación de los grados de libertad vibracionales (Ec. 6) la podemos verificar con el producto de  $3N$ , donde N es el número de átomos en la celda de Bravais o celda unitaria. Para nuestro caso  $N = 4$  tendremos:

$$3 * N = 3 * 4 = 12 \quad (7)$$

En la (Ecu 6) tenemos 12 grados de libertad contando el doble degeneramiento de las especies de simetría  $E_1$  y  $E_2$ .

En la ecuación de los grados de libertad vibracional (Ecu 6), están también incluidos los 3 modos vibracionales acústicos. Las vibraciones que se toman en cuenta son las que están en el centro de la zona de Brillouin ( $k \cong 0$ ), los 3 modos de vibración acústicos en esta zona de Brillouin, tienen una frecuencia aproximada de 0, las vibraciones con frecuencia igual a 0 no presentan un interés físico en este estudio, debido a que se estudia la energía absorbida por el cristal para empezar a vibrar. Por lo tanto, estos modos de vibración acústicos pueden ser restados de la (Ecu 6).

$$\Gamma^{Vib-Crist} = \Gamma^{Cristal} - \Gamma^{acusti}$$

Los modos acústicos se pueden identificar fácilmente por medio de la tabla de caracteres para el grupo factor  $C_{6v}$ , Tabla 3, donde las especies de simetría que contengan las 3 traslaciones, le corresponden a los modos acústicos. De esta manera obtenemos que:

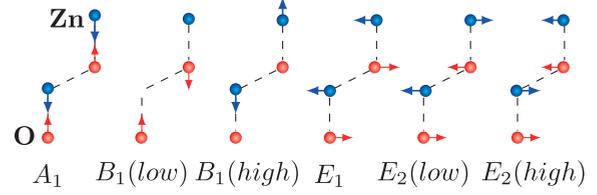
$$\Gamma^{acusti} = A_1 + E_1 \quad (8)$$

Obteniendo así:

$$\Gamma^{Vib-Crist} = 2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2 - (A_1 + E_1)$$

$$\Gamma^{Vib-Crist-ZnO} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \quad (9)$$

Estos modos ópticos se pueden ilustrar en la estructura tipo wurzita figura 2.



**Figura 2.** Modos de vibración en la estructura tipo Wurzita.

En la tabla de caracteres para el grupo puntual  $C_{6v}$  (tabla 3) se puede ver que los modos de vibración  $B_1$  son silentes, debido a que esta especie de simetría no presenta actividad IR ni actividad Raman. Las especies de simetría  $A_1$  y  $E_1$  presentan actividad infrarroja. Las especies de simetría  $A_1$ ,  $E_1$  y  $E_2$  presentan actividad Raman.

**Tabla 10.** Actividad IR y actividad Raman en los modos de vibración del ZnO.

ZnO	IR	Raman
$A_1$	Activo	Activo
$B_1$	No Activo	No Activo
$E_1$	Activo	Activo
$E_2$	No Activo	Activo

De esta manera se pueden obtener los modos normales de vibración del cristal de ZnO:

$$\Gamma^{Vib-Crist-ZnO} = A_1^{(IR+R)} + 2B_1^{(0)} + E_1^{(IR+R)} + 2E_2^R \quad (10)$$

## RESULTADOS

Se realizaron los estudios de los modos vibracionales por espectroscopia Raman del cristal de ZnO, el espectro Raman de la figura 3 fue registrado a temperatura ambiente de 300K, los datos experimentales del espectro Raman, fueron facilitados para la realización del presente estudio por el Centro de Estudios de Semiconductores, Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela y otros colaboradores segun referencia [17].

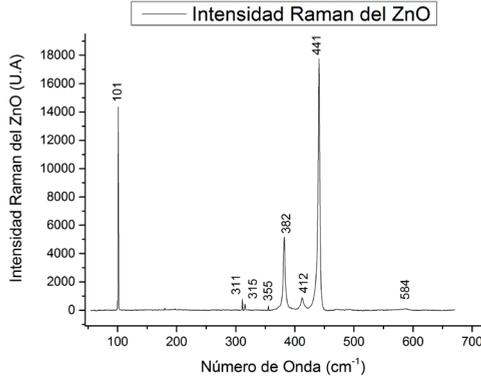


Figura 3. Espectro Raman del ZnO [17].

El análisis del espectro Raman, se realiza empleando un ajuste tipo Voigt para cada uno de los picos Raman hallados. Determinando así las posiciones energéticas, las intensidades, las áreas y la anchura a media altura (FWHM) utilizando el software comercial (Origin [18]) y la aplicación de funciones tipo Voigt para los picos. El error de este método generalmente es menor del 3 %.

Tomando la anchura a media altura (FWHM) y la altura de cada pico tenemos:

Tabla 11. Frecuencia y FWHM de los picos del espectro Raman del cristal de ZnO.

Modos normales	Pico [ $cm^{-1}$ ]	FWHM
$E_{2Low}$	101	0.81
$E_{1(TO)} - E_{2Low}$	311	0.42
	315	0.72
$E_{2High} - E_{2Low}$	355	1.02
$A_{1(TO)}$	382	3.54
$E_{1(TO)}$	412	5.58
$E_{2High}$	441	3.39
$A_{1(LO)}$	Ausente	
$E_{1(LO)}$	582	30.99

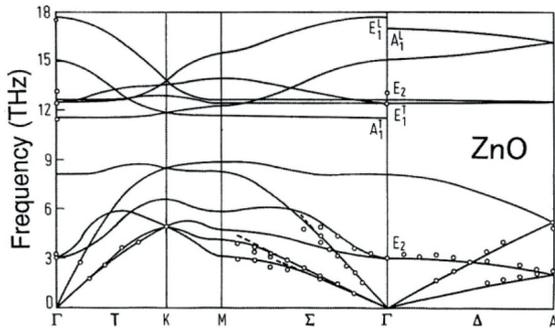


Figura 4. Curvas de dispersión de los fonones del cristal de ZnO. Ref [19].

En el espectro (Fig. 3) se muestran 5 picos que son consistentes con los modos de la curva de dispersión de neutrones (Fig. 4), ( $E_{2(Low)}$ ),  $A_1(TO)$ ,  $E_1(TO)$ ,  $E_2(High)$  y  $E_1(LO)$ ). El modo  $A_1(LO)$  no aparece en nuestro espectro.

Los picos  $311cm^{-1}$  y  $355cm^{-1}$  en la Fig 3, se obtienen realizando la combinación lineal de los modos (Ec. 11 y Ec. 12), una razón de esto son los efectos de anarmonicidad o pueden ser provocados por impurezas existentes en el cristal.

$$E_1(TO) - E_2Low = 412cm^{-1} - 101cm^{-1} = 311cm^{-1} \quad (11)$$

$$E_2High - E_2Low = 441cm^{-1} - 101cm^{-1} = 340cm^{-1} \quad (12)$$

El pico de  $315cm^{-1}$  en el espectro de la Fig 3, se atribuye a impurezas o defectos del cristal.

La asignación de los picos de las mediciones Raman es consistente con las curvas de dispersión inelástica de neutrones para el ZnO.

## CONCLUSIONES

Los datos obtenidos experimentalmente de los modos vibracionales del cristal de ZnO, son muy consistentes con valores reportados por otros autores.

Los fonones encontrados experimentalmente, corresponden a los modos vibracionales activos Raman identificados teóricamente mediante el uso del método de la correlación y las tablas de caracteres.

Para la estructura tipo Wurzita se dedujeron los modos de vibración con actividad Raman e IR, en el espectro Raman se registraron 8 picos, 5 de estos picos son predichos por el método de la correlación, considerando que los procesos experimentales conllevan una gran cantidad de defectos de la red cristalina, 2 de los picos sobrantes se atribuyen a combinaciones lineales de fonones y el otro a los defectos existentes en el cristal, sin embargo, a pesar de ello, se puede concluir que el cristal de ZnO estudiado, presenta una buena estructura cristalina.

## REFERENCIAS

- [1] C.J Youn, T.S Jeong, M.S Han, J.H Kim, Optical properties of Zn terminated ZnO bulk. *Journal of Crystal Growth*, Volume 261, Issue 4, Pages 526-532, 2004.
- [2] D. C. Look, Recent Advances in ZnO Material and Devices, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 80, No. 1, pp. 383-387. doi:10.1016/S0921-5107(00)00604-8, 2001.
- [3] R. S. Wagner and W. C. Ellis, Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth, *Applied Physics Letters*, Vol. 4, No. 5, pp. 89-90. doi:10.1063/1.1753975, 1994
- [4] Improvement of crystallinity of ZnO thin film and electrical characteristics of film bulk acoustic wave resonator by using Pt buffer layer. *Vacuum*, Volume 74, Issues 3–4, Pages 689-692, 2004.
- [5] Y. Polyakov, A.V. Govorkov, N.B. Smirnov, N.V. Pashkova, S.J. Pearton, K. Ip, R.M. Frazier, C.R. Abernathy, D.P. Norton, J.M. Zavada, R.G. Wilson, Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang and F., Optical and magnetic properties of ZnO bulk crystals implanted with Cr and Fe. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 7, Issues 1–2, Pages 77-81, 2004.
- [6] G. Tobin, E. McGlynn, M.O. Henry, J.P. Mosnier, J.G. Lunney, D. O'Mahony, E. de Posada, Ultraviolet stimulated emission from bulk and polycrystalline ZnO thin films with varying grain sizes *Physica B: Condensed Matter*, Volumes 340–342, Pages 245-249, 2003.
- [7] Semiconductor ZnO Nanowires Arrays and Their Photoluminescence Properties, *Applied Physics Letters*, Vol. 76, No. 15, pp. 2011-2013. doi:10.1063/1.126238, 2000.
- [8] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun. Yin, F. Kim and H. Yan, "One Dimensional Nanostructures; Synthesis, Characterization, and Applications," *Advanced Materials*, Vol. 15, No. 5, pp. 353-389. doi:10.1002/adma.200390087, 2003.
- [9] *Metal Oxides: Chemistry Applications*. Fierro, J. L. G. CRC Press. p. 182. ISBN 0824723716, 2006.
- [10] Ran Cai, Jiagen Wu, Li Sun y Yanjun Liu, 3D graphene/ZnO composite with enhanced photocatalytic activity, *Materials and Design*, 90, pags. 839–844 , 2016.
- [11] Yu-Tsui Chang, Jui-Yuan Chen, Tzu-Ping Yang, Chun-Wei Huang, Chung-Hua Chiu, Ping-Hung Yeh y Wen-Wei Wu, Excellent piezoelectric and electrical properties of lithium doped ZnO nanowires for nanogenerator applications, *Nano Energy*, 8, pags. 291-296 , 2014.
- [12] Khalaf Al Abdullah, Sahar Awad, Jean Zaraket and Chafic Salame, Synthesis of ZnO Nanopowders By Using Sol-Gel and Studying Their Structural y Electrical Properties at Different Temperature, *Energy Procedia*, volume 119, pages 565 - 570, International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability, TMREES17, 21-24 April 2017, Beirut Lebanon, issn 1876-6102, doi 10.1016/j.egypro.2017.07.080, 2017.
- [13] O.F. Kolomys, V.V. Strelchuk, S.V. Rarata, R. Hayn, A. Savoyant, F. Giovannelli, F. Delorme, V. Tkach, Optical and structural properties of individual Codoped ZnO microwires, Superlattices and Microstructures, Available online 5 April 2018, ISSN 0749-6036, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.04.005>, 2018
- [14] Norton et al.; Chopra et al., 1983; Dayan et al., 1998, Kiriakidis y Katsakaris, 2004.
- [15] S. Bhagavantam y T. Venkavantam, Theory of groups and its application to physical problems, 1962.
- [16] William G. Fateley y Francis R. Dollish, Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Co-

relation Method, WILEY-INTERSCIENCE, pags. 177, 1972.

APPLIED PHYSICS LETTERS, 96, <https://doi.org/10.1063/1.3387843>, 2010.

[17] Marius Millot, Ramon Tena-Zaera, Vicente Muñoz-Sanjose, Jean-Marc Broto y Jesus Gonzalez Anharmonic effects in ZnO optical phonons probed by Raman spectroscopy,

[18] <http://www.originlab.com>.

[19] A. W. Hewat, Solid State Commun. 8,187, 1970



# Algunas propiedades homológicas del plano de Jordan

## Some homological properties of Jordan plane

Jonatan Andrés Gómez Parada <sup>a\*</sup>  
Héctor Julio Suárez Suárez <sup>b\*</sup>

Fecha de Recepción: 10 - mar. - 2018.

Fecha de Aceptación: 27 - may. - 2018.

### Resumen

El plano de Jordan puede ser visto como un álgebra cociente, como una extensión de Ore graduada y como una extensión PBW torcida graduada. Usando estas interpretaciones, se muestra que el plano de Jordan es un álgebra Artin-Schelter regular y Calabi-Yau torcida, además se calcula de forma explícita su automorfismo de Nakayama.

**Palabras clave:** Plano de Jordan, álgebras Artin-Schelter regulares, álgebras Calabi-Yau torcidas, automorfismo de Nakayama.

### Abstract

The Jordan plane can be seen as a quotient algebra, as a graded Ore extension and as a graded skew PBW extension. Using these interpretations, it is proved that the Jordan plane is an Artin-Schelter regular algebra and a skew Calabi-Yau algebra, in addition its Nakayama automorphism is explicitly calculated.

**Keywords:** Jordan plane, Artin-Schelter regular algebras, skew Calabi-Yau algebras, Nakayama automorphism.

---

a Grupo de Álgebra y Análisis, Escuela de Matemáticas y Estadística, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja.

\* Correo electrónico: joangopa96@gmail.com

b Grupo de Álgebra y Análisis, Escuela de Matemáticas y Estadística, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja.

\* Correo electrónico: hector.suarez@uptc.edu.co

## 1. INTRODUCCIÓN

Existen varias versiones sobre el origen del plano de Jordan: en [2] afirman que el plano de Jordan fue definido por primera vez en [10]; posteriormente en [3] afirman que la denominación de Jordan proviene de [5]; otros autores afirman que el plano de Jordan lo introdujo Korenskii en [13]. El plano de Jordan aparece en diferentes contextos en matemáticas y física y es uno de los ejemplos básicos en los orígenes de la geometría algebraica no conmutativa, siendo uno de los ejemplos básicos de anillos graduados no conmutativos de crecimiento cuadrático. En 1987 Artin y Schelter definieron las álgebras Artin-Schelter regulares (véase [4]) y afirmaron que el plano de Jordan (sin darle este nombre) es una de las dos álgebras regulares de dimensión global dos. Las álgebras Calabi-Yau fueron introducidas por Ginzburg en [7] y posteriormente hicieron una generalización de estas álgebras, denominadas álgebras Calabi-Yau torcidas. Las extensiones PBW torcidas fueron definidas por Gallego y Lezama en [6].

El plano de Jordan ha sido ampliamente estudiado, por ejemplo: es el álgebra de Nichols asociada a un espacio vectorial trenzado de dimensión 2 en la categoría de módulos de Yetter-Drinfeld con dimensión de Gelfand-Kirillov 2, se conocen sus representaciones, su homología y cohomología de Hochschild, entre otras propiedades (véase por ejemplo [1, 2, 3, 12, 18]). Esta es un álgebra de Koszul (véase [23], página 208), Artin-Schelter regular (véase [4], página 172) y es un álgebra Calabi-Yau torcida que no es Calabi-Yau (véase [17]). Aunque estos resultados son ampliamente conocidos en la literatura (véase por ejemplo [4, 17, 21, 22, 24]), el objetivo de este artículo es mostrar que el Plano de Jordan satisface tales propiedades usando el hecho que tal álgebra puede presentarse como una extensión de Ore (véase [17], página 16) y como una extensión PBW torcida (véase [25], página 185). Las álgebras de Koszul, Artin-Schelter regulares, Calabi-Yau y las extensiones PBW torcidas juegan un papel importante en estudios recientes, especialmente en geometría algebraica no conmutativa (véase por ejemplo [16, 21]).

En la sección 2 se presentan algunos preliminares y se muestra que el plano de Jordan es un

álgebra cuadrática, finitamente graduada y finitamente presentada. En la sección 3 se muestra que el plano de Jordan es una extensión de Ore del anillo de polinomios  $\mathbb{K}[x]$  y es una extensión PBW torcida graduada biyectiva y pre-conmutativa. En la sección 4 se presenta una resolución proyectiva de  $\mathbb{K}$  como  $A$ -módulo, donde  $A$  es el plano de Jordan y se demuestra que el plano de Jordan es un álgebra Artin-Schelter regular de dimensión global 2. Usando los resultados de las secciones anteriores, se muestra que en efecto el plano de Jordan es un álgebra Calabi-Yau torcida de dimensión 2 y se calcula su automorfismo de Nakayama.

## 2. PRELIMINARES

Para lo que sigue del artículo fijaremos la siguiente notación: todos los anillos tienen identidad,  $\mathbb{K}$  es un cuerpo, todas las álgebras son  $\mathbb{K}$ -álgebras y el símbolo  $\otimes$  indicará  $\otimes_{\mathbb{K}}$ .

Un álgebra  $A$  es finitamente generada como álgebra si existen elementos  $a_1, \dots, a_n \in A$  tal que el conjunto  $\{a_{i_1} a_{i_2} \cdots a_{i_m} \mid 1 \leq i_j \leq n, m \geq 1\} \cup \{1\}$  genera a  $A$  como un  $\mathbb{K}$ -espacio vectorial. Un álgebra  $A$  es  $\mathbb{N}$ -graduada si tiene una descomposición en  $\mathbb{K}$ -espacios vectoriales  $A = \bigoplus_{n \geq 0} A_n$  tal que  $A_i A_j \subseteq A_{i+j}$ , para todo  $i, j \geq 0$ . Se dice que  $A$  es conexa si  $A_0 = \mathbb{K}$ . Un elemento  $x$  en  $A$  es homogéneo si  $x \in A_n$  para algún  $n$ . Un ideal izquierdo  $I$  de  $A$  es llamado homogéneo o graduado si es generado por elementos homogéneos, o equivalentemente, si  $I = \bigoplus_{n \geq 0} (I \cap A_n)$ . En el álgebra libre  $A = \mathbb{K}\langle x_1, \dots, x_n \rangle$ , la longitud de una palabra  $x_{i_1} x_{i_2} \cdots x_{i_m}$  es  $m$  y la longitud de 1 es 0. Notemos que  $A$  es  $\mathbb{N}$ -graduada conexa, donde  $A_i$  es el  $\mathbb{K}$ -subespacio generado por todas las palabras de longitud  $i$ . Por simplicidad en la escritura, para  $m \geq 0$ , la suma  $\bigoplus_{n \geq m} A_n$  se notará como  $A_{\geq m}$ .

Dada  $A$  un álgebra  $\mathbb{N}$ -graduada conexa finitamente generada, se dice que  $A$  es *finitamente presentada* si existe un ideal homogéneo  $I$  generado por finitos elementos homogéneos,  $I = (f_1, \dots, f_m)$  tal que  $A \cong \mathbb{K}\langle x_1, \dots, x_n \rangle / I$ . Al cociente  $\mathbb{K}\langle x_1, \dots, x_n \rangle / (f_1, \dots, f_m)$  se le llama una presentación de  $A$  con generadores  $x_1, \dots, x_n$  y relaciones  $f_1, \dots, f_m$ . Las álgebras finitamente graduadas fueron definidas por Rogalski en [21],

un álgebra  $A$  es *finitamente graduada* si  $A$  es  $\mathbb{N}$ -graduada conexa y finitamente generada como un álgebra.

Sea  $A$  un álgebra  $\mathbb{N}$ -graduada. Un  $A$ -módulo  $M$  es *graduado* si  $M$  tiene una descomposición en  $\mathbb{K}$ -espacios vectoriales  $M = \bigoplus_{n \in \mathbb{Z}} M_n$  tal que  $A_j M_i \subseteq M_{i+j}$  para todo  $i \in \mathbb{Z}, j \in \mathbb{N}$ . Dado un  $A$ -módulo graduado  $M$  se define  $M(i), i \in \mathbb{Z}$ , como el módulo graduado que es isomorfo a  $M$  como un  $A$ -módulo, el cual tiene una graduación dada por  $M(i)_n = M_{i+n}$ . De forma análoga, dada un álgebra graduada  $A$ , se define el álgebra graduada  $A(i)$ , con  $i \in \mathbb{Z}$ . Si  $M$  y  $N$  son  $A$ -módulos, el conjunto de los  $A$ -homomorfismos de  $M$  en  $N$  se denotará como  $\text{Hom}_A(M, N)$ . Si  $M$  y  $N$  son graduados, para un  $l \in \mathbb{Z}$ , se dice que  $f$  es un homomorfismo  $l$ -graduado si  $f(M_n) \subseteq N_{n+l}$  para todo  $n$ . Si  $l = 0$ , se dice simplemente que  $f$  es graduado.

El plano de Jordan aparece en diferentes contextos en matemáticas y física, además de presentarse como un ejemplo básico en los inicios de la geometría algebraica no conmutativa.

**Definición 1.** El Plano de Jordan es el álgebra libre  $\mathbb{K}\langle x, y \rangle$ , sujeta a la relación  $yx = xy + x^2$ , es decir,  $A = \mathbb{K}\langle x, y \rangle / (yx - xy - x^2)$ , donde  $(yx - xy - x^2)$  es el ideal bilátero de  $\mathbb{K}\langle x, y \rangle$  generado por el polinomio  $yx - xy - x^2$ .

**Proposición 2.** El plano de Jordan  $A = \mathbb{K}\langle x, y \rangle / (yx - xy - x^2)$  es un álgebra finitamente graduada y finitamente presentada.

*Demostración.* El álgebra libre  $\mathbb{K}\langle x, y \rangle$  es finitamente generada como álgebra, además de ser graduada y conexa. El ideal de relaciones  $I = (yx - xy - x^2)$  es homogéneo de grado 2, luego el cociente -es decir, el plano de Jordan- resulta finitamente generado, graduado y conexo. Como  $I$  es finitamente generado, el álgebra  $A$  es además finitamente presentada.

**Definición 3.** Si  $A$  es un álgebra finitamente generada, la *dimensión de Gelfand-Kirillov* ( $GK\text{-dim}$ ) de  $A$  se define como

$$GK\dim(A) = \limsup_{n \rightarrow \infty} \left( \frac{\ln(\dim_{\mathbb{K}} V^n)}{\ln(n)} \right),$$

donde  $V$  es un  $\mathbb{K}$ -subespacio de dimensión finita de  $A$ , que genera a  $A$  como un álgebra y  $1 \in V$ .

En [14] se encuentran las propiedades básicas de la dimensión de Gelfand-Kirillov. Una de estas propiedades es la no dependencia en la elección de  $V$  [14, Lema 1.1 y Lema 2.1].

El siguiente resultado es de gran utilidad para decidir si algunas álgebras son dominios o cumplen la condición de ser noetherianas. Recordemos que un elemento  $x \in A$  es normal si  $xA = Ax$ .

**Lema 4** ([21], Lema 1.11). Sean  $A$  un álgebra finitamente graduada y  $x \in A_d$  un elemento normal homogéneo, para algún  $d \geq 1$ .

(i) Dado  $x$  un elemento no divisor de cero en  $A$ , si  $A/Ax$  es un dominio entonces  $A$  es un dominio.

(ii) Si  $A/Ax$  es noetheriana, entonces  $A$  es noetheriana.

Un álgebra  $A = \bigoplus_{n \geq 0} A_n$  es generada en grado uno si  $A$  es generada por  $A_1$ . Un álgebra generada en grado uno es llamada *cuadrática* si el álgebra está determinada por relaciones pertenecientes a  $A_1 \otimes A_1$ . Por lo tanto, un álgebra cuadrática  $A$  está determinada por un espacio vectorial de generadores  $V = A_1$  y un subespacio arbitrario de relaciones cuadráticas  $I \subset A_1 \otimes A_1$ .

**Proposición 5.** El plano de Jordan  $A = \mathbb{K}\langle x, y \rangle / (yx - xy - x^2)$  es un álgebra cuadrática.

*Demostración.* Como  $A_1$  es el espacio vectorial generado por  $x, y$ , entonces  $A$  es generada en grado uno. Además,  $yx - xy - x^2 \in A_1 \otimes A_1 = A_2$ , luego el plano de Jordan es un álgebra cuadrática.

### 3. EXTENSIONES DE ORE Y EXTENSIONES PBW TORCIDAS

En esta sección se presentan las nociones y algunas propiedades de las extensiones de Ore y de las extensiones PBW torcidas de un anillo  $R$ . Adicionalmente, se muestra que el plano de

Jordan puede ser visto como una extensión de Ore y como una extensión PBW torcida del anillo de polinomios  $\mathbb{K}[x]$ .

### 3.1 Extensiones de Ore

Se dice que  $A$  es una extensión de Ore del anillo  $R$  si se cumplen las siguientes condiciones:

(i)  $R$  es un subanillo de  $A$ .

(ii) Existe en  $A$  un elemento  $x$  tal que  $A$  es un  $R$ -módulo libre a izquierda con base  $\{x^k\}_{k \geq 0}$ , es decir, cada elemento de  $A$  se expresa unívocamente como una suma finita  $\sum_i r_i x^i$ , con  $r_i \in R$ .

(iii)  $xr \in Rx + R$ , es decir,  $xr = \sigma(r)x + \delta(r)$  para algunos  $\sigma(r), \delta(r) \in R$ , con  $r \in R$ .

De (iii) se obtiene que  $\sigma : R \rightarrow R$  es un endomorfismo de anillos, mientras que  $\delta : R \rightarrow R$  es una  $\sigma$ -derivación; es decir:

$$\begin{aligned}\delta(a+b) &= \delta(a) + \delta(b) \\ \delta(ab) &= \sigma(a)\delta(b) + \delta(a)b,\end{aligned}$$

En particular,  $\sigma(1) = 1$  y  $\delta(1) = 0$ . La extensión de Ore del anillo  $R$  se nota por  $A = R[x; \sigma, \delta]$ .

**Proposición 6.** *El plano de Jordan  $A = \mathbb{K}\langle x, y \rangle / (yx - xy - x^2)$  es una extensión de Ore del anillo de polinomios  $\mathbb{K}[x]$ .*

*Demostración.* Sean  $\sigma : \mathbb{K}[x] \rightarrow \mathbb{K}[x]$ , con  $\sigma = \text{id}_{\mathbb{K}[x]}$ , y  $\delta : \mathbb{K}[x] \rightarrow \mathbb{K}[x]$ , tal que

$$\delta\left(\sum a_i x^i\right) = \sum i a_i x^{i+1}.$$

Sean  $f, g \in \mathbb{K}[x]$ , entonces  $f = \sum a_i x^i$  y  $g = \sum b_i x^i$ , así

$$\begin{aligned}\delta(f+g) &= \delta\left(\sum a_i x^i + \sum b_i x^i\right) \\ &= \delta\left(\sum (a_i + b_i) x^i\right) \\ &= \sum i(a_i + b_i) x^{i+1} \\ &= \sum i a_i x^{i+1} + \sum i b_i x^{i+1} \\ &= \delta(f) + \delta(g).\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\delta(fg) &= \delta\left(\sum_t \left(\sum_{i=0}^t a_i b_{t-i}\right) x^t\right) \\ &= \sum_t t \left(\sum_{i=0}^t a_i b_{t-i}\right) x^{t+1} \\ &= \sum_t \left(\sum_{i=0}^t t a_i b_{t-i}\right) x^{t+1} \\ &= \sum_t \left(\sum_{i=0}^t (t-i) a_i b_{t-i}\right) x^{t+1} \\ &\quad + \sum_t \left(\sum_{i=0}^t i a_i b_{t-i}\right) x^{t+1} \\ &= \left(\sum a_i x^i\right) \left(\sum i b_i x^{i+1}\right) \\ &\quad + \left(\sum i a_i x^{i+1}\right) \left(\sum b_i x^i\right) \\ &= f\delta(g) + \delta(f)g \\ &= \sigma(f)\delta(g) + \delta(f)g.\end{aligned}$$

luego,  $\delta$  es una  $\sigma$ -derivación.

Sea  $A = \mathbb{K}\langle x, y \rangle / (yx - xy - x^2)$ , si consideramos en  $A$  el elemento  $yx - xy - x^2 = 0$ , se tiene que  $yx = xy + x^2$ . Si  $\sigma, \delta : \mathbb{K}[x] \rightarrow \mathbb{K}[x]$  son como antes, entonces  $\sigma(x) = x$  y  $\delta(x) = x^2$  y así  $yx = \sigma(x)y + \delta(x)$ .

Sea  $n \in \mathbb{N}$  tal que  $yx^n = \sigma(x^n)y + \delta(x^n)$ , es decir  $yx^n = x^n y + n x^{n+1}$ , entonces,

$$\begin{aligned}yx^{n+1} &= (yx^n)x \\ &= (x^n y + n x^{n+1})x \\ &= x^n yx + n x^{n+2} \\ &= x^n (xy + x^2) + n x^{n+2} \\ &= x^{n+1} y + x^{n+2} + n x^{n+2} \\ &= x^{n+1} y + (n+1) x^{n+2} \\ &= \sigma(x^{n+1})y + \delta(x^{n+1}).\end{aligned}$$

Por tanto, para  $f = \sum a_i x^i \in \mathbb{K}[x]$ , se tiene que:

$$\begin{aligned}yf &= y \sum a_i x^i \\ &= \sum a_i y x^i \\ &= \sum a_i (x^i y + i x^{i+1})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum a_i x^i y + \sum a_i i x^{i+1} \\
 &= (\sum a_i x^i) y + \sum i a_i x^{i+1} \\
 &= \sigma(\sum a_i x^i) y + \delta(\sum a_i x^i) \\
 &= \sigma(f) y + \delta(f).
 \end{aligned}$$

Por lo anterior se puede concluir que:

(i)  $\mathbb{K}[x] \hookrightarrow \mathbb{K}\langle x, y \rangle / (yx - xy - x^2)$ .

(ii) Existe en  $\mathbb{K}\langle x, y \rangle / (yx - xy - x^2)$  un elemento y tal que  $\mathbb{K}\langle x, y \rangle / (yx - xy - x^2)$  es un  $\mathbb{K}[x]$ -módulo libre a izquierda con base  $\{y^k\}_{k \geq 0}$ .

(iii)  $yr \in \mathbb{K}[x]y + \mathbb{K}[x]$ , es decir,  $yr = \sigma(r)y + \delta(r)$ , para algunos  $\sigma(r), \delta(r) \in \mathbb{K}[x]$ , con  $r \in \mathbb{K}[x]$ .

Con lo cual,

$$\mathbb{K}\langle x, y \rangle / (yx - xy - x^2) \cong \mathbb{K}[x][y; \sigma, \delta].$$

### 3.2 Extensiones PBW torcidas

**Definición 7.** Sean  $R$  y  $A$  dos anillos. Se dice que  $A$  es una extensión PBW (Poincaré-Birkhoff-Witt) torcida de  $R$  si cumple las siguientes condiciones:

(i)  $R \subseteq A$ ;

(ii) Existen elementos  $x_1, \dots, x_n \in A$  tal que  $A$  es un  $R$ -módulo libre a izquierda, con base el conjunto  $\text{Mon}(A)$  de los monomios estándar,

$$\text{Mon}(A) := \{x^\alpha := x_1^{\alpha_1} \dots x_n^{\alpha_n} \mid \alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_n) \in \mathbb{N}^n\}.$$

(iii) Para cada  $1 \leq i \leq n$  y cada  $r \in R \setminus \{0\}$ , existe un elemento  $c_{i,r} \in R \setminus \{0\}$  tal que  $x_i r - c_{i,r} x_i \in R$ .

(iv) Para  $1 \leq i, j \leq n$  existe  $c_{i,j} \in R \setminus \{0\}$  tal que

$$x_j x_i - c_{i,j} x_i x_j \in R + Rx_1 + \dots + Rx_n. \quad (1)$$

Bajo estas condiciones  $A$  se denota como  $A = \sigma(R)\langle x_1, \dots, x_n \rangle$ . También denotaremos  $|\alpha| := \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n$ .

**Proposición 8** ([6], Proposición 3). Sea  $A$  una extensión PBW torcida de  $R$ . Para cada  $1 \leq i \leq n$ , existe un endomorfismo inyectivo  $\sigma_i : R \rightarrow R$  y una  $\sigma_i$ -derivación  $\delta_i : R \rightarrow R$  tal que

$$x_i r = \sigma_i(r) x_i + \delta_i(r), \quad r \in R. \quad (2)$$

**Definición 9** ([25], Definición 2.3). Sea  $A$  una extensión PBW torcida de  $R$ ,  $\Sigma := \{\sigma_1, \dots, \sigma_n\}$  y  $\Delta := \{\delta_1, \dots, \delta_n\}$ , donde  $\sigma_i$  y  $\delta_i$  ( $1 \leq i \leq n$ ) son como en la proposición anterior.

(a)  $A$  es llamada *pre-conmutativa* si la condición (iv) en la Definición 7 es reemplazada por: para cualesquiera  $1 \leq i, j \leq n$ , existe  $c_{i,j} \in R \setminus \{0\}$  tal que

$$x_j x_i - c_{i,j} x_i x_j \in Rx_1 + \dots + Rx_n.$$

(b)  $A$  es llamada *cuasi-conmutativa* si las condiciones (iii) y (iv) en Definición 7 son reemplazadas por

(iii') para cada  $1 \leq i \leq n$  y todo  $r \in R \setminus \{0\}$ , existe  $c_{i,r} \in R \setminus \{0\}$  tal que

$$x_i r = c_{i,r} x_i;$$

(iv') para cualesquiera  $1 \leq i, j \leq n$ , existe  $c_{i,j} \in R \setminus \{0\}$  tal que

$$x_j x_i = c_{i,j} x_i x_j.$$

(c)  $A$  es llamada *biyectiva* si  $\sigma_i$  es biyectivo para cada  $\sigma_i \in \Sigma$  y  $c_{i,j}$  es invertible para cada  $1 \leq i < j \leq n$ .

(d) Si  $\sigma_i = \text{id}_R$  para cada  $\sigma_i \in \Sigma$ , se dice que  $A$  es una extensión PBW torcida de *tipo derivación*.

(e) Si  $\delta_i = 0$  para todo  $\delta_i \in \Delta$ , se dice que  $A$  es una extensión PBW torcida de *tipo endomorfismo*.

(f) Un elemento  $r$  de  $R$  tal que  $\sigma_i(r) = r$  y  $\delta_i(r) = 0$  para todo  $1 \leq i \leq n$  será llamado una *constante*.  $A$  es llamada *constante* si todo elemento de  $R$  es constante.

(g)  $A$  es llamada *semi-conmutativa* si  $A$  es cuasi-conmutativa y constante.

Estas extensiones y sus subclases han sido bastante estudiadas recientemente (véase por ejemplo [6, 8, 16, 19, 22, 23, 24, 25]).

### 3.3 El plano de Jordan como una extensión PBW torcida

**Proposición 10.** *El plano de Jordan es una extensión PBW torcida biyectiva y pre-conmutativa.*

*Demostración.* Considérese el plano de Jordan  $A = \mathbb{K}\langle x, y \rangle / (yx - xy - x^2)$ , entonces se tiene que:

- (i)  $\mathbb{K}[x] \subset A$ .
- (ii) Existe  $y \in A$  tal que  $A$  es un  $\mathbb{K}[x]$ -módulo con base  $\{y^n | n \in \mathbb{N}\}$ .
- (iii) Como en  $A$  se tiene que  $yx - xy - x^2 = 0$ , entonces  $yx - xy = x^2 \in \mathbb{K}[x]$ .

Por tanto el plano de Jordan puede expresarse como una extensión PBW torcida, es decir,

$$\mathbb{K}\langle x, y \rangle / (yx - xy - x^2) \cong \sigma(\mathbb{K}[x])\langle y \rangle.$$

Además, como  $yx = xy + x^2$ , se debe tener que para el endomorfismo  $\sigma$  y la  $\sigma$ -derivación  $\delta$  de la Proposición 8,  $\sigma(x) = x$  y  $\delta(x) = x^2$ , coincidiendo con el automorfismo  $\sigma$  y la  $\sigma$ -derivación  $\delta$  del plano de Jordan como extensión de Ore del anillo  $\mathbb{K}[x]$ . Así, se puede concluir que el plano de Jordan es una extensión PBW torcida biyectiva y pre-conmutativa.

### 3.4 Extensiones PBW torcidas graduadas

Como una generalización de las extensiones de Ore iteradas graduadas, en [22] fueron definidas las extensiones PBW torcidas graduadas.

**Proposición 11** ([22], Proposición 2.7). *Sea  $R = \bigoplus_{m \geq 0} R_m$  un álgebra  $\mathbb{N}$ -graduada y sea  $A = \sigma(R)\langle x_1, \dots, x_n \rangle$  una extensión PBW torcida biyectiva de  $R$  que satisface las siguientes condiciones:*

- (i)  $\sigma_i$  es un homomorfismo de anillos graduados y  $\delta_i : R(-1) \rightarrow R$  es una  $\sigma_i$ -derivación

para todo  $1 \leq i \leq n$ , donde  $\sigma_i$  y  $\delta_i$  son como en la Proposición 8.

- (ii)  $x_j x_i - c_{i,j} x_i x_j \in R_2 + R_1 x_1 + \dots + R_1 x_n$ , como en (I) y  $c_{i,j} \in R_0$ .

Para  $p \geq 0$ , sea  $A_p$  el  $\mathbb{K}$ -espacio generado por el conjunto

$$\{r_t x^\alpha \mid t + |\alpha| = p, r_t \in R_t, x^\alpha \in \text{Mon}(A)\}.$$

Entonces  $A$  es un álgebra  $\mathbb{N}$ -graduada con graduación

$$A = \bigoplus_{p \geq 0} A_p.$$

**Definición 12.** Sea  $A = \sigma(R)\langle x_1, \dots, x_n \rangle$  una extensión PBW torcida biyectiva de un álgebra  $\mathbb{N}$ -graduada  $R = \bigoplus_{m \geq 0} R_m$ . Se dice que  $A$  es una extensión PBW torcida graduada si satisface las condiciones (i) y (ii) en la Proposición 11.

**Proposición 13.** *El plano de Jordan es una extensión PBW torcida graduada.*

*Demostración.* Por la Proposición 10 tenemos que el plano de Jordan  $A = \mathbb{K}\langle x, y \rangle / (yx - xy - x^2)$  es una extensión PBW torcida biyectiva y pre-conmutativa de  $\mathbb{K}[x]$ , que resulta ser un álgebra  $\mathbb{N}$ -graduada, con la graduación usual dada por el grado de los monomios. Además, el endomorfismo  $\sigma$  y la  $\sigma$ -derivación  $\delta$  de la Proposición 8 están dados por

$$\sigma = \text{id}_{\mathbb{K}[x]}, \quad \delta\left(\sum a_i x^i\right) = \sum i a_i x^{i-1}.$$

Luego,  $\sigma$  es un homomorfismo de anillos graduados y  $\delta : \mathbb{K}[x](-1) \rightarrow \mathbb{K}[x]$  es una  $\sigma$ -derivación. Por tanto,  $A = \mathbb{K}\langle x, y \rangle / (yx - xy - x^2)$  es una extensión PBW torcida graduada de  $\mathbb{K}[x]$ .

## 4. ÁLGEBRAS ARTIN-SCHELTER REGULARES VERSUS ÁLGEBRAS CALABI-YAU TORCIDAS

Reyes, Rogalski y Zhang en [20, Lema 1.2] demostraron que en el caso de álgebras graduadas conexas, las álgebras Calabi-Yau torcidas y las álgebras Artin-Schelter regulares coinciden.

### 4.1 Álgebras Artin-Schelter regulares

Las álgebras Artin-Schelter regulares son una clase de álgebras graduadas introducidas por Artin y Schelter en [4]. En tal artículo los autores clasificaron las álgebras Artin-Schelter regulares generadas en grado uno y de dimensión global menor o igual a 3.

**Definición 14.** Sea  $A = \mathbb{K} \oplus A_1 \oplus A_2 \oplus \dots$  un álgebra graduada finitamente presentada. El álgebra  $A$  se dice *Artin-Schelter (AS) regular* si satisface:

- (i)  $A$  tiene dimensión global finita  $d$ , es decir, todo  $A$ -módulo graduado tiene dimensión proyectiva menor o igual a  $d$ .
- (ii)  $A$  tiene dimensión de Gelfand-Kirillov finita.
- (iii)  $A$  es Gorenstein, es decir,  $Ext_A^q(\mathbb{K}, A) = 0$  si  $q \neq d$  y  $Ext_A^d(\mathbb{K}, A) \cong \mathbb{K}$ .

En la definición anterior se considera a  $\mathbb{K}$  como un  $A$ -módulo, de la siguiente manera: dado  $a \in A$ ,  $a = k_0 + a_{d_1} + \dots + a_{d_r}$ , con  $k_0 \in \mathbb{K}$  y  $a_{d_i} \in A_{d_i}$ . Entonces para  $k \in \mathbb{K}$  y  $a \in A$  se define  $a \cdot k := k_0 k$ .

Sea  $A$  como en la definición anterior. Podemos definir el homomorfismo canónico de  $A$ -módulos  $j : A \rightarrow \mathbb{K}$ , con  $j(a) := k_0$  para cada  $a \in A$ .

**Proposición 15** ([4], Página 173). *La sucesión de  $A$ -módulos*

$$A^{r_2} \xrightarrow{h_M} A^{r_1} \xrightarrow{h_x} A \xrightarrow{j} \mathbb{K} \longrightarrow 0$$

*es exacta.*

A continuación se presentan dos ejemplos de sucesiones exactas de  $A$ -módulos del cuerpo  $\mathbb{K}$  como  $A$ -módulo, las cuales serán de utilidad para mostrar ejemplos de álgebras Artin-Schelter regulares.

**Ejemplo 16.** Considérese la  $\mathbb{K}$ -álgebra  $A = \mathbb{K}\langle x, y \rangle$  sujeta a la relación  $xy = qyx$ , con  $q \in \mathbb{K}^*$ , es decir,  $A = \mathbb{K}\langle x, y \rangle / (xy - qyx)$  ( $A$  es conocida como el *plano cuántico*). Entonces  $r_1 = 2$ , y  $r_2 = 1$ , con  $f_1 = xy - qyx$ .

$$M = \begin{bmatrix} -qy & x \end{bmatrix}, \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$$

Sean  $h_M(a) = a \begin{bmatrix} -qy & x \end{bmatrix}$  y  $h_x(b, c) = \begin{bmatrix} b & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$  para todo  $a, b, c \in A$ . Por tanto

$$AA \xrightarrow{h_M} A^2 \xrightarrow{h_x} A \xrightarrow{j} \mathbb{K} \longrightarrow 0 \quad (3)$$

es una sucesión exacta de  $A$ -módulos proyectivos de  $\mathbb{K}$  como  $A$ -módulo. Además dado que  $A/Ax \cong \mathbb{K}[y]$  es un dominio noetheriano, por el Lema 4 se tiene que  $A$  es un dominio noetheriano y por tanto  $h_M$  resulta ser inyectiva, con lo cual

$$0 \longrightarrow A \xrightarrow{h_M} A^2 \xrightarrow{h_x} A \xrightarrow{j} \mathbb{K} \longrightarrow 0$$

es una resolución proyectiva de  $\mathbb{K}$  como  $A$ -módulo.

**Ejemplo 17.** Sea  $A = \mathbb{K}\langle x, y \rangle / (yx - xy - x^2)$  el plano de Jordan. Entonces  $r_1 = 2$  y  $r_2 = 1$ , con  $f_1 = yx - xy - x^2$ .

$$M = \begin{bmatrix} y-x & -x \end{bmatrix}, \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}.$$

Por tanto

$$AA \xrightarrow{h'} A^2 \xrightarrow{g'} A \xrightarrow{j} \mathbb{K} \longrightarrow 0 \quad (4)$$

es una sucesión exacta de  $A$ -módulos proyectivos de  $\mathbb{K}$  como  $A$ -módulo, donde  $h'(a) = a \begin{bmatrix} y-x & -x \end{bmatrix}$  y  $g'(b, c) = \begin{bmatrix} b & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$ , para todo  $a, b, c \in A$ .

Análogo al plano cuántico,  $A/Ax \cong \mathbb{K}[y]$  es un dominio noetheriano, luego  $h'$  resulta ser inyectiva, y por tanto

$$0 \longrightarrow A \xrightarrow{h'} A^2 \xrightarrow{g'} A \xrightarrow{j} \mathbb{K} \longrightarrow 0$$

es una resolución proyectiva de  $\mathbb{K}$  como  $A$ -módulo.

El cálculo hecho en el Ejemplo 17 es similar al realizado en [21, Ejemplo 1.25], salvo que la resolución allí obtenida es de módulos libres graduados.

Sea  $A$  un álgebra finitamente graduada y  $M$  un  $A$ -módulo graduado acotado a izquierda, es decir,  $M_n = 0$  para  $n \ll 0$ . Sea  $\{m_i\} \subseteq M$  un conjunto de elementos homogéneos que generan a  $M$  minimalmente como  $A$ -módulo. Entonces, existe un  $A$ -homomorfismo graduado sobreyectivo  $\phi : \bigoplus_i A(-d_i) \rightarrow M$ , con  $d_i := \deg(m_i)$  (i. e.,  $m_i$  es un elemento homogéneo de grado  $d_i$ ). En tal caso  $\phi$  es llamada una *sobreyección minimal* de un módulo libre graduado sobre  $M$ .

Una resolución libre graduada de un  $A$ -módulo  $M$  de la forma

$$\begin{array}{c} \cdots \bigoplus_i A(-a_{n,i}) \xrightarrow{d_{n-1}} \cdots \xrightarrow{d_2} \bigoplus_i A(-a_{2,i}) \\ \xrightarrow{d_1} \bigoplus_i A(-a_{1,i}) \xrightarrow{\varepsilon} M \longrightarrow 0 \end{array}$$

es llamada *minimal* si cada  $d_i$  es una sobreyección minimal en  $\text{Im}(d_i)$  para todo  $i \geq 1$  y  $\varepsilon : \bigoplus_i A(-a_{1,i}) \rightarrow M$  es una sobreyección minimal sobre  $M$  (véase [21, Página 9]).

**Proposición 18.** ([21], Lema 1.24) *Una resolución libre graduada  $P$ , de  $M$  es minimal si y solo si para todo  $i \geq 1$  se tiene que  $\text{Im}(d_i) \subseteq A_{\geq 1}P_i$ .*

**Definición 19.** Sean  $A$  un álgebra finitamente graduada y  $M, N$   $A$ -módulos  $\mathbb{Z}$ -graduados.

- $\text{Hom}_{gr-A}(M, N) := \{f : M \rightarrow N \mid f \text{ es un } A\text{-homomorfismo graduado}\}$ .

- $\underline{\text{Hom}}_A(M, N) = \bigoplus_{d \in \mathbb{Z}} \text{Hom}_{gr-A}(M, N(d))$ .

- $\text{Ext}_A^i(M, N)$  es definido tomando un resolución libre graduada de  $M$ , aplicando el funtor  $\underline{\text{Hom}}_A(-, N)$  y calculando la  $i$ -ésima homología.

En la definición anterior  $\text{Hom}_{gr-A}(M, N)$  es un grupo abeliano; más aún, si  $f \in \text{Hom}_{gr-A}(M, N)$  y  $k \in \mathbb{K}$ , entonces se define  $(k \cdot f)(m) := k \cdot f(m)$ , para  $m \in M$ , con lo cual  $\text{Hom}_{gr-A}(M, N)$  resulta ser un  $\mathbb{K}$ -espacio vectorial.

Sean  $S := \underline{\text{Hom}}_{gr-A}(M, N)$  y  $S_d := \text{Hom}_{gr-A}(M, N(d))$ , para cada  $d \in \mathbb{Z}$ , fácilmente se muestra que la colección  $\{S_d\}_{d \in \mathbb{Z}}$  define una graduación de  $S$ .

**Observación 20** ([21], Página 10). Sean  $A$  un álgebra finitamente graduada  $A$  y  $M, N$   $A$ -módulos  $\mathbb{Z}$ -graduados.

(i) Existe una inclusión natural  $\underline{\text{Hom}}_A(M, N) \hookrightarrow \text{Hom}_A(M, N)$ .

(ii) Si  $M$  es finitamente generado, entonces

$$\underline{\text{Hom}}_A(M, N) \cong \text{Hom}_A(M, N)$$

$$\text{Ext}_A^i(M, N) \cong \text{Ext}_A^i(M, N).$$

Es importante entender la acción del funtor  $\underline{\text{Hom}}_A(-, A)$  en funciones entre módulos libres graduados. Si  $N$  es un módulo graduado sobre el álgebra finitamente graduada  $A$ , entonces  $\underline{\text{Hom}}_A(N, A)$  es un  $A$ -módulo izquierdo vía  $[a \cdot \psi](x) = a\psi(x)$ . Dado un homomorfismo de  $A$ -módulos graduados  $\phi : N_1 \rightarrow N_2$ , entonces induce el homomorfismo de  $A$ -módulos

$$\begin{array}{ccc} \underline{\text{Hom}}_A(N_2, A) & \rightarrow & \underline{\text{Hom}}_A(N_1, A) \\ f & \mapsto & f \circ \phi \end{array}$$

A continuación presentamos algunos resultados preliminares que se usan en la demostración de la Proposición 24.

**Lema 21** ([21], Lema 1.28). Sea  $A$  un álgebra finitamente graduada.

(i) *Para cada módulo libre graduado  $\bigoplus_{i=1}^m A(-s_i)$ , existe un isomorfismo de  $A$ -módulos graduados canónico*

$$\underline{\text{Hom}}_A\left(\bigoplus_{i=1}^m A(-s_i), A\right) \cong \bigoplus_{i=1}^m A(s_i).$$

(ii) *Sea  $P = \bigoplus_{i=1}^m A(-s_i)$  y  $Q = \bigoplus_{j=1}^n A(-t_j)$ . Dado un homomorfismo de  $A$ -módulos graduados  $\phi : P \rightarrow Q$ , representado por la multiplicación por la matriz  $M$ , entonces aplicando  $\underline{\text{Hom}}_A(-, A)$  se obtiene un homomorfismo de módulos  $\phi^* : \underline{\text{Hom}}_A(Q, A) \rightarrow \underline{\text{Hom}}_A(P, A)$ , el cual puede ser identificado canónicamente con una función de módulos graduados  $\phi^* : \bigoplus_{j=1}^n A(t_j) \rightarrow \bigoplus_{i=1}^m A(s_i)$ , usando (i). Entonces  $\phi^*$  es definido bajo la multiplicación por la misma matriz  $M$ .*

**Proposición 22** ([21], Proposición 1.30). *Sea  $A$  un álgebra finitamente graduada. Entonces*

$$\text{rgld}(A) = \text{pd}({}_A\mathbb{K}) = \text{pd}(\mathbb{K}_A) = \text{lgd}(A),$$

*y este número es igual a la longitud de la resolución minimal libre graduada de  ${}_A\mathbb{K}$ .*

**Proposición 23** ([24], Proposición 3.5). *Sea  $A = \sigma(R)\langle x_1, \dots, x_n \rangle$  una extensión PBW torcida graduada de un álgebra conexas  $R$ . Si  $R$  es noetheriana con dimensión global finita graduada, entonces  $A$  tiene dimensión global finita graduada y  $\text{GKdim}(A) < \infty$ .*

#### 4.2 El plano de Jordan como un álgebra Artin-Schelter regular

En [4] fueron clasificadas las álgebras Artin-Schelter regulares de dimensión global 3 y afirman que las únicas álgebras Artin-Schelter regulares de dimensión global 2 son el plano cuántico y el plano de Jordan. En esta subsección presentamos una demostración detallada de la propiedad Artin-Schelter regular del plano de Jordan, usando el hecho que el plano de Jordan se puede expresar como una extensión PBW torcida graduada (Proposición 13).

**Proposición 24.** *El plano de Jordan es un álgebra Artin-Schelter regular de dimensión global 2.*

*Demostración.* Sea  $A = \mathbb{K}\langle x, y \rangle / (yx - xy - x^2)$  el plano de Jordan y consideremos la resolución de  $\mathbb{K}$  dada en (4)

$${}_AA \xrightarrow{d_2} {}_AA^{\oplus 2} \xrightarrow{d_1} {}_AA \xrightarrow{j} {}_A\mathbb{K} \longrightarrow 0,$$

donde  $d_2(a) = a \begin{bmatrix} y-x & -x \end{bmatrix}$  y  $d_1 \begin{bmatrix} b & c \\ x & y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$ , para todo  $a, b, c \in A$ .

Sea  $A_n = \{kx_{d_1}x_{d_2}\dots x_{d_n} \mid k \in \mathbb{K}, 1 \leq d_i \leq 2\}$ , entonces  $A = \mathbb{K} \oplus A_1 \oplus A_2 \oplus \dots$ .

Nótese que:

- $\text{Im}(d_1) = \{b_1x + b_2y \mid b_i \in A\} \subseteq A_{\geq 1}$ , entonces  $\text{Im}(d_1) \subset A_{\geq 1}A$ .

- $\text{Im}(d_2) = \{[ay - ax \quad -ax] \mid a \in A\} \subseteq A_{\geq 1}A^{\oplus 2}$ , entonces  $\text{Im}(d_2) \subset A_{\geq 1}A^{\oplus 2}$ .

Por la Proposición 18, se sabe que la resolución para  ${}_A\mathbb{K}$  es minimal. Así, de la Proposición 22 se sigue que la dimensión global de  $A$  es 2.

Aplicando el functor  $\underline{\text{Hom}}_A(-, A)$  a la resolución minimal de  $\mathbb{K}$ , obtenemos la sucesión

$$\begin{aligned} 0 &\longrightarrow \underline{\text{Hom}}_A({}_A\mathbb{K}, A) \xrightarrow{j^*} \underline{\text{Hom}}_A(A, A) \\ &\xrightarrow{d_1^*} \underline{\text{Hom}}_A(A^2, A) \xrightarrow{d_2^*} \underline{\text{Hom}}_A(A, A) \longrightarrow 0; \end{aligned}$$

por el Lema 21 (i), esta última puede reescribirse como

$$A \xrightarrow{d_1^*} A^{\oplus 2} \xrightarrow{d_2^*} A \longrightarrow 0,$$

donde  $d_1^*(a) = \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} a$  y  $d_2^*\left(\begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}\right) = \begin{bmatrix} y-x & -x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$ , para todo  $a, b \in A$ .

En consecuencia

$$\begin{aligned} \underline{\text{Ext}}_A^1(\mathbb{K}, A) &= \ker(d_2^*) / \text{Im}(d_1^*) \quad \text{y} \\ \underline{\text{Ext}}_A^2(\mathbb{K}, A) &= A / \text{Im}(d_2^*). \end{aligned}$$

Veamos que  $\text{Im}(d_2^*) = A_{\geq 1}$ : la contención  $\text{Im}(d_2^*) \subseteq A_{\geq 1}$  es inmediata. Sea  $a \in A_{\geq 1}$ , entonces  $a$  puede escribirse de la forma  $a = xa_1 + ya_2$ , con  $a_1, a_2 \in A$ . Sea  $\begin{bmatrix} a_2 \\ -a_1 - a_2 \end{bmatrix} \in A^{\oplus 2}$ . Tenemos

$$\begin{aligned} d_2^*\left(\begin{bmatrix} a_2 \\ -a_1 - a_2 \end{bmatrix}\right) &= \begin{bmatrix} y-x & -x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_2 \\ -a_1 - a_2 \end{bmatrix} \\ &= ya_2 - xa_2 + xa_1 + xa_2 = a, \end{aligned}$$

por tanto  $A_{\geq 1} \subseteq \text{Im}(d_2^*)$ , con lo que  $\underline{\text{Ext}}_A^2(\mathbb{K}, A) = A/A_{\geq 1} \cong \mathbb{K}$ . De la Proposición 20 se tiene que  $\text{Ext}_A^2(\mathbb{K}, A) \cong \mathbb{K}$ .

Por otra parte, note que  $\begin{bmatrix} y-x & -x \\ xa \\ ya \end{bmatrix} = (yx - xy - x^2)a$  para todo  $a \in A$ , de donde se sigue que  $\text{Im}(d_1^*) \subseteq \ker(d_2^*)$ .

Sea  $\begin{bmatrix} a & b \end{bmatrix} \in \ker(d_2^*)$ , entonces  $ya - xa - xb = (yx - xy - x^2)f$  para algún  $f \in A$ . Luego  $a = xf$  y  $b = yf$ , por lo cual  $\begin{bmatrix} a & b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} xf & yf \end{bmatrix} \in \text{Im}(d_1^*)$ . Así,  $\text{Im}(d_1^*) = \ker(d_2^*)$  y además  $\text{Ext}_A^1(\mathbb{K}, A) = 0$ .

Finalmente,  $Ext_A^0(\mathbb{K}, A) = Hom_A({}_A\mathbb{K}, A) = Im(j^*) = \ker(d_1^*) = 0$ .

Para concluir que el plano de Jordan es un álgebra Artin-Schelter regular, hace falta ver que tiene dimensión Gelfand-Kirillov finita. Considérese a  $R = \mathbb{K}[x] \cong \mathbb{K}\langle x, y \rangle / (y)$ , por la Proposición 15 se tiene que la sucesión de  $\mathbb{K}[x]$ -módulos proyectivos,

$$R \xrightarrow{\begin{bmatrix} 0 & 1 \end{bmatrix}} R^{\oplus 2} \xrightarrow{\begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}} R \xrightarrow{j} \mathbb{K} \longrightarrow 0,$$

es exacta. Además, como  $R$  es un dominio se tiene una resolución proyectiva de longitud 2. Por tanto la dimensión proyectiva de  $\mathbb{K}$  como  $R$ -módulo es menor o igual a 2. Por la Proposición 22, se tiene que  $\mathbb{K}[x]$  tiene dimensión global finita. Dado que  $A = \mathbb{K}\langle x, y \rangle / (yx - xy - x^2)$  es una extensión PBW torcida graduada de  $\mathbb{K}[x]$ , donde  $\mathbb{K}[x]$  tiene dimensión global finita, se sigue de la Proposición 23 que  $GKdim(A) < \infty$ . Por tanto el plano de Jordan es un álgebra Artin-Schelter regular de dimensión global 2.

Notemos que el plano de Jordan tiene la misma serie de Hilbert que el anillo de polinomios en dos variables, lo cual implica, en particular, que  $GKdim(A) = 2$  (véase [15]).

### 4.3 Álgebras Calabi-Yau torcidas

Si  $A$  es un álgebra, el *álgebra opuesta*  $A^\circ$  es el álgebra tal que  $A^\circ = A$  como  $\mathbb{K}$ -módulo con producto  $a * b := ba$ .

Un  $A$ - $B$ -bimódulo  $M$  puede ser identificado como un  $A \otimes B^\circ$ -módulo izquierdo, definiendo

$$(a \otimes b) \cdot m = amb, \quad a \in A, b \in B, m \in M.$$

El *álgebra envolvente* de  $A$  es  $A^e := A \otimes A^\circ$ . Como  $A$  es naturalmente un  $A$ -bimódulo, entonces  $A$  es un  $A^e$ -módulo.

Sea  $M$  un  $A$ -bimódulo,  $\nu, \mu : A \rightarrow A$  dos automorfismos, el  $A$ -módulo torcido  ${}^\nu M^\mu$  es igual a  $M$  como un  $\mathbb{K}$ -espacio vectorial con  $a \cdot m \cdot b :=$

$\nu(a)m\mu(b)$ . Así,  $M$  es un  $A^e$ -módulo con el producto dado por

$$(a \otimes b) \cdot m = a \cdot m \cdot b = \nu(a)m\mu(b).$$

**Definición 25.** Una  $\mathbb{K}$ -álgebra  $A$  es llamada  *$\nu$ -Calabi-Yau torcida* de dimensión  $d$ , para algún automorfismo  $\nu$  de  $A$  y para algún entero  $d \geq 0$ , si se cumplen las siguientes dos condiciones:

(i)  $A$  es *homológicamente suave*; es decir,  $A$  tiene una resolución finita de  $A$ -bimódulos proyectivos finitamente generados;

(ii)  $Ext_{A^e}^i(A, A^e) \cong \begin{cases} 0, & \text{si } i \neq d \\ A^\nu, & \text{si } i = d \end{cases}$  (isomorfismo de  $A^e$ -módulos).

La condición (ii) es llamada la condición Calabi-Yau torcida. En este caso  $\nu$  es llamado el *automorfismo de Nakayama* de  $A$ . Si el automorfismo  $\nu$  es interno, es decir,  $\nu(x) = a^{-1}xa$ , para algún elemento invertible  $a \in A$ , se dice que  $A$  es *Calabi-Yau*.

**Ejemplo 26.**  $A = \mathbb{K}[x]$  es un álgebra Calabi-Yau. En efecto: una base como espacio vectorial de  $A^e = A \otimes A^\circ = A \otimes A$  es el conjunto  $\{x^i \otimes x^j \mid i, j \geq 0\}$ . Consideremos la siguiente sucesión

$$\begin{array}{ccc} \mathbb{K}[x] \otimes \mathbb{K}[x] & \xrightarrow{\mu} & \mathbb{K}[x] \longrightarrow 0 \\ p(x) \otimes q(x) & \mapsto & p(x)q(x) \end{array}$$

donde  $\mu$  denota la multiplicación en el álgebra  $A$ . Note que esta resulta ser exacta dado que  $\mu$  es un homomorfismo sobreyectivo.

Sea  $\Gamma = \sum_{i=0}^n p_i \otimes q_i \in \ker(\mu)$ , entonces  $\sum_{i=0}^n p_i(x)q_i(x) = 0$ . Como  $(1 \otimes x)^j = 1 \otimes x^j$ ,

$$\begin{aligned} \Gamma &= \sum_{i=0}^n p_i \otimes q_i - \sum_{i=0}^n p_i(x)q_i(x) \otimes 1 \\ &= \sum_{i=0}^n (p_i \otimes q_i - p_i q_i \otimes 1) \\ &= \sum_{i=0}^n p_i (1 \otimes q_i - q_i \otimes 1) \\ &= \sum_{i=0}^n p_i (1 \otimes \sum_j b_j^i x^j - \sum_j b_j^i x^j \otimes 1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{i=0}^n p_i \sum_j b_j^i (1 \otimes x^j - x^j \otimes 1) \\
 &= \sum_{i=0}^n p_i \sum_j b_j^i ((1 \otimes x)^j - (x \otimes 1)^j) \\
 &= ((1 \otimes x) - (x \otimes 1)) r,
 \end{aligned}$$

$$\text{donde } r = (\sum_i p_i \sum_j b_j^i \sum_{t=1}^{j-1} (1 \otimes x)^{j-t} (x \otimes 1)^t).$$

Por lo tanto,  $\ker(\mu) = (1 \otimes x - x \otimes 1) = (x \otimes 1 - 1 \otimes x)$ .

Sean  $P_0 = \mathbb{K}[x] \otimes \mathbb{K}[x]$ ,  $P_1 = \mathbb{K}[x] \otimes \mathbb{K}[x]$  y considere el siguiente homomorfismo

$$\begin{aligned}
 d: P_1 &\longrightarrow P_0 \\
 1 \otimes 1 &\mapsto x \otimes 1 - 1 \otimes x.
 \end{aligned}$$

Se tiene entonces la sucesión exacta corta

$$0 \longrightarrow \mathbb{K}[x] \otimes \mathbb{K}[x] \xrightarrow{d} \mathbb{K}[x] \otimes \mathbb{K}[x] \xrightarrow{\mu} \mathbb{K}[x] \longrightarrow 0.$$

Aplicando el functor  $\text{Hom}_{A^e}(-, A^e)$ , se obtiene el complejo

$$\begin{aligned}
 0 \longrightarrow \text{Hom}_{A^e}(\mathbb{K}[x], A^e) &\xrightarrow{\mu^*} \text{Hom}_{A^e}(P_0, A^e) \\
 &\xrightarrow{d^*} \text{Hom}_{A^e}(P_1, A^e) \longrightarrow 0.
 \end{aligned}$$

Sea  $h \in \ker(d^*)$ , es decir  $h \circ d = 0$ , donde

$$\begin{aligned}
 P_1 &\xrightarrow{d} P_0 \xrightarrow{h} A^e \\
 1 \otimes 1 &\mapsto x \otimes 1 - 1 \otimes x
 \end{aligned}$$

Así,  $0 = d^*(h)(1 \otimes 1) = h(d(1 \otimes 1)) = h(x \otimes 1 - 1 \otimes x)$ , luego  $h(x \otimes 1) = h(1 \otimes x)$  por tanto  $h = 0$ .

Entonces  $\ker(d^*) = \{0\}$ .

Ahora,

$$\begin{aligned}
 \text{Ext}_{A^e}^0(A, A^e) &= \text{Hom}_{A^e}(\mathbb{K}[x], A^e) \cong \text{Im}(\mu^*) \\
 &= \ker(d^*) = 0.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Ext}_{A^e}^1(A, A^e) &= \text{Hom}_{A^e}(P_1, A^e) / \text{Im}(d^*) \\
 &= \text{Hom}_{A^e}(A^e, A^e) / \text{Im}(d^*) \\
 &\cong A^e / \text{Im}(d^*) = A^e / (x \otimes 1 - 1 \otimes x).
 \end{aligned}$$

Si  $\alpha \in A^e$ , entonces  $\alpha = \sum a_{ij} x^i \otimes x^j$ , luego  $\bar{\alpha} = \sum a_{ij} x^i \otimes x^j$  en  $A^e / (x \otimes 1 - 1 \otimes x)$ , por tanto  $\bar{\alpha} = \sum a_{ij} x^{i+j} \otimes 1$ .

Por lo tanto,

$$\begin{aligned}
 \varphi: A^e / (x \otimes 1 - 1 \otimes x) &\longrightarrow A \\
 \bar{\alpha} = \sum a_{ij} x^{i+j} \otimes 1 &\mapsto \sum a_{ij} x^{i+j},
 \end{aligned}$$

es un isomorfismo de módulos y se sigue que  $\text{Ext}_{A^e}^1(A, A^e) \cong A$ .

Para  $i \geq 2$  se tiene que  $\text{Ext}_{A^e}^i(A, A^e) = 0$ .

En consecuencia, el anillo de polinomios  $\mathbb{K}[x]$  es un álgebra Calabi-Yau torcida de dimensión 1, con automorfismo de Nakayama  $v = \text{id}$ , y como este automorfismo es trivialmente un automorfismo interno, se sigue que  $\mathbb{K}[x]$  es Calabi-Yau.

#### 4.4 El automorfismo de Nakayama del plano de Jordan

Como el plano de Jordan es una álgebra finitamente graduada (Proposición 2) y Artin-Shelter regular (Proposición 24), es inmediato que esta resulta ser también Calabi-Yau torcida ([20, Lema 1.2]). El objetivo de esta última subsección es usar lo hecho atrás para mostrar que, en efecto, el plano de Jordan es Calabi-Yau torcida de dimensión 2, y calcular efectivamente su automorfismo de Nakayama.

**Teorema 27** ([17], Teorema 3.3). *Sea  $R$  un álgebra y  $A = R[x; \sigma, \delta]$  una extensión de Ore. Suponga que  $R$  es  $v$ -Calabi-Yau torcida de dimensión  $d$ . Entonces  $A$  es Calabi-Yau torcida de dimensión  $d + 1$  y el automorfismo de Nakayama  $v'$  de  $A$  satisface que  $v'|_R = \sigma^{-1}v$  y  $v'(x) = ux + b$  con  $u, b \in R$  y  $u$  invertible.*

**Observación 28** ([17], Observación 3.4). Si en el Teorema 27 tomamos  $\sigma = \text{id}$  se sigue que  $v'(x) = x + b$ . Por otra parte, si  $\delta = 0$  entonces  $v'(x) = ux$ .

**Observación 29** ([11], Página 338). Sea  $A$  un álgebra  $\mathbb{N}$ -graduada, generada en grado uno. Si  $A$  es Artin-Schelter regular de dimensión global 2, entonces  $A \cong \mathbb{K}\langle x_1, \dots, x_n \rangle / (f)$ , donde  $(f)$  es el ideal bilátero generado por el elemento  $f$ , con  $f$

de la forma  $f = [x_1, \dots, x_n]M[x_1, \dots, x_n]^t$   $M$  es una matriz invertible con entradas en  $\mathbb{K}$ .

Aunque en [17] se presenta el automorfismo de Nakayama de una extensión de Ore de un álgebra Calabi-Yau torcida, en su demostración no es posible obtener una forma para calcularlo, por esta razón el Teorema 30 nos ayuda a calcular este automorfismo en el caso específico en que el álgebra sea el cociente entre un álgebra libre y el ideal bilátero generado por un polinomio.

**Teorema 30** ([11], Proposición 3). *Sean  $A = \mathbb{K}\langle x_1, \dots, x_n \rangle / (f)$  y  $M$  como en la Observación 29. Entonces  $Ext_{A^e}^i(A, A^e) = 0$  para  $i \neq 2$ , y*

$$Ext_{A^e}^2(A, A^e) \cong A^v(-2),$$

donde  $v$  es un automorfismo definido por  $v(g) = -[x_1, \dots, x_n]M^t M^{-1}[a_1, \dots, a_n]^t$ , para  $g = a_1x_1 + \dots + a_nx_n$ .

Nótese que si en el teorema anterior  $A$  es Calabi-Yau torcida de dimensión 2, entonces el automorfismo  $v$  es el automorfismo de Nakayama de  $A$ .

**Proposición 31.** *El plano de Jordan es un álgebra Calabi-Yau torcida, con automorfismo de Nakayama  $v$  dado por  $v(x) = x$  y  $v(y) = 2x + y$ .*

*Demostración.* Sea  $A = \mathbb{K}\langle x, y \rangle / (yx - xy - x^2)$  el plano de Jordan. Por la Proposición 6 el plano de Jordan es una extensión de Ore de  $\mathbb{K}[x]$ , con  $\sigma(x) = x$  y  $\delta(x) = x^2$ . Como  $\mathbb{K}[x]$  es Calabi-Yau (en particular es Calabi-Yau torcida), entonces del Teorema 27 se tiene que el plano de Jordan es un álgebra Calabi-Yau torcida. Como  $\sigma = i_{\mathbb{K}[x]}$ , entonces por la Observación 28 se tiene que el automorfismo de Nakayama de  $A$  es de la forma  $v(x) = x$  y  $v(y) = y + p$  con  $p \in \mathbb{K}[x]$ .

Sea  $f = yx - xy - x^2$ , entonces  $f$  puede ser reescrito de la forma  $f = [x \ y] \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$ . Por el Teorema 30, dado  $p(x, y) = ax + by \in A$ , se tiene que

$$\begin{aligned} v(p(x, y)) &= -[x \ y] \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \\ &= xa + (2x + y)b. \end{aligned}$$

Como  $v$  es un automorfismo de  $A$ , necesariamente  $v(k) = k$ , para todo  $k \in \mathbb{K}$ . Pero  $x = 1x + 0y$ , entonces  $v(x) = x + (2x + y)0 = x$ , y al ser  $y = 0x + 1y$ , se sigue que  $v(y) = x0 + (2x + y)1 = 2x + y$ .

Notemos que el plano de Jordan no es Calabi-Yau, pues  $v$  no es un automorfismo interno.

**Observación 32.** Si  $A$  es un álgebra Calabi-Yau torcida, entonces  $A$  puede ser extendida a un álgebra Calabi-Yau, es decir, si  $A$  es Calabi-Yau torcida con automorfismo de Nakayama  $\sigma$ , entonces  $A[z; \sigma]$  es Calabi-Yau (véase [9, Teorema 1.1 y Observación 5.1]).

**Ejemplo 33.** Sea  $A$  el plano de Jordan con automorfismo de Nakayama  $v$  como en la Proposición 31, entonces

$$B = A[z; v] = \mathbb{K}[x][y; \delta][z; v]$$

es una extensión de Ore de  $A$ . Por Teorema 27,  $B$  es Calabi-Yau torcida con automorfismo de Nakayama  $v'$  tal que  $v'(x) = x$  y  $v'(y) = y$  y podemos escribir el álgebra  $B$  como  $B = \mathbb{K}[x, z][y; \delta]$  donde  $\delta(x) = x^2$ . Por otro lado, en  $B = A[z; v]$  tenemos que  $zy = v(y)z = (y + 2x)z = yz + 2xz$ , mientras que en  $B = \mathbb{K}[x, z][y; \delta]$  vale  $yz = zy + \delta(z)$ . Así,  $yz - \delta(z) = 2xz + yz$  y por lo tanto,  $\delta(z) = -2xz$ . Entonces,  $yz = zy - 2xz = v'(z)y + \delta(z)$ , es decir,  $v'(z) = z$ . Por lo tanto  $v' = i_B$  es un automorfismo interno y  $B$  resulta ser Calabi-Yau.

### Agradecimientos

Los autores expresamos nuestros agradecimientos a los (las) jurados anónimos(as) por sus valiosas sugerencias para el mejoramiento del artículo.

## REFERENCIAS

- [1] N. Andruskiewitsch, I. Angiono, I. Heckenberger, “Liftings of Jordan and Super Jordan Planes”, *Proc. Edinb. Math. Soc.*, vol. 61, no. 3, pp. 661-672, 2018.
- [2] N. Andruskiewitsch, I. Angiono, I. Heckenberger, “On finite GK-dimensional Nichols algebras over abelian groups”, *arXiv:1606.02521v2 [math.QA]*, 2018.
- [3] N. Andruskiewitsch, D. Bagio, S. Della Flora y D. Flôres, “Representations of the super Jordan plane”, *São Paulo J. Math. Sci.*, vol. 11, no. 2, pp. 312-325, 2017.
- [4] M. Artin y W. Schelter, “Graded Algebras of Global Dimension 3”, *Adv. Math.*, vol. 66, pp. 171-206, 1987.
- [5] E. E. Demidov, Yu. I. Manin, E. E. Mukhin and D. V. Zhdanovich, “Nonstandard quantum deformations of  $GL(n)$  and constant solutions of the Yang-Baxter equation”, *Common trends in mathematics and quantum field theories (Kyo-to, 1990)*. *Progr. Theoret. Phys. Suppl.*, no. 102 (1990), pp. 203-218 (1991).
- [6] C. Gallego y O. Lezama, “Gröbner bases for ideals of  $\sigma$ -PBW extensions”, *Comm. Algebra*, vol. 39, pp. 50-75, 2011.
- [7] V. Ginzburg, “Calabi-Yau algebras”, *arXiv:math.AG/0612139v3*, vol. 51, pp. 329-333, 2006.
- [8] N. R. González y Y. P. Suárez, "Ideales en el Anillo de Polinomios Torcidos  $R[x;\sigma,\delta]$ ", *Ciencia en Desarrollo*, vol. 5, no. 1, pp. 31-37, 2014.
- [9] J. Goodman y U. Krähmer, “Untwisting a twisted Calabi-Yau algebra”, *J. Algebra*, vol. 406, pp. 272-289, 2014.
- [10] D. I. Gurevich, “The Yang-Baxter equation and the generalization of formal Lie theory”, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, vol. 288, no. 4, pp. 797-801, 1986.
- [11] J.W He, F. Oystaeyen y Y. Zhang, “Calabi-Yau algebras and their deformations”, *Bull. Math. Soc. Sci. Math. Roumanie*, vol. 56, no. 3, pp. 335- 347, 2013.
- [12] N. Iyudu, “Representation Spaces of the Jordan Plane”, *Comm. Algebra*, vol. 42, no. 8, pp. 3507-3540, 2014.
- [13] S. Korenskii, “Representations of the Quantum group  $SL_j(2)$ ”, *Rus. Math. Surv.*, vol. 46, no. 6, pp. 211-212, 1991.
- [14] G. R. Krause y T. H. Lenagan, *Growth of algebras and Gelfand-Kirillov dimension*, Grad. Stud. Math., 22, AMS (2000).
- [15] J. McConnell y J. Robson, *Noncommutative Noetherian Rings*, Graduate Studies in Mathematics, AMS (2001).
- [16] O. Lezama y E. Latorre, “Noncommutative algebraic geometry of semigraded rings”, *Internat. J. Algebra Comput.*, vol. 27, no. 4, pp. 361-389, 2017.
- [17] L. Liu, S. Wang y Q. Wu, “Twisted Calabi-Yau property of Ore extensions”, *J. Noncommut. Geom.*, vol. 8, no. 2, pp. 587-609, 2014.
- [18] S. Reza y A. Solotar 2018. “Homological invariants relating the super Jordan plane to the Virasoro algebra”, *J. Algebra*, vol. 507, pp. 120-185.
- [19] A. Reyes y H. Suárez, “Some remarks about the cyclic homology of skew PBW extensions”, *Ciencia en Desarrollo*, vol. 7, no. 2, pp. 99-107, 2016.
- [20] M. Reyes, D. Rogalski y J. J Zhang, “Skew Calabi-Yau algebras and homological identities”, *Adv. Math.*, vol. 264, pp. 308 -354, 2014.
- [21] D. Rogalski, “An introduction to non-commutative projective algebraic geometry”, *arXiv:1403.3065 [math.RA]*, 2014.

- [22] H. Suárez, “Koszulity for graded skew PBW extensions”, *Comm. Algebra*, vol. 45, no. 10, pp. 4569-4580, 2017.
- [23] H. Suárez, O. Lezama y A. Reyes, “Some Relations between N-Koszul, Artin-Schelter Regular and Calabi-Yau with Skew PBW Extensions”, *Ciencia en Desarrollo*, vol. 6, no. 2, pp. 205- 213, 2015.
- [24] H. Suárez, O. Lezama y A. Reyes, “Calabi-Yau property for graded skew PBW extensions”, *Rev. Colombiana Mat.*, vol. 51, no. 2, pp. 221-238, 2017.
- [25] H. Suárez y A. Reyes, “Koszulity for skew PBW extension over fields”, *JP J. Algebra Number Theory Appl.*, vol. 39, no. 2, pp. 181-203, 2017.

## Estimación del cardinal del espectro maximal de un producto de cuerpos

### Estimation of the cardinality of the maximal spectrum of a product of fields

C. Granados Pinzón <sup>a\*</sup>  
W. Olaya León <sup>a</sup>  
S. Pinzón Durán <sup>a</sup>

Fecha de Recepción: 27 - mar. - 2017.

Fecha de Aceptación: 18 - abr. - 2018.

#### Resumen

En este artículo presentamos propiedades generales de un producto de anillos conmutativos con unidad. Caracterizamos el espectro primo y maximal de una suma de anillos y probamos que el espectro de un producto de cuerpos es  $T_1$ , o equivalentemente, que es Hausdorff. Por último, estimamos el cardinal del espectro maximal de un producto de cuerpos.

**Palabras clave:** localización, producto directo de anillos, espectro primo y maximal.

#### Abstract

In this paper we show general properties of a product of commutative rings with unity. We obtain a characterization of the prime spectrum of a sum of rings and if we consider a product of fields then its spectrum is  $T_1$ , or equivalently, it is Hausdorff. Finally we estimate the cardinality of the maximal spectrum of a product of fields.

**Key words:** localization, direct product of rings, prime and maximal spectrum.

---

<sup>a</sup> Escuela de Matemáticas, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

\* Correo electrónico: cigranad@uis.edu.co

## 1. INTRODUCCIÓN

Sean  $R_1$  y  $R_2$  anillos conmutativos con unidades  $e_1$  y  $e_2$  respectivamente. El producto cartesiano  $R_1 \times R_2$  tiene estructura de anillo con las operaciones suma y producto componente a componente:

$$(f_1, f_2) + (g_1, g_2) := (f_1 + g_1, f_2 + g_2),$$

$$(f_1, f_2) \cdot (g_1, g_2) := (f_1 g_1, f_2 g_2).$$

Además,  $R_1 \times R_2$  es un anillo conmutativo con unidad  $e = (e_1, e_2)$ . Todo producto cartesiano,  $R_1 \times R_2$  tiene asociado sus proyecciones

$$\begin{aligned} \pi_i : R_1 \times R_2 &\rightarrow R_i \\ (f_1, f_2) &\mapsto f_i \end{aligned}$$

con  $i = 1, 2$ .

Por otra parte, el producto cartesiano  $X_1 \times X_2$  de los conjuntos  $X_1$  y  $X_2$  satisface la propiedad universal: para todo conjunto  $Z$  y para todas las aplicaciones  $\varphi_1 : Z \rightarrow X_1$  y  $\varphi_2 : Z \rightarrow X_2$ , existe una única aplicación  $\varphi : Z \rightarrow X_1 \times X_2$  tal que  $\varphi_1 = \pi_1 \circ \varphi$ ,  $\varphi_2 = \pi_2 \circ \varphi$ . El producto cartesiano  $R_1 \times R_2$  de los anillos  $R_1$  y  $R_2$  satisface la propiedad universal análoga en la categoría de anillos conmutativos. Por tanto, el producto cartesiano de anillos conmutativos es también producto en el sentido de categorías (véase [6]).

Al igual que en conjuntos, podemos considerar el producto cartesiano de una familia de anillos: sea  $I$  un conjunto arbitrario y  $\{R_i\}_{i \in I}$  una familia de anillos conmutativos con unidad, su producto cartesiano  $\prod_{i \in I} R_i$  es un anillo conmutativo con unidad con las operaciones suma y producto componente a componente. El producto cartesiano  $\prod_{i \in I} R_i$  satisface la propiedad universal del producto.

En la categoría de anillos conmutativos se tiene también un producto directo y una suma directa de anillos. Es decir, dada la familia de anillos  $\{R_i\}_{i \in I}$ , existe un anillo  $R = \prod_{i \in I} R_i$  junto con los homomorfismos de anillos  $i_i : R_i \rightarrow R$ ,  $i \in I$ , tal que para todo anillo  $S$  y para todos los homomorfismos  $\varphi_i : R_i \rightarrow S$ ,

existe un único homomorfismo  $\varphi : R \rightarrow S$  con  $\varphi_i = \varphi \circ i_i$  (véase [1, 2, 6]).

La suma directa de la familia anterior es el conjunto

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

donde por “casi todos” queremos decir “todos, excepto un número finito”. La suma directa así definida no posee unidad, de tal forma que esta suma no pertenece a la categoría de anillos conmutativos con unidad. En cambio, si se considera el producto tensorial de anillos (vistos como álgebras sobre el anillo de los enteros), entonces este producto tensorial si es el coproducto (también llamado suma directa) en el sentido categórico además las inyecciones canónicas son homomorfismos en la categoría de anillos conmutativos con unidad.

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

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

El producto de anillos es un tema de investigación en la actualidad en el área de álgebra conmutativa (véase [9, 10, 15, 19]). Nuestro interés en este tema se basa en un problema abierto de geometría proyectiva, el cual consiste en caracterizar la recta proyectiva sobre anillos, en particular sobre anillos totales de fracciones. El producto de anillos conmutativos es un anillo total de fracciones (véase [10]). Para alcanzar este fin, en [11] hemos estudiado las  $K$ -álgebras finitas conmutativas con unidad, pues ellas también son anillos totales de fracciones.

Las rectas proyectivas sobre las  $\mathbb{R}$ -álgebras bidimensionales  $\frac{\mathbb{R}[x]}{(x^2+1)}$ ,  $\frac{\mathbb{R}[x]}{(x^2-1)}$  y  $\frac{\mathbb{R}[x]}{(x^2)}$  generan las tres geometrías clásicas del plano, Moebius, Laguerre y Minkowski (véase [12]). Existen trabajos recientes sobre las rectas proyectivas sobre anillos, pero en general es una teoría muy incompleta. [13] es un trabajo sobre la geometría correspondiente a la  $\mathbb{R}$ -álgebra tridimensional  $\frac{\mathbb{R}[x]}{(x^3)}$  y [10] es un estudio inicial de las rectas proyectivas sobre anillos totales de fracciones,

sin embargo estudiar la geometría de la recta proyectiva sobre anillos es un problema abierto.

Dado un anillo conmutativo con unidad  $R$ , podemos asociar a  $R$  un espacio topológico

$$\text{Spec}(R) = \{\mathfrak{p} : \mathfrak{p} \text{ es ideal primo de } R\}$$

llamado el espectro primo de  $R$ . El espectro primo de un anillo conmutativo relaciona dos áreas de la matemática, el álgebra conmutativa y la topología.

En la sección dos se describe el conjunto de ideales primos y maximales de un producto de anillos, en particular, se muestra que en el caso de productos finitos el espectro de un producto es el producto de los espectros en el sentido topológico. En la tercera sección se estudia el caso particular del producto directo de cuerpos donde usamos el anillo de fracciones por un ideal maximal  $\mathfrak{m}$ ,  $R_{\mathfrak{m}}$ . Mostramos que si  $R = \prod_{i \in I} R_i$  donde  $R_i$  es cuerpo, entonces los cuerpos  $R/\mathfrak{m}$  y  $R_{\mathfrak{m}}$ ,  $\mathfrak{m} \in \text{Max}(R)$ , son isomorfos. Además, si  $R = K^I$  con  $K$  cuerpo e  $I$  finito, entonces los cuerpos  $R/\mathfrak{m}$  y  $R_{\mathfrak{m}}$ ,  $\mathfrak{m} \in \text{Max}(R)$ , son isomorfos a  $K$ . De igual forma se tiene este isomorfismo si  $R = K^I$  con  $K$  un cuerpo finito e  $I$  un conjunto arbitrario. En la sección cuatro se alcanza el objetivo principal del artículo, el cual consiste en hacer una estimación del cardinal del espectro maximal de un producto infinito de cuerpos para esto se estudian los filtros y ultrafiltros asociados al espectro.

## 2. PRELIMINARES

Sean  $I$  un conjunto arbitrario y  $\{R_i\}_{i \in I}$  una familia de anillos conmutativos con unidad. Consideremos el anillo producto  $R = \prod_{i \in I} R_i$  con las operaciones suma y producto componente a componente. Decimos que  $\mathbf{f} \in R$  es idempotente si  $\mathbf{f}^2 = \mathbf{f}$ . Sea  $\pi_i : R \rightarrow R_i$  la proyección  $i$ -ésima, es decir para  $\mathbf{f} = (f(i))_{i \in I} \in R$ ,  $\pi_i(\mathbf{f}) = f(i)$ .

**Proposición 2.1** Sean  $R = \prod_{i \in I} R_i$  y  $\mathbf{f} \in R$ . Entonces

(1)  $\mathbf{f}$  es inversible si y solo si, para todo  $i \in I$ ,  $\pi_i(\mathbf{f}) = f(i)$  es inversible.

(2)  $\mathbf{f}$  es divisor de cero si y solo si existe  $i \in I$  tal que  $\pi_i(\mathbf{f}) = f(i)$  es divisor de cero.

(3)  $\mathbf{f}$  es idempotente si y solo si, para todo  $i \in I$ ,  $\pi_i(\mathbf{f}) = f(i)$  es idempotente.

*Demostración.* Se sigue de las definiciones.

**Corolario 2.2** Sean  $R = \prod_{i \in I} R_i$  y  $\mathbf{f} \in R$ . Si para todo  $i \in I$ ,  $R_i$  es un cuerpo, entonces

(1)  $\mathbf{f}$  es inversible si y solo si  $f(i) \neq 0$  para todo  $i \in I$ .

(2)  $\mathbf{f}$  es divisor de cero si y solo si existe  $i \in I$  tal que  $f(i) = 0$ .

(3)  $\mathbf{f}$  es idempotente si y solo si  $f(i)$  es cero o uno para todo  $i \in I$ .

*Demostración.* Consecuencia de la Proposición 2.1 ya que  $R_i$  es cuerpo para todo  $i \in I$ .

Para cada  $j \in I$  definimos  $e_j \in R = \prod_{i \in I} R_i$  como

$$\pi_i(e_j) = \delta_{ij} 1_{R_i} = \begin{cases} 1_{R_i} & \text{si } j = i \\ 0 & \text{si } j \neq i \end{cases}$$

donde  $1_{R_i}$  es la unidad en  $R_i$  y  $\delta_{ij}$  es la función delta de Kronecker. En la proposición siguiente mostramos las propiedades elementales.

**Proposición 2.3** Sean  $R = \prod_{i \in I} R_i$  y  $e_i \in R$  con  $i \in I$ . Entonces

(1)  $e_i^2 = e_i$ .

(2)  $e_i \cdot e_j = \mathbf{0}$  para todo  $j \neq i$ .

(3)  $\mathbf{f} \cdot e_i = f(i)e_i$  para todo  $\mathbf{f} \in R$ .

(4)  $(\mathbf{f} - f(i)e_i) \cdot e_i = \mathbf{0}$  para todo  $\mathbf{f} \in R$ .

*Demostración.* Son consecuencia directa de la definición de  $e_i$ .

El lema siguiente muestra una equivalencia para un producto finito de anillos. En ([2], pág. 98), podrá encontrar una versión del Lema 2.4 y otras equivalencias que no trataremos en este trabajo.

**Lema 2.4** Sea  $R$  un anillo con unidad  $\mathbf{1}_R$ .  $R$  es producto de una familia finita de anillos si y solo si existen  $\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_n \in R$  idempotentes tales que

- (1)  $\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j = \delta_{ij} \mathbf{u}_i$ ,
- (2)  $\sum_{i=1}^n \mathbf{u}_i = \mathbf{1}_R$ .

El conjunto de idempotentes del lema anterior es llamado conjunto ortogonal de idempotentes (véase [2]). Para todos  $f, g \in R$  idempotentes se tiene que  $f \cdot g$  es idempotente y que  $1 - f$  es idempotente.

### 2.1 Espectro primo y maximal

Exponemos a continuación algunas definiciones y resultados en el lenguaje de espectros que usaremos más adelante.

Un ideal  $\mathfrak{p}$  de un anillo  $R$  es primo si  $\mathfrak{p} \neq (1)$  y si  $ab \in \mathfrak{p}$  entonces  $a \in \mathfrak{p}$  o  $b \in \mathfrak{p}$ , y un ideal  $\mathfrak{m}$  de  $R$  es maximal si  $\mathfrak{m} \neq (1)$  y no existe ningún ideal  $\mathfrak{a}$  tal que  $\mathfrak{m} \subset \mathfrak{a} \subset (1)$ . Esto es equivalente a decir:

$\mathfrak{p}$  es primo si y solo si  $R/\mathfrak{p}$  es dominio entero,  $\mathfrak{m}$  es maximal si y solo si  $R/\mathfrak{m}$  es cuerpo.

Por tanto un ideal maximal es primo pero el recíproco no es cierto en general. El ideal cero es primo si y solo si  $R$  es un dominio entero. Cada elemento de  $R$  que no es unidad está contenido en un ideal maximal (véase [4, 18]).

A cada anillo  $R$  se asocia un espacio topológico

$$\text{Spec}(R) = \{\mathfrak{p} : \mathfrak{p} \text{ es ideal primo de } R\}$$

dotado de la topología de Zariski con base de abiertos  $\{D(f)\}_{f \in R}$ , donde

$$D(f) = \{\mathfrak{p} \in \text{Spec}(R) : f \notin \mathfrak{p}\}.$$

El complemento de  $D(f)$  se llama variedad de  $f$ ,

$$V(f) = \text{Spec}(R) \setminus D(f) = \{\mathfrak{p} \in \text{Spec}(R) : f \in \mathfrak{p}\}.$$

Si  $\mathfrak{a}$  es un ideal de  $A$ , entonces

$$V(\mathfrak{a}) = \bigcap_{f \in \mathfrak{a}} V(f) = \{\mathfrak{p} \in \text{Spec}(R) : \mathfrak{a} \subset \mathfrak{p}\}.$$

Se verifican las siguientes propiedades

- (1)  $V(0) = \text{Spec}(R)$ ,  $V(R) = \emptyset$ .
- (2) Si  $\mathfrak{a} \subset \mathfrak{b}$  son ideales de  $R$ ,  $V(\mathfrak{a}) \supset V(\mathfrak{b})$ .
- (3) Si  $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}$  son ideales de  $R$ ,  $V(\mathfrak{a} \cap \mathfrak{b}) = V(\mathfrak{a}\mathfrak{b}) = V(\mathfrak{a}) \cup V(\mathfrak{b})$ .
- (4) Si  $\{\mathfrak{a}_i\}_{i \in I}$  es una familia de ideales de  $R$ ,  $V(\bigcup_{i \in I} \mathfrak{a}_i) = V(\sum_{i \in I} \mathfrak{a}_i) = \bigcap_{i \in I} V(\mathfrak{a}_i)$ .

Note que  $D(1) = V(0) = \text{Spec}(R)$  y también que el espacio  $\text{Spec}(R)$  es compacto (véase [4, 8, 16, 21]).

En la proposición siguiente vamos a caracterizar el espectro primo y el maximal de una suma directa de anillos conmutativos con unidad.

**Proposición 2.5** Sea  $R = \prod_{i \in I} R_i$  y consideremos la proyección  $i$ -ésima  $\pi_i : R \rightarrow R_i$  definida por  $\pi_i(\mathbf{f}) = \mathbf{f}(i)$ .

- (1) Si para cada  $\mathfrak{p} \in \text{Spec}(R_i)$  consideramos  $M_{\mathfrak{p},i} = \pi_i^{-1}(\mathfrak{p})$ , entonces  $M_{\mathfrak{p},i}$  es un ideal primo de  $R$  dado por  $M_{\mathfrak{p},i} = \prod_{j \in I} m_j$  con  $m_j = R_j$  para todo  $j \neq i$ , y  $m_i = \mathfrak{p}$ .
- (2) Si para cada  $\mathfrak{m} \in \text{Max}(R_i)$  consideramos  $M_{\mathfrak{m},i} = \pi_i^{-1}(\mathfrak{m})$ , entonces  $M_{\mathfrak{m},i}$  es un ideal maximal de  $R$  dado por  $M_{\mathfrak{m},i} = \prod_{j \in I} m_j$  con  $m_j = R_j$  para todo  $j \neq i$ , y  $m_i = \mathfrak{m}$ .
- (3) Si  $P$  es un ideal primo de  $R$  y existe  $i \in I$  tal que  $e_i \notin P$  entonces  $e_j \in P$  para todo  $j \neq i$  y en consecuencia  $i$  es único. Además si  $I$  es finito, entonces existe  $i \in I$  tal que  $e_i \notin P$ .
- (4) Sea  $P$  un ideal. Entonces,  $e_i \in P$  si y solo si  $\pi_i(P) = R_i$ .
- (5) Si  $I$  es finito, entonces los ideales primos de  $R$  son los  $M_{\mathfrak{p},i}$  con  $\mathfrak{p} \in \text{Spec}(R_i)$ .
- (6) Si  $I$  es finito, entonces los ideales maximales de  $R$  son los  $M_{\mathfrak{m},i}$  con  $\mathfrak{m} \in \text{Max}(R_i)$ .

(7) Si  $I$  es finito, entonces

$$\text{Spec}(R) \simeq \prod_{i \in I} \text{Spec}(R_i).$$

(8) Si  $I$  es finito, entonces

$$\text{Max}(R) \simeq \prod_{i \in I} \text{Max}(R_i).$$

(9) Si  $I$  es infinito, entonces existen ideales maximales y por tanto primos de  $R$  que no son de la forma  $M_{m,i}$ .

*Demostración.* (1) Como  $\pi_i$  es un homomorfismo de anillos y  $\mathfrak{p} \in \text{Spec}(R_i)$ , entonces  $\pi_i^{-1}(\mathfrak{p}) = M_{\mathfrak{p},i}$  es un ideal primo de  $R$ .

(2) Puesto que  $\pi_i$  es sobreyectiva y  $\mathfrak{m} \in \text{Max}(R_i)$ , entonces  $\pi_i^{-1}(\mathfrak{m}) = M_{\mathfrak{m},i}$  es un ideal maximal de  $R$ .

(3) Como  $e_i \cdot e_j = \mathbf{0}$  para todo  $i \neq j$ ,  $e_i \cdot e_j \in P$  y si existe  $i \in I$  tal que  $e_i \notin P$  entonces  $e_j \in P$  para todo  $j \neq i$  luego  $e_i$  es único. Además, si  $I$  es finito y  $e_i \in P$  para todo  $i \in I$  entonces  $\sum_{i \in I} e_i = \mathbf{1} \in P$  y  $P = R$ . Por tanto existe  $i \in I$  tal que  $e_i \notin P$ .

(4) Sea  $P$  un ideal. Si  $e_i \in P$ , entonces  $1 = \pi_i(e_i) \in \pi_i(P)$  y como  $\pi_i$  es sobreyectiva,  $\pi_i(P)$  es un ideal, luego  $\pi_i(P) = R_i$ . Recíprocamente, si  $\pi_i(P) = R_i$ , entonces existe  $\mathbf{a} \in P$  tal que  $\pi_i(\mathbf{a}) = 1$  luego  $\pi_i(e_i \cdot \mathbf{a}) = 1$  y  $\pi_j(e_i \cdot \mathbf{a}) = 0$  para todo  $j \neq i$  por tanto  $e_i \cdot \mathbf{a} = e_i$ . Como  $\mathbf{a} \in P$  se tiene que  $e_i \in P$ .

(5) Si  $P$  es un ideal primo de  $R$  se tienen dos casos:

(a) existe  $i \in I$  tal que  $\pi_i(P) \neq R_i$ .

(b)  $\pi_i(P) = R_i$ , para todo  $i \in I$ .

Si se verifica (a), existe  $i \in I$  tal que  $\pi_i(P) \neq R_i$ , entonces  $P = \pi_i^{-1}(\pi_i(P))$ .

En efecto,  $P \subset \pi_i^{-1}(\pi_i(P))$  y si  $\mathbf{a} \in \pi_i^{-1}(\pi_i(P))$  entonces  $\pi_i(\mathbf{a}) \in \pi_i(P)$  luego existe  $\mathbf{b} \in P$  tal que  $\pi_i(\mathbf{a}) = \pi_i(\mathbf{b})$  por tanto  $(\mathbf{a} - \mathbf{b}) \cdot e_i = \mathbf{0} \in P$ .

Como  $e_i \notin P$ ,  $\mathbf{a} - \mathbf{b} \in P$  y en consecuencia  $\mathbf{a} \in P$  ya que  $\mathbf{b} \in P$ .

Por el ítem (3), el caso (b) no puede darse si  $I$  es finito.

(6) Si  $M$  es un ideal maximal de  $R$  entonces  $M$  es primo y por el ítem (5),  $M = M_{\mathfrak{p},i}$  con  $\mathfrak{p} \in \text{Spec}(R_i)$ .

Si  $\mathfrak{p}$  no es maximal entonces existe  $\mathfrak{m} \in \text{Max}(R_i)$  tal que  $\mathfrak{p} \subset \mathfrak{m}$  por tanto  $M \subsetneq \pi_i^{-1}(\mathfrak{m})$  lo cual es absurdo pues  $M$  es maximal de  $R$ . Entonces  $\mathfrak{p}$  es maximal.

(7) Si se considera en  $R = \prod_{i=1}^n R_i$  los ideales primos,  $M_{\mathfrak{p},i}$ . Por el ítem (2),

$$\text{Spec}(R) = \prod_{i=1}^n \{M_{\mathfrak{p},i} : \mathfrak{p} \in \text{Spec}(R_i)\}.$$

Para todo  $i$  se define  $X_i = \{M_{\mathfrak{p},i} : \mathfrak{p} \in \text{Spec}(R_i)\}$  se considera la aplicación

$$\phi_i : X_i \rightarrow \text{Spec}(R_i)$$

definida por  $\phi_i(M_{\mathfrak{p},i}) = \pi_i(M_{\mathfrak{p},i}) = \mathfrak{p}$ . Así,  $\phi_i$  es inyectiva pues si  $\mathfrak{p} = \mathfrak{q}$  entonces  $M_{\mathfrak{p},i} = M_{\mathfrak{q},i}$  y  $\phi_i$  es sobreyectiva pues  $\pi_i$  es sobreyectiva, y  $\phi_i$  es continua ya que  $\phi_i^{-1}(V(\mathfrak{p})) = \{M_{\mathfrak{q},i} \in \text{Spec}(R) : \mathfrak{p} \subset \mathfrak{q}\}$  y  $\{M_{\mathfrak{q},i} \in \text{Spec}(R) : \mathfrak{p} \subset \mathfrak{q}\} = V(M_{\mathfrak{p},i})$ , donde  $V(\mathfrak{p})$  denota el cerrado de Zariski del ideal  $\mathfrak{p}$ . De igual forma,  $\phi_i^{-1}$  es continua y por tanto  $X_i$  es homeomorfo a  $\text{Spec}(R_i)$ . En consecuencia,

$$\text{Spec}\left(\prod_{i=1}^n R_i\right) \simeq \prod_{i=1}^n \text{Spec}(R_i).$$

(8) La demostración es similar a la del ítem (7), solo lo cambiamos  $\mathfrak{p} \in \text{Spec}(R_i)$  por  $\mathfrak{m} \in \text{Max}(R_i)$  y  $\text{Spec}(R)$  por  $\text{Max}(R)$ .

(9) Sea  $I$  infinito y consideremos

$$Q = \{\mathbf{a} : \exists J \subset I, J \text{ finito y } \pi_i(\mathbf{a}) = 0 \forall i \notin J\}$$

es decir,  $Q = \bigoplus_{i \in I} R_i$ . Entonces  $Q$  es un ideal de  $R$ . En efecto, sean  $\mathbf{a}, \mathbf{b} \in Q$  entonces existen  $J_1, J_2 \subset I$  finitos tales que  $\pi_i(\mathbf{a}) = 0$  y  $\pi_j(\mathbf{b}) = 0$  para todos  $i \notin J_1$  y  $j \notin J_2$  respectivamente. Luego para todo  $i \notin J_1 \cup J_2$ ,  $\pi_i(\mathbf{a} + \mathbf{b}) = 0$  y  $J_1 \cup J_2$  es

finito. Así,  $\mathbf{a} + \mathbf{b} \in Q$ . Además, si  $\lambda \in R$ , entonces  $\pi_i(\lambda \cdot \mathbf{a}) = 0$  para todo  $i \notin J_1$  y como  $J_1$  es finito,  $\lambda \cdot \mathbf{a} \in Q$ . Por otra parte, como todo ideal está contenido en un ideal maximal entonces existe un ideal maximal  $M$  y por tanto un ideal primo de  $R$  que contiene a  $Q$  y que cumple que  $\pi_i(M) = \pi_i(Q) = R_i$  para todo  $i \in I$ . Lo que contradice que  $M$  tiene la forma del ítem (6).

En la Proposición 2.5(9)  $Q$  no es primo, por ejemplo, sea  $R = A^{\mathbb{N}}$  con  $A$  anillo. Sean  $a$  y  $b$  divisores de cero de  $A$  tales que  $ab = 0$ . Si definimos  $\pi_i(\mathbf{a}) = a$  y  $\pi_i(\mathbf{b}) = b$  para todo  $i = 1, \dots, n$  entonces  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{0} \in Q$  pero  $\mathbf{a} \notin Q$  y  $\mathbf{b} \notin Q$ .

**Proposición 2.6** Si  $I$  es finito, entonces los ideales primos minimales de  $R$  son los  $M_{p,i} = \prod_{j \in I} m_j$  con  $m_j = R_j$  para todo  $j \neq i$ , y  $m_i = \mathfrak{p}$  donde  $\mathfrak{p}$  ideal primo minimal de  $R_i$ .

*Demostración.* Se tiene por la Proposición 2.5(5).

### 3. PRODUCTO DE CUERPOS

Sean  $I$  un conjunto arbitrario y  $\{R_i\}_{i \in I}$  una familia de cuerpos. Consideremos el anillo producto de cuerpos  $R = \prod_{i \in I} R_i$ .

La proposición siguiente muestra que todo elemento de un producto de cuerpos es producto de un elemento idempotente y un elemento inversible. Esta propiedad también se puede probar definiendo los anillos regulares (o anillos regulares de von Neumann) ya que un cuerpo es un anillo regular y un producto de anillos regulares es anillo regular (véase [20]).

**Proposición 3.1** Para todo  $\mathbf{f} \in R$ , existen  $\mathbf{u}_f$  inversible y  $\alpha_f$  idempotente tal que  $\mathbf{f} = \alpha_f \cdot \mathbf{u}_f$ . Además,  $\alpha_f$  es único y,  $\alpha_f = \mathbf{1}$  si y solo si  $\mathbf{f}$  es inversible.

*Demostración.* Definimos la aplicación  $u_f(i) = f(i)$  si  $f(i) \neq 0$  y  $u_f(i) = 1$  si  $f(i) = 0$  y la aplicación  $\alpha_f(i) = 1$  si  $f(i) \neq 0$  y  $\alpha_f(i) = 0$  si  $f(i) = 0$ . Así,  $\mathbf{u}_f$  es inversible,  $\alpha_f$  es idempotente y  $\mathbf{f} = \mathbf{u}_f \cdot \alpha_f$ . Note que  $\mathbf{u}_f$  no es único pues la construcción es válida con  $u_f(i) \neq 0$  si  $f(i) = 0$ . Además,  $\alpha_f$  está unívocamente determinado por

$\mathbf{f}$ . En efecto,  $f(i) = u_f(i)\alpha_f(i)$  y  $u_f(i) \neq 0$  para todo  $i$  pues  $\mathbf{u}_f$  es inversible. Luego  $f(i) = 0$ , entonces  $\alpha_f(i) = 0$  y si  $f(i) \neq 0$  entonces  $\alpha_f(i) \neq 0$  y por tanto  $\alpha_f(i) = 1$  ya que  $\alpha_f$  es idempotente. En particular,  $\alpha_f = \mathbf{1}$  si y solo si  $\mathbf{f}$  es inversible.

Para cada ideal  $\mathfrak{a}$  de  $R$  definimos el conjunto de idempotentes de  $\mathfrak{a}$  como

$$id(\mathfrak{a}) = \{\mathbf{f} \in \mathfrak{a} : \mathbf{f} \text{ es idempotente}\}.$$

En particular  $id(R) = \{\mathbf{f} \in R : \mathbf{f} \text{ es idempotente}\}$ .

En la Proposición 3.1, como  $\alpha_f \in id(R)$  es único, se llama a  $\alpha_f$  el *idempotente asociado a  $\mathbf{f}$*  y es denotado por  $id(\mathbf{f})$ . Se define así la aplicación

$$\begin{aligned} id : R &\rightarrow R \\ \mathbf{f} &\mapsto id(\mathbf{f}) \end{aligned}$$

y se tienen las propiedades siguientes:

**Proposición 3.2** (1) Sean  $\mathbf{f}, \mathbf{g} \in R$  entonces  $id(\mathbf{f} \cdot \mathbf{g}) = id(\mathbf{f}) \cdot id(\mathbf{g})$ .

(2) Para todo ideal  $\mathfrak{a}$  se tiene que  $id(\mathfrak{a}) \subset \mathfrak{a}$ .

(3) Para todo  $\mathbf{f} \in R$ ,  $\mathbf{f} \in \mathfrak{a}$  si y solo si  $id(\mathbf{f}) \in id(\mathfrak{a})$ .

(4) Sean  $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}$  ideales de  $R$ .  $\mathfrak{a} = \mathfrak{b}$  si y solo si  $id(\mathfrak{a}) = id(\mathfrak{b})$ .

*Demostración.* (1) Por la Proposición 3.1,

$$\mathbf{f} \cdot \mathbf{g} = id(\mathbf{f}) \cdot \mathbf{u}_f \cdot id(\mathbf{g}) \cdot \mathbf{u}_g$$

además el producto de idempotentes es idempotente y el de inversibles es inversible luego

$$\mathbf{f} \cdot \mathbf{g} = (id(\mathbf{f}) \cdot id(\mathbf{g})) \cdot (\mathbf{u}_f \cdot \mathbf{u}_g) = id(\mathbf{f} \cdot \mathbf{g}) \cdot \mathbf{u}_{f \cdot g}$$

donde  $id(\mathbf{f} \cdot \mathbf{g}) = id(\mathbf{f}) \cdot id(\mathbf{g})$  ya que el idempotente es único.

(2) Para todo  $\mathbf{f} \in R$ ,  $\mathbf{f} = \alpha_f \cdot \mathbf{u}_f$ . Luego, si  $\mathbf{f} \in \mathfrak{a}$  entonces  $\alpha_f = \mathbf{f} \cdot \mathbf{u}_f^{-1} \in \mathfrak{a}$ .

(3) Inmediato.

(4) Por el ítem (3).

**Proposición 3.3** Sea  $f \in R$ ,  $f$  no es inversible si y solo si existe  $g \neq 0$  tal que  $f \cdot g = 0$  y  $f + g$  es inversible.

*Demostración.* Si  $f$  no es inversible, por la Proposición 3.1,  $f = id(f) \cdot u_f$  y  $1 - id(f) \neq 0$ . Entonces se define  $g = u_f \cdot (1 - id(f))$  y de esta forma,  $g \neq 0$ ,

$$f \cdot g = u_f^2 \cdot id(f) \cdot (1 - id(f)) = 0$$

y  $f + g = u_f$  es inversible. Recíprocamente como  $f \cdot g = 0$  y  $g \neq 0$ ,  $f$  es no inversible.

**Proposición 3.4** Sean  $m \in \text{Max}(R)$  y  $f \in R$ . Entonces  $f \in m$  si y solo si existe  $h \notin m$  tal que  $f \cdot h = 0$ .

*Demostración.* Si existe  $h \notin m$  tal que  $f \cdot h = 0$  entonces  $f \in m$  pues  $m$  es primo. Recíprocamente, si  $f \in m$ ,  $f$  no es inversible y por la Proposición 3.3, existe  $h \neq 0$  tal que  $f \cdot h = 0$  y  $f + h$  es inversible entonces  $h \notin m$  ya que  $f \in m$  y  $f + h \notin m$ .

La proposición siguiente muestra un isomorfismo entre el cuerpo  $R/m$ ,  $m \in \text{Max}(R)$  y el anillo de fracciones o localización  $R_m$ .

**Proposición 3.5** Para todo  $m \in \text{Max}(R)$ , los cuerpos  $R/m$  y  $R_m$  son canónicamente isomorfos.

*Demostración.* Consideremos el homomorfismo canónico

$$\begin{aligned} \varphi: R &\rightarrow R_m \\ f &\mapsto \frac{f}{1} \end{aligned}$$

Veamos que para todo  $f \in R$ ,  $f \in m$  si y solo si  $\frac{f}{1} = 0$ . En efecto, si  $f \in m$  entonces  $f$  no es inversible y por la Proposición 3.3, existe  $g \neq 0$  tal que  $f \cdot g = 0$  y  $f + g = 1$ . Por tanto  $g \notin m$  y  $\frac{f}{1} = 0$ . Recíprocamente, si  $\frac{f}{1} = 0$ , entonces existe  $g \notin m$  tal que  $f \cdot g = 0$ . Luego  $f \cdot g \in m$  y por tanto  $f \in m$ . En consecuencia,  $\varphi$  induce un homomorfismo inyectivo

$$\begin{aligned} \psi: R/m &\rightarrow R_m \\ f + m &\mapsto \frac{f}{1} \end{aligned}$$

Veamos ahora que  $\psi$  es sobreyectivo. Es decir, si para todo  $f \in R$  y para todo  $g \notin m$  existe  $h \in R$  tal que  $\frac{f}{g} = \frac{h}{1}$  y esto es equivalente a que existe  $t \notin m$  tal que  $(f - g \cdot h) \cdot t = 0$  pero por la Proposición 3.4,  $f - g \cdot h \in m$ . Por tanto, hay que demostrar que para todo  $f \in R$  y para todo  $g \notin m$  existe  $h \in R$  tal que  $f - g \cdot h \in m$ . Como  $g \notin m$ , entonces  $g + m \neq 0$  en el cuerpo  $R/m$  luego existe  $s + m \in R/m$  tal que  $(g + m) \cdot (s + m) = 1 + m$  y esto es equivalente a que  $1 - g \cdot s \in m$ . Por tanto,  $f - g \cdot (f \cdot s) \in m$ .

**Proposición 3.6** Si  $p$  es un ideal primo de  $R$  entonces  $p$  es maximal.

*Demostración.* Supongamos que  $p$  es un ideal primo contenido estrictamente en un ideal maximal  $m$ , entonces existe  $f \in m$  tal que  $f \notin p$ . Como  $f$  no es inversible, por la Proposición 3.3, existe  $g \neq 0$  tal que  $f \cdot g = 0$  y  $f + g$  es inversible. Por tanto,  $f \cdot g \in p$  y como  $f \notin p$ ,  $g \in p$ . Pero  $p \subset m$  entonces  $f + g \in m$  y  $f + g$  es inversible, entonces  $m = R$ .

En consecuencia, si  $R$  es un producto de cuerpos, entonces

$$\text{Max}(R) = \text{Spec}(R).$$

Es decir, el espectro de un producto de cuerpos es  $T_1$ , equivalentemente, es Hausdorff. Por otra parte, se puede afirmar que  $R$  tiene dimensión de Krull cero (véase [2, 4, 5, 7, 17]).

La Proposición 3.6 también se puede demostrar utilizando herramientas de anillos con dimensión de Krull cero o anillos 0-dimensionales ya que un cuerpo es 0-dimensional y el producto de cuerpos es 0-dimensional (véase [3]). Además el resultado de la Proposición 3.6 no es cierto para el producto de anillos conmutativos, para estudiar este caso se puede ver [9].

**Corolario 3.7** Sean  $K$  un cuerpo,  $I$  un conjunto finito y  $R = K^I$ . Entonces

(1)  $\text{Spec}(R) = \text{Max}(R) = \{\mathfrak{m}_i\}_{i \in I}$  donde  $\mathfrak{m}_i = \{\mathbf{f} \in R : f(i) = 0\}$ ,

(2)  $R/\mathfrak{m}_i \simeq R_{\mathfrak{m}_i} \simeq K$  para todo  $i$ .

*Demostración.* (1) Es inmediato ya que, por la Proposición 2.5 (6), todos los ideales maximales de  $R$  son de la forma  $\{\mathfrak{m}_i\}_{i \in I}$  donde  $\mathfrak{m}_i = \{\mathbf{f} \in R : f(i) = 0\}$ .

(2) Por la Proposición 3.5, basta mostrar que para todo  $\mathfrak{m} \in \text{Max}(R)$ ,  $R/\mathfrak{m} \simeq K$ . Pero para todo  $i \in I$  el homomorfismo  $: R \rightarrow K$  definido por  $\psi(\mathbf{f}) = f(i)$  es sobreyectivo y  $\text{Ker}(\psi) = \mathfrak{m}_i$  entonces

$$\begin{aligned} \varphi : R/\mathfrak{m}_i &\rightarrow K \\ \mathbf{f} + \mathfrak{m}_i &\mapsto f(i) \end{aligned}$$

es un isomorfismo.

**Proposición 3.8** Sean  $K$  un cuerpo finito,  $I$  un conjunto arbitrario y  $R = KI$ . Para todo  $\mathfrak{m} \in \text{Max}(R)$ ,

$$R/\mathfrak{m} \simeq R/\mathfrak{m} \simeq K.$$

*Demostración.* Por la Proposición 3.5, basta demostrar que  $R/\mathfrak{m} \simeq K$  para todo  $\mathfrak{m} \in \text{Max}(R)$ . Sean  $K = \{\alpha_0, \dots, \alpha_n\}$  y consideremos la aplicación

$$\begin{aligned} \phi : K &\rightarrow R/\mathfrak{m} \\ \alpha &\mapsto \alpha \mathbf{1} + \mathfrak{m} \end{aligned}$$

$\phi$  es inyectiva ya que si  $\alpha \in K$  y  $\alpha \mathbf{1} \in \mathfrak{m}$  entonces  $\alpha = 0$  pues si  $\alpha \neq 0$ , por la Proposición 2.1,  $\alpha \mathbf{1}$  es inversible en  $R$ . Veamos que  $\phi$  es sobreyectiva. Sea  $\mathbf{f} \in R$ , para todo  $i \in I$ ,  $f(i) \in \{\alpha_0, \dots, \alpha_n\}$  y

$$(\mathbf{f} - \alpha_0 \mathbf{1}) \cdots (\mathbf{f} - \alpha_n \mathbf{1}) = \mathbf{0}$$

ya que para todo  $i \in I$  existe  $j \in \{0, 1, \dots, n\}$  tal que  $f(i) = \alpha_j$ , es decir  $(\mathbf{f} - \alpha_j \mathbf{1})(i) = 0$ . Entonces

$$(\mathbf{f} - \alpha_0 \mathbf{1}) \cdots (\mathbf{f} - \alpha_n \mathbf{1}) \in \mathfrak{m}$$

y por tanto existe  $j \in \{1, \dots, n\}$  tal que  $\mathbf{f} - \alpha_j \mathbf{1} \in \mathfrak{m}$ . Así  $\phi$  es sobreyectiva.

En la siguiente sección se muestra que el resultado anterior no es cierto si  $K$  es un cuerpo infinito,  $I$  un conjunto infinito y  $R = KI$ .

#### 4. FILTROS Y ULTRAFILTROS DE I

Hemos visto en la Proposición 2.5(9) que existen ideales maximales de  $KI$ , con  $I$  arbitrario, que no son de la forma  $\mathfrak{m}_i$ . Sobre estos ideales hay mucha literatura (véase [15, 19]), pero aquí nos limitaremos a estimar el cardinal del conjunto que forman usando filtros y ultrafiltros.

Sean  $R = KI$ ,  $I$  un conjunto arbitrario y  $K$  un cuerpo. Para todo  $C \subset I$ , definimos la aplicación

$$\begin{aligned} e_C : I &\rightarrow K \\ i &\mapsto e_C(i) = \begin{cases} 0, & \text{si } i \in C \\ 1, & \text{si } i \notin C \end{cases} \end{aligned}$$

**Proposición 4.1** Sean  $B, C \subset I$ . Entonces se tiene que:

- (1)  $e_I = 0$ ,  $e_\emptyset = 1$ .
- (2)  $e_B + e_C = e_{B \cap C} + e_{B \cup C}$ .
- (3)  $e_B \cdot e_C = e_{B \cap C}$ .
- (4)  $e_C^2 = e_C$ .

*Demostración.* Consecuencia directa de la definición de  $e_C$ .

Veamos que existe una correspondencia biunívoca entre el conjunto de partes de  $I$ ,  $\mathcal{P}(I)$ , y el conjunto de los elementos idempotentes de  $R$ ,  $\text{id}(R)$ .

**Proposición 4.2** Sean  $I$  un conjunto arbitrario y  $R = KI$ . Entonces la aplicación

$$\begin{aligned} \gamma : \mathcal{P}(I) &\rightarrow \text{id}(R) \\ C &\mapsto e_C \end{aligned}$$

es una biyección.

*Demostración.*  $\gamma$  es inyectiva pues si  $e_B = e_C$  entonces  $e_B(i) = e_C(i)$ , para todo  $i \in I$ . Luego  $e_B(j) = 0$  con  $j \in B$  si y solo si  $e_C(j) = 0$  con  $j \in C$ . Por tanto  $B = C$ . Además,  $\gamma$  es sobreyectiva pues si  $\mathbf{f} \in \text{id}(R)$ ,  $f(i) = 0$  o  $f(i) = 1$ , para todo

$i \in I$ , entonces  $C = \{i \in I : f(i) = 0\}$  cumple que  $\gamma(C) = f$ .

**Definición 4.3** Un filtro  $\mathfrak{F}$  sobre un conjunto  $I$  es una familia no vacía de subconjuntos no vacíos de  $I$ , que satisfacen:

- (1) Si  $B, C \in \mathfrak{F}$  entonces  $B \cap C \in \mathfrak{F}$ ,
- (2) si  $C \in \mathfrak{F}$  y  $C \subset D$  entonces  $D \in \mathfrak{F}$ .

**Proposición 4.4** Si  $\mathfrak{a}$  es un ideal propio de  $R$ , entonces

$$\mathfrak{F}(\mathfrak{a}) = \{C \subset I : e_C \in \mathfrak{a}\} = \gamma^{-1}(id(\mathfrak{a})) \text{ es un filtro en } I.$$

*Demostración.* Veamos que  $\mathfrak{F}(\mathfrak{a})$  cumple las condiciones de filtro. Puesto que  $e_I = 0 \in \mathfrak{a}$ , entonces  $I \in \mathfrak{F}(\mathfrak{a})$  y por tanto  $\mathfrak{F}(\mathfrak{a})$  es no vacío. Ahora si  $B, C \in \mathfrak{F}(\mathfrak{a})$  entonces  $e_B, e_C \in \mathfrak{a}$  y como  $\mathfrak{a}$  es ideal,  $e_B + e_C - e_B \cdot e_C = e_{B \cap C} \in \mathfrak{a}$ , por tanto  $B \cap C \in \mathfrak{F}(\mathfrak{a})$ . Por último, si  $C \in \mathfrak{F}(\mathfrak{a})$  y  $C \subset D$  entonces  $e_C \cdot e_D = e_{C \cup D} = e_D \in \mathfrak{a}$ . Luego  $D \in \mathfrak{F}(\mathfrak{a})$ .

**Lema 4.5** Sean  $\mathfrak{a}$  y  $\mathfrak{b}$  ideales de  $R$ . Entonces  $\mathfrak{a} \subset \mathfrak{b}$  si y sólo si  $\mathfrak{F}(\mathfrak{a}) \subset \mathfrak{F}(\mathfrak{b})$ .

*Demostración.* Sea  $C \subset I$  tal que  $C \in \mathfrak{F}(\mathfrak{a})$  entonces  $e_C \in \mathfrak{a} \subset \mathfrak{b}$ , luego  $e_C \in \mathfrak{b}$  por tanto  $C \in \mathfrak{F}(\mathfrak{b})$ . Recíprocamente, si  $e_C \in \mathfrak{a}$  entonces  $C \in \mathfrak{F}(\mathfrak{a}) \subset \mathfrak{F}(\mathfrak{b})$ , luego  $C \in \mathfrak{F}(\mathfrak{b})$  y por tanto  $e_C \in \mathfrak{b}$ .

Ahora se muestra que existe una correspondencia biunívoca entre el conjunto de ideales de  $R$ ,  $ideal(R)$ , y el de los filtros en  $I$ ,  $fil(I)$ .

**Proposición 4.6** Sean  $R = K^I$  con  $I$  un conjunto arbitrario. Entonces la aplicación

$$\begin{aligned} \mu : ideal(R) &\rightarrow fil(I) \\ \mathfrak{a} &\mapsto \mathfrak{F}(\mathfrak{a}) \end{aligned}$$

*Demostración.* Por el Lema 4.5,  $\mathfrak{a} = \mathfrak{b}$  si y solo si  $\mathfrak{F}(\mathfrak{a}) = \mathfrak{F}(\mathfrak{b})$ . Por tanto,  $\mu$  está bien definida y es inyectiva. Veamos que  $\mu$  es sobreyectiva. Dado un filtro  $\mathfrak{F}$  de  $I$ , el ideal propio de  $R$  asociado a  $\mathfrak{F}$  es

$$\mathfrak{a}(\mathfrak{F}) = (\{e_C\}_{C \in \mathfrak{F}})R$$

ya que

$$\begin{aligned} \mathfrak{a}(\mathfrak{F}(\mathfrak{a})) &= (\{e_C\}_{C \in \mathfrak{F}(\mathfrak{a})})R = (\{e_C\}_{e_C \in \mathfrak{a}})R \\ &= (\{\mathfrak{a}\})R = \mathfrak{a}. \end{aligned}$$

**Definición 4.7** Un ultrafiltro es un filtro maximal con respecto a la relación de contenido.

**Proposición 4.8** La correspondencia

$$\mu : ideal(R) \rightarrow fil(I)$$

relaciona biunívocamente los ideales maximales de  $R$  con los ultrafiltros de  $I$ .

*Demostración.* Por la Proposición 3.6, todo ideal primo de  $R$  es maximal. Además, por el Lema 4.5 y la Proposición 4.6,  $\mu$  es una aplicación biyectiva que preserva la relación de contenido, por tanto los ideales maximales de  $R$  son enviados en los ultrafiltros de  $I$ .

**Lema 4.9** (1) Si  $\{\mathfrak{F}_\alpha\}_{\alpha \in T}$  es una familia no vacía de filtros de  $I$ , entonces  $\bigcap_{\alpha \in T} \mathfrak{F}_\alpha$  es un filtro de  $I$ .

(2) Si  $\mathcal{C} = \{\mathfrak{F}_i\}_{i \in \mathbb{N}}$  es una cadena, es decir,  $\{\mathfrak{F}_i\}_{i \in \mathbb{N}}$  es una familia no vacía de filtros de  $I$  tal que  $\mathfrak{F}_i \subset \mathfrak{F}_{i+1}$ , entonces  $\bigcup \mathcal{C} = \bigcup_{i \in \mathbb{N}} \mathfrak{F}_i$  es un filtro de  $I$ .

*Demostración.* (1) Se deduce de la Proposición 4.6 y el hecho que la intersección de ideales es un ideal.

(2) Veamos que  $\bigcup_{i \in \mathbb{N}} \mathfrak{F}_i$  cumple las condiciones de un filtro de  $I$ .  $\bigcup_{i \in \mathbb{N}} \mathfrak{F}_i \neq \emptyset$  ya que  $\{\mathfrak{F}_i\}_{i \in \mathbb{N}}$  es una familia no vacía. Además si  $B, C \in \bigcup_{i \in \mathbb{N}} \mathfrak{F}_i$ , como  $\mathfrak{F}_i \subset \mathfrak{F}_{i+1}$ , existe  $i$  tal que  $B, C \in \mathfrak{F}_i$  y por tanto  $B \cap C \in \mathfrak{F}_i$ , luego  $B \cap C \in \bigcup_{i \in \mathbb{N}} \mathfrak{F}_i$ . Por último, si  $C \in \bigcup_{i \in \mathbb{N}} \mathfrak{F}_i$  y  $C \subset D$ , existe  $i$  tal que  $C \in \mathfrak{F}_i$  y  $C \subset D$ , luego  $D \in \mathfrak{F}_i$  y por tanto  $D \in \bigcup_{i \in \mathbb{N}} \mathfrak{F}_i$ .

**Lema 4.10** Todo filtro puede extenderse a un ultrafiltro.

*Demostración.* Sea  $\mathfrak{F}_0$  un filtro en  $I$ . Supongamos  $\mathbf{P}$  el conjunto de todos los filtros  $\mathfrak{F}$  en  $I$  tales que  $\mathfrak{F} \supset \mathfrak{F}_0$  y consideremos el conjunto parcialmente ordenado  $(\mathbf{P}, \subset)$ . Si  $\mathcal{C}$  es una cadena en  $\mathbf{P}$ , por el Lema 4.9(2),  $\bigcup \mathcal{C}$  es un filtro y por tanto una cota superior de  $\mathcal{C}$  en  $\mathbf{P}$ . Por el lema de Zorn existe un elemento maximal  $\mathfrak{U}$  en  $\mathbf{P}$  y por definición,  $\mathfrak{U}$  es un ultrafiltro.

**Proposición 4.11.** [14, Theorem 7.6] Existen exactamente  $2^{2^{\#(I)}}$  ultrafiltros de  $I$ .

**Ejemplo 4.12.** Si  $I = \mathbb{N}$  y  $K = \mathbb{Z}/(2)$ , por las Proposiciones 4.8 y 4.11,

$$\#(\text{Max}(K^I)) = 2^{2^{\#(\mathbb{N})}}.$$

Como  $2^{2^{\aleph_0}} > \aleph_1$ , hay una cantidad de ideales maximales de  $K^I$  que no se pueden describir pero hay una cantidad numerable de la forma  $m_j$ .

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Industrial de Santander por el tiempo concedido para la investigación mediante el Proyecto de investigación titulado "Álgebras locales de dimensión finita como espacio vectorial", C-2018-03, y a los árbitros por sus comentarios y sugerencias que ayudaron a mejorar el contenido de este artículo.

## REFERENCIAS

- [1] P. Abellanas, *Geometría Básica*. Madrid: Editorial Romo S. L., 1969. 2
- [2] F. Anderson and K. Fuller, *Rings and Categories of Modules*, Second Edition. New York: Springer-Verlag, 1992. 2, 3, 7
- [3] M. Arapovic, "Characterizations of the 0-dimensional rings", *Glasnik Matematički*, vol. 18, no. 38, pp. 39-46, 1983. 7
- [4] M.F. Atiyah y I.G. Macdonald, *Introducción al álgebra conmutativa*. Barcelona: Editorial Reverté S. A., 1980. 4, 7
- [5] N. Bourbaki, *Commutative Algebra*, Cap 1-7. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1989. 7
- [6] P. Clark, *Commutative Algebra*. Georgia: University of Georgia, 2015. 2
- [7] D. Eisenbud, *Commutative Algebra, with a view toward Algebraic Geometry*. New York: Springer-Verlag, 1995. 7
- [8] J. Elizondo, *Anillos, ideales y espectro primo*. México: Universidad Nacional Autónoma de México. Disponible en: <http://www.math.unam.mx/javier/caps1-2-3.pdf> 4
- [9] R. Gilmer and W. Heinzer, "Products of commutative rings and zero-dimensionality", *Trans. Amer. Math. Soc.*, vol. 331, pp. 663-680, 1992. 2, 7
- [10] C. Granados-Pinzón, "Álgebras finitas sobre un cuerpo. La recta proyectiva", Tesis doctoral, Dep. análisis mat., álgebra, geometría y topología, Universidad de Valladolid, Valladolid, 2015. 2
- [11] C. Granados-Pinzón y W. Olaya-León, "K-álgebras finitas conmutativas con unidad", *Ingeniería y Ciencia*, vol. 12, no. 24, pp. 31-49, 2016. 2
- [12] E. Hartmann, *Planar Circle Geometries: an introduction to Moebius-, Laguerre- and Minkowski-planes*, Darmstadt University of Technology, 2004. 2
- [13] H. Havlicek and K. List, "A three-Dimensional Laguerre geometry and its visualization", *In proceedings-Dresden Symposium geometry: constructive and kinematic. Institut für geometrie TU Dresden*, Dresden pp. 122-129, 2003. 2
- [14] T. Jech, Set theory, *The third millenium editions, revised and expanded*, Springer-Verlag, 2003. 9
- [15] R. Levy, P. Loustaunau and J. Shapiro, "The prime spectrum of an infinite product of

- copies of  $\mathbb{Z}$ ", *Fund. Math.*, vol. 138, pp. 115-164, 1991. 2, 7
- [16] O. Lezama, *Cuadernos de Álgebra, No. 10: Geometría algebraica, SAC2*. Departamento de Matemáticas, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2014. 4
- [17] H. Matsumura, *Commutative Ring Theory*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. 7
- [18] J.A. Navarro, *Álgebra conmutativa básica*. Extremadura: Universidad de Extremadura, 1996. 4
- [19] B. Olberding and J. Shapiro, "Prime ideals in ultraproducts of commutative rings", *J. Algebra*, vol. 285, pp. 768-794, 2005. 2, 7
- [20] I. Rubio y L. Acosta, "On spectral compactness of Von Neumann regular rings", *Rev. Colombiana Mat.*, vol. 46, pp. 81-95, 2012. 5
- [21] J.B. Sancho, *Apuntes para una licenciatura*. Salamanca: Universidad de Salamanca, 2014. 4



## Synthesis and characterization of Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> binary compound

### Síntesis y caracterización del compuesto binario Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Natalia Quijano <sup>a</sup>  
Sonia Gaona J. <sup>b</sup>  
Alfonso Ramírez S. <sup>a\*</sup>

Fecha de Recepción: 6 - abr. - 2017.

Fecha de Aceptación: 18 - abr. - 2018.

#### Resumen

En el trabajo actual se muestra que el método de síntesis que consiste en la reacción directa de praseodimio y azufre en su forma elemental, utiliza calor como tratamiento, con temperaturas relativamente bajas y tiempo de reacción de una semana, permite la preparación del compuesto Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, con una pureza de alrededor del 92%. La caracterización respectiva de los materiales resultantes se llevó a cabo utilizando polvo XRD, donde se determinó que el tratamiento térmico utilizado conduce de manera efectiva a la fuente binaria de interés, un compuesto conocido por ser semiconductor.

**Palabras clave:** tratamiento con praseodimio, tratamiento térmico, semiconductor.

#### Abstract

In the current work it is shown that the synthesis method that consists in direct reaction of praseodymium and sulfur in its elemental form, using heat as a treatment, with relatively low temperatures and reaction time of one week, allows the preparation of Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> compound, with a purity of about 92%. The respective characterization of resultant materials was carried out using powder XRD, where by it was determined that the thermal treatment used, effectively leads to the binary sulfide of interest, a compound known to be semiconductor.

**Key words:** praseodymium sulfide, thermal treatment, semiconductor.

---

a Catalysis Research Group, Department of Chemistry, University of Cauca, Popayán, Colombia

b CYTEMAC Research Group, Department of Physics, University of Cauca, Popayán, Colombia

## 1. INTRODUCTION

In the last years, the optical properties of semiconductor compounds (which in most cases are limited to  $\text{TiO}_2$ , zinc oxides and cadmium) have been investigated, as well as the magnetism of ferrites, superconducting ceramics, and related compounds. In this regard, it is important to take into account that compounds with semiconductor and paramagnetic properties have not been widely studied, despite the interest in multifunctional materials, where the same compound can have two useful properties simultaneously. That is why there is a special interest on rare earth sulfides [1].

According to different studies, sulfides belonging to the  $\text{TR}_2\text{S}_3$  system ( $\text{TR}^{3+}$  = rare earth ion) are known to be potential materials as magnetic semiconductors, given that, they have a band gap of approximately 2.5-3 eV. An example of this is the binary compound  $\text{Pr}_2\text{S}_3$ , with a band gap of approximately 2.75 eV. Also, these types of materials are usually characterized by a high resistivity ( $\rho \sim 10^{10} \Omega \text{ cm}$ ) and a wide transparency in the visible spectral range (B. B. Krichevtsov, (2000)). The presence of rare earth ions with incomplete 4f sublevels in these compounds is the responsible for the magnetic properties and the relatively large magnitude of optical effects [2].

However, the preparation of such sulfides is often a problem, because  $\text{TR}^{3+}$  ions are considered as strong hard acids, whereas sulfide ions are known to exhibit soft base properties, which leads to the desired compounds, being chemically unstable [1]. Known methods for the synthesis of such sulfides can be divided in two groups: first, the reaction of the rare earth oxide with carbon sulfide and second, the prior isolation of a precursor, consisting of a rare earth/ligand complex, with subsequent thermal decomposition, either in solid state or in suspension in a high boiling solvent, to give rise to the desired sulfide [1].

For example, A. V. Selishchev *et. al.* reports the synthesis of  $\text{TR}_2\text{S}_3$  compounds, using the reaction of precursor  $\text{NH}_2\text{Et}_2 [\text{Pr} (\text{Dttc})_4]$  ( $\text{Dttc}$  = diethyldithiocarbamate) with excess carbon disulfide ( $\text{CS}_2$ ), giving rise to a material with semiconductor properties [1]. Although sulfur represents a less toxic alternative compared to its analogue, hydrogen sulfide, the high volatility,

represents a limitation to use sulfurization as a method [3]. Additionally, another known method for the preparation of  $\text{TR}_2\text{S}_3$  compounds is using the direct reaction of the rare earth oxide with  $\text{CS}_2$ , however, in some cases it is possible to find oxygen incorporated as impurity in the final product, affecting the purity of the resulting phase [4].

On the other hand, Jabua, *et. al.* (2009) reports the preparation of  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  crystalline films, by direct reaction of the elements, using thermal evaporation in a vacuum chamber, and pyroceramics and monocrystalline silicon as substrates. Although in this case the reaction is direct, and complexes are not required as precursors, the application of this method requires more sophisticated equipment, which results impractical.

Considering the importance and potential application of this type of sulfides, the current work has two purposes: first, synthesize the compound ( $\text{Pr}_2\text{S}_3$ ) by using direct reaction of the elements, but in this case, using very simple equipment; and secondly, present the characterization of the sample, using powder X-ray diffraction. The details of such processes are described in the experimental section and analysis of results.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

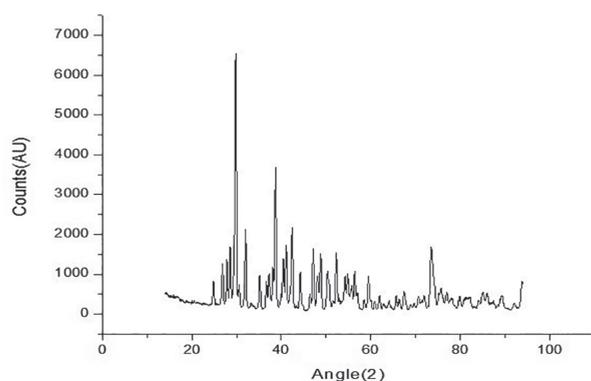
**Synthesis.** 0.7043 g of praseodymium (rods, 99.9995%, Alfa Aesar) and 0.2405 g of sulfur (powder, 99.998%, Alfa Aesar) were mixed in a quartz tube, applying an oxygen/nitrogen flame under vacuum condition, to prevent a possible oxidation of the praseodymium along the heating. The reaction was carried out in a box type furnace and the following treatment was applied:

The tube with the mixture was heated to 200 °C (0.5 °C/min) and held for 24 h, then the reaction was raised to 400 °C (0.5 °C/min), keeping the temperature for 24 h, subsequently it was raised to 600 °C (1 °C/min), keeping the temperature constant for a period of 4 days. Once the thermal treatment finished, the sample was removed from the furnace and the tube, and then reserved for proper characterization.

**Characterization by XRD.** The sample obtained using the above treatment, was very well homogenized and then analyzed to determine the composition and purity, using a  $2\theta$  range between  $10$  and  $90^\circ$ . The analysis was carried out with a PANalytical X'pert powder diffractometer.

### 3. RESULTS AND ANALYSIS

With the XRD analysis it was found that the sample actually corresponds to binary compound  $\text{Pr}_2\text{S}_3$ . The diffractogram that corresponds to the synthesized sulfide is shown in **Figure 1**.



**Figure 1.** Corresponding diffractogram to  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  compound.

Based on the analysis made to the polycrystalline sample, it was found that 91.7% corresponds to the compound  $\text{Pr}_2\text{S}_3$ , with orthorhombic structure and space group Pnma (PDF 01-087-1643). In both cases, the diffractogram of Figure 1 and the PDF, it is possible to identify the characteristic peak of this compound (the higher intensity), corresponding to  $2\theta = 25, 60$ .

The remaining 8.3% corresponds to a small fraction of unreacted praseodymium, which is identified, according to peaks located in  $2\theta$ : 29.80, 34.55, 49.65 and 59.05, corresponding to the same ones in PDF 01-071-6539 (29.81, 34.56, 49.68 and 59.03). Based on these results, it could be said that binary phase obtained has a high purity. Additionally, using the Scherrer equation and the diffractogram data, it was determined

that the diameter of the crystals in the sample corresponds to:

$$D = \frac{0,94 \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} = 14,93 \text{ nm}$$

According to this result, the average particle size is much smaller compared to the crystals reported for the ligand decomposition method, where the crystal size varies between 22 and 26 nm. Considering that the band gap of the larger particles (26 nm) is 2.58 eV and for the smaller particles (22 nm) is 2.75 eV, it could be predicted that the binary compound synthesized by having a much smaller particle size (14, 93 nm) would possibly present a change in the band gap width, which would modify its properties as a semiconductor material, especially if we bear in mind that these materials have a band in the range 0.1-2 eV.

These types of compounds usually crystallize with the  $\text{Th}_3\text{P}_4$  structure type, an arrangement where the praseodymium ions are located in the centers of each octahedron (formed by the ions  $\text{S}^{2-}$ ), belonging to the non-centrosymmetric point group S4. Also,  $\text{Pr}^{3+}$  ions occupy 8/9 of the possible central positions, while the remaining 1/9 of these sites are vacant.

Considering the complications that arise when working with sulfur, given its high vapor pressure; the simplicity of this method represents a great advantage compared to other commonly used methods, such as the reaction of rare earth oxides with sulfides, where extremely high temperatures of up to 1250 K are required [5]. The use of a direct mixture of the elements through this heat treatment (with much lower temperatures), reduces the activation energy of the compound, favoring the obtaining of the binary sulfide and consequently its application in different fields. In addition to this, by not using oxides and sulfides as  $\text{CS}_2$  or  $\text{HS}_2$  as starting reagents, (as mentioned in traditional methods) the incorporation of impurities into the resulting phase is reduced, making this method a simple and efficient option for the production of rare earth sulfides.

#### 4. CONCLUSIONS

- The direct combination of praseodymium and sulfur, by using as thermal treatment a furnace heating and low temperatures, allows the preparation of binary sulfide  $\text{Pr}_2\text{S}_3$ , proving to be a practical and simple method in comparison with other traditional methods, where the use of sophisticated tools and equipment is required, in addition to very high temperatures.

-With the characterization made to the compound, it was possible to find that the achieved binary phase has a high purity, given that only a small percentage of the reagents remained unreacted. From the grain size determined for this compound, one can conjecture that the material has a significant improvement in its semiconductor properties, in comparison with other reported materials, which have a much larger diameter.

#### 5. ACKNOWLEDGMENTS

We thank to Professor Robin T. Macaluso at the University of Texas at Arlington for allowing us to use the laboratories to carry out the synthesis and make possible this research. We also thank to Adriana Paola Sotelo, Ph.D. student at the same university, for her collaboration and suggestions, which contributed to the development of the current work. Finally, we thank to the VRI of the

University of Cauca ID-4391 for the support to this project.

#### REFERENCES

- [1] Selishchev, A. and V. Pavlishchuk, *Effect of Formation Conditions on the Size, Shape and Spectral Properties of EuS and  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  Nanoparticles*. Theoretical and Experimental Chemistry, 2014. **50**(1): p. 39-45.
- [2] Krichevtsov, B., *Anisotropy of the linear and quadratic magnetic birefringence in rare-earth semiconductors ( $\gamma$ - $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ))*. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2001. **92**(5): p. 830-839.
- [3] Ohta, M., et al., *Preparation of  $\text{R}_2\text{S}_3$  ( $\text{R}: \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) powders by sulfurization of oxide powders using  $\text{CS}_2$  gas*. Journal of alloys and compounds, 2004. **374**(1): p. 112-115.
- [4] Ohta, M., et al., *Phase transformation and microstructures of  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}$ ) with different impurities content of oxygen and carbon*. Journal of alloys and compounds, 2006. **408**: p. 551-555.
- [5] Ohta, M., et al., *Thermoelectric properties of  $\text{Th}_3\text{P}_4$ -type rare-earth sulfides  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Tb}$ ) prepared by reaction of their oxides with  $\text{CS}_2$  gas*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **451**(1): p. 627-631.

## Síntesis, actividad antibacteriana e interacción del ADN con complejos de inclusión entre compuestos lantánidos y $\beta$ -ciclodextrina

## Synthesis, antibacterial activity and interaction of DNA with lanthanide- $\beta$ -cyclodextrin inclusion complexes

Angélica María Mayor-Rivera <sup>a</sup>  
Alberto Aragón-Muriel <sup>b</sup>  
Dorian Polo-Cerón <sup>c\*</sup>

Fecha de Recepción: 11 - oct. - 2017.

Fecha de Aceptación: 5 - may. - 2018.

### Resumen

En este trabajo se han sintetizado complejos de lantánidos a partir de los cloruros de La(III), Ce(III), Sm (III) e Yb(III) con ligandos cinamato, presentando coordinación bidentada entre el grupo carboxilo del ligando y el metal lantánido. Estos compuestos se utilizaron como huéspedes de la  $\beta$ -ciclodextrina con el fin de obtener nuevos complejos de inclusión mediante el método de co-precipitación, utilizando N,N-dimetilformamida como disolvente. Los productos de inclusión obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopía IR-ATR, Raman, UV-vis, RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, DRX, TGA, DSC, análisis elemental y complexometría con EDTA. Se realizaron pruebas de actividad antibacteriana empleando 6 cepas ATCC (*S. aureus* ATCC 25923, *S. aureus* ATCC 29213, *E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 27853, *S. Typhimurium* ATCC 14028 y *K. pneumoniae* ATCC BAA-2146) mediante el método de microdilución con caldo Mueller-Hinton; los resultados de actividad biológica para los complejos lantánidos permitieron evidenciar el efecto sinérgico entre el catión lantánido y el ligando cinamato. Igualmente, para los complejos de inclusión se observó una disminución de la concentración mínima inhibitoria (CMI) respecto a los complejos lantánidos iniciales. Los resultados obtenidos con el ADN de timo de ternera y el ADN plasmídico pBR322 permiten proponer una interacción electrostática entre los complejos evaluados y la estructura molecular del ADN.

**Palabras clave:** actividad antibacteriana, complejos de inclusión, complejos lantánidos, interacción con ADN.

---

a Química. Departamento de Química, Universidad del Valle, Santiago de Cali, Calle 13 No. 100-00 Cali, Colombia (76000)

b Químico, MSc. Departamento de Química, Universidad del Valle, Santiago de Cali, Calle 13 No. 100-00 Cali, Colombia (76000)

c Químico, PhD. Departamento de Química, Universidad del Valle, Santiago de Cali, Calle 13 No. 100-00 Cali, Colombia (76000)

\* dorian.polo@correounivalle.edu.co

## Abstract

In this work, lanthanide complexes were synthesized starting from the corresponding La (III), Ce (III), Sm (III) and Yb (III) chlorides and cinnamate ligands which present bidentate coordination between the carboxyl group of the ligand and the lanthanide metal. These compounds were used as hosts of  $\beta$ -cyclodextrin to obtain new inclusion complexes by a co-precipitation method using N,N-dimethylformamide as solvent. The inclusion products were characterized by IR-ATR spectroscopy, Raman, UV-vis,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, XRD, TGA-DSC, elemental analysis and EDTA complexometry. Antibacterial activity tests were performed using six ATCC strains (*S. aureus* ATCC 25923, *S. aureus* ATCC 29213, *E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 27853, *S. Typhimurium* ATCC 14028 and *K. pneumoniae* ATCC BAA-2146) by the microdilution method with Mueller-Hinton broth. The results of the biological activity for the lanthanide complexes showed the synergistic effect between the lanthanide cation and the cinnamate ligand. For the inclusion complexes, a decrease of the minimum inhibitory concentration (MIC) was observed with respect to the initial lanthanide complexes. The results obtained with the bovine thymus DNA and the plasmid pBR322 DNA allow to propose an electrostatic interaction between the evaluated complexes and the molecular structure of the DNA.

**Key words:** antibacterial activity, inclusion complexes, interaction with DNA, lanthanide complexes.

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento de la penicilina y su producción en masa, ha transcurrido más de medio siglo, y durante este tiempo se han desarrollado una gran cantidad de medicamentos para ser utilizados en el tratamiento de enfermedades causadas por bacterias [1]. Debido a la problemática actual frente a bacterias multirresistentes a fármacos de primera línea, es necesario el descubrimiento de nuevas moléculas que puedan ser utilizadas como antibióticos. Una de ellas es el ácido cinámico, que naturalmente se extrae del aceite de canela y se utiliza ampliamente como aditivo en alimentos, cosméticos y fragancias [2-4]. Actualmente, se estudian sus propiedades farmacéuticas en vista de su probada actividad inhibitoria frente a diferentes cepas bacterianas y hongos [5-10]. Dicha actividad antimicrobiana puede provenir de las características estructurales del compuesto como el doble enlace (C = C) y el grupo carboxilo, que le confieren carácter hidrófobo a la molécula para que pueda interactuar sobre las proteínas en las bacterias [5,9,11], pues el primero podría formar complejos  $\pi$  con aminoácidos aromáticos, mientras que el segundo podría interactuar con aminoácidos de carácter básicos.

Recientes estudios de complejos metálicos con ligandos que contienen anillos aromáticos han presentado resultados prometedores de actividad antibacteriana y antifúngica [12,13], demostrando que, por lo general, la presencia

del metal mejora la actividad en comparación a los ligandos libres, muchas veces debido a que la quelación aumenta la deslocalización de electrones en todo el sistema quelante y mejora la lipofiliidad que puede conducir a la ruptura de la barrera de permeabilidad celular, retrasando los procesos celulares normales [14]. Trabajos realizados en nuestro grupo de investigación han demostrado que compuestos lantánidos derivados del ácido cinámico presentan actividad biológica frente a cepas fúngicas y parasitarias [15,16], sin embargo, en la actualidad el uso de estos compuestos es limitado como consecuencia de su poca solubilidad en medios acuosos. Una solución plausible para mejorar la solubilidad y actividad biológica, de los compuestos anteriormente mencionados, es la obtención de complejos de inclusión entre los complejos lantánidos (huésped) y la  $\beta$ -ciclodextrina (anfitrión). Debido a las características que confieren los complejos tipo anfitrión-huésped con ciclodextrinas, es posible mejorar la solubilidad de los complejos lantánidos en solventes polares. La conformación geométrica en forma de toroide de la  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ -CD), permite que la cavidad interna (al ser hidrófoba por los enlaces glucosídicos) pueda interactuar con la molécula huésped, y la cavidad externa (al ser hidrofílica por los grupos hidroxilos presentes) facilite el aumento de la solubilidad de los compuestos.

Se ha reportado la síntesis de diferentes compuestos de inclusión utilizando moléculas huésped como, piroxicam, dexametasona, cefalospo-

rinas, nimesulida, hidrocortisona, antimonio de meglumina y carvacrol [17-20], en este último caso la encapsulación mejoró la solubilidad en medio acuoso del fármaco, logrando disminuir la cantidad de compuesto necesario para obtener la inhibición del crecimiento de las dos cepas bacterianas evaluadas (*S. Typhimurium* y *E. coli K12*). Además, los complejos obtenidos mejoraron su estabilidad, evitando su degradación por la luz durante el almacenamiento [19].

En este trabajo se describe la síntesis de una serie de nuevos complejos de inclusión parcial y/o asociación con la  $\beta$ -CD utilizando complejos lantánidos como moléculas huésped. Se evaluó la actividad antibacteriana de los compuestos libres, así como los de inclusión frente a cepas bacterianas ATTC *gram*-negativas y *gram*-positivas, empleando el método de microdilución con platos de 96 pocillos y caldo Mueller-Hinton. La posible interacción entre los complejos de inclusión y la molécula de ADN fue evaluada mediante experimentos de UV-Vis y electroforesis.

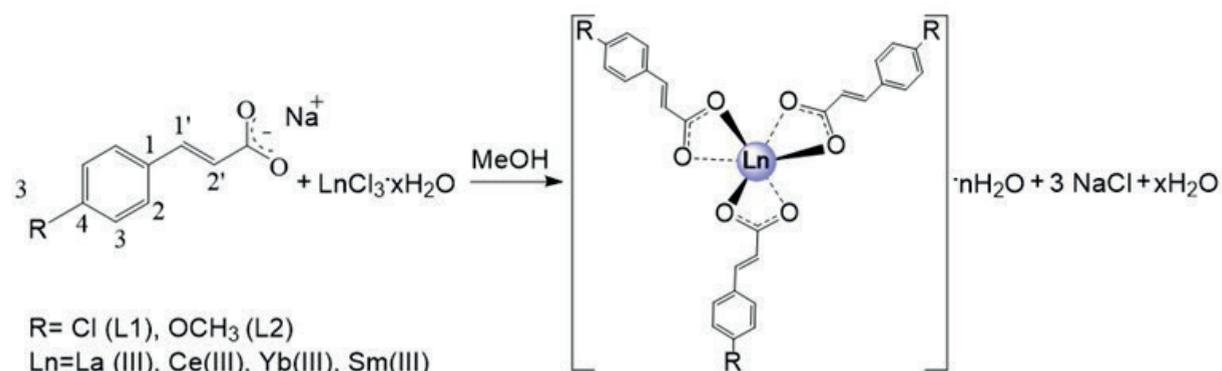
## 2. METODOLOGÍA

Los ácidos *p*-clorocinámico y *p*-metoxicinámico, y las sales  $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Yb}$ ) utilizadas, son reactivos comerciales de la marca Alfa Aesar, los cuales fueron empleados directamente sin tratamiento alguno. Los espectros infrarrojos reportados se midieron en un espectrofotómetro SHIMADZU-IR Affinity-1 con aditamento ATR en un rango de 600-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros raman reportados fueron registrados en un espectrofotómetro DXR Smart

Raman en un rango de 200-3400  $\text{cm}^{-1}$  utilizando laser de 785 nm y corrección de fluorescencia. Los espectros RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se tomaron en un espectrofotómetro Bruker Avance 400 II utilizando  $\text{DMSO-d}_6$  a temperatura ambiente. El análisis elemental (C, H) se llevó a cabo en un analizador elemental serie Flash EA 1112, y el contenido de iones lantánidos,  $\text{Ln(III)}$ , fue determinado mediante valoración con EDTA. Los termogramas fueron obtenidos en un equipo Mettler Toledo TGA/DSC<sup>1</sup> STARe System (de análisis simultáneo), se llevó a cabo el calentamiento de 30-550  $^\circ\text{C}$  a razón de 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , utilizando Ar como gas de purga y  $\text{N}_2$  como gas de trabajo, los productos de descomposición fueron propuestos de acuerdo a resultados de complexometría con EDTA y análisis elemental de los residuos. Se tomaron espectros UV-vis en el espectrofotómetro SHIMADZU UV-1700 PharmaSpec a temperatura ambiente en la región comprendida entre 200-400 nm. Los difractogramas de rayos X (DRX) en polvo fueron tomados en un rango  $2\Theta = 5-60^\circ$  en un difractómetro Panalytical X'Pert PRO utilizando una fuente de radiación de Cu, con filtro de Ni y rendija de divergencia de  $0.125^\circ$ .

### Síntesis de los complejos lantánidos

Se sintetizaron 7 complejos de  $\text{Ln(III)}$  empleando una reacción de metátesis entre el cloruro del lantánido  $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  con la sal de sodio correspondiente, realizando una modificación al protocolo reportado en la literatura por Deacon y colaboradores [21]. Se describe detalladamente la síntesis del complejo 1. Los compuestos 2-7 fueron obtenidos empleando la misma ruta sintética (figura 1).



**Figura 1.** Esquema general propuesto para la síntesis de los complejos lantánidos con ligandos *p*-clorocinamato (L1) y *p*-metoxicinamato (L2).

**Síntesis de [La(4-Clcinn)<sub>3</sub>] $\cdot$ 2.3H<sub>2</sub>O (1)**

Inicialmente se obtuvo el cinamato L1, [Na(4-Cl-Cinn)], para ello se disolvió NaOH (0.10 g, 2.50 mmol) en metanol (5.0 mL), luego se adicionó 4-ClCinn (399.6 mg, 2.18 mmol) y se mantuvo la solución en agitación por 10 minutos a temperatura ambiente. Al formarse un precipitado blanco, se adicionó LaCl<sub>3</sub> $\cdot$ 7H<sub>2</sub>O (271.4 mg, 0.73 mmol) y 10.0 mL de metanol, se agitó por 3 h a temperatura ambiente, se filtró, se lavó con metanol y se secó a 100 °C por 24 horas. Porcentaje de rendimiento: (426.2 mg; 81.0%), C<sub>27</sub>H<sub>22.6</sub>Cl<sub>3</sub>LaO<sub>8.3</sub>, Análisis elemental: C 45.34 (calc. 47.02), H 2.78 (2.73), La 19.80 (calc. 20.14). IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 1635 s, 1506 m, 1489 s, 1409 vs, 1390 vs, 1280 w, 1246 m, 1089 s, 1012 m, 979 s, 821 vs, 738 m, 665 w. Raman (cm<sup>-1</sup>): 3066 m, 1639 vs, 1590 vs, 1434 w, 1291 w, 1250 m, 1202 w, 1176 w, 1093 m, 747 w, 725 w, 632 w. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) δ(ppm): 6.46 (d, 3H, <sup>3</sup>J=16 Hz, H-2'), 7.36 (d, 6H, <sup>3</sup>J=8 Hz, H-2), 7.38 (d, 3H, <sup>3</sup>J=16 Hz, H-1'), 7.55 (d, 6H, <sup>3</sup>J=8 Hz, H-3). RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 126.6 (C-2'), 128.7 (C-3), 129.2 (C-2), 133.4 (C-1), 134.3 (C-4), 138.3 (C-1'), 176.3(C=O). DRX en polvo [espaciado-d/(0.1 nm) (I/I°)]: 11.15(74), 7.38(100), 5.52(17), 5.41(5), 4.13(16), 4.00(6), 3.64(35), 2.73(5), 2.20(7), 2.00(5). TGA pérdida de masa: 0.85% (87–110 °C, 1 paso, calc. 1/3 $\times$ H<sub>2</sub>O=0.87%), 5.14% (240–317 °C, 1 paso, calc. 2 $\times$ H<sub>2</sub>O=5.26%), 34.65% (317–553 °C, 3 pasos, calc. Producto 0.9La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> = 36.46%).

**Síntesis de [Ce(4-Clcinn)<sub>3</sub>] $\cdot$ 0.7H<sub>2</sub>O (2)**

Porcentaje de rendimiento: (391.9 mg; 76.5%), C<sub>27</sub>H<sub>19.4</sub>Cl<sub>3</sub>CeO<sub>6.7</sub>, Análisis elemental: C 44.90 (calc. 46.49), 2.73 (calc. 2.80), Ce 20.31 (calc. 20.09). IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 1635 s, 1506 m, 1489 s, 1411 vs, 1388 vs, 1282 w, 1246 m, 1089 s, 1012 m, 979 s, 823 vs, 738 m, 667 w. Raman (cm<sup>-1</sup>): 3064 w, 1636 vs, 1588 vs, 1408 w, 1288 w, 1246 m, 1173 m, 1085 m, 748 w, 627 w. TGA pérdida de masa: 0.88% (49–110 °C, 1 paso, calc. 0.34 $\times$ H<sub>2</sub>O=0.88%), 0.92% (163–225 °C, 1 paso, calc. 0.35 $\times$ H<sub>2</sub>O=0.91%), 34.80% (225–515 °C, 3 pasos, calc. Producto Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> = 32.15%).

**Síntesis de [Sm(4-Clcinn)<sub>3</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (3)** Porcentaje de rendimiento: (450.8 mg; 86.6%), C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>3</sub>SmO<sub>7</sub>, Análisis elemental: C 45.62 (calc.

45.47), H 2.79 (cal. 2.83), Sm 21.80 (calc. 22.49). IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 1635 s, 1560 w, 1517 s, 1490 s, 1409 vs, 1384 vs, 1288 w, 1242 m, 1089 s, 1012 m, 981 s, 821 vs, 742 m, 667 w. Raman (cm<sup>-1</sup>): 3063 w, 1637 vs, 1588 vs, 1407 w, 1246 m, 1173 m, 1084 m, 755 w, 628 w.

**Síntesis de [Yb(4-Clcinn)<sub>3</sub>]** (4) Porcentaje de rendimiento: (383.6 mg; 73.2%), C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>3</sub>YbO<sub>6</sub>, Análisis elemental: C 45.10 (calc. 45.18), H 2.43 (calc. 2.53), Yb 22.32 (calc. 22.44). IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 1639 s, 1595 m, 1558 w, 1512 m, 1489 s, 1409 vs, 1381 vs, 1288 w, 1246 m, 1087 s, 1012 w, 975 s, 815 vs, 761 m, 725 m, 657 m. Raman (cm<sup>-1</sup>): 3040 vs, 2921 m, 1639 s, 1588 s, 1408 w, 1244 m, 1175 w, 1083 w, 968 vw, 721 vw, 625 vw.

**Síntesis de [Ce(4-MeOcinn)<sub>3</sub>] $\cdot$ 0.2H<sub>2</sub>O (5)**

Porcentaje de rendimiento: (435 mg; 76.6%), C<sub>30</sub>H<sub>27.4</sub>CeO<sub>9.2</sub>, Análisis elemental: C 51.45 (calc. 53.33), H 3.93 (calc. 4.09), Ce 22.82 (calc. 22.91). IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 1631 m, 1604 m, 1506 s, 1423 s, 1386 vs, 1292 w, 1240 vs, 1170 vs, 1026 m, 983 m, 829 s, 779 m, 719 m. Raman (cm<sup>-1</sup>): 3069 vw, 1631 vs, 1599 vs, 1419 w, 1239 m, 1167 m, 979 vw, 856 vw, 775 w, 631 vw, 549 vw. TGA pérdida de masa: 0.58% (50–90 °C, 1 paso, calc. 2/9 $\times$ H<sub>2</sub>O=0.58%), 38.80% (279–595 °C, 3 pasos, calc. 0.9 Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> = 38.32%).

**Síntesis de [Sm(4-MeOcinn)<sub>3</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (6)**

Porcentaje de rendimiento: (544.5 mg; 92.5%), C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>SmO<sub>10</sub>, Análisis elemental: C 50.52 (calc. 51.48), H 4.09 (calc. 4.18), Sm 20.48 (calc. 21.48). IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 1631 m, 1604 m, 1508 s, 1425 s, 1386 vs, 1303 w, 1240 vs, 1170 vs, 1024 m, 985 m, 831 s, 779 m, 723 m. Raman (cm<sup>-1</sup>): 3067 vw, 1633 vs, 1599 vs, 1435 w, 1243 s, 1167 s, 980 vw, 874 vw, 776 w, 631 vw.

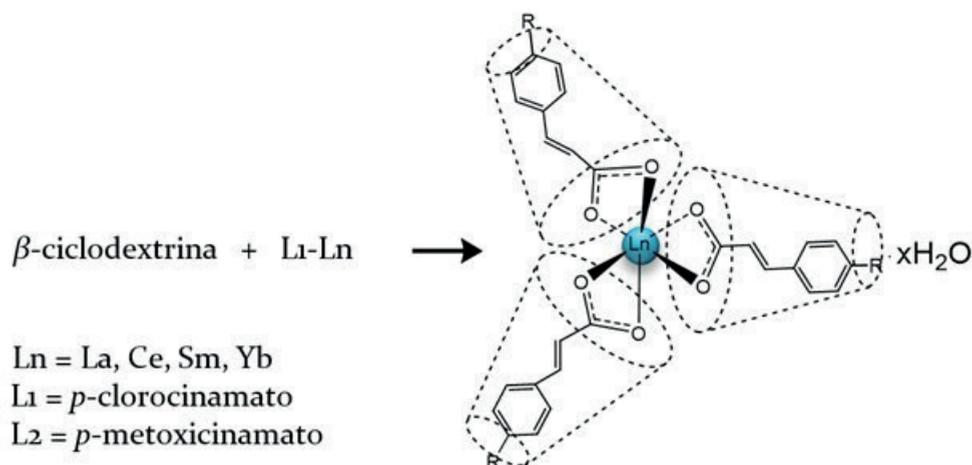
**Síntesis de [Yb(4-MeOcinn)<sub>3</sub>] $\cdot$ 0.5H<sub>2</sub>O (7)**

Porcentaje de rendimiento: (598.3 mg; 99.0%), C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>YbO<sub>9.5</sub>, Análisis elemental: C 50.82 (calc. 50.49), H 3.74 (calc. 3.96), Yb 23.09 (calc. 23.67). IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 1629 m, 1598 m, 1508 s, 1423 m, 1386 vs, 1307 w, 1238 vs, 1170 vs, 1022 m, 989 m, 825 s, 781 m, 723m. Raman (cm<sup>-1</sup>): 3040 vs, 2384 m, 1625 s, 1602 s, 1422 w, 1241 s, 1168 s, 995 vw, 773 vw.

### Síntesis de los complejos de inclusión parcial y/o asociación.

Se sintetizaron 7 complejos de inclusión mediante reacciones de co-precipitación, utilizando N,N dimetilformamida (DMF) como solvente y una relación molar 1:3 (complejo lantánido:

$\beta$ -ciclodextrina). Se describe detalladamente la síntesis del complejo 8 (figura 2), los compuestos del 9-14 fueron obtenidos empleando la misma ruta sintética.



**Figura 2.** Esquema general de la síntesis de complejos de inclusión parcial y/o asociación. Tipo anfitrión – huésped ([Lx-Ln]  $\beta$ -CD).

**Síntesis del [La(4-Clcinn)<sub>3</sub>] $\beta$ -CD·14.5H<sub>2</sub>O (8)** Se disolvió (1) (30.4 mg, 0.04 mmol) en DMF (2.0 mL), luego se adicionó  $\beta$ -ciclodextrina (171.2 mg, 0.13 mmol), se mantuvo la solución en agitación por 3 h a temperatura ambiente. Se evaporó el solvente manteniendo la solución a 50 °C por 24 h. Finalmente, se adicionó 20.0 mL de agua destilada, se agitó y se filtró, el sobrenadante se mantuvo por 48 h a 50 °C con el fin de eliminar el agua y obtener el complejo de inclusión. Porcentaje de rendimiento: (122.3 mg; 66,3%), C<sub>153</sub>H<sub>285</sub>Cl<sub>3</sub>LaO<sub>139,5</sub>, Análisis elemental: C 40.15 (calc. 42.25), H 6.24 (calc. 5.96), La 2.83 (calc. 3.19). IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 3331 s, 2924 vw, 1639 m, 1504 m, 1490 m, 1417 m, 1388 m, 1249 vw, 1153 m, 1078 m, 1024 vs, 997 vs, 937 m, 860 w, 825 w, 754 w, 704 w. Raman (cm<sup>-1</sup>): 2935 vs, 2904 vs, 1637 m, 1588 m, 1454 m, 1385 m, 1333 m, 1246 m, 1205 m, 1105 m, 1044 w, 941 m, 855 m, 749 w, 701 w, 572 w, 477 vs, 436 m, 348 w. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ (ppm): 6.43 (d, 3H, <sup>3</sup>J=16 Hz, H-2'), 7.34 (d, 3H, <sup>3</sup>J=16 Hz, H-1'), 7.42 (d, 6H, <sup>3</sup>J=8 Hz, H-2), 7.61 (d, 6H, <sup>3</sup>J=8 Hz, H-3), 4.83 (d, 7H, <sup>3</sup>J=4 Hz, H-a), 3.30 (m, 7H, H-b), 3.66-3.62 (m, 7H, H-c), 3.37 (m, 7H, H-d), 3.58-3.55 (m, 7H, H-e), 3.66-3.62 (m, 14H, H-f), 4.44 (t, 7H, <sup>3</sup>J=4 Hz,

OH-f), 5.72 (s, 7H, <sup>3</sup>J=4 Hz, OH-b), 5.77 (d, 7H, <sup>3</sup>J=4 Hz, OH-c). RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm): 127.5 (C-2'), 130.5 (C-3), 130.9 (C-2), 134.4 (C-1), 135.2 (C-4), 140.0 (C-1'), 178.58 (C=O), 102.44 (C-a), 72.54 (C-b), 73.55 (C-c), 82.04 (C-d), 72.91 (C-e), 60.42 (C-f). DRX en polvo [espaciado-d/(0.1 nm) (I/I°)]: 14.24(27), 10.93(9), 9.89(11), 9.13(8), 8.34(34), 7.60(8), 7.11(60), 7.01(100), 6.03(6), 5.76(18), 5.52(10), 5.18(17), 5.03(20), 4.96(12), 4.82(7), 4.66(5), 4.56(22), 4.51(23), 4.29(16), 4.12(7), 3.87(7), 3.74(7), 3.66(5), 3.55(6), 3.28(8). TGA pérdida de masa: 6.08% (80-133 °C, 1 paso, calc. 14.5×H<sub>2</sub>O=5.99%), 60.85% (248-353 °C, 1 paso, calc. Producto 6 × glucopiranososa + La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> = 62.43%).

**Síntesis de [Ce(4-Clcinn)<sub>3</sub>] $\beta$ -CD·7H<sub>2</sub>O (9)** Porcentaje de rendimiento: (129.0 mg; 76.5%), C<sub>153</sub>H<sub>242</sub>Cl<sub>3</sub>CeO<sub>118</sub>, Análisis elemental: C 39.97 (calc. 43.59), H 6.56 (calc. 5.79), Ce 3.00 (calc. 3.32). IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 3319 s, 2926 vw, 2358 vw, 2324 vw, 1660 m, 1411 m, 1153 m, 1078 m, 1022 vs, 997 vs, 937 m, 860 w, 754 w, 704 w. Raman (cm<sup>-1</sup>): 2904 vs, 1636 m, 1588 m, 1447 w, 1381 m, 1332 m, 1246 m, 1201 vw, 1123 m, 1082 m, 1043 m, 941 m, 848 m, 746 vw, 701 vw, 576 w, 473

s, 434 m, 348 w, 316 vw. TGA pérdida de masa: 3.00% (81-132 °C, 1 paso, calc.  $7 \times \text{H}_2\text{O} = 2.98\%$ ), 76.59% (194-389 °C, 2 pasos, calc. Producto 3  $\times$  glucopiranososa +  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 = 75.53\%$ ).

#### Síntesis de $[\text{Sm}(4\text{-Clcinn})_3] \cdot \beta\text{-CD} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

(10) Porcentaje de rendimiento: (150.1 mg; 84.5%),  $\text{C}_{154}\text{H}_{268}\text{Cl}_3\text{SmO}_{129}$ , Análisis elemental: C 38.94 (calc. 41.66), H 6.42 (cal. 6.08), Sm 3.05 (calc. 3.39). IR (ATR  $\text{cm}^{-1}$ ): 3313 s, 2926 w, 2358 w, 2339 w, 1660 m, 1411 m, 1153 s, 1078 s, 1022 vs, 997 vs, 937 m, 862 w, 756 w, 704 w. Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2903 vs, 1635 m, 1588 m, 1454 w, 1385 m, 1333 m, 1245 w, 1125 m, 1042 w, 942 w, 848 w, 749 vw, 702 vw, 571 w, 474 s, 435 m, 345 w. TGA pérdida de masa: 7.30% (67-137 °C, 1 paso, calc.  $18 \times \text{H}_2\text{O} = 7.32\%$ ), 56.88% (228-396 °C, 1 paso, calc. Producto 7  $\times$  glucopiranososa +  $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 = 57.53\%$ ).

#### Síntesis de $[\text{Yb}(4\text{-Clcinn})_3] \cdot \beta\text{-CD} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$

(11) Porcentaje de rendimiento: (163.7 mg; 89.9%),  $\text{C}_{154}\text{H}_{278}\text{Cl}_3\text{YbO}_{134}$ , Análisis elemental: C 39.49 (calc. 40.62), H 6.39 (calc. 6.15), Yb 2.87 (calc. 3.80). IR (ATR  $\text{cm}^{-1}$ ): 3317 s, 2924 w, 2358 w, 2341 w, 1660 m, 1411 m, 1153 s, 1078 s, 1022 vs, 999 vs, 937 m, 862 w, 756 w, 704 m. Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2903 vs, 2589 w, 1635 m, 1588 m, 1446 w, 1382 m, 1332 m, 1242 m, 1123 m, 1039 w, 942 m, 848 m, 749 vw, 703 vw, 569 m, 473 vs, 435 m, 351 w. TGA pérdida de masa: 8.88% (39-147 °C, 1 paso, calc.  $23 \times \text{H}_2\text{O} = 9.12\%$ ), 62.60% (231-394 °C, 1 paso, calc. Producto 6  $\times$  glucopiranososa +  $\text{Yb}_2(\text{CO}_3)_3 = 61.03\%$ ).

#### Síntesis de $[\text{Ce}(4\text{-MeOcinn})_3] \cdot \beta\text{-CD} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$

(12) Porcentaje de rendimiento: (157.4 mg; 86.0%),  $\text{C}_{157}\text{H}_{283}\text{CeO}_{135}$ , Análisis elemental: C 40.53 (calc. 42.18), H 6.63 (calc. 6.38), Ce 2.60 (calc. 3.13). IR (ATR  $\text{cm}^{-1}$ ): 3309 s, 2924 w, 2358 m, 2341 m, 1658 m, 1512 m, 1423 m, 1244 m, 1153 s, 1078 s, 1022 vs, 999 vs, 937 m, 862 w, 754 w, 704 m. Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2905 vs, 1635 vs, 1601 vs, 1447 w, 1382 m, 1332 m, 1242 s, 1167 m, 1122 m, 1079 m, 1040 m, 941 m, 857 m, 773 vw, 703 vw, 633 vw, 573 w, 473 s, 434 m, 353 w. TGA pérdida de masa: 8.40% (45-126 °C, 1 paso, calc.  $21 \times \text{H}_2\text{O} = 8.48\%$ ), 62.95% (246-396 °C, 1 paso, calc. Producto 6  $\times$  glucopiranososa +  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 = 62.20\%$ ).

#### Síntesis de $[\text{Sm}(4\text{-MeOcinn})_3] \cdot \beta\text{-CD} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$

(13) Porcentaje de rendimiento: (140.7 mg; 81.1%),  $\text{C}_{156}\text{H}_{271}\text{SmO}_{121}$ , Análisis elemental: C 39.72 (calc. 42.65), H 6.56 (calc. 6.22), Sm 2.78 (calc. 3.42). IR (ATR  $\text{cm}^{-1}$ ): 3313 s, 2922 w, 2358 m, 2341 m, 1658 m, 1512 m, 1409 m, 1242 m, 1153 s, 1078 s, 1022 vs, 997 vs, 945 m, 862 w, 829 w, 754 w, 704 m. Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2938 vs, 2903 vs, 1633 vs, 1600 vs, 1447 m, 1418 m, 1330 m, 1243 s, 1167 s, 1128 m, 1041 m, 941 m, 856 m, 775 w, 701 vw, 633 vw, 570 w, 473 s, 435 w, 351 w. TGA pérdida de masa: 7.01% (81-134 °C, 1 paso, calc.  $17 \times \text{H}_2\text{O} = 6.96\%$ ), 67.47% (247-384 °C, 1 paso, calc. Producto 5  $\times$  glucopiranososa +  $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 = 66.20\%$ ).

#### Síntesis de $[\text{Yb}(4\text{-MeOcinn})_3] \cdot \beta\text{-CD} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$

(14) Porcentaje de rendimiento: (150.3 mg; 81.8%),  $\text{C}_{156}\text{H}_{279}\text{YbO}_{135}$ , Análisis elemental: C 39.00 (calc. 41.75), H 6.55 (calc. 6.27), Yb 2.71 (calc. 3.86). IR (ATR  $\text{cm}^{-1}$ ): 3311 s, 2922 w, 1658 m, 1641 m, 1604 w, 1512 w, 1423 m, 1247 m, 1153 s, 1101 vw, 1078 s, 1022 vs, 997 vs, 937 m, 862 w, 829 w, 754 w, 702 m, 646 m. Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2939 vs, 2905 vs, 1635 vs, 1600 vs, 1447 w, 1382 m, 1332 m, 1242 s, 1167 m, 1122 m, 1040 m, 941 m, 857 m, 773 w, 703 vw, 633 vw, 573 w, 473 s, 434 m, 347 w. TGA pérdida de masa: 8.42% (84-136 °C, 1 paso, calc.  $21 \times \text{H}_2\text{O} = 8.42\%$ ), 65.68% (254-356 °C, 1 paso, calc. Producto 5  $\times$  glucopiranososa +  $\text{Yb}_2(\text{CO}_3)_3 = 65.29\%$ ).

#### Ensayos de actividad antibacteriana

Se determinó la actividad antibacteriana en dos cepas *gram*-positivas (*S. aureus* ATCC 25923 y *S. aureus* ATCC 29213), y cuatro cepas *gram*-negativas (*E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 27853, *S. Typhimurium* ATCC 14028 y *K. pneumoniae* ATCC BAA-2146), utilizando el método M31-A3, recomendado por el CLSI (*Clinical and Laboratory Standards Institute*) [22]. La concentración mínima inhibitoria (CMI), se determinó a diferentes concentraciones (4000 hasta 7.8  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ). Se preparó una solución de compuesto puro en DMSO (50  $\text{mg}/\text{mL}$ ), a partir de esta solución madre se realizaron diluciones con caldo Mueller-Hinton en una placa de 96 pocillos. El inóculo se adicionó en caldo Mueller-Hinton y la suspensión se ajustó aproximada-

mente a  $1 \times 10^6$  UFC/mL. Como control negativo se empleó caldo Mueller-Hinton sin bacterias ni compuestos, como control positivo se empleó caldo Mueller-Hinton con bacteria. Al terminar la preparación de las placas se incubaron a  $37^\circ\text{C}$  por 24 horas.

### Pruebas de interacción con ADN

Para evaluar la posible interacción de los compuestos obtenidos con la molécula de ADN, se utilizaron las técnicas UV-vis y electroforesis. En la primera de ellas se realizaron dos ensayos utilizando Fibras tipo I D1501 de ADN de Timo de ternera liofilizado, de la marca Sigma Aldrich. Para el método por electroforesis se empleó ADN *E. coli* pBR322 D9893, de la marca Sigma Aldrich. Para los ensayos por UV-vis se utilizó un equipo Jasco V-730 con control de temperatura a  $20^\circ\text{C}$ . Se evaluaron concentraciones entre  $5\text{-}15\ \mu\text{M}$  de complejo lantánido y  $10\text{-}50\ \mu\text{M}$  complejo de inclusión, manteniendo constante la concentración de ADN de Timo de ternera en fibras tipo I ( $153\ \mu\text{M}$  nucleótidos). En otro ensayo se evaluaron concentraciones de ADN entre  $10\text{-}50\ \mu\text{M}$  nucleótidos, manteniendo constante las concentraciones de complejo lantánido ( $20\ \mu\text{M}$ ) y de inclusión ( $70\ \mu\text{M}$ ). Para la preparación de estas soluciones se utilizó un buffer de Tris-HCl ( $50\ \text{mM}$ ) con NaCl ( $5\ \text{mM}$ ) y EDTA ( $25\ \text{mM}$ ) a pH 7.2 y una solución de ADN Stock ( $2.5\text{mg}$  en  $3.0\ \text{mL}$  de Buffer Tris-HCl/NaCl/EDTA  $50\ \text{mM}/5\ \text{mM}/25\ \text{mM}$ ) con relación A260/A280 igual a 1.8.

Para el segundo método se utilizó una cámara electroforética Thermo Scientific EasyCast™ B2 Mini y un transiluminador de luz visible UVP VB-26V. Las muestras se prepararon utilizando concentraciones de  $10$ ,  $30$  y  $50\ \mu\text{M}$  de complejo lantánido e inclusión, en buffer de Tris-HCl ( $50\ \text{mM}$ ) con NaCl ( $5\ \text{mM}$ ) y EDTA ( $25\ \text{mM}$ ) a pH 7.2 y TAE 1X (Tris-HCl/CH<sub>3</sub>COOH/EDTA) a pH 8.3, se adicionó  $4.5\ \mu\text{L}$  de ADN *E. coli* pBR322 D9893 Sigma Aldrich ( $100\ \text{ng}/\mu\text{L}$ ), y de forma intercalada  $1.3\ \mu\text{L}$  de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $5.0\ \text{mM}$ ). Las muestras se incubaron por dos horas a  $37^\circ\text{C}$  y

$900\ \text{rpm}$ . Luego de la incubación se adicionó a cada muestra el tampón de carga (bromofenol y glicerol) y se inyectaron en el gel de agarosa 1% previamente teñida con gel Green 1X; se utilizó como marcador HyperLadder III Bioline. La corrida se llevó a cabo durante 75 minutos a  $100\ \text{V}$  y  $130\ \text{mA}$ .

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

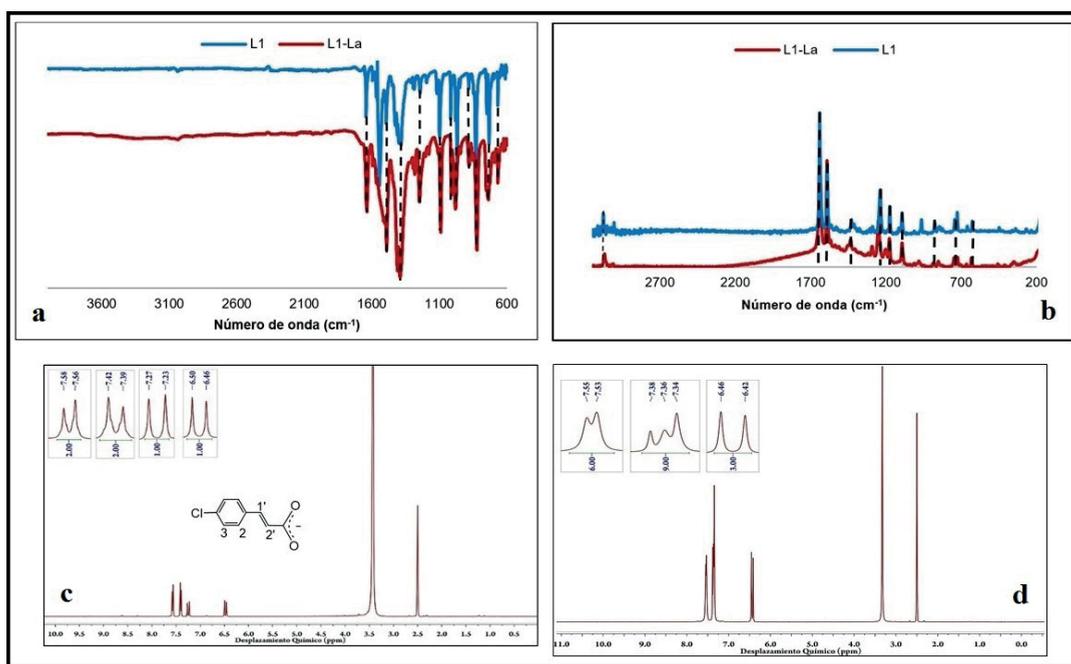
### Síntesis y caracterización de los complejos lantánidos.

Los complejos lantánidos fueron sintetizados a partir de una reacción de metátesis entre el cloruro del lantánido  $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y el ligando cinamato correspondiente, obteniendo porcentajes de rendimiento entre  $73\text{-}99\%$ . Los porcentajes experimentales de H y C con respecto a los valores calculados, así como los porcentajes de metal obtenidos a partir de complexometría con EDTA, permiten sugerir las estructuras propuestas que fueron apoyadas con las diferentes técnicas de caracterización. En la caracterización de los complejos lantánidos 1-7 por espectroscopía de FT-IR (ver figuras 3a, Información suplementaria 1S-6S), se observan las bandas de vibración características de los ligandos cinamato, las bandas en la región entre  $1640\text{-}1620\ \text{cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de tensión del enlace  $\text{C}=\text{C}$  de la cadena alifática, las bandas de vibración de tensión asimétrica y simétrica del  $\text{CO}_2$  entre  $1520 - 1500\ \text{cm}^{-1}$  y  $1430 - 1400\ \text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Estas bandas presentan desplazamiento batocrómico respecto a las bandas de los cinamatos cuyo  $\Delta\nu$  confirma la participación del carboxilo en la coordinación con los iones lantánidos, actuando como agentes quelantes bidentados (ver tabla 1 y figura 3a) [23]. En los espectros IR se observa la banda de vibración de deformación del enlace  $=\text{C}-\text{H}$  alifático fuera del plano entre  $990 - 970\ \text{cm}^{-1}$ , indicando que el enlace  $\alpha, \beta$ -insaturado se conserva en posición *trans*, mientras que la banda de estiramiento del enlace  $\text{Ln}-\text{O}$  se observa a  $730\text{-}780\ \text{cm}^{-1}$ , de baja intensidad debido al predominante carácter electrostático [24].

**Tabla 1.** Principales bandas en FT-IR para los ligandos Na(4-Clcinn), Na(4-MeOcinn) y sus respectivos complejos con La, Ce, Sm e Yb.

Comp.	$\nu(C = C)$	$\nu_{as}(CO_2)$	$\nu_s(CO_2)$	$\Delta\nu$	$\delta(=CH)$	$\delta(C-H)_{op}$	$\nu(Ln-O)$
L1	1643	1541	1423	141	968	829	-
LaL1	1635	1506	1409	97	979	821	736
CeL1	1635	1506	1411	95	979	823	738
SmL1	1635	1517	1409	108	981	821	754
YbL1	1639	1512	1409	103	975	815	761
L2	1639	1548	1427	140	966	827	-
CeL2	1631	1506	1423	83	983	829	779
SmL2	1631	1508	1425	83	985	831	779
YbL2	1629	1508	1423	85	989	825	781

L1 = Na(4-Clcinn), L2 = Na(4-MeOcinn)


**Figura 3.** a) Espectro IR comparativo entre L1 y L1-La. b) Espectro Raman comparativo entre L1 y L1-La. c) Espectro RMN  $^1H$  de L1. d) Espectro RMN  $^1H$  de L1-La

En la caracterización de los compuestos 1-7 por espectroscopía Raman, se observan bandas de vibración similares a las reportadas en el infrarrojo ya que implican los mismos modos vibracionales, sin embargo, se observan corrimientos o cambios en la intensidad de las bandas, consecuencia de la dispersión causada por polarizabilidad de los enlaces presentes.

En las figuras 3b y 13S-18S (información suplementaria), se observan las bandas correspondientes a la vibración de tensión asimétrica del enlace C-H aromático entre 3060 - 3040  $cm^{-1}$ , las bandas de vibración de tensión del enlace  $C = C$  de la cadena alifática entre 1640 - 1620

$cm^{-1}$ , las bandas de vibración de tensión asimétrica y simétrica del  $CO_2$  entre 1600 - 1580  $cm^{-1}$  y 1430 - 1400  $cm^{-1}$ , que presentan diferencias en la intensidad con respecto a las bandas del infrarrojo siendo la asimétrica más intensa que la simétrica (ver figura 3b), lo cual se explica por la polarizabilidad del enlace carboxilo. También se logra identificar la banda de estiramiento del enlace  $Ln - O$  entre 620 - 640  $cm^{-1}$ . En el espectro RMN  $^1H$  del Na(4-Clcinn) (figura 3c) se observan cuatro señales, un doblete en 6.50 ppm asignado al protón  $2'$  desplazado a campo alto por el efecto inductivo del grupo carboxilo, un doblete a 7.27 ppm asignado al protón  $1'$  donde  $^3J$  entre  $1'$  y  $2'$  es 16 Hz, lo cual indica que los hidrógenos están

dispuestos en posición *trans*, también se observan los dobletes asignados al protón **2** en 7.42 ppm y al protón **3** en 7.58 ppm, este último desplazado a campo bajo porque el cloro actúa como grupo electroattractor,  $^3J$  entre **2** y **3** es igual 8 Hz indicando que son protones vecinos.

En el espectro RMN  $^1H$  del complejo L1-La (figura 3d) se observan las mismas señales obtenidas para el espectro del ligando Na(4-Clcinn) (figura 3c), conservando las mismas constantes de acoplamiento, pero se desplazan a campo alto por el efecto protector ocasionado por la deslocalización de los electrones del carboxilo al coordinarse al metal.

De acuerdo al estudio vibracional y la caracterización espectroscópica se propone que toda la serie de complejos lantánidos sintetizados presentan coordinación bidentada a través de los oxígenos carboxílicos del cinamato y los iones lantánidos.

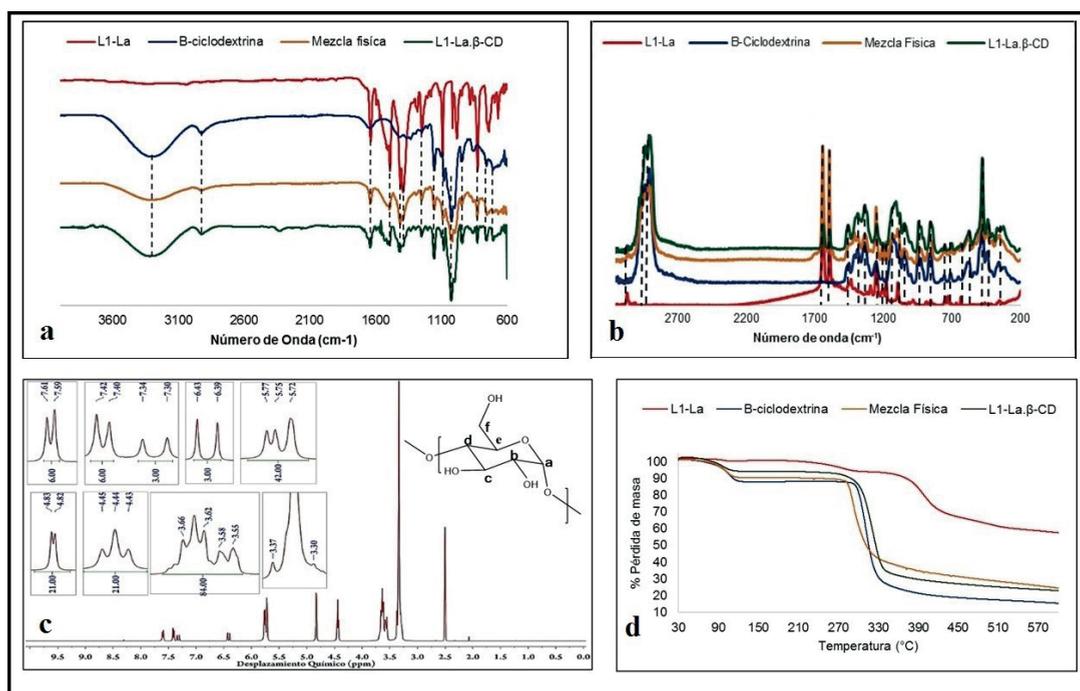
### Síntesis y caracterización de los complejos de inclusión parcial.

Para la síntesis de los complejos de inclusión parcial se empleó la reacción de co-precipitación entre la  $\beta$ -CD y los complejos lantánidos utilizan-

do N,N dimetilformamida (DMF) como solvente. Se obtuvieron porcentajes de rendimientos entre 66-90%.

Se realizó el estudio vibracional por FT-IR y Raman para observar el desplazamiento o desaparición de las bandas de la molécula huésped. En el FT-IR comparativo de la Figura 4a se puede observar la aparición de nuevas bandas que corresponden a la  $\beta$ -CD, algunas de ellas son la banda de vibración de tensión del enlace *O - H* entre 3330 - 3300  $cm^{-1}$ , la banda de vibración de deformación en el plano del enlace *O - H* entre 1160 - 1150  $cm^{-1}$ , la banda de vibración de tensión del enlace *C - O* entre 1030 - 1020  $cm^{-1}$  y la banda de vibración de deformación fuera del plano del enlace *O - H* en 704  $cm^{-1}$ , las señales coinciden a lo reportado en la literatura [25].

Además, se observa en los complejos de inclusión el desplazamiento de las bandas correspondientes a la  $\beta$ -CD a menor frecuencia (ver figura 4a, información suplementaria 7S-12S), la disminución de la intensidad de las bandas correspondientes a los enlaces *C = C* y *CO<sub>2</sub>*, lo cual infiere la formación del enlace de hidrógeno que modifica las vibraciones de la molécula y disminuye la interacción de la misma con la radiación electromagnética del FT-IR.



**Figura 4.** a) Espectro FT-IR comparativo (entre L1-La,  $\beta$ -CD, Mezcla física (L1-La/ $\beta$ -CD) y L1-La: $\beta$ -CD). b) Espectro Raman comparativo c) Espectro RMN  $^1H$  de L1-La: $\beta$ -CD d) TGA comparativo.

En la figura 4b se observan los espectros Raman superpuestos de la  $\beta$ -CD, la mezcla física (L1-La/ $\beta$ -CD) y el complejo de inclusión. Se identifican las mismas bandas de vibración que se observan en los espectros de la figura 4a, además de bandas observadas por la presencia de la  $\beta$ -CD, como las de vibración de tensión de enlace C - H asimétrica y simétrica entre 2940 - 2930  $\text{cm}^{-1}$  y 2910 - 2900  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Igualmente, se asignan las bandas de vibración de deformación fuera del plano del anillo de la glucopiranososa entre 580 - 570  $\text{cm}^{-1}$  y 480 - 470  $\text{cm}^{-1}$ . Se conservan con menor intensidad algunas bandas del ligando como la banda de vibración de tensión del enlace C = C de la cadena alifática, las bandas de vibración de tensión asimétrica y simétrica del  $\text{CO}_2$  y la banda de vibración de deformación del enlace C - H aromático en el plano, sin embargo, se nota la desaparición del resto de bandas incluyendo la banda correspondiente a la vibración de tensión asimétrica del  $\text{CO}_2$ .

En el espectro RMN  $^1\text{H}$  del complejo de inclusión L1-La- $\beta$ -CD (figura 4c), se observan las señales del ligando Na(4-Clcinn), así como las señales de la  $\beta$ -CD. Para la  $\beta$ -CD se tiene a campo alto, superpuestas con la señal del agua, las señales correspondientes a los multipletes del protón **b** en 3.30 ppm y el **d** en 3.37 ppm, luego el multiplete para el protón **c** entre 3.66-3.62 ppm superpuesto con el multiplete de los protones **f** y el multiplete del protón **e** entre 3.58-3.55 ppm, el

protón **a** se observa a 4.83 ppm como doblete. Para los hidroxilos se tienen tres señales, la primera a campo alto perteneciente al **OH-f** en 4.44 ppm observándose como un triplete, un singlete que corresponde a la señal de **OH-c** en 5.72 ppm y un doblete a 5.77 ppm correspondiente a la señal de **OH-b** desplazado a campo bajo por el efecto desprotector del enlace glucosídico.

En la tabla 2 se comparan las señales obtenidas de los RMN  $^1\text{H}$  de las figuras 3c, 3d, 4c y 25S. De acuerdo a los desplazamientos químicos (ppm), obtenidos para los diferentes compuestos, se puede proponer la estructura que se observa en la figura 2 como la obtenida para los complejos de inclusión sintetizados, de esta forma la cavidad de menor diámetro de la  $\beta$ -CD estaría interactuando con el enlace  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturado del Na(4-Clcinn), ya que el protón **1'** sufre un mayor desplazamiento a campo bajo por la presencia de un grupo electrotractor que pueden ser los hidroxilos secundarios de la  $\beta$ -CD [26,27].

Por otro lado, se observa el desplazamiento del protón **2** a campo alto, lo que sugiere que el campo magnético no interactúa con la misma intensidad debido a la posible formación del enlace de hidrógeno entre el protón **c** de la  $\beta$ -CD y el protón **2** del Na(4-Clcinn). Finalmente, se observa que el protón **3** se desplaza a campo bajo por la presencia de los hidroxilos primarios de la  $\beta$ -CD.

**Tabla 2.** Comparación de los desplazamientos químicos (ppm) del RMN  $^1\text{H}$  de L1, L1-La, L1-La- $\beta$ -CD y  $\beta$ -CD.

Protón	3	2	1'	2'						
L <sub>1</sub>	7.58	7.42	7.27	6.50						
L <sub>1</sub> La	7.55	7.38	7.34	6.46						
L <sub>1</sub> La- $\beta$ -CD	7.61	7.34	7.42	6.43						
Protón	a	b	c	d	e	f	b-OH	c-OH	f-OH	
L <sub>1</sub> La- $\beta$ -CD	4.83	3.30	3.66-3.62	3.37	3.58-3.55	3.66-3.62	5.72	5.77	4.44	
$\beta$ -CD	4.83	3.32-3.30	3.66-3.61	3.37	3.58-3.55	3.66-3.61	5.67	5.72	4.44	

Además de los análisis espectroscópicos, se realizó un estudio termogravimétrico de los complejos sintetizados para determinar el contenido de moléculas de agua, la variación del punto de fusión y los productos de descomposición que

se forman a lo largo del análisis termogravimétrico, permitiendo proponer la estequiometría de los complejos de inclusión. Se ha reportado que el análisis termogravimétrico de la  $\beta$ -CD presenta cuatro eventos térmicos: deshidrata-

ción, transición de fase, fusión [28] y finalmente apertura de los anillos de  $\beta$ -CD, seguido de la descomposición de la glucopiranososa produciendo mayoritariamente dióxido de carbono, agua y furanos [29]. En la figura 4d se puede observar que la  $\beta$ -CD empleada al calentarse se deshidrató perdiendo 10.57% de masa lo que equivale a 7 moléculas de agua, presenta la transición de fase a 226 °C, funde a 305.4 °C y luego se descompone. Al comparar el termograma de la  $\beta$ -CD

con el del complejo L1-La: $\beta$ -CD se destaca que este último pierde 6.08% de masa en el mismo rango de temperatura para la deshidratación de la  $\beta$ -CD, el cambio se atribuye a un menor número de moléculas de agua en el complejo de inclusión (ver tabla 3); este cambio puede deberse a que el complejo lantánido al ingresar a la cavidad interna de la  $\beta$ -CD desplaza las moléculas de agua de hidratación que tenía inicialmente.

**Tabla 3.** Resultados de la descomposición térmica en atmósfera de nitrógeno de los complejos lantánidos y de inclusión con La (III), Ce (III), Sm (III) e Yb (III).

Compuesto	Picos DTG (°C)	Pérdida de masa (%)		Productos
		Exp.	Calc.	
LaL1 · 2.3H <sub>2</sub> O	98.1	0.85	0.87	LaL1 · 2H <sub>2</sub> O
	277.8	5.14	5.18	LaL1
	398.3	33.69	32.01	La <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
$\beta$ -CD · 7.5H <sub>2</sub> O	109.0	10.57	10.63	$\beta$ -CD
	312.3	63.62	63.49	4 × glucopiranososa
L1-La: $\beta$ -CD · 14.5H <sub>2</sub> O	96.6	6.08	5.99	L1-La: $\beta$ -CD
	320.2	60.85	62.43	6 × glucopiranososa + La <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
L1-Ce: $\beta$ -CD · 7H <sub>2</sub> O	91.7	3.00	2.98	L1-Ce: $\beta$ -CD
	313.7	76.59	75.53	3 × glucopiranososa + Ce <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
L1-Sm: $\beta$ -CD · 18H <sub>2</sub> O	101.6	7.30	7.32	L1-Sm: $\beta$ -CD
	288.4	56.88	57.53	7 × glucopiranososa + Sm <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
L1-Yb: $\beta$ -CD · 23H <sub>2</sub> O	99.3	8.88	9.12	L1-Yb: $\beta$ -CD
	300.2	62.60	61.03	6 × glucopiranososa + Yb <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
L2-Ce: $\beta$ -CD · 21H <sub>2</sub> O	92.3	8.40	8.48	L2-Ce: $\beta$ -CD
	308.9	62.95	62.20	6 × glucopiranososa + Ce <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
L2-Sm: $\beta$ -CD · 17H <sub>2</sub> O	101.4	7.01	6.96	L2-Sm: $\beta$ -CD
	311.6	67.47	66.20	5 × glucopiranososa + Sm <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
L2-Yb: $\beta$ -CD · 21H <sub>2</sub> O	106.2	8.42	8.42	L2-Yb: $\beta$ -CD
	312.0	65.68	65.29	5 × glucopiranososa + Yb <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Además de observar el primer evento térmico (deshidratación), se observaron varios cambios para el punto de fusión en los termogramas de las figuras 34S-55S (información suplementaria), el

primero de ellos es que la mezcla física (L1-La/ $\beta$ -CD) funde a 306.0 °C, lo que permite suponer la existencia de algún tipo de interacción, y el segundo es que el complejo L1-La: $\beta$ -CD funde y se

descompone entre 290 - 340 °C en un solo paso. Este patrón se conserva en los demás complejos de inclusión sintetizados, por lo cual se puede suponer que mejoró la estabilidad térmica de los compuestos [30].

Para evaluar la cristalinidad de los sólidos obtenidos, se realizó un estudio por DRX. En las figuras 30S-33S (información suplementaria) se puede observar y comparar los difractogramas de los complejos L1-La y L1-La·β-CD, la β-CD y la mezcla física (L1-La/β-CD). En el análisis de los DRX obtenidos es claro que se presentan diferentes perfiles difractográficos; para el complejo L1-La se observan picos característicos a 7.90 °, 12.00 ° y 24.40 ° (2θ) y para la β-CD a 10.60 ° y 12.40 ° (2θ), mientras que la mezcla física pasa de 43 picos a 26 en el complejo de inclusión. La obtención de un nuevo patrón de difracción evidencia que L1-La·β-CD es un compuesto totalmente diferente a la mezcla, solo se conservan los picos a 8.10 ° y 12.01 ° (2θ) de L1-La y algunos picos de la β-CD aunque con menor intensidad a la inicial, este resultado permite inferir la pérdida de cristalinidad al incluir el complejo lantánido en la β-CD [25].

Mediante estudios de UV-Vis se encontró que la longitud de onda de máxima absorbancia en el caso de los complejos con L1 fue a 274 nm y con L2 fue a 286 nm, variación generada por efecto del sustituyente en el anillo aromático. Para los compuestos carbonílicos y aromáticos se observa una banda entre 220-250 nm (transiciones electrónicas π → π\*) debido a la conjugación entre ambos grupos y no a la superposición de los espectros independientes del anillo aromático y del ácido carboxílico [31]. En los complejos de inclusión se observa que la intensidad de la banda y el coeficiente de absorptividad para la transición π → π\* disminuyen, esto puede deberse a que la luz incidente interactúa menos con el sistema conjugado y no permite que se den de igual forma las transiciones electrónicas (ver figuras información suplementaria 56S-69S). Por medio de espectroscopía UV-Vis también fue posible determinar la solubilidad de los complejos obtenidos, se prepararon soluciones sobresaturadas y se confirmó un aumento en la intensidad de las bandas dependiente de la concentración de cada compuesto, los resultados se observan en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Solubilidad en agua a temperatura ambiente de los complejos lantánidos libres e incluidos parcialmente.

Compuesto	Solubilidad (mg/mL)	Compuesto	Solubilidad (mg/mL)
L1-Ce	0.17	L1-Ce·β-CD	3.36
L1-Sm	0.10	L1-Sm·β-CD	3.06
L1-Yb	0.33	L1-Yb·β-CD	1.70
L2-Ce	0.67	L2-Ce·β-CD	2.38
L2-Sm	0.57	L2-Sm·β-CD	2.97
L2-Yb	0.26	L2-Yb·β-CD	2.42

Los resultados de la caracterización estructural de los complejos permiten proponer que por medio del método de co-precipitación se obtuvo un complejo de inclusión parcial con posible relación estequiométrica 1:3 complejo lantánido: β-CD, de forma que el enlace α, β-insaturado del ligando interactúa con los hidroxilos secundarios del anfitrión logrando desplazar las 7 moléculas de agua que se encontraban inicialmente dentro del toroide, además el complejo de inclusión es más estable a la descomposición térmica en comparación al complejo lantánido sin inclusión.

### Pruebas antibacterianas

Para la realización de las pruebas antibacterianas, se utilizaron dos cepas bacterianas gram-positivas (*S. aureus* ATCC 25923 y *S. aureus* ATCC 29213), y cuatro cepas bacterianas gram-negativas (*E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 27853, *S. Typhimurium* ATCC 14028 y *K. pneumoniae* ATCC BAA-2146). Se evaluaron los cloruros de lantánido correspondientes y se encontró que no presentaban actividad antibacteriana en las concentraciones evaluadas (4000 – 7,8 µg/mL), sin embargo, los complejos lantánidos pre-

sentaron menor CMI al compararlos con el resultado para L1, esto demuestra el efecto sinérgico entre el metal y el ligando. Esta disminución en la CMI o mayor actividad de los complejos puede ser a causa de la deslocalización que se produce de los electrones  $\pi$  lo cual aumenta el carácter lipofílico de la molécula permitiendo que penetre más fácilmente las membranas lipídicas [32,33].

En la tabla 5 se presentan los resultados de las pruebas antibacterianas con los compuestos seleccionados. Al comparar los valores de CMI obtenidos para las bacterias *gram*-positivas y *gram*-negativas, no se observó un patrón que permita relacionar la actividad antimicrobiana de los complejos con la funcionalidad de la membrana celular de las bacterias, por lo que estos resultados sugieren descartar la posibilidad de que los compuestos estudiados empleen un mecanismo

de acción por alteración de la membrana citoplasmática, que es uno de los cinco mecanismos de acción antibacteriana reportados en la literatura [34]. Adicionalmente, se observó que la CMI para los complejos de inclusión es menor en comparación a la CMI para los complejos lantánidos, esto puede deberse al incremento de la solubilidad en el medio, abriendo la posibilidad de ser aplicado en el diseño racional de nuevos metalofármacos que permitan aumentar su efecto biológico; sin embargo, los complejos evaluados no tuvieron la misma acción antibacteriana en todas las cepas. De las cepas evaluadas, podemos concluir que la que presenta mayor resistencia a la acción antibacteriana de los complejos evaluados es la *P. aureginosa*, ningún complejo fue activo a la mayor concentración evaluada. En la literatura se ha reportado que esta cepa presenta mayor resistencia a antibióticos sin ser claro el mecanismo de defensa de la misma [35].

**Tabla 5.** Actividad antibacteriana de los complejos con ligando L1

Comp.	CMI(mol/L)					
	<i>E. coli</i> ATCC 25922	<i>S. aureus</i> ATCC 25923	<i>S. aureus</i> ATCC 29213	<i>P. aureginosa</i> ATCC 27853	<i>S. Typhimurium</i> ATCC 14028	<i>K. pneumoniae</i> ATCC BAA-2146
$\beta$ -CD	$3.5 \times 10^{-3}$	$> 3.5 \times 10^{-3}$	$> 3.5 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-3}$
L1	$2.2 \times 10^{-2}$	$5.5 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-2}$
L1-Ce	$> 2.9 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$> 2.9 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$> 2.9 \times 10^{-3}$
L1-Sm	$> 2.8 \times 10^{-3}$	$> 2.8 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{-3}$	$> 2.8 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{-3}$	$> 2.8 \times 10^{-3}$
L1-Yb	$2.7 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^{-3}$	$> 2.7 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^{-3}$
L1-Ce $\beta$ -CD	$> 9.8 \times 10^{-4}$	$> 9.8 \times 10^{-4}$	$> 9.8 \times 10^{-4}$	$> 9.8 \times 10^{-4}$	$9.8 \times 10^{-4}$	$9.8 \times 10^{-4}$
L1-Sm $\beta$ -CD	$> 9.7 \times 10^{-4}$	$> 9.7 \times 10^{-4}$	$> 9.7 \times 10^{-4}$	$> 9.7 \times 10^{-4}$	$9.7 \times 10^{-4}$	$9.7 \times 10^{-4}$
L1-Yb $\beta$ -CD	$> 9.7 \times 10^{-4}$	$> 9.7 \times 10^{-4}$	$9.7 \times 10^{-4}$	$> 9.7 \times 10^{-4}$	$9.7 \times 10^{-4}$	$> 9.7 \times 10^{-4}$

### Interacción con ADN

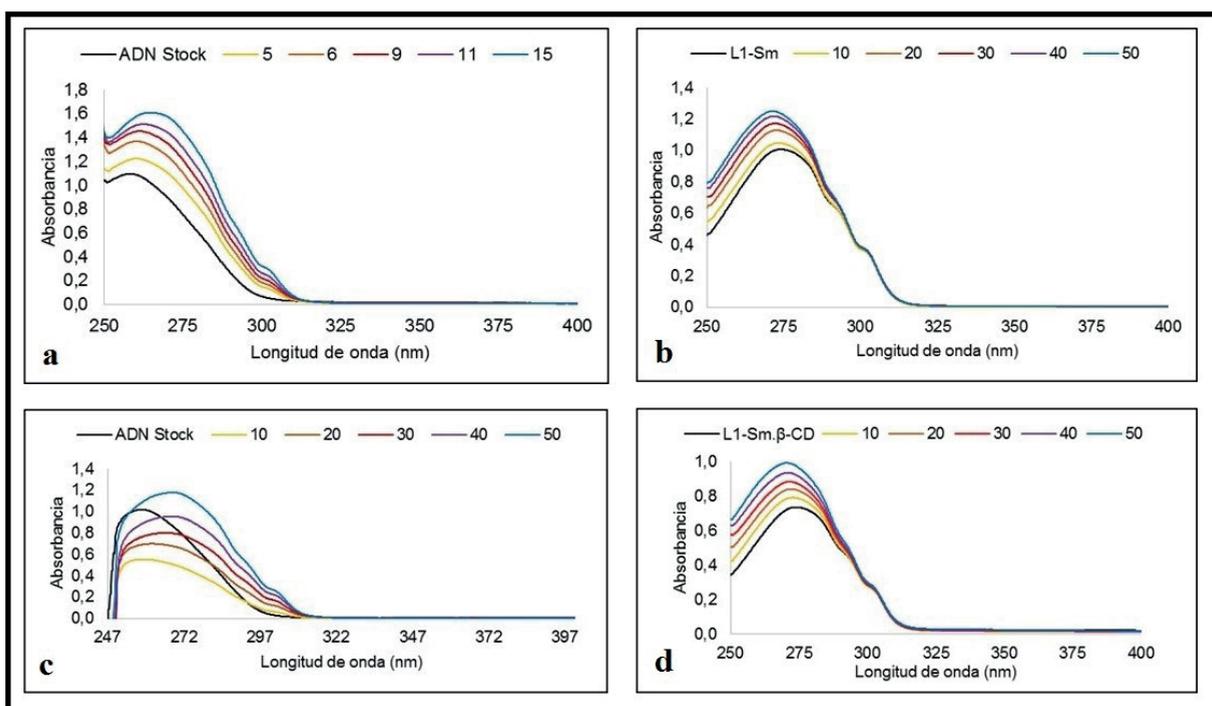
Una vez evaluada la actividad antimicrobiana de los complejos sintetizados, se realizaron dos ensayos con el fin de evaluar el tipo de interacción intermolecular de los complejos con la macromolécula de ADN. En el primer ensayo, se estudió por UV-vis la posible interacción de los complejos con ADN de timo de ternera y para la segunda prueba se empleó ADN plasmídico de *E. coli* pBR322 utilizando la técnica de electroforesis. Para estos ensayos fueron seleccionados

dos complejos: L1-Sm (3) y L1-Sm $\beta$ -CD (10), los cuales presentaron mayor solubilidad y mayor actividad antibacteriana.

En el ensayo UV-Vis se observó hipercromismo con desplazamiento hacia el rojo cuando se mantuvo constante la concentración de ADN de timo de ternera mientras se aumentaba la concentración de complejo lantánido o del complejo de inclusión (figuras 5a y 5c), mientras que, al aumentar la concentración de ADN, manteniendo constante la concentración de complejo lantánido

o complejo de inclusión, se observó hipercromis-

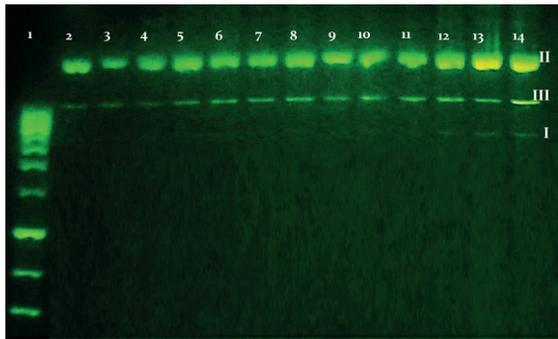
mo con desplazamiento hacia el azul (Figura 5b y 5d).



**Figura 5.** Estudios de interacción: a) L1-Sm a 5-15  $\mu\text{M}$  y concentración constante de ADN de Timo de ternera (153  $\mu\text{M}$  nucleótidos); b) ADN de timo de ternera a 10-50  $\mu\text{M}$  nucleótidos y concentración constante de L1-Sm (20  $\mu\text{M}$ ). c) L1-Sm- $\beta$ -CD a 10-50  $\mu\text{M}$  y concentración constante de ADN de Timo de ternera (153  $\mu\text{M}$  nucleótidos); d) ADN de timo de ternera a 10-50  $\mu\text{M}$  nucleótidos y concentración constante de complejo de inclusión (70  $\mu\text{M}$ ).

La intercalación de pequeñas moléculas en la doble hélice del ADN, genera en los espectros UV-Vis dos efectos: hipocromismo y desplazamiento hacia el rojo, lo cual es atribuido al apilamiento de los compuestos entre las bases nitrogenadas que restringen las transiciones electrónicas, algunos ejemplos de intercalantes son el cisplatino,  $\text{Ni}(\text{Pirox})_2(\text{DMF})_2$  y  $[\text{Mn}(\text{sal}(\text{phen})_2)\text{ClO}_4]$  [36-38]. De acuerdo a los resultados obtenidos es factible proponer que los complejos evaluados no se intercalan en la molécula de ADN, además, la ausencia de un punto isobéptico claro en el espectro UV-Vis, indica que existe más de un tipo de enlace o interacción en el sistema estudiado. Igualmente, se ha reportado que la unión electrostática generada por la interacción entre el centro metálico y los grupos fosfatos de las hebras de ADN puede generar hipercromismo [39], en donde la hidrofobicidad del ligando y el tamaño del complejo lo afectan directamente [40].

Para el segundo ensayo se evaluó la posible interacción de los complejos con el ADN de un organismo procarionta (*E. coli*). Para esto se realizaron experimentos de electroforesis empleando ADN plasmídico, el cual se caracteriza por tener tres tipos de conformación: lineal, circular relajada y superenrollada. Además, puede poseer genes que le confieren a las bacterias ventajas adaptativas como resistencia a antibióticos, producción de sustancias tóxicas o codificación de enzimas para degradar sustancias químicas. En este caso el ADN plasmídico pBR322 codifica resistencia a la ampicilina y la tetraciclina. En la figura 6 se observa que presenta tres bandas, la primera para la conformación II (circular relajada) mayor a 10000 pb, la segunda para la conformación III (lineal) aproximadamente a 5000 pb y por último la tercera para la conformación I (superenrollada) aproximadamente a 3000 pb.



**Figura 6.** Electroforesis en gel de agarosa 1% para el ADN plasmídico pBR322 después de 75 minutos de incubación a 37 °C. Carril 1, HyperLadder III Bioline; Carril 2, control de ADN; Carril 3, ADN + 10(10 μM); Carril 4, ADN + 10(10 μM) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Carril 5, ADN + 10 (30 μM); Carril 6, ADN + 10(30 μM) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Carril 7, ADN + 10 (50 μM); Carril 8, ADN + 10(50 μM) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Carril 9, ADN + 3 (10 μM); Carril 10, ADN + 3(10 μM) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Carril 11, ADN + 3 (30 μM); Carril 12, ADN + 3(30 μM) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Carril 13, ADN + 3 (50 μM); Carril 14, ADN + 3(50 μM) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Cabe denotar que no se observó ningún cambio en los carriles 3-12 al compararlos con el control de ADN, sin embargo en el carril 13 se observa el aumento cualitativo de la intensidad de la banda correspondiente a la forma II, lo que podría indicar que la forma superenrollada se relaja y adopta mayoritariamente la forma circular, y en el carril 14 disminuye un poco la intensidad de la banda de la forma II y aumenta la intensidad de la banda de la forma III, es decir, que para este último carril podría ocurrir que se desnaturalice un porcentaje del ADN de la forma II aumentando el ADN que se encuentra en forma lineal; algunos autores explican los cambios conformacionales del plásmido debido a que los Ln(III), por sus altos números de coordinación, pueden actuar como catalizadores en la hidrólisis de los enlaces fosfodiéster de las cadenas de ADN y ARN [41]. Se ha reportado que compuestos con iones lantánidos en soluciones acuosas, exhiben características similares a las nucleasas promoviendo la formación de un intermediario que facilita la hidrólisis de los enlaces fosfodiéster de las macromoléculas de ADN y ARN [42,43].

#### 4. CONCLUSIONES

Se sintetizó y caracterizó una serie de complejos lantánidos con ligandos cinámicos. De acuerdo a la caracterización vibracional y espectroscópica se propone que presentan coordinación bidentada a través de los oxígenos carboxílicos del cinamato y los iones lantánidos. Por medio del método de co-precipitación se obtuvieron los nuevos complejos correspondientes de inclusión parcial y/o asociación, de acuerdo a la caracterización vibracional, espectroscópica y térmica, se propone que el complejo sintetizado presenta una estequiometría 1:3 complejo lantánido: β-CD, donde el enlace α, β-insaturado del ligando interactúa con los hidroxilos secundarios del anfitrión, la formación de este compuesto aumenta la estabilidad térmica y la solubilidad del complejo lantánido. Los ensayos de actividad antibacteriana permitieron evidenciar en los complejos lantánidos el efecto sinérgico entre el catión lantánido y el ligando cinamato. Además, los complejos de inclusión presentaron disminución en la concentración mínima inhibitoria (CMI) respecto a los complejos lantánidos iniciales, lo cual se podría deber al aumento de la solubilidad de los complejos lantánidos. Los ensayos con ADN permitieron evidenciar su posible interacción con los complejos evaluados, donde el catión lantánido estaría interactuando electrostáticamente con la cadena de fosfatos del ADN de timo de ternera, a su vez participaría en la relajación de la forma superenrollada y escisión de la forma circular del ADN plasmídico pBR322 al hidrolizar la cadena de fosfatos.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad del Valle, a Colciencias (110656934339), al Banco de la República (3238) por su financiación para la realización de este proyecto, al Tecnoparque SENA nodo Cali (6377) y Complejo integral de servicios de salud pública “Aníbal Patiño Rodríguez” – Secretaría de Salud Valle del Cauca por el préstamo de sus instalaciones.

## REFERENCIAS

- [1] G. Wright, “Solving the antibiotics crisis”, *ACS Infect. Dis.*, vol. 1, no. 2, pp. 80-84, Jan. 2015. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/id500052s>.
- [2] R. Hamidpour, M. Hamidpour, S. Hamidpour, M. Shahlari, “Cinnamon from the selection of traditional applications to its novel effects on the inhibition of angiogenesis in cancer cells and prevention of Alzheimer’s disease, and a series of functions such as antioxidant, anticholesterol, antidiabetes, antibacterial, antifungal, nematocidal, acaracidal, and repellent activities”, *J. Tradit. Complement. Med.*, vol. 5, no. 2, pp. 66-70, Apr. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jtcme.2014.11.008>.
- [3] Y. Zhang, X. Liu, Y. Wang, P. Jiang, S. Y. Queck, “Antibacterial activity and mechanism of cinnamon essential oil against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*”, *Food Control*, vol. 59, pp. 282-289, Jan. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.05.032>.
- [4] C. Letizia, J. Cocchiara, A. Lapczynski, J. Lalko, A. Api, “Fragrance material review on cinnamic acid”, *Food Chem. Toxicol.*, vol. 43, no. 6, pp. 925-943, Jun. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2004.09.015>.
- [5] B. Narasimhan, D. Belsare, D. Pharande, V. Mourya, A. Dhake, “Esters, amides and substituted derivatives of cinnamic acid: synthesis, antimicrobial activity and QSAR investigations”, *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 39, no. 10, pp. 827-834, Oct. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2004.06.013>.
- [6] P. Sharma, “Cinnamic acid derivatives: A new chapter of various pharmacological activities”. *J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 3, no. 2, pp. 403-423, Jan. 2011. <http://www.jocpr.com/abstract/cinnamic-acid-derivatives-a-new-chapter-of-various-pharmacological-activities-712.html>.
- [7] S. Venkateswarlu, M. Ramachandra, A. Krishnaraju, G. Trimurtulu, G. Subbaraju, “Antioxidant and antimicrobial activity evaluation of polyhydroxycinnamic acid ester derivatives”, *Indian J. Chem.*, vol. 45B, pp. 252-257, Jan. 2006. <http://hdl.handle.net/123456789/6188>.
- [8] A. Chambel, C. Viegas, I. Sá-Correia, “Effect of cinnamic acid on the growth and on plasma membrane 1H-ATPase activity *Saccharomyces cerevisiae*”, *Inter. J. Food Microbiol.*, vol. 50, no. 3, pp. 173-179, Sep. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0168-1605\(99\)00100-2](https://doi.org/10.1016/S0168-1605(99)00100-2).
- [9] S. Adisakwattana, K. Sookkongwaree, S. Roengsumran, A. Petsom, N. Ngamrojnavanich, W. Chavasiri, D. Deesamer, S. Yibchok, “Structure–activity relationships of trans-cinnamic acid derivatives on  $\alpha$ -glucosidase inhibition”, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 2893–2896, Jun. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2004.03.037>.
- [10] S. Carvalho, E. Silva, M. Souza, M. Lourenc, F. Vicente, “Synthesis and antimycobacterial evaluation of new trans-cinnamic acid hydrazide derivatives”, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 18, no. 2, pp. 538–541, Jan. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2007.11.091>.
- [11] F. Bisogno, L. Mascoti, C. Sanchez, F. Garibotto, F. Giannini, M. Kurina-Sanz, R. Enriz, “Structure-antifungal activity relationship of cinnamic acid derivatives”, *J. Agr. Food Chem.*, vol. 55, no. 26, pp. 10635–10640, Nov. 2007. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf0729098>.
- [12] N. J. Bello-Vieda, H. F. Pastrana, M. F. Garavito, A. G. Ávila, A. M. Celis, A. Muñoz-Castro, S. Restrepo, J. J. Hurtado, “Antibacterial Activities of Azole Complexes Combined with Silver Nanoparticles”, *Molecules*, vol. 23, no. 2, pp. 361, 1-17, Feb. 2018. <https://doi.org/10.3390/molecules23020361>.
- [13] K. F. Castillo, N. J. Bello-Vieda, N. G. Nuñez-Dallos, H. F. Pastrana, A. M. Celis, S. Restrepo, J. J. Hurtado, A. G. Ávila,

- “Metal Complex Derivatives of Azole: a Study on Their Synthesis, Characterization, and Antibacterial and Antifungal Activities”, *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 27, no. 12, pp. 2334-2347, Dec. 2016. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20160130>.
- [14] N. K. Singh, S. B. Singh, D. K. Singh, V. B. Chauhan, “Synthesis, characterization and biological properties of N-nicotinoyl-N'-thiobenzoyl-hydrazine complexes of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II)”, *Indian J. Chem.*, vol. 42A, pp. 2767-2771, Nov. 2003. [http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/20791/1/IJCA%2042A\(11\)%202767-2771.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/20791/1/IJCA%2042A(11)%202767-2771.pdf).
- [15] A. Aragon-Muriel, D. Polo-Cerón, “Synthesis, characterization, thermal behavior, and antifungal activity of La(III) complexes with cinnamates and 4-methoxyphenylacetate”, *J. Rare Earths*, vol. 31, no. 11, pp. 1106-1113, Nov. 2013. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60412-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60412-8).
- [16] A. Aragon-Muriel, Y. Upegui, J. A. Muñoz, S. M. Robledo, D. Polo-Ceron, “Synthesis, characterization and biological evaluation of rare earth complexes against tropical diseases Leishmaniasis, Malaria and Trypanosomiasis”, *Avances en Química*, vol. 11, no. 2, pp. 53-61, Aug. 2016. <http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/avancesenquimica/article/view/7863/7806>.
- [17] E. M. Martin Del Valle, “Cyclodextrins and their uses: a review”. *Process Biochem.*, vol. 39, no. 9, pp. 1033–1046, May 2004. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00258-9](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00258-9).
- [18] E. Santos, J. Kamimura, L. Hill, C. Gomes, “Characterization of carvacrol beta-cyclodextrin inclusion complexes as delivery systems for antibacterial and antioxidant applications”, *Food Sci. Technol.*, vol. 60, no. 1, pp. 583-592, Jan. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.08.046>.
- [19] K. Uekama, F. Hirayama, T. Irie, “Cyclodextrin Drug Carrier Systems”, *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 5, pp. 2045-2076, Jul. 1998. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr970025p>.
- [20] C. Demicheli, R. Ochoa, J. Da Silva, C. Falcao, B. Rossi-Bergmann, A. De Melo, R. Sinisterra, F. Frézard, “Oral Delivery of Meglumine Antimoniate- $\beta$ -Cyclodextrin Complex for Treatment of Leishmaniasis”, *Antimicrob. Agents Chemother.*, vol. 48, no. 1, pp. 100-103, Jan. 2004. <https://dx.doi.org/10.1128%2FAAC.48.1.100-103.2004>.
- [21] G. Deacon, M. Forsyth, P. Junk, S. Leary, W. Lee, “Synthesis and characterisation of rare earth complexes supported by para-substituted cinnamate ligands”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 635, no. 6-7, pp. 833-839, May 2009. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200801379>.
- [22] Performance Standards for Antimicrobial Disk and Dilution Susceptibility Tests for Bacterial Isolated from Animals, CLSI M31-A3. 3 ed., 2008.
- [23] G. Deacon, F. Huber, R. Phillips, “Diagnosis of the nature of carboxylate coordination from the direction of shifts of carbón-oxygen stretching frequencies”, *Inorg. Chim. Acta.*, vol. 104, no. 1, pp. 41-45, Oct. 1985. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)83783-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83783-4).
- [24] A. Aragón-Muriel, M. Camprubi, E. Gonzalez, A. Salinas, A. Rodriguez, S. Gomez, D. Polo-Cerón, “Dual investigation of lanthanide complexes with cinnamate and phenylacetate ligands: study of the cytotoxic properties and the catalytic oxidation of styrene”, *Polyhedron*, vol. 80, pp. 117–128, Sep. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.02.040>.
- [25] N. Roik, L. Belyakova, “Infrared spectroscopy, x-ray diffraction and thermal analysis studies of solid  $\beta$ -cyclodextrin - para-aminobenzoic acid inclusion complex”, *PCSS*, vol. 12, no. 1, pp. 168-173, 2011. [http://www.pu.if.ua/inst/phys\\_che/start/pcss/vol12/1201-26.pdf](http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss/vol12/1201-26.pdf)

- [26] A. Kokkinou, S. Makedonopoulou, D. Mentzafos, “The cristal structure of the 1:1 complex of  $\beta$ -cyclodextrin with *trans*-cinnamic acid”, *Carbohydr. Res.*, vol. 328, no. 2, pp. 135-140, Sep. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)00091-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)00091-4).
- [27] H. Schneider, F. Hacket, V. Rüdiger, I. Ikeda, “NMR studies of cyclodextrins and cyclodextrin complexes”, *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 5, pp. 1755-1786, Jul. 1998. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr970019t>.
- [28] F. Giordano, C. Novak, J. Moyano, “Thermal analysis of cyclodextrins and their inclusion compounds”, *Thermochim. Acta*, vol. 380, no. 2, pp. 123-151, Dec. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00665-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00665-7).
- [29] K. Chandrul, “Role of Macromolecules in Chromatography: Cyclodextrines”, *J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 3, no. 6, pp. 822-828, 2011. <http://www.jocpr.com/articles/role-of-macromolecules-in-chromatography-cyclodextrines.pdf>
- [30] T. Pijpers, V. Mathot, B. Goderis, R. Scherrenberg, E. Van der Vegte, “High-Speed Calorimetry for the Study of the Kinetics of (De)vitrification, Crystallization, and Melting of Macromolecules”, *Macromolecules*, vol. 35, no. 9, pp. 3601-3613, Mar. 2002. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma011122u?journalCode=mamobx>.
- [31] R. Abu-Eittah, M. Khedr, M. Goma, W. Zordok, “The structure of cinnamic acid and cinnamoyl azides, a unique localized p system: the electronic spectra and DFT-treatment”, *Int. J. Quantum. Chem.*, vol. 112, no. 5, pp. 1256-1272, Mar. 2012. <http://dx.doi.org/10.1002/qua.23120>.
- [32] A. Essawy, M. Afifi, H. Moustafa, S. El-Medani, “DFT calculations, spectroscopic, thermal analysis and biological activity of Sm(III) and Tb(III) complexes with 2-aminobenzoic and 2-amino-5-chloro-benzoic acids”, *Spectrochim. Acta A.*, vol. 131, pp. 388-397, Oct. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.134>.
- [33] T. Abbs, A. Pearl, B. Rosy, “Synthesis, characterization, cytotoxicity, DNA cleavage and antimicrobial activity of homodinuclear lanthanide complexes of phenylthioacetic acid”, *J. Rare Earths*, vol. 31, no. 10, pp. 1009-1016, Oct. 2013. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(13\)60022-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(13)60022-8).
- [34] J. Calvo, L. Martínez-Martínez, “Mecanismo de acción de los antimicrobianos”, *Enferm. Infecc. Microbiol. Clin.*, vol. 27, no. 1, pp. 44-52, Jan. 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eimc.2008.11.001>.
- [35] A. Deredjian, C. Colinon, S. Brothier, S. Favre-Bonte, B. Cournoyer, S. Nazaret, “Antibiotic and metal resistance among hospital and outdoor strains of *Pseudomonas aeruginosa*”, *Res. Microbiol.*, vol. 162, no. 7, pp. 689-700, Sep. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2011.06.007>.
- [36] K. Suntharalingam, O. Mendoza, A. Duarte, D. Mann, R. Vilar, “A platinum complex that binds non-covalently to DNA and induces cell death via a different mechanism than cisplatin”, *Metallomics.*, vol. 5, pp. 514-523, Feb. 2013. <https://doi.org/10.1039/C3MT20252F>.
- [37] Y. Sun, F. Dong, D. Wang, Y. Lib, “Crystal Structure, Supramolecular Self-Assembly and Interaction with DNA of a Mixed Ligand Manganese(II) Complex”, *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 22, no. 6, pp. 1089-1095, Jun. 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532011000600013>.
- [38] N. Sohrabi, “Binding and uv/vis spectral investigation of interaction of ni(ii) piroxicam complex with calf thymus deoxyribonucleic acid (Ct-DNA): a thermodynamic approach”, *J. Pharm. Sci. & Res.*, vol. 7, no. 8, pp. 533-537, Aug. 2015. <http://www.jpsr.pharmainfo.in/Documents/Volumes/vol7Issue08/jpsr07081507.pdf>
- [39] A. Jamali, A. Tavakoli, J. Nazhad, “Analytical overview of DNA interaction with Morin and its metal complexes”, *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 235, no. 3, pp.

- 367–373, Sep. 2012. <https://doi.org/10.1007/s00217-012-1778-8>.
- [40] A. Sigel, H. Sigel, R. Sigel, *Interplay between metal ions and nucleic acids*. New York: Springer, 2012.
- [41] A. Kresel, J. Lisowski, “Enantioselective cleavage of supercoiled plasmid DNA catalyzed by chiral macrocyclic lanthanide(III) complexes”, *J. Inorg. Biochem.*, vol. 107, no. 1, pp. 1–5, Feb. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2011.10.011>.
- [42] M. Komiyama, N. Takeda, H. Shigekawa, “Hydrolysis of DNA and RNA by lanthanide ions: mechanistic studies leading to new applications”, *Chem. Commun.*, vol. 16, pp. 1443–1451, 1999. <https://doi.org/10.1039/A901621J>.
- [43] S. Tabassum, G. Sharma, F. Arjmand, “New modulated design and synthesis of chiral CuII/SnIV bimetallic potential anticancer drug entity: In vitro DNA binding and pBR322 DNA cleavage activity”, *Spectrochim. Acta Part A.*, vol. 90, pp. 208–217, May 2012. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.01.020>.



## Estudio termodinámico de la lixiviación de plomo reciclado con citrato de sodio.

## Thermodynamic study of the leaching of recycled lead with sodium citrate.

Lina Constanza Villa <sup>a</sup>  
Wilmer Saldarriaga Agudelo <sup>b</sup>  
Néstor Ricardo Rojas <sup>c\*</sup>

Fecha de Recepción: 6 - abr. - 2017.

Fecha de Aceptación: 18 - abr. - 2018.

### Resumen.

Las baterías de plomo representan el 60% de las baterías de almacenamiento de energía eléctrica del mundo. Cerca del 50% del consumo de plomo a nivel mundial proviene de materiales reciclados y reutilizados. Actualmente, los métodos pirometalúrgicos representan más del 90% de la tecnología para recuperación de plomo; sin embargo, estos procesos son criticados debido a la emisión de dióxido de azufre por la descomposición de sulfato de plomo a temperaturas elevadas, además de las emisiones de partículas. La recuperación de plomo mediante el reciclaje de baterías por procesos hidrometalúrgicos ha sido investigada como una alternativa a los procesos pirometalúrgicos. En el presente trabajo se realizó un análisis termodinámico de la lixiviación de plomo con citrato de sodio. El análisis termodinámico se basó en el estudio de tres diagramas de estabilidad construidos con el software Medusa®. Se realizaron pruebas de lixiviación que permitieron conocer el sistema, corroborar el análisis termodinámico realizado y estudiar el comportamiento del sistema. Los resultados obtenidos muestran que es posible extraer 100% de plomo con una concentración de agente lixivante de 0.25 M, relación sólido líquido 1:1 y 25 °C.

**Palabra clave:** citrato de sodio, hidrometalurgia del plomo, reciclaje de materiales, termodinámica.

---

<sup>a</sup> Maestría en Ingeniería- Materiales y Procesos. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín

<sup>b</sup> Doctorado en ciencias químicas - Universidad del Valle. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín

<sup>c</sup> Doctorado en ciencia y tecnología de los materiales. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín

\* Autor de Correspondencia: [nrojasr@unal.edu.co](mailto:nrojasr@unal.edu.co)

## Abstract

Lead batteries represent 60% of the world's electric storage batteries. Nearly 50% of lead consumption worldwide comes from recycled and reused materials. Currently, pyrometallurgical methods represent more than 90% of the technology for lead recovery; However, these processes are criticized due to the emission of sulfur dioxide due to the decomposition of lead sulphate at elevated temperatures, in addition to the emission of particles. The recovery of lead by the recycling of batteries by hydrometallurgical processes has been investigated as an alternative to pyrometallurgical processes. In the present work, a thermodynamic analysis of lead leaching with sodium citrate was carried out. The thermodynamic analysis was based on the study of three stability diagrams constructed with Medusa® software. Leaching tests were carried out that allowed knowing the system, corroborating the thermodynamic analysis carried out and studying the behavior of the system. The results obtained show that it is possible to extract 100% lead with a concentration of leaching agent of 0.25 M, liquid solid ratio 1:1 and 25 °C.

**Keywords:** lead hydrometallurgy, material recycling, sodium citrate, thermodynamics.

## INTRODUCCIÓN

Las baterías de plomo representan alrededor del 60% de las pilas que se venden en el mundo entero. Alrededor del 50% del consumo de plomo a nivel mundial se deriva de materiales reciclados y reutilizados. La recuperación de plomo a partir de residuos industriales tiene como una de las ventajas el menor consumo de energía, pues utiliza sólo entre 35% y 40% de la energía que se utilizaría para producir plomo a partir de menas minerales [1].

El método más empleado en la industria de reciclaje de plomo utiliza procesos pirometalúrgicos, los cuales representan más del 90% de la tecnología de recuperación de este metal. Dichos métodos, aunque son rápidos también son potencialmente contaminantes, debido principalmente a la emisión de dióxido de azufre al descomponer el sulfato de plomo y a la emisión de material particulado [2], lo cual influye directamente en el deterioro de la capa de ozono y es crítico en la generación de la lluvia ácida, acarreando problemas para el medio ambiente y la salud humana [1]. Debido a lo anterior surge la idea de desarrollar una alternativa técnica que mitigue estos impactos ambientales.

En las últimas décadas, para reducir la contaminación secundaria de los vapores y polvo causados por el proceso de recuperación de plomo vía pirometalúrgica, se han propuesto métodos de recuperación de este metal tales como procesos hidrometalúrgicos [3]; sin embargo se debe pro-

fundizar en la investigación de estos últimos procesos debido a que presentan problemas básicos como la desulfuración ineficiente en una solución acuosa y la baja solubilidad de los compuestos de plomo en disolventes orgánicos [2].

Dentro del diseño de un proceso hidrometalúrgico para plomo se debe tener en cuenta las condiciones apropiadas para la desulfuración, lixiviación y precipitación del plomo y/o posibles compuestos de este, lo cual es esencial para la eficacia del proceso. Las investigaciones en el tema han encontrado varias ventajas en comparación con los procesos tradicionales, como la no emisión de gases de dióxido de azufre y material particulado de plomo, además, menor consumo de energía y recuperación de plomo ultrafino [4].

En este artículo se desarrolló un análisis termodinámico del agente lixivante citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [5, 6]; para la extracción de plomo obtenido de baterías de automóvil recicladas. El trabajo se llevó a cabo mediante el uso de técnicas mecánicas para el procesamiento de materiales, en conjunto de procesos químicos implementados en la hidrometalurgia. Mediante estos resultados se espera aportar conocimiento para aprovechamiento de la industria del reciclaje de metales en nuestro país.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se recolectaron baterías para automóvil y con base en un análisis comercial se eligió dentro de

las marcas que más de comercializan en nuestro país. Se dispuso del ácido sulfúrico que contenía la batería, el cual fue neutralizado con carbonato de sodio. Posteriormente se extrajeron las celdas internas de la batería para secarlas a temperatura ambiente. Se tomaron 50 g de cada uno de los electrodos, en total 100 g como muestra inicial. La muestra fue tratada mecánicamente a través de un pulverizador Braun Direct Driven Pulverizer UD32, con una velocidad de 400 rpm. Esto permitió una reducción de tamaño homogéneo, sin embargo, para lograr el tamaño de partícula deseado se procedió a macerar el material para luego cuartearlo, obteniendo un tamaño de partícula pasante malla N°200 (75 micras) con un tamiz de la serie ASTM-E-11. Para conocer el contenido de plomo en las diferentes etapas de la investigación, se empleó un espectrómetro de absorción atómica Varian Spectra AA 220FS. Para la digestión ácida de la muestra inicial se preparó una solución de 100 ml (agua regia) manteniendo una relación 1:3 de ácido nítrico a ácido clorhídrico (25 ml HNO<sub>3</sub> y 75 ml HCl). En la solución se disolvieron 0.121 g de muestra inicial ya preparada y tamizada. Se procedió a agitar la solución a una velocidad de 300 rpm a una temperatura de 350°C hasta obtener una reducción del volumen de la solución de 50 ml. Paso siguiente fue el enfriamiento de la solución solo con agitación para luego filtrar al vacío y aforar en un matraz a 100 ml adicionando agua desionizada. La caracterización morfológica y química del material de trabajo se realizó con un equipo Phenom Pro X de la marca Phenom World, el cual integra una espectrografía de energía dispersa (EDS) que permite identificar los elementos y la composición química de la muestra. Para determinar las fases predominantes en la muestra y la composición química del material sólido de baterías de plomo-ácido se utilizó el D8 Advance, equipo de Difracción de rayos X. El análisis termodinámico se logró mediante el software Medusa®. De acuerdo con la caracterización realizada al material, se establecieron las siguientes condiciones en el programa [5], 0.04 M de plomo (Pb<sup>2+</sup>), 0.01 M del ion sulfato, 1 M

de concentración para el agente lixivante y temperatura ambiente (25°C). La elección del citrato de sodio como agente lixivante está basada en su bajo costo y bajo impacto ambiental.

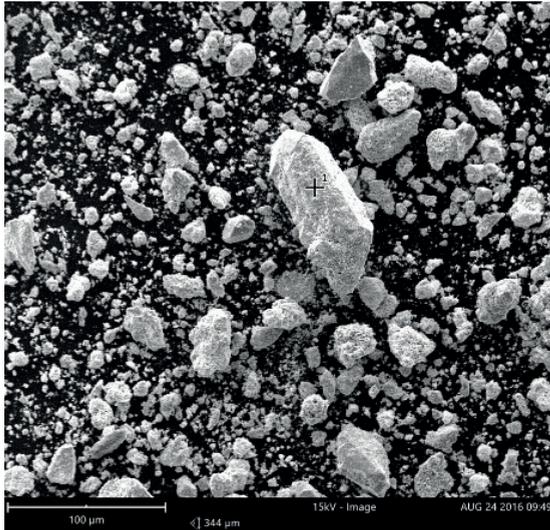
El agente lixivante acompleja al sulfato de plomo (PbSO<sub>4</sub>) y al óxido de plomo (PbO), en los cuales el plomo se encuentra como Pb<sup>2+</sup>. Las otras especies existentes como dióxido de plomo (PbO<sub>2</sub>) y plomo metálico Pb<sup>0</sup> no se acomplejan con el agente lixivante, por lo cual es necesario adicionar primero un agente reductor el cual fue hidracina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) [7], que reduce el Pb<sup>+4</sup> del PbO<sub>2</sub> y lo lleva a Pb<sup>2+</sup> y finalmente un agente oxidante, peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), que oxida el Pb<sup>0</sup> llevándolo a un estado de oxidación Pb<sup>2+</sup>, para así formar complejos con el citrato de sodio.

Por último, se realizaron pruebas de lixiviación que permitieron conocer el sistema, corroborar el análisis termodinámico realizado y estudiar el comportamiento del sistema. Las condiciones de trabajo establecidas fueron las siguientes: relación sólido líquido 1:1; 10:1 y 30:1; concentración del agente lixivante: 0.25 M; 0.5 M y 1 M; pH = 7; volumen de solución 0.1 L; temperatura 25 °C; agitación 300 rpm; tiempo de lixiviación 3 horas, agente reductor – oxidante N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

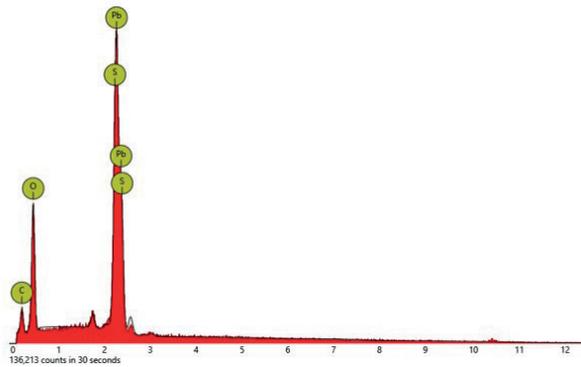
## ANÁLISIS DE RESULTADOS

Con base en la digestión ácida realizada y el resultado de la espectrofotometría de absorción atómica, se encontró que el contenido de plomo en la batería analizada es de 85.6%, por lo tanto, la concentración de metal en 1 g de muestra de trabajo es de 0.04 M Pb (ver cálculos en Anexo 1).

El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró que el tamaño de las partículas del material de trabajo es inferior a 75 µm, como se observa en la Figura 1, y que este material está compuesto por sulfatos y óxidos de plomo, con base en los elementos encontrados por EDS en la muestra y que se observan en la Figura 2.

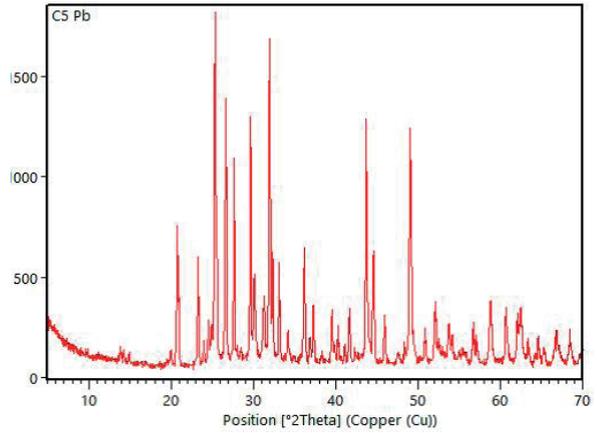


**Figura 1.** Imagen SEM de la muestra de trabajo



**Figura 2.** Análisis micrográfico por EDS de la muestra de trabajo

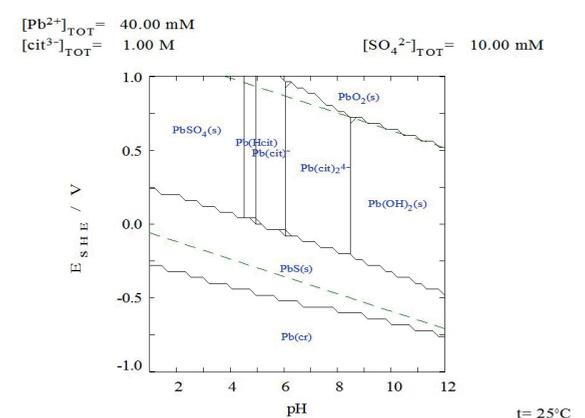
En el difractograma de rayos X (Fig. 3) se observó que la fase predominante es el sulfato de plomo ( $\text{PbSO}_4$ ) con una concentración aproximada del 50,9%; seguida del dióxido de plomo ( $\text{PbO}_2$ ) con una concentración aproximada del 36,4%; el plomo metálico (Pb) se encuentra en una concentración del 6,1% y finalmente el óxido de plomo (PbO) se determinó a una concentración del 2,4%.



**Figura 3.** Difractograma de rayos X de la muestra

Para realizar el análisis termodinámico se construyeron tres diagramas: de Pourbaix para el sistema Pb - citrato - S -  $\text{H}_2\text{O}$ , de fracción de especies del sistema  $\text{Pb-SO}_4$  - citrato de sodio y de solubilidad del plomo y el ion sulfato en presencia del citrato de sodio, los cuales se muestran a continuación.

En la Figura 4 se muestra el diagrama de Pourbaix del sistema Pb-Citrato-S- $\text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$ , en el cual se observa que dentro de la franja de estabilidad del agua y pH entre 5 y 8.5 el plomo forma dos clases de complejos solubles con citrato  $\text{Pb}(\text{cit})^-$  y  $\text{Pb}(\text{cit})_2^{4-}$ ; a valores de pH más bajos de 5 se determina la precipitación primero de un complejo Pb - citrato y luego del sulfato  $\text{PbSO}_4$ ; a pH mayor de 8.5 se establece la precipitación del hidróxido  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Para todo el rango de trabajo de pH de puede obtener el sulfuro PbS a partir tanto de las especies solubles como de las insolubles con la variación del potencial eléctrico.



**Figura 4.** Diagrama de Pourbaix para el sistema Pb - citrato - S -  $\text{H}_2\text{O}$  en presencia de citrato de sodio. Software Medusa®.

En la Figura 5 se observa el diagrama de fracción de especies; y con respecto a los dos complejos que se encuentran también en el diagrama de Pourbaix se determina una presencia relativa para el  $\text{Pb}(\text{cit})_2^{4-}$  del 60% para un pH 7.5, mientras que para la especie  $\text{Pb}(\text{cit})^-$  su presencia es de tan solo 30% a pH 5.5. Las otras especies que aparecen en solución se podrían obtener adicionando hidracina como agente reductor y oxidando con peróxido de hidrógeno, sin embargo, su presencia en el sistema sería menor a 30%. En el diagrama

solubilidad de la Figura 6 se observa que el Pb es soluble en citrato desde pH ácido hasta un pH 8, donde disminuye su presencia; mientras que el ion sulfato es soluble a pH básico hasta pH 5, pH a partir del cual disminuye su solubilidad.

Con base en los anteriores diagramas para un rango de pH de lixiviación entre 5 y 8 teóricamente se puede lixiviar plomo con citrato de sodio en presencia de azufre y obtener  $\text{Pb}(\text{cit})^-$  y  $\text{Pb}(\text{cit})_2^{4-}$  a temperatura de 25 °C.

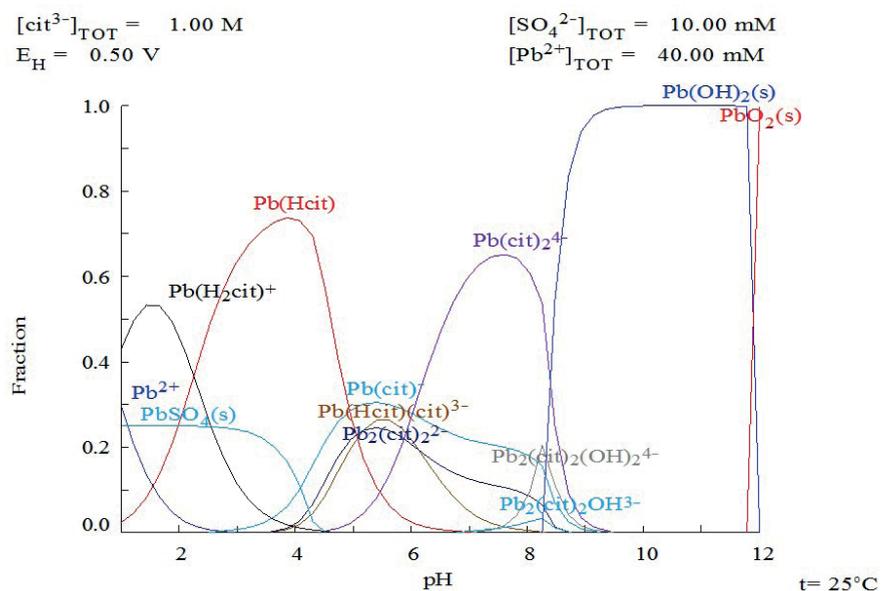


Figura 5. Diagrama de fracción de especies del sistema  $\text{Pb}^{2+}$  - en presencia de citrato de sodio. Software Medusa®.

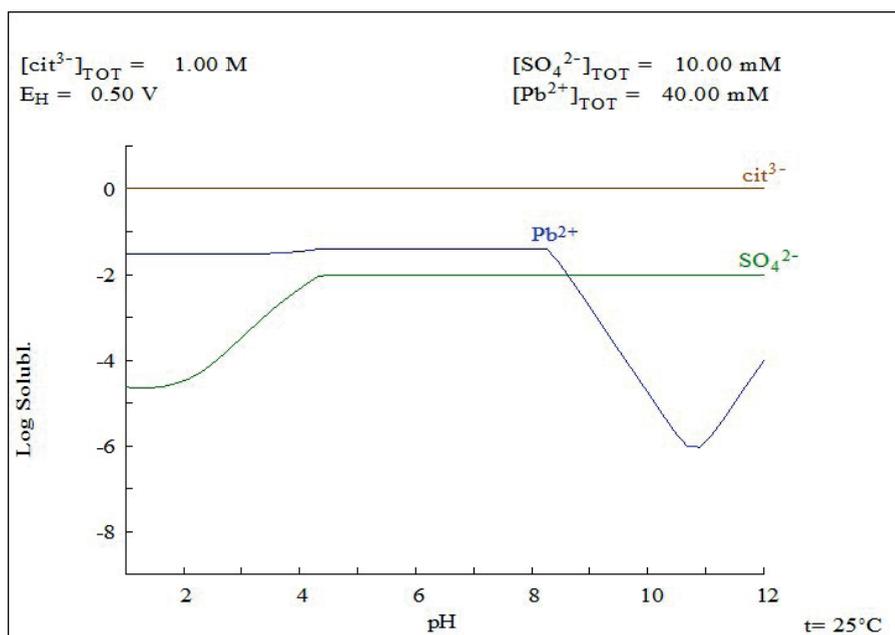
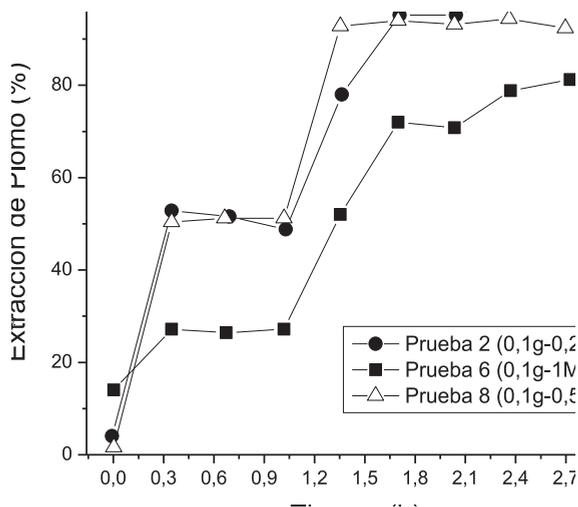


Figura 6. Diagrama de solubilidad  $\text{Pb}^{2+}$  - en citrato de sodio. Software Medusa®.

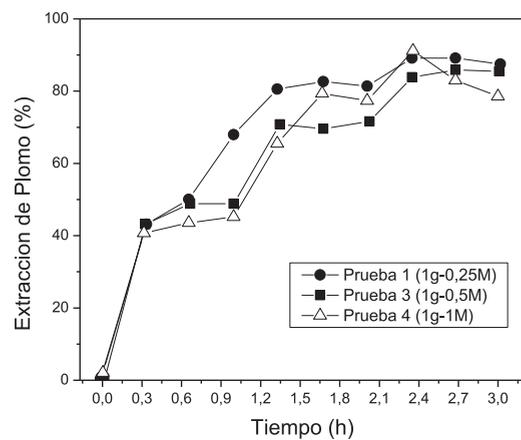
En las siguientes tres gráficas se muestran los resultados de las pruebas cinéticas de lixiviación con citrato de sodio. En la Figura 7 se observa que para una baja suspensión con relación sólido líquido 1:1 y una baja concentración de agente lixivante (0.25 M) se obtienen extracciones metálicas de 100% en 138 minutos de lixiviación. Cuando aumenta la concentración de agente lixivante la extracción disminuye a 80%, el cual industrialmente sigue siendo un valor atractivo. Los anteriores resultados indican que la actividad iónica es más alta a bajas concentraciones comparadas con las características de una solución con altas concentraciones, sin embargo, si domina el consumo de citrato de sodio en la reacción hidrolítica, la reacción compleja puede debilitarse o retardarse, lo que conduciría a un efecto inhibitor sobre el comportamiento del agente lixivante [8, 6].



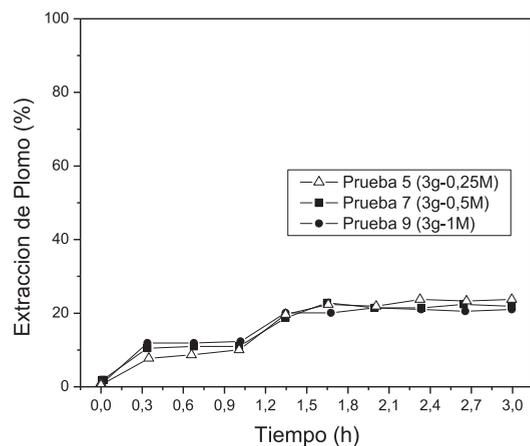
**Figura 7.** Cinética de extracción de plomo para una masa constante de 0.1 g en 0.1 L y concentración de citrato 0.25; 0,5 y 1 M.

En la Figura 8 se observa una disminución de extracción metálica y una menor influencia de la concentración de agente lixivante en el proceso hidrometalúrgico; la extracción más alta (90%) se obtuvo para una relación sólido líquido 10:1 a 0.25 y 0.5 M de citrato; mientras que para una concentración de citrato 1 M se obtuvo 85%. Se determina que para estas concentraciones de sólido no es muy relevante la concentración de agente lixivante. Por último, en la Figura 9 se observa la menor extracción de metal y ninguna influencia de la concentración de agente

lixivante. Todas las lixivaciones con la mayor relación sólido líquido 3:1, estuvieron entre 20 y 25% de extracción metálica, condiciones menos favorables industrialmente. Bajas extracciones metálicas a altas concentraciones de sólidos en suspensión pueden ser debida nuevamente a un efecto inhibitor sobre el comportamiento del agente lixivante; también puede jugar un papel el mecanismo controlante de la reacción, es posible que a bajas concentraciones de agente lixivante el proceso se controle por transferencia de masa, pero a altas concentraciones el mecanismo sea otro [9].



**Figura 8.** Cinética de extracción de plomo para una masa constante de 1 g en 0.1 L y concentración de citrato 0.25; 0,5 y 1 M.



**Figura 9.** Cinética de extracción de plomo para una masa constante de 3 g en 0.1 L y concentración de citrato 0.25; 0,5 y 1 M.

## CONCLUSIONES

Los diagramas de estabilidad analizados demuestran que es termodinámicamente posible lixiviar plomo con citrato de sodio para obtener  $\text{Pb}(\text{cit})^-$  y  $\text{Pb}(\text{cit})_2^{4-}$ , a pH entre 5 y 8 y temperatura de 25 °C. Los estudios cinéticos indican recuperaciones de 100 y 90 % para concentraciones de citrato de 0.25 y 0.5 M respectivamente, a 25 °C y una razón sólido líquido 1:1. Es técnicamente posible un proceso hidrometalúrgico como una alternativa real para el reciclaje de plomo a partir

de baterías de plomo-ácido gastadas, porque con este proceso no hay emisiones de dióxido de azufre ni emisiones de partículas al medio ambiente.

**Anexo 1.** Determinación de la concentración de plomo en la muestra de trabajo

Digestión ácida de la muestra inicial: El resultado de la digestión realizada para determinar el contenido de plomo en la muestra fue de 85.6 ppm para 0.1 g de muestra de cabeza en 0.1 L de solución:

$$85.6 \text{ ppm} \times \frac{10 \text{ ml de solución}}{1 \text{ ml de muestra}} = 856 \text{ ppm totales de la digestión de 0.1 L}$$

$$856 \text{ mg/L} \times 0,1 \text{ L} = 85.6 \text{ mg Pb}$$

$$\text{Masa muestra} = 0.1 \text{ g} = 100 \text{ mg}$$

$$\% \text{ Pb} = \frac{\text{mg lectura digestión}}{\text{mg muestra}} \times 100\% = \frac{85.6 \text{ mg Pb}}{100 \text{ mg muestra}} \times 100\% = 85,6\% \text{ Pb}$$

El resultado de la espectrofotometría de absorción atómica muestra que, el contenido de plomo (Pb) de la batería analizada es de 85.6%.

De acuerdo a este resultado se determinó la concentración molar de plomo:

$$1 \text{ M Pb} = 207.2 \text{ g/L Pb}$$

$$856 \text{ mg Pb} \times \frac{1 \text{ g Pb}}{1000 \text{ mg Pb}} = 0.856 \text{ g Pb}$$

$$0.856 \text{ g Pb} \times \frac{1 \text{ mol Pb}}{207,2 \text{ g Pb}} = 4.13 \times 10^{-3} \text{ mol de Pb}$$

$$\text{Molaridad en 1 g de muestra} = \frac{4.13 \times 10^{-3} \text{ mol de Pb}}{0.1 \text{ L}} = 0.04 \text{ M Pb}$$

## AGRADECIMIENTOS.

A la convocatoria nacional jóvenes investigadores e innovadores 2015 COLCIENCIAS.

from recycled lead-acid batteries slag”, *J Hazard Mater*, vol. 172 (2-3), pp. 1677–1680, Jul. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.026>

## BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Smaniotto, A. Antunes, I. Filho, L. Venquiaruto, D. de Oliveira, A. Mossi, R. Dallago, “Qualitative lead extraction

[2] M. Sonmez, & R. Kumar, “Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO<sub>2</sub>”, *Hydrometallurgy*, vol. 95 (1-2), pp. 53–60, Jan. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.012>

- [3] J. Pan, C. Zhang, Y. Sun, Z. Wang, & Y. Yang, "A new process of lead recovery from waste lead-acid batteries by electrolysis of alkaline lead oxide solution". *Electrochem commun*, vol. 19, pp. 70–72, Jun. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.03.028>
- [4] X. Zhu, L. Li, X. Sun, D. Yang, L. Gao, J. Liu, J., ... J. Yang, J. "Preparation of basic lead oxide from spent lead acid battery paste via chemical conversion", *Hydrometallurgy*, vol. 117-118, pp. 24–31, April 2012. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.01.006>
- [5] I. Puigdomenech, MEDUSA, HYDRA and INPUT-SED-PREDOM. Stockholm, Sweden: Royal Institute of Technology. 2004. Retrieved from <https://sites.google.com/site/chemdiagr/>
- [6] D. He, C. Yang, Y. Wu, X. Liu, W. Xie and J. Yang, "PbSO<sub>4</sub> Leaching in Citric Acid/Sodium Citrate Solution and Subsequent Yielding Lead Citrate via Controlled Crystallization", *Minerals*, vol. 7, pp. 93-103, Jun. 2017, <https://doi.org/10.3390/min7060093>
- [7] R. Zárate-Gutiérrez, & G. Lapidus, "Anglesite (PbSO<sub>4</sub>) leaching in citrate solutions", *Hydrometallurgy*, vol. 144-145, pp. 124–128, April 2014, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.02.003>
- [8] O. Ajibola and B. Jimoh, "Agitation leaching recovery of lead and zinc from complex sulphide ore deposit using HF, HCL and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", *Adv. Appl. Sci. Res.*, vol. 5(3), pp. 68-72, 2014, Disponible en: [www.imedpub.com/.../agitation-leaching-recovery-of-lead-and-zinc](http://www.imedpub.com/.../agitation-leaching-recovery-of-lead-and-zinc)
- [9] A. Seidel and Y. Zimmels, "Mechanism and kinetics of aluminum and iron leaching from coal fly ash by sulfuric acid", *Chem Eng Sci.*, vol. 5 (22), pp. 3835-3852, Nov. 1998, [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00201-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00201-2)

## Diseño y simulación de un concentrador de flujo para aumentar la potencia eólica disponible en un aerogenerador de baja potencia

### Design and simulation of a flow concentrator to increase the wind power available in a low power wind turbine

Esneider Arciniegas Arenas <sup>a</sup>  
Elkin G. Flórez S. <sup>b</sup>  
Juan C. Serano R. <sup>c</sup>

Fecha de Recepción: 17 - ene. - 2018.

Fecha de Aceptación: 10 - may. - 2018.

#### Resumen

El desaprovechamiento del recurso eólico en los países emergentes no es solo por la falta de la implementación de parques de aerogeneradores de gran escala, sino porque, en la mayoría de los territorios las velocidades promedio del viento no alcanzan a contar con la magnitud mínima (3 a 4 m/s) de arranque de los aerogeneradores comerciales, lo cual hace que este recurso no sea aprovechado. Por lo anterior, en el presente artículo se describe el diseño y caracterización de un elemento mecánico (concentrador eólico) que permite aumentar la potencia eólica disponible en un aerogenerador de baja potencia. El estudio está fraccionado en tres etapas: en la primera etapa se realiza un análisis experimental con el fin de validar e identificar el perfil de velocidades circundantes en el concentrador. En la segunda etapa se realiza un modelado mediante la ecuación de 5to. orden de Bell & Mehta, implementando Matlab y exportando los datos a Solid Edge. Además, se describe el fenómeno mediante la ecuación de conservación de masa y conservación de energía. En la tercera etapa se realiza la simulación mediante elementos finitos soportado por el *software* ANSYS, la cual tiene como objetivo determinar la relación de área óptima de entrada y salida del concentrador. Finalmente, se concluye que el concentrador tiene un aporte significativo en el aumento del potencial eólico disponible del orden 2.37 veces.

**Palabras clave:** concentrador, eólico, simulación.

---

a Ingeniero Mecánico ©, Universidad de Pamplona. [esneider.arciniegas@unipamplona.edu.co](mailto:esneider.arciniegas@unipamplona.edu.co)

b Profesor Titular, Universidad de Pamplona. [eflorez@unipamplona.edu.co](mailto:eflorez@unipamplona.edu.co)

c Profesor Asociado, Universidad de Pamplona. [jserrano@unipamplona.edu.co](mailto:jserrano@unipamplona.edu.co)

## Abstract

The waste of the wind resource in emerging countries is not only due to the lack of implementation of large-scale wind farms of, but because, in the most of territories the average wind speeds do not reach to the minimum magnitude (3 at 4 m / s) of starting of the commercial wind turbines, which means that this resource is not used. Therefore, in this article we describe the design and characterization of a mechanical element (wind concentrator) that allows increasing the wind power available in a low power wind turbine. The study is broken down into three stages: in the first stage an experimental analysis is conducted in order to validate and to identify the profile of surrounding velocities in the concentrator. In the second stage, a modeling is carried out through the 5th order equation of Bell & Mehta, by implementing Matlab and exporting the data to Solid Edge. In addition, the phenomenon is described by the equation of conservation of mass and conservation of energy. In the third stage the simulation is carried out by means of finite elements supported by the software ANSYS, whose objective is to determine the relation of the optimal area of entrance and exit of the concentrator. Finally, it is concluded that the concentrator allows the increasing of the wind potential of the order 2.37 times.

**Keywords:** concentrator, wind, simulation.

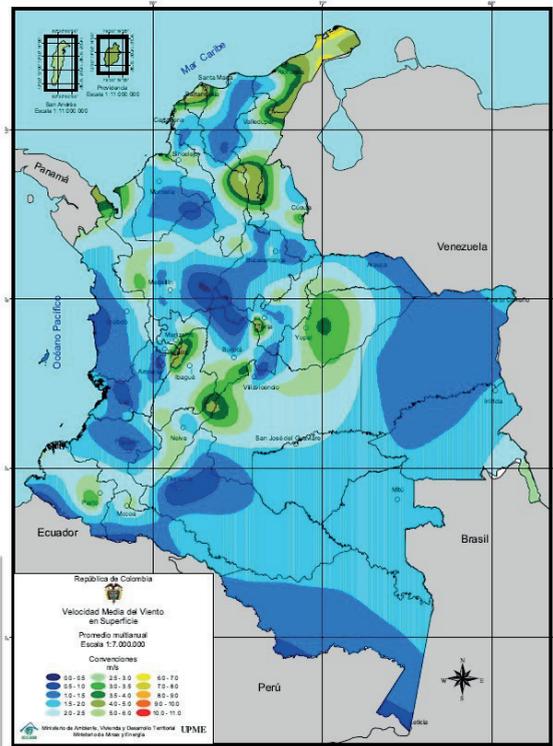
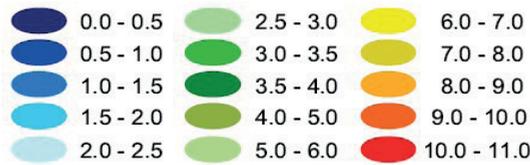
## 1. INTRODUCCIÓN

En el informe presentado por la ex primera ministra de noruega Gro Harlem Brundtland ante la ONU se nombra por primera vez el término *desarrollo sostenible*, el cual se define como: “la satisfacción de las necesidades de la generación presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades” (ONU, 1987). De igual forma, según las Naciones Unidas, el cambio climático supone efectos adversos, referidos a cambios en el medio ambiente físico o en la biota con consecuencias nocivas significativas en la composición, la capacidad de recuperación o la productividad de los ecosistemas naturales o sujetos a ordenación, o en el funcionamiento de los sistemas socioeconómicos, o en la salud y el bienestar humano (Pinto y Salazar, 2014). Por consiguiente, uno de los objetivos mundiales en pro del desarrollo sostenible es “Garantizar el acceso a una energía asequible, fiable, sostenible y moderna para todos” (PNUD, 2015), por lo tanto, los países en vía de desarrollo tienen un mayor compromiso para lograr esta meta. Paralelamente, el Congreso Colombiano decretó mediante la ley 1715 del 2014 “promover el desarrollo y la utilización de las fuentes no

convencionales de energía, principalmente aquellas de carácter renovable” (COLOMBIA, 2014). Por todo lo anterior, es importante desarrollar tecnología que mejore los sistemas de generación y transformación de energía renovable.

Colombia está en un punto intermedio entre los trópicos de cáncer y capricornio, lo que indica que es una zona de alta radiación solar e incidencia de vientos alisios del noreste, vientos constantes que recorren estas latitudes a una velocidad media de 5.55 m/s. Sin embargo, la orografía y otros factores modifican las corrientes atmosféricas cambiando la condición natural de los vientos a velocidades inferiores de la media (GÓMEZ, 2012).

En consecuencia, se estudia la forma de aumentar la potencia de un sistema eólico, utilizando para ello el Principio Venturi en los vientos que impulsan el aerogenerador. Asimismo, se utilizan las velocidades del viento presentes en el territorio Colombiano iguales e inferiores a 3.5 m/s (Ver figura 1), siendo esta la velocidad mínima promedio a la que arrancan los aerogeneradores comerciales.



**Figura 1.** Atlas de viento y energía eólica de Colombia. Promedio multianual. (m/s). Fuente: UPME.

El concentrador de flujo eólico fundamenta su diseño en un túnel cónico con dos secciones circulares abiertas y transversales a la dirección del viento, en el cual se aplica el efecto Venturi; de tal forma, que el aerogenerador se ubica en la sección menor del túnel donde se ve aumentada la velocidad del viento, por el principio de continuidad. Al respecto conviene decir, que el potencial eólico por unidad de área es proporcional a la densidad y a la velocidad del viento al cubo, lo que indica, que si se aumenta la velocidad del viento en el paso por el aerogenerador, se incrementa en un orden cúbico el potencial eólico disponible.

## 2. METODOLOGÍA

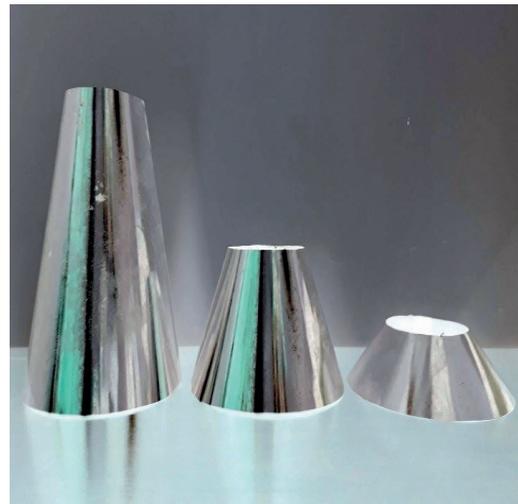
Para realizar el estudio del concentrador eólico se asumieron tres etapas:

- Etapa 1. Análisis experimental.
- Etapa 2. Modelado.
- Etapa 3. Simulación.

### 2.1 Análisis experimental

El análisis se realiza bajo un modelo a escala del sistema eólico, teniendo presente el *análisis de antecedentes* e investigativo (Bell & Mehta). En el experimento se evalúan las velocidades del viento tanto en la entrada como en la salida del concentrador con el objetivo de identificar el perfil de velocidades circundantes que se generan en el concentrador para una posterior validación. El ensayo está compuesto por los siguientes elementos:

- Un anemómetro CK120197.
- Un concentrador eólico con un ángulo de ataque de  $20.5^\circ$  y con una relación de áreas de 4.
- Un ventilador de piso industrial de marca Home Elements HEHAF-18.



**Figura 2.** Modelo básico del concentrador.

En las figuras 3 y 4 se ilustran los perfiles de velocidades obtenidos del experimento.

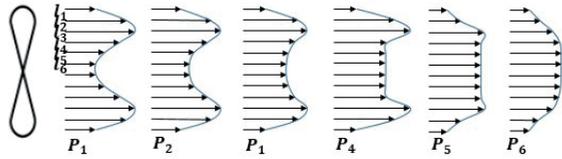


Figura 3. Perfil de velocidades circundantes.

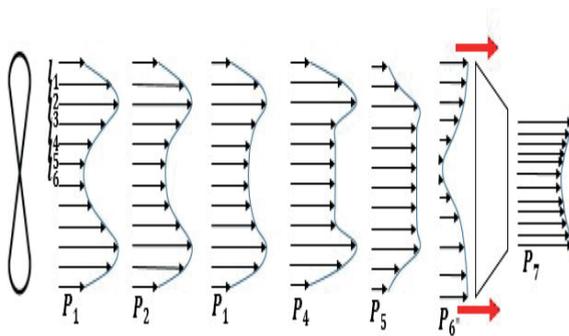


Figura 4. Perfil de velocidades circundantes con el concentrador.

De las figuras 3 y 4 se observa que el perfil **P6** es alterado por la disposición del concentrador eólico, dando como resultado el perfil **P6''**. Esto indica, que las velocidades en la entrada del concentrador son inferiores a las velocidades circundantes en el ambiente (Ver tabla 1). Sin embargo, las velocidades a la salida del concentrador son superiores en orden de 0.9 m/s a las velocidades circundantes del ambiente.

Tabla 1. Nombre de la tabla.

Lc	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P6''	P7
L1	2.1	1.8	1.5	1.4	1.2	1.1	2.2	4.0
L2	4.2	3.9	3.6	3.0	2.1	2.1	1.8	3.8
L3	4.5	4.4	4.2	4.0	3.5	3.1	1.4	3.7
L4	3.7	3.7	3.4	3.4	3.3	3.2	0.9	3.5
L5	2.5	2.8	3.0	3.3	3.3	3.2	0.4	3.4
L6	2.1	2.4	2.7	3.3	3.3	3.2	0.2	3.2
Pro.	3.2	3.2	3.0	3.0	2.8	2.7	1.2	3.6

## 2.2 Modelado

Para determinar la longitud de operación se siguen los parámetros de Bell & Mehta. Donde:

$$0.89 \leq \frac{L}{H_e} \leq 1.79$$

Por lo tanto, para no estar al mínimo de generar números de Reynolds altos se promedian los límites de la longitud de operación (Longitud larga: genera el crecimiento de la capa límite. Longitud corta: genera disturbios en la uniformidad del flujo a medida que la sección transversal cambia (MOLINA, 2012)) adquiriendo una longitud óptima para la geometría del concentrador. Permitiendo obtener la tabla 2.

Tabla 2. Longitudes óptimas vs. relación de áreas.

Relación de áreas	Longitud óptima (m)	Relación de longitudes
$\frac{A_1}{A_2} = R_A$	$L$	$\frac{L}{\phi_2} = R_L$
2	1.12	0.96
3	1.35	1.15
4	1.57	1.34
5	1.74	1.48
6	1.91	1.63
7	2.06	1.76
4 C	1.04	0.88
4 L	2.08	1.78

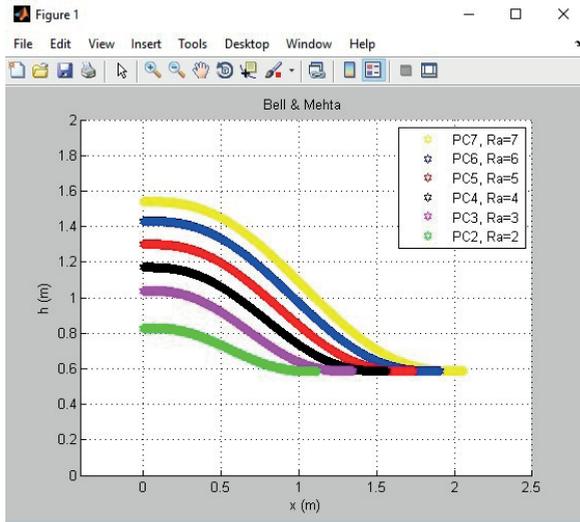
Para obtener el perfil de contracción se acude a la ecuación polinomial de quinto orden de Bell & Mehta, la cual tiene como objetivo principal minimizar la longitud de contracción de manera que se obtenga un mínimo de Reynolds a la salida.

Ecuación de 5to. orden de Bell & Mehta.  
(MEHTA, 1988)

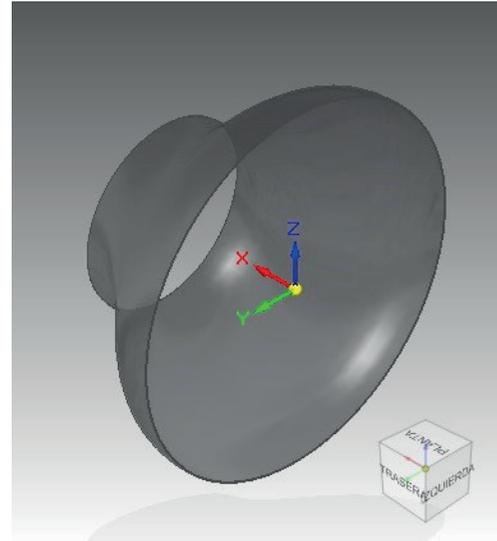
$$h = H_e - (H_e - H_s)(6\xi^5 - 15\xi^4 + 10\xi^3)$$

$$\xi = \frac{x}{L}$$

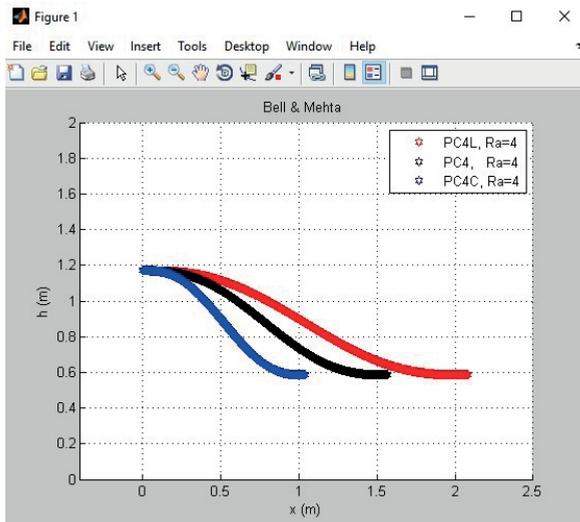
Para adquirir el perfil de la contracción se utiliza el *software* de Matlab, el cual permite procesar los datos. Una vez desarrollado el código en Matlab se obtienen las coordenadas y se exportan a Solid Edge (Ver figura 5 y 6, se ilustran los perfiles de contracción para cada relación de áreas).



**Figura 5.** Perfiles de contracción de relaciones de área de 2 hasta 7.



**Figura 7.** CAD del Perfil del Concentrador 4 Corto (PC4C).

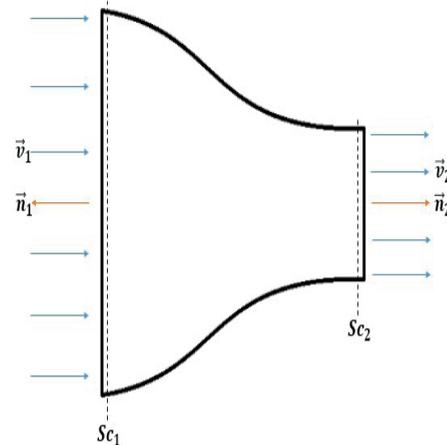


**Figura 6.** Perfiles de contracción de relación de área de 4 llevando al límite la longitud de operación.

Los datos exportados son 1000 coordenadas en los ejes X y Y. Se adicionan 1000 coordenadas de Z cero para ubicar el perfil en el boceto de solid edge.

Una vez almacenados los datos se procede a realizar el modelo del concentrador de flujo eólico mediante las herramientas de Solid Edge (Ver figura 7).

El flujo másico es el mismo en todas las secciones del concentrador de flujo eólico. Por ende, se debe cumplir la ecuación de conservación de masa para el sistema. (Ver figura 8).



**Figura 8.** Sistema de control

Asumiendo que las propiedades del fluido permanecen constantes en el tiempo y partiendo de que el concentrador eólico tiene dos superficies de control; entonces, se puede despreciar la parte temporal y simplificar la ecuación a:

Una vez conocidas las velocidades y las pérdidas por presión según la tabla de Kisieliev, se realiza un balance de energía para determinar la presión de salida mediante la siguiente ecuación.

$$\int_{Vc} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{Sc} \rho \vec{v} \cdot \vec{n} dA = 0$$

$$\int_{Sc_1} \rho \vec{v} \cdot \vec{n} dA + \int_{Sc_2} \rho \vec{v} \cdot \vec{n} dA = 0$$

### 2.3 SIMULACIÓN

El análisis de fluidos en el concentrador de flujo eólico se realiza mediante simulaciones en CFD, ANSYS Workbench.

El dominio computacional tiene una forma cilíndrica con medidas de 6 veces la longitud de la geometría aguas abajo, 3 veces aguas arriba y con un diámetro de 5 veces de la sección trasversal del sólido (Ver figura 9).

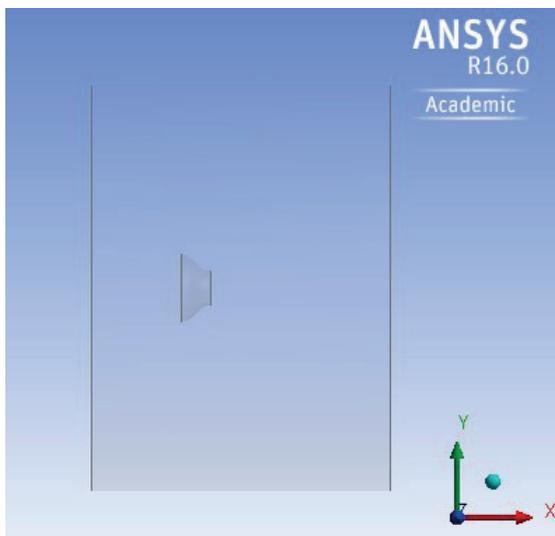


Figura 9. Dominio computacional.

El mallado híbrido está conformado por elementos tetraédricos para el volumen del fluido en general y prismáticos para la captura del comportamiento de la capa límite adyacente a la pared del concentrador. Los elementos de la malla global están conformados por: tamaño mínimo de 4 mm, tamaño máximo de 120 mm, tasa de crecimiento para las celdas en el dominio de 1.2 y una transición suave con 5 capas de inflación

con una tasa de crecimiento 0.172 (Ver figura 10). No se presentó la necesidad de realizar mallas locales.

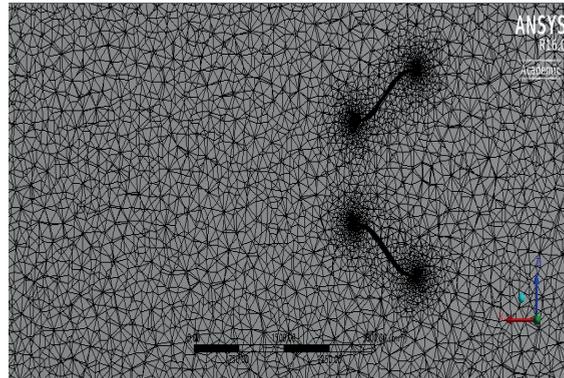


Figura 10. Mallado del PC4C.

La cantidad de los nodos y elementos están sujetos a la disposición de la geometría y el dominio computacional. De los cuales, 3348420 son tetraédricos y 662920 prismáticos, conectados por 952537 nodos.

La calidad ortogonal alcanzó un rango muy bueno con un promedio de 0.86. Donde, 0 es inaceptable y 1 es excelente. De igual forma, la oblicuidad obtuvo un rango excelente con un promedio de 0.22. Donde, 1 es inaceptable y 0 es excelente.

Análogamente, se establece el *Shear Stress Transporte SST K- $\omega$*  como modelo de turbulencia con un fluido de densidad  $1.2 \text{ kg / m}^3$  y viscosidad dinámica de  $1.8 \times 10^{-5} \text{ N s / m}^2$ . Simultáneamente, la velocidad de entrada se establece constante con un valor de 3 m/s y es perpendicular a la superficie de la entrada del dominio computacional con una intensidad de turbulencia porcentual de 2.6. También, se establece una presión a la salida de 0 pa.

Se selecciona el algoritmo de solución SIMPLE-C para el acoplamiento presión – velocidad, el cual se programa para 1000 iteraciones, en el cual la solución presenta convergencia a las 516 iteraciones con un criterio de convergencia de  $1e-6$  para velocidades en X.

Como resultado de la simulación se muestran seis líneas internas (series) de las velocidades del fluido en el concentrador (Ver figura 11), con una velocidad inicial de 3 m/s. las velocidades

en la entrada (0 m) del concentrador están en el orden de 1.7 m/s y a la salida (1.04 m) del mismo alcanzan valores de 3.9 m/s. Sin embargo, 20 cm después de la salida del concentrador, estas velocidades están por el orden de 4 m/s. Las velocidades a la salida presentan una tolerancia aproximada de 0.05 m/s, lo que indica, que estas velocidades muestran una homogeneidad en toda el área de salida.

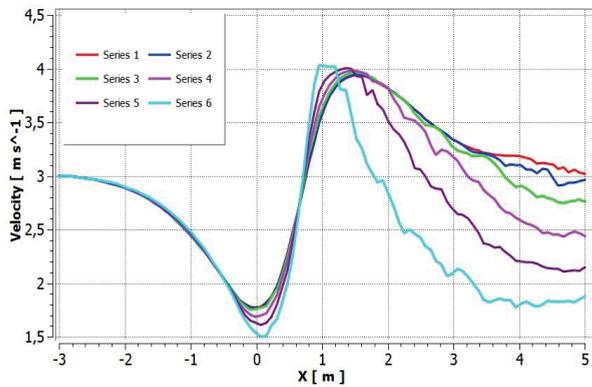


Figura 11. Series de velocidades del fluido.

En la figura 12 se ilustran las posibles trayectorias que pueden seguir las partículas del fluido para una velocidad inicial de 3 m/s, estas trayectorias asignan magnitudes superiores a 4 m/s. El flujo se establece como estado estacionario.

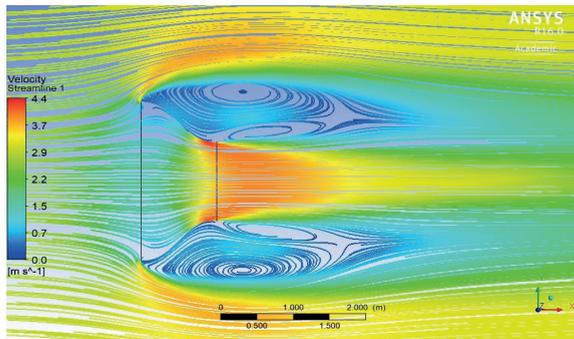


Figura 12. Líneas de corriente.

Los mapas de contorno (Ver figura 13 y 14) ilustran que las velocidades en la entrada del concentrador son inferiores a las velocidades circundantes del ambiente (3 m/s). Lo que indica, que el concentrador en la entrada actúa como una resistencia al paso del fluido. Sin embargo, las velocidades máximas están por el orden de 4 m/s cerca a la salida del concentrador, debido al efecto Venturi. Estas velocidades son homogéneas a cierta distancia en la cual se podría ubicar el rotor del aerogenerador.

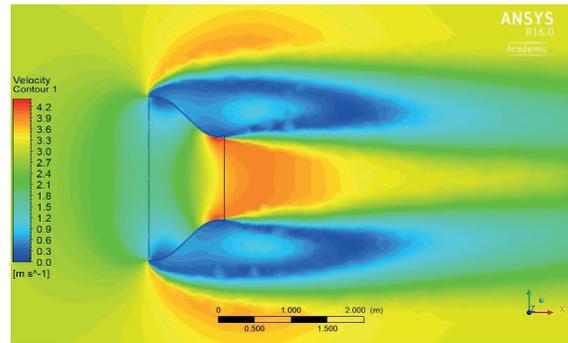


Figura 13. Mapa de contorno / Velocidades del fluido, vista lateral del PC4C.

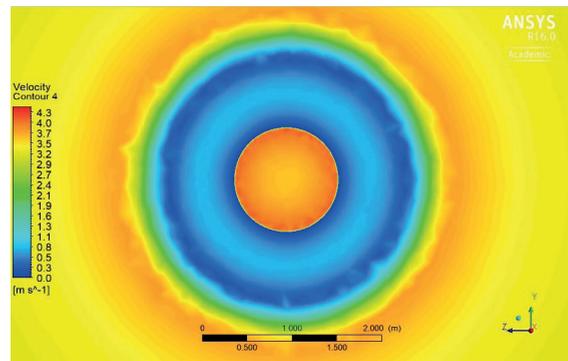


Figura 14. Mapa de contorno / velocidades a la salida del PC4C.

Las figuras 15 y 16 ilustran las presiones presentes en las líneas internas del concentrador, estas presiones toman valores positivos antes de 0.8 m en el interior del ducto, debido a que las velocidades del fluido han disminuido en la entrada. Después de esta distancia toman valores negativos dado que las velocidades han aumentado por encima de los 3 m/s. Lo que indica, que a medida que incrementa la velocidad disminuye la presión.

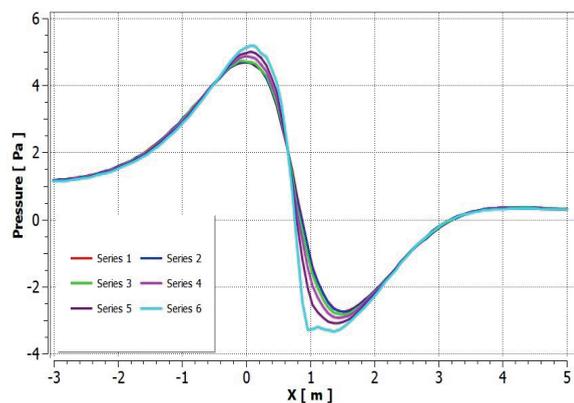


Figura 15. Series de presión del fluido.

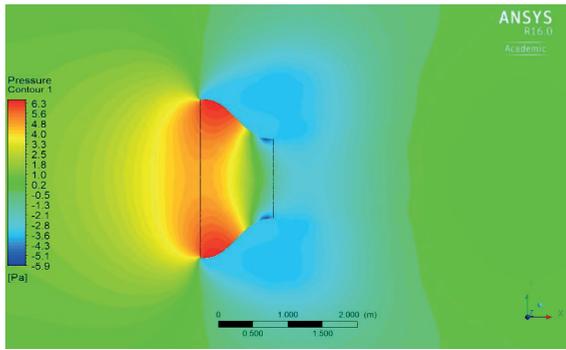


Figura 16. Mapa de contorno / Presión del fluido.

### 3. RESULTADOS

Para la validación de los resultados se toman los datos obtenidos en el desarrollo experimental y los obtenidos en la simulación de prueba. En el cual, el promedio de las velocidades circundantes del ambiente de la parte experimental está en 2.7 m/s y el promedio de velocidades a la salida del concentrador “modelo” está en un valor de 3.6 m/s, el cual se coteja con el promedio de velocidades a la salida de la simulación de prueba de 3.4 m/s. determinando un error relativo porcentual de 5.5.

Una vez realizada la simulación de prueba y la validación de los datos, se efectúan las simulaciones para el diseño del concentrador. Donde, inicialmente se realizan 6 simulaciones con diferentes relaciones de áreas.

Análogamente, se comparan los resultados de las seis simulaciones entre sí determinado que el Perfil del Concentrador 4 (PC4) presenta velocidades considerables a la salida con menores dimensiones de diseño (volumen y material). Sin embargo el PC5, PC6 y PC7 presenta un ligero aumento a la salida, pero no justifica tal aumento respecto al volumen del concentrador (Ver figura 17).

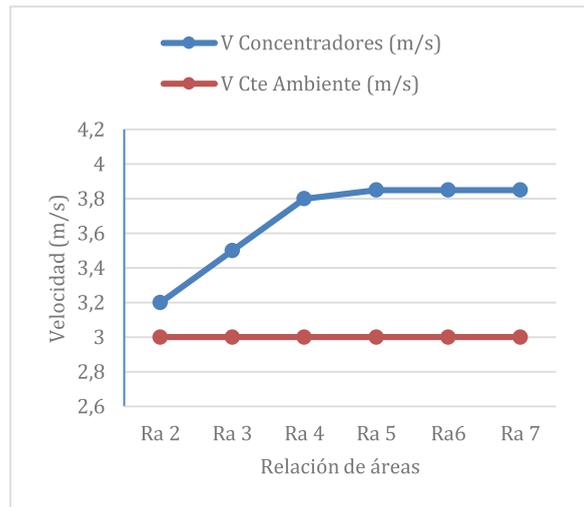


Figura 17. Relación de diseño de 2 hasta 7 vs. velocidad.

Posteriormente, se realizan dos simulaciones más al PC4, con la diferencia que se lleva al límite la longitud de operación del concentrador con base en los parámetros de Bell & Mehta. En el cual, se logra determinar que el Perfil del Concentrador 4 Corto (PC4C) genera mayores velocidades a la salida del orden de 4 m/s, optimizando así la longitud del mismo (Ver figura 18).

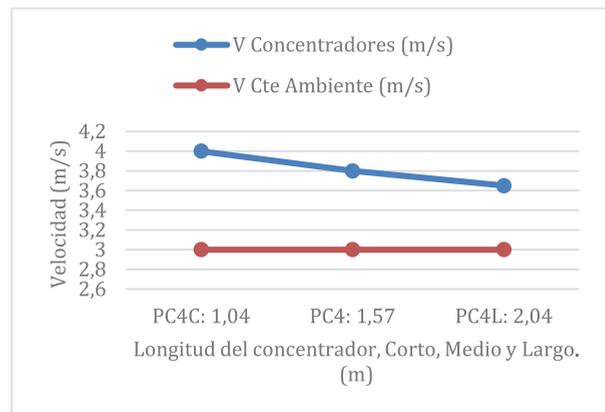


Figura 18. Relación de velocidad vs. diseño del PC4 llevado hasta el límite de operación.

## DISCUSIÓN

La validación de las simulaciones en los diseños finales se asume sobre el comportamiento semejante en la solución del algoritmo de acoplamiento presión-velocidad a la simulación de prueba. No obstante, se debe tener presente que esta última se validó con el análisis experimental, donde dicho análisis se valora de manera empírica debido a las limitaciones de los recursos.

## CONCLUSIONES

Se realizaron un total de 9 simulaciones, la primera de ellas está orientada a la validación del análisis experimental, las siguientes 6 están enfocadas a identificar la relación de área que aporte mayores velocidades a la salida del concentrador eólico con los mínimos recursos de diseño y las 2 últimas están encaminadas a calcular el aumento de la velocidad respecto a la variación de la longitud de operación de Bell & Mehta. Por último, se determina que el concentrador PC4C presenta un aumento de 1 m/s las velocidades del fluido (Aire), llevando la potencia eólica disponible de a, lo que representa un incremento 2.37 veces.

El concentrador eólico PC4C tiene como dimensiones, una longitud axial de 1.04 m con una relación de áreas de 4, siendo su diámetro de salida de 1.17 m. Lo que permite menores volúmenes de diseño respecto al PC4, PC4L, PC5, PC6 y PC7.

La mayoría de los aerogeneradores comerciales de baja potencia requieren una velocidad mínima de arranque de 3.5 m/s. No obstante, las velocidades del viento en el territorio de Colombia están por el orden de los 3 m/s según el mapa de vientos de la UPME. Esto implicaría que se requieren mayores velocidades para poner en marcha a los aerogeneradores. Sin embargo, el concentrador eólico permitiría poner en funcionamiento a los aerogeneradores con estas velocidades, debido a que este aumenta los vientos a 4m/s. Por lo tanto, se generarían mayores tiempos en el funcionamiento.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] COLOMBIA, C. D. (2014). *LEY 1715 DE 2014 Diario Oficial No. 49.150*. Bogotá, D.C.: Imprenta Nacional. Retrieved 09 2017, from <http://www.comunidadcontable.com/BancoMedios/Imagenes/ley%201715%20de%202014.pdf>
- [2] GÓMEZ, C. L. (2012). *Clima ecuatorial. Climatología*. Retrieved 10 2017, from <http://titulaciongeografia-sevilla.es/contenidos/profesores/materiales/archivos/2012-04-16CLIMAeCUATORIAL.pdf>
- [3] MEHTA, B. &. (1988). Contraction desing for small low speed wind tunnels. In J. H. MEHTA, *ACOUSTICS, JOINT INSTITUTE FOR AERONAUTICS* (p. 14). Retrieved 09 04, 2017, from <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19880012661.pdf>
- [4] MOLINA, F. E. (2012). *Diseño y construcción de un túnel de viento* (Universidad Centroamérica “José Simeón Cañas” ed.). Salvador. Retrieved 2017, from [http://cef.uca.edu.sv/descargables/tesis\\_descargables/tunel.pdf](http://cef.uca.edu.sv/descargables/tesis_descargables/tunel.pdf)
- [5] ONU, G. H. (1987). *El informe Brundtland*. Retrieved 09 2017, from <http://www.un.org/es/ga/president/65/issues/sustdev.shtml>
- [6] PINTO H. J. E., SALAZAR DE CARDONA M. (2014). *Cambio climático y vulnerabilidad: prospectivas para la región nororiental de Colombia - Santanderes*, Revista BISTUA. Vol. 12 (1).
- [7] PNUD, P. D. (2015). *Objetivos de Desarrollo Sostenible, Colombia. Herramientas de aproximación al contexto local*. Retrieved 09 2017, from <http://www.co.undp.org/content/colombia/es/home/post-2015/sdg-overview/goal-7.html>



## Purificación de dióxido de carbono emitido en plantas de tratamiento de gas

### Purification of the carbon dioxide emitted by gas treatment plants

Nancy Gámez <sup>a</sup>  
Martha Cobo <sup>b</sup>

Fecha de Recepción: 22 - oct. - 2017.

Fecha de Aceptación: 16 - may. - 2018.

#### Resumen

En las plantas de extracción de gas natural, el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que viaja en la corriente de gas extraída, se separa y se libera a la atmósfera, acompañado de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), agua e hidrocarburos. El objetivo de esta investigación fue diseñar un proceso de purificación de la corriente de CO<sub>2</sub> residual, de tal manera que se evite su emisión a la atmósfera y se pueda utilizar en la industria alimenticia. En la industria alimenticia, el CO<sub>2</sub> se puede usar en bebidas carbonatadas y como fluido supercrítico, requiriendo una pureza superior a 99,95% mol. Para ello, se seleccionó como caso de estudio un flujo real de 3454 ton/año de CO<sub>2</sub> emitido por una planta de tratamiento de gas localizada en Neiva, Colombia y se simuló varios procesos de purificación usando el software ProMax. La purificación y recuperación de CO<sub>2</sub> se evaluó mediante (1) absorción química con metildietanolamina (MDEA), (2) deshidratación con trietilenglicol (TEG) combinada con tamiz molecular, y (3) remoción de compuestos livianos (metano-etano) por el proceso criogénico de Ryan Holmes. La combinación de los tres procesos permitió una recuperación de 99,95% de CO<sub>2</sub> con una pureza del 99,99% mol, requiriendo una inversión total de USD 412.323 o 53 USD/tCO<sub>2</sub>. Este CO<sub>2</sub> podría ser comercializado a valores superiores a 5000 USD/tCO<sub>2</sub> en la industria alimenticia. Además, la combinación de los procesos (1) y (2) arrojó costos de 37 USD/tCO<sub>2</sub>, produciendo una pureza de CO<sub>2</sub> de 99,85% mol, apto para otras aplicaciones de menor pureza en la industria alimenticia o en el recobro mejorado del petróleo.

**Palabras clave:** Calentamiento global; CAPEX; Costos de inversión; Captura y uso de carbono; Simulación de procesos.

---

a Magíster en Diseño y Gestión de Procesos. Grupo de Energía, Materiales y Ambiente, Facultad de Ingeniería. Universidad de La Sabana. Campus Universitario Puente del Común. Chía, Colombia / Ingeniera de Procesos. Stoc (MASA), Bogotá, Colombia.

b Doctora en Ingeniería. Grupo de Energía, Materiales y Ambiente, Facultad de Ingeniería. Universidad de La Sabana. Campus Universitario Puente del Común. Chía, Colombia. Correo electrónico: martha.cobo@unisabana.edu.co.

## Abstract

In natural gas plants, the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) traveling in the extracted stream is separated and released to the atmosphere. This stream also contains hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S), water and hydrocarbons. The purpose of this investigation was to design a process to purify this CO<sub>2</sub> stream, to its further use in the food industry. There, the CO<sub>2</sub> can be employed in carbonated drinks and as supercritical fluid; requiring a purity higher than 99.95 mol%. Therefore, a real flow of 3454 ton/year CO<sub>2</sub> was selected as case of study, which is emitted in a gas treatment plant located in Neiva, Colombia. This stream was simulated in ProMax and subjected to chemical absorption with methyl diethanolamine (MDEA), to a dehydration with diethylene glycol combined with molecular sieve, to a Ryan-Holmes cryogenic process for removing light components (methane and ethane) and their combinations. The combination of the three processes allowed us for a 99.95% CO<sub>2</sub> recovery and a 99.99 mol% CO<sub>2</sub> purity, requiring capital expenses (CAPEX) of USD 412.323 or 53 USD/tCO<sub>2</sub>. This CO<sub>2</sub> could be commercialized at sell prices as high as 5000 USD/tCO<sub>2</sub> to the food industry. In addition, the combination of the two first processes delivered a CAPEX of 37 USD/tCO<sub>2</sub> with a 99.85 mol% CO<sub>2</sub> purity, suitable for other applications requiring less purity in the food industry or improved oil recovery.

**Key words:** Global warming; CAPEX; Capital expenses; Carbon capture and utilization (CCU); Process simulation.

## 1. INTRODUCCIÓN

En Colombia (Suramérica), el número de plantas de tratamiento de gas (TG) ha aumentado rápidamente en los últimos años. De acuerdo con el Reglamento Único de Transporte de Colombia (Resolución 071 [1]), el gas natural extraído se debe tratar para su posterior transporte hasta obtener un contenido de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) inferiores a 2% mol y 4 ppm, respectivamente. El proceso de absorción con aminas es uno de los más utilizados en las plantas de TG para la eliminación de estos compuestos ácidos, donde usualmente se emplea una torre de absorción [2]. La metildietanolamina (MDEA) es una amina terciaria muy utilizada en este proceso. La etapa de regeneración tiene 4 etapas principales: expansión, filtración, calentamiento y regeneración. La desorción del CO<sub>2</sub> se produce en la última etapa del proceso en un separador, donde el CO<sub>2</sub> se libera a la atmósfera [3]. De esta manera, estas plantas liberan altas cantidades de CO<sub>2</sub> que podrían ser capturadas [4] y utilizadas en varias aplicaciones, con el fin de proporcionar una alternativa para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) [5].

Sin embargo, las condiciones de captura dependen de las concentraciones de CO<sub>2</sub> y la presión de la corriente, y se requerirán tecnologías diferentes para el funcionamiento óptimo en términos de energía y costo. Por ejemplo, para

una corriente de gas que contiene elevadas cantidades de agua saturada, se requiere la remoción de esta agua [6]. Para ello, la deshidratación con trietilenglicol (TEG) es el proceso más utilizado en la industria del petróleo y el gas (O&G), que se combina con un proceso de adsorción para la remoción de agua remanente [7]. Por otra parte, esta corriente viaja con H<sub>2</sub>S que puede eliminarse mediante un proceso de absorción con MDEA [2]. Este solvente es selectivo para eliminar H<sub>2</sub>S y los requerimientos energéticos para su regeneración son bajos [3].

Por otro lado, los procesos criogénicos pueden producir corrientes de CO<sub>2</sub> altamente puras, pero deben considerar el uso de refrigeración y alto consumo de energía [8]. Los tamices moleculares también se pueden usar como desecantes para deshidratar las corrientes de CO<sub>2</sub> [9]. Los adsorbentes como cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>), silicatos de aluminio y tamices moleculares se pueden usar como desecantes consumibles para deshidratar CO<sub>2</sub>.

El propósito de este estudio fue establecer un diseño de proceso que permita la purificación del CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera desde el sistema de endulzamiento de gas natural en plantas de TG para su posterior comercialización. Esto con el fin de ofrecer una alternativa para reducir las emisiones de GEI y generar un mecanismo de desarrollo limpio en el proceso de una planta de TG. En la industria alimenticia, el CO<sub>2</sub> se puede

utilizar en bebidas carbonatadas y como fluido supercrítico, requiriendo una pureza de entre 99,5 y 99,9% mol. Por esta razón, se simularon diferentes configuraciones y combinaciones de etapas de proceso, utilizando ProMax como simulador de procesos, para determinar la tecnología más adecuada considerando la recuperación y pureza de CO<sub>2</sub>, fácil operación y costo.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Planta de tratamiento de gas

En este estudio se analizó una planta de TG con una capacidad de 11780 sm<sup>3</sup>/h localizada en la ciudad de Neiva, Colombia (latitud: 2,934484 y longitud: 75,2804). Esta planta libera 1177 sm<sup>3</sup>/h de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, y tiene un proceso de ocho etapas descrito en la Figura 1. La primera etapa es un separador trifásico primario (1), donde se obtienen tres corrientes: agua, hidrocarburos pesados y gas agrio. La compresión mediante el uso de compresores recíprocos es la segunda etapa (2). El endulzamiento de gas es la tercera etapa

(3) y se compone de bombas centrífugas, tanque flash, intercambiador de placas, válvulas de control de nivel y temperatura, torres de contacto y regeneración. El sistema de glicol es la cuarta etapa (4), también basado en la absorción química, que elimina el agua del gas para prevenir la formación de hidratos. La siguiente etapa (5) es el sistema de ajuste de punto de rocío, donde se efectúa la licuefacción del gas utilizando los principios de Joule Thompson y refrigeración mecánica, para disminuir el contenido de compuestos pesados (C3+). El sistema de fraccionamiento es la etapa posterior (7), donde una torre de deetanizadora separa el remanente de CH<sub>4</sub> y etano de la corriente líquida proveniente del sistema de ajuste de punto de rocío; para cumplir con el parámetro de concentración de etano (<6% mol). El gas que se obtiene en el sistema de punto de rocío y en el tope de la torre deetanizadora se envía como gas de venta; mientras que los líquidos pasan a una torre de estabilización de condensados (8), y en esta se generan gas licuado de petróleo (LPG) y líquidos de gas natural (LGN).

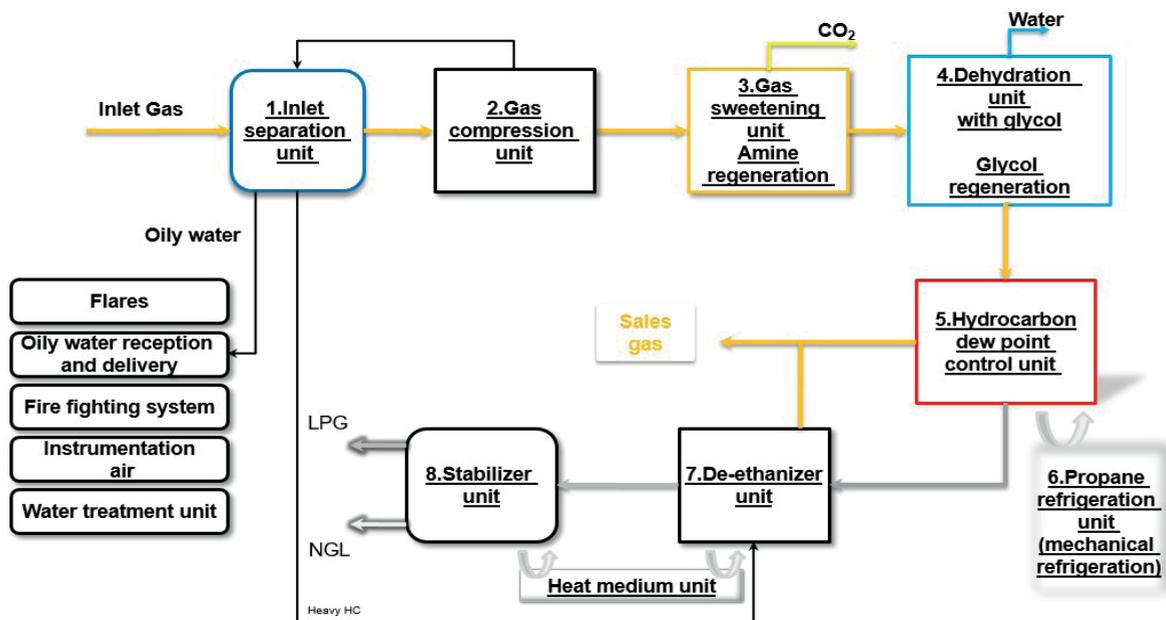


Figura 1. Diagrama de flujo de la planta de TG utilizada como caso de estudio.

## 2.2 Caracterización de la corriente de CO<sub>2</sub> a purificar

Se tomaron muestras de la corriente de gas ácido de la torre de regeneración del sistema de endulzamiento de la planta de TG (corriente de CO<sub>2</sub> en la Figura 1). Las condiciones de operación de la torre de regeneración de amina en el momento del muestreo fueron, en promedio, 115 °C en los fondos, 97 °C en la parte superior y 62 kPa de presión. Las muestras de gas ácido se analizaron en un cromatógrafo de gases 7890 A GC 2010 (Agilent, USA) equipado con una columna capilar de tipo fibra de vidrio (50 m de longitud, 0,53 mm de diámetro interno, 0,5 µm de espesor de película), conectada a un detector de ionización de llama (FID); y dos columnas tipo acero inoxidable (50 m, 0,5 µm, Agilent, USA) rellenas con tierra de diatomeas, conectadas a un detector de conductividad térmica (TCD). Además, se midió la humedad y la concentración de H<sub>2</sub>S en la corriente de gas ácido con un sistema Dragger (Colombia) usando el principio de medición colorimétrica.

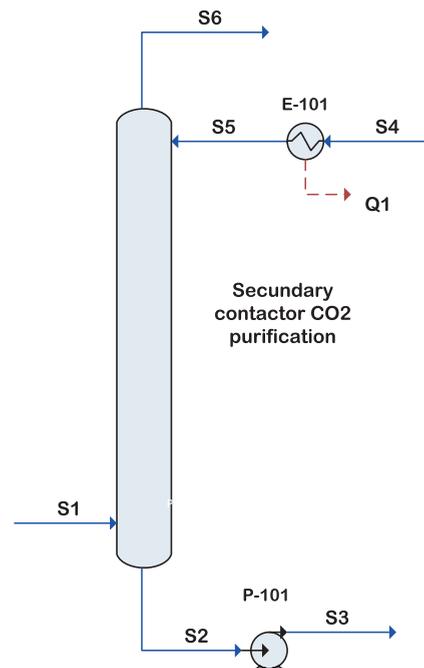
## 2.3 Simulación de los procesos de purificación de CO<sub>2</sub>

La purificación de CO<sub>2</sub> se simuló utilizando tres procesos: (1) eliminación de H<sub>2</sub>S por absorción con aminas, (2) deshidratación con TEG y (3) sistema criogénico Ryan Holmes para remoción de compuestos livianos (metano-etano). Cada tecnología se explica a continuación.

### 2.3.1 Proceso 1: Eliminación de H<sub>2</sub>S por absorción con aminas

La amina utilizada para este proceso fue MDEA, que se tomó del sistema de endulzamiento de la planta de TG (proceso 3 en la Figura 1), que normalmente funciona con un flujo de 0,23 m<sup>3</sup>/min, pero puede trabajar con 0,19 m<sup>3</sup>/min sin aumentar la carga ácida de la solución. Por tanto, se tomaron 0,037 m<sup>3</sup>/min de MDEA del sistema principal de amina y se recircularon al proceso de purificación de CO<sub>2</sub>, para eliminar H<sub>2</sub>S de la corriente de gas ácido (corriente de CO<sub>2</sub> en la Figura 1). Ambos procesos, primario y secundario, se simularon usando ProMax (Versión 3.2, Bryan Research Engineering). El paquete termodinámico para el endulzamiento de

amina fue Soave-Redlich-Kwong (SRK), el cual predice las propiedades de la fase líquida por el modelo de líquido de reacción electrolytica (ELR) y las propiedades de la fase de vapor utilizando las ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kong (SRK) [10]. La Figura 2 muestra el sistema simulado. La corriente de CO<sub>2</sub> entra en una torre de contacto (S1) de 6 etapas teóricas; estas son las mismas etapas teóricas de la torre real del proceso de endulzamiento de la planta de TG. Se tomaron las mismas etapas teóricas porque un número menor de etapas disminuye el tiempo de residencia y, por tanto, la absorción de H<sub>2</sub>S. La relación de etapas reales a etapas ideales fue de 3, según el modelo cinético TSWEET de ProMax, que busca un tiempo de residencia apropiado del líquido en la columna.



**Figura 2.** Diagrama de flujo del proceso diseñado en ProMax para la absorción de H<sub>2</sub>S. Las líneas azules continuas representan corrientes de materia y las líneas rojas punteadas representan corrientes de energía. Notación del equipo: P: Bomba, E: Intercambiador de calor.

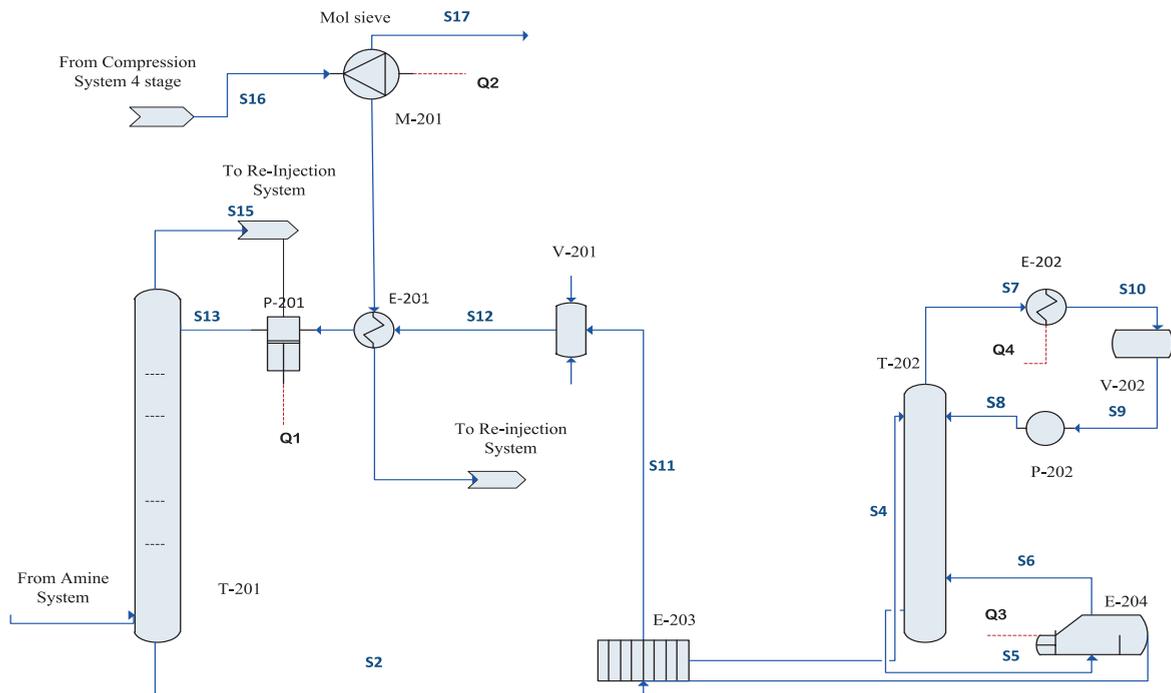
De acuerdo con la Figura 2, la solución de amina de la planta de proceso de amina primaria se enfría y entra en la parte superior de la torre (S5). La amina en el fondo de la torre se envía a la etapa de amina primaria a regenerar (S3). Este proceso es posible debido a que la solución de amina usada se toma del proceso principal de endulzamiento de la planta de estudio y esto disminuye el costo de implementar un sistema de

regeneración para esta tecnología. Este proceso de configuración se estableció así para conseguir la eliminación del H<sub>2</sub>S de la corriente de CO<sub>2</sub>.

### 2.3.2 Proceso 2: Deshidratación con TEG

La Figura 3 muestra el proceso requerido para reducir el agua en la corriente de CO<sub>2</sub>. El paquete de propiedades termodinámicas utilizado fue la ecuación de estado de Redlich-Kwong modificada por Soave, que puede describir las fases

líquidas y de vapor y es adecuada para sustancias polares [9]. ProMax recomienda para el proceso de deshidratación, que la pureza típica del TEG después de la regeneración sea de 98,7% p/p y la temperatura del regenerador de glicol está limitada por la degradación térmica del TEG (204 °C). Martínez [9] mostró que las bandejas de burbujas en un sistema TEG/gas tienen un 25% de eficiencia total. En consecuencia, las etapas teóricas se dividieron por la eficiencia global para el cálculo de las etapas reales, obteniendo 28 etapas reales.



**Figura 3.** Diagrama de flujo del proceso diseñado en ProMax para deshidratación. Las líneas azules continuas representan corrientes de materia y las líneas rojas punteadas representan corrientes de energía. Notación del equipo: P: Bomba, E: Intercambiador de calor, V: Vasija, M: Mol Sieve, T: Torre.

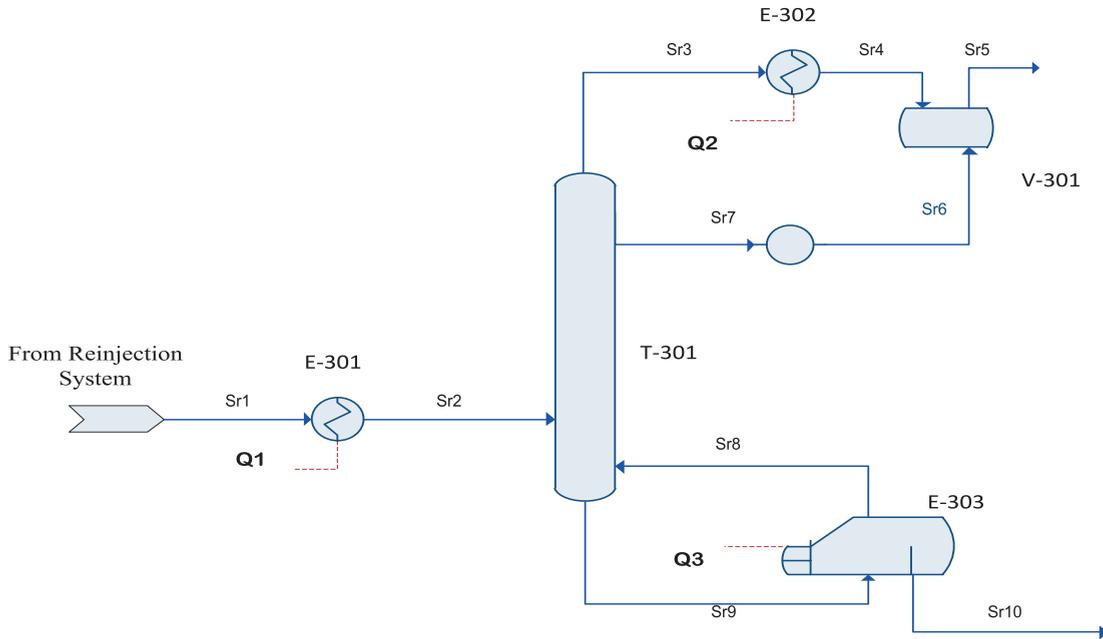
En la Figura 3, el gas entra por el fondo de la torre (desde el sistema de amina de la Figura 2) y el TEG entra en la parte superior (S13). El glicol rico (S2) sale del fondo de la torre y pasa a través de un intercambiador de placas (glicol rico/pobre), donde intercambia calor con el glicol pobre para aumentar la temperatura. La solución de glicol regenerado (S12) pasa a través del intercambiador de calor de placas y luego se enfría con el gas de proceso y vuelve a la etapa de absorción (S13). Por su lado, el gas parcialmente saturado sale de la parte superior de la torre

(S15). El gas a alta presión vuelve a circular a la etapa de deshidratación (S16), y a continuación, pasa a través del tamiz moléculas. El diseño de un sistema de deshidratación con desecantes implica: la cantidad requerida de desecante, el diámetro y la longitud del lecho y el suministro de calor necesario para la regeneración del lecho (S17). La vasija V-201 cumple la función de sistema *Make-up*, que se usa en el proceso en planta para realizar las reposiciones de glicol, cuando se generan pérdidas por arrastre o para aumentar la concentración de glicol en la mezcla.

### 2.3.3 Proceso 3: Sistema criogénico Ryan Holmes

La Figura 4 muestra el diagrama de flujo del proceso Ryan Holmes, en el que el gas seco entra a alta presión y libre de agua. La torre de fraccionamiento tiene 6 etapas teóricas y 24 etapas reales. El paquete termodinámico utilizado fue Peng-Robinson. Esta ecuación de estado da

resultados similares a los de Soave, sin embargo, es más precisa para predecir las densidades de los compuestos en fase líquida, especialmente no polares [11]. El gas sufre una caída de presión y pasa a través del intercambiador de calor, donde la temperatura cae a  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Sr2). Después de esto, pasa a una torre de fraccionamiento, donde los compuestos orgánicos volátiles como metano y etano se separan (Sr5) y el  $\text{CO}_2$  sale en la parte inferior como líquido (Sr10).



**Figura 4.** Diagrama de flujo del proceso Ryan Holmes diseñado en ProMax. Las líneas azules continuas representan corrientes de materia y las líneas rojas punteadas representan corrientes de energía. Notación del equipo: E: Intercambiador de calor, V: Vasija, T: Torre.

### 2.4 Recuperación y pureza de $\text{CO}_2$

La eficiencia de cada sistema se determinó mediante un balance de masa en cada tecnología,

dadas las entradas y salidas. Se evaluó la recuperación de  $\text{CO}_2$ , de acuerdo con la ecuación 1, donde los flujos están en  $\text{kmol/h}$ , y la pureza de dicha corriente se contrastó con el valor requerido en la industria alimenticia, de mínimo 99,95% mol.

$$\text{Recuperación de } \text{CO}_2 = \frac{\text{Salida de } \text{CO}_2 \left(\frac{\text{kmol}}{\text{h}}\right)}{\text{Entrada de } \text{CO}_2 \left(\frac{\text{kmol}}{\text{h}}\right)} \quad \text{Ec. (1)}$$

### 2.5 Costos de operación

La evaluación de la factibilidad económica de cada planta simulada se realizó mediante una evaluación económica clase V, de acuerdo a la American Association of Cost Engineers [12]. Estas evaluaciones generalmente se realizan para evaluar proyectos en etapa de concepto y producir estimaciones de costos totales con una precisión

de predicción de entre 30 y 50%. Todas las estimaciones de costos se relacionan como costos de capital (Capex). Los costos de cada proceso se estimaron teniendo en cuenta todos los equipos y los servicios auxiliares. Por ejemplo, para estimar el costo de las bombas se tuvo en cuenta el tipo rotativo y alternativo. Para el costo de las torres de absorción, el diámetro y el número de placas teóricas. Y para el costo de los intercambiadores

de calor, el área de transferencia de calor y la energía interna [13]. Los cálculos de CAPEX se realizaron siguiendo la metodología descrita por Seider y col. [14], donde para cada tecnología se estimó el costo total y los servicios auxiliares asociados. Los cálculos de la torre de absorción en el proceso de deshidratación se realizaron mediante la metodología reportada por [9]. Los costos estimados se actualizaron a 2016 usando una tasa promedio de incremento de 1,2% anual del producto interno bruto (PIB) reportado por el banco mundial [15].

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1 Caracterización experimental de la corriente de CO<sub>2</sub>

**Tabla 1.** Caracterización de la corriente de CO<sub>2</sub> emitida en la planta de endulzamiento de gas natural

Componentes	Concentración (%mol)		
	1	2	3
CO <sub>2</sub>	91,67	70,19	91,82
Metano	0,00	0,25	0,00
Ethano	1,17	0,00	1,17
Propano	0,09	0,00	0,09
i-Butano	0,00	0,00	0,00
n-Butano	0,00	0,00	0,00
i-Pentano	0,00	0,00	0,00
n-Pentano	0,00	0,00	0,00
O <sub>2</sub>	0,59	6,23	0,59
N <sub>2</sub>	0,06	17,33	0,06
n-Hexano	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	6,42	6,00	6,26
H <sub>2</sub> S	276 ppm	200 ppm	250 ppm

Flujo total = 1177 m<sup>3</sup>/h, T = 44° C y P = 62 kPa

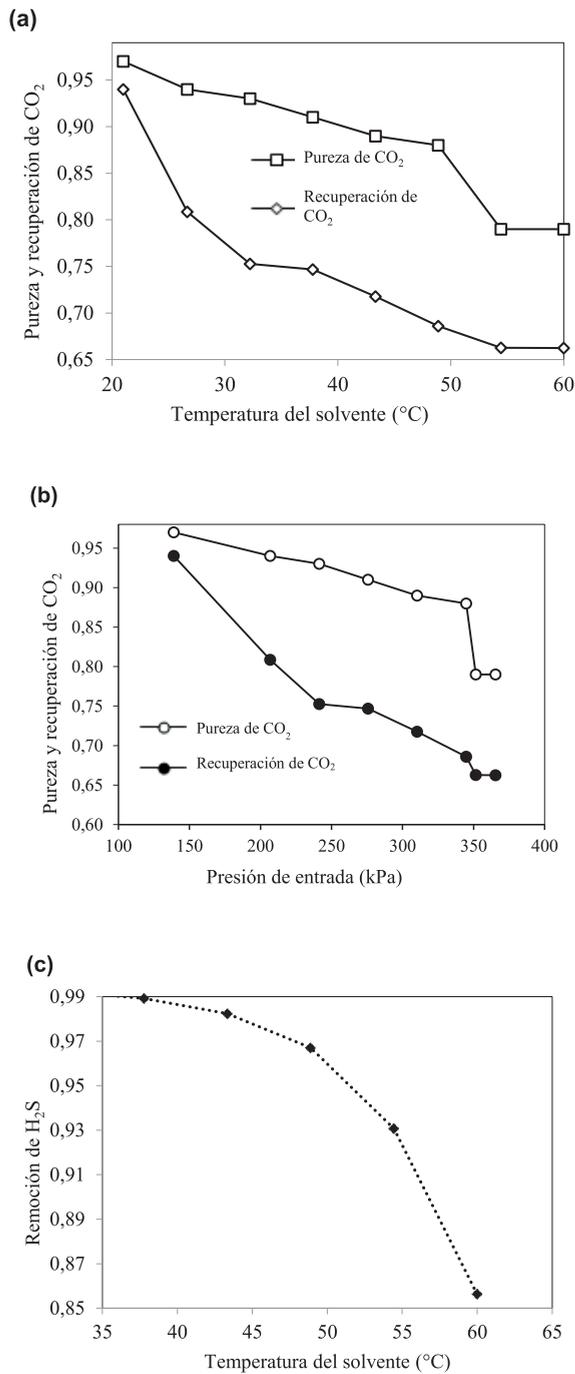
Debido a las variaciones en la concentración del gas de entrada a la planta de (TG), se realizaron varias mediciones del subproducto de CO<sub>2</sub> del proceso de endulzamiento en un mes para encontrar las mejores condiciones de funcionamiento, flujo no perturbado, cambios de presión y concentración en el flujo de entrada que entra a la planta de gas. Los resultados de tres muestras típicas se muestran en la Tabla 1. La variación en

la concentración de las muestras depende de las condiciones de funcionamiento del sistema de regeneración en la planta de TG, porque cuando la temperatura aumenta en la parte superior de la torre, se genera un arrastre de amina en la corriente de CO<sub>2</sub> emitida, debido a la desestabilización de la planta. De este modo, se seleccionó la muestra 1, que contenía 92% mol de CO<sub>2</sub>, 6,4% mol de agua y 276 ppm de H<sub>2</sub>S (esta composición se tomó como corriente de entrada para el proceso de purificación). Estas condiciones corresponden a los tiempos más estables de la planta sin que se hayan presentado perturbaciones en el proceso que pudieran alterar la medición.

#### 3.2 Simulación de los sistemas de recuperación y purificación de CO<sub>2</sub>

##### 3.2.1 Proceso 1: Eliminación de H<sub>2</sub>S por absorción con aminas

Se empleó absorción con MDEA para eliminar el H<sub>2</sub>S que viajaba con la corriente de CO<sub>2</sub> a la salida del sistema de endulzamiento de gas, utilizando la composición de la muestra 1 de la Tabla 1 y el proceso descrito en la Figura 2. Se estudiaron dos variables de proceso, la temperatura del solvente y la presión del gas de entrada a la torre de contacto. Utilizando ProMax, se varió la temperatura del solvente entre 21 y 60 °C y la presión de gas entre 138 y 379 kPa. Los resultados se muestran en la Figura 5. El punto más alto de recuperación y pureza de CO<sub>2</sub>, y la eliminación de H<sub>2</sub>S, se obtuvo a 21 °C y 138 kPa, estas condiciones de operación favorecen la reacción exotérmica entre la amina y el H<sub>2</sub>S. La presión en el gas de entrada y la temperatura del solvente afectaron inversamente la absorción de H<sub>2</sub>S. La temperatura del solvente que entra a la torre de contacto debe ser 10 °C mayor que la temperatura del gas, para evitar la condensación de hidrocarburos [16]. Sin embargo, en este caso, y considerando que la corriente de gas tiene una alta concentración de compuestos ácidos, la temperatura del solvente podría reducirse a 23 °C. Para este caso, se verificó la viscosidad del solvente para determinar a qué temperatura dejaría de fluir, lo que ocurrió a 15 °C.



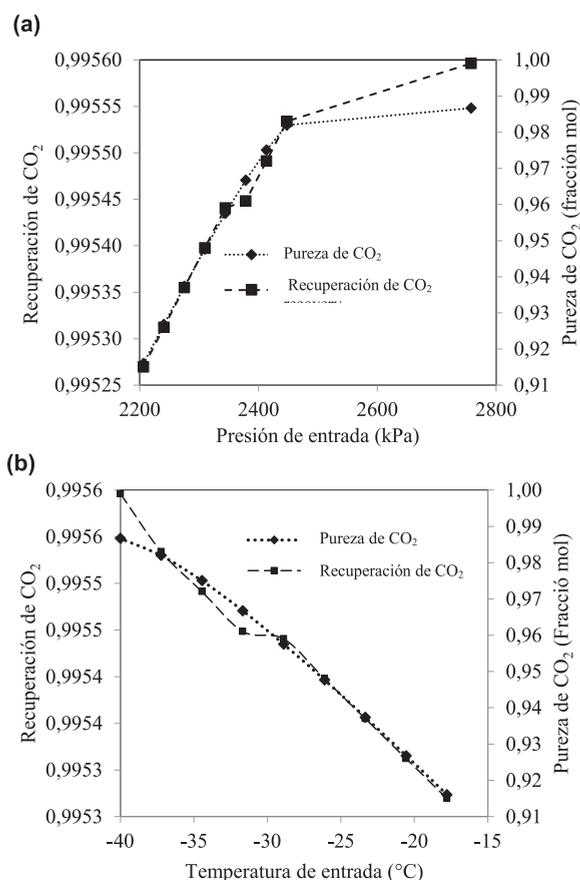
**Figura 5.** Efecto de (a) la temperatura del solvente, (b) de la presión de entrada de gas y (c) la temperatura del solvente sobre la recuperación y la pureza de CO<sub>2</sub> durante la eliminación de H<sub>2</sub>S por absorción con MDEA.

### 3.2.2 Proceso 2: Sistema de deshidratación con TEG

El contenido de agua en la corriente de CO<sub>2</sub> mostrado en la Tabla 1, se eliminó por deshidratación con TEG, de acuerdo con el proceso de la Figura 3. Para ello, se varió la temperatura del rehervidor de la torre de destilación entre 149 y 204 °C, hasta alcanzar la concentración de TEG más alta en la torre de regeneración. De esta manera, se obtuvo una mayor absorción de agua libre en el gas debido a que, a mayor concentración de glicol en la solución regenerada, mayor su capacidad de absorción. Adicionalmente, para eliminar la cantidad de agua total de la corriente de gas, se incluyó un tamiz molecular a la salida del tope de la torre contactora del sistema de deshidratación, donde el gas pasó a través del lecho adsorbente y retuvo selectivamente las moléculas de agua, hasta llevar la concentración de agua a 0% mol en la corriente S17 [6].

### 3.2.3 Proceso 3: Sistema criogénico Ryan Holmes

La tecnología Ryan Holmes de la Figura 4 se empleó para purificar el CO<sub>2</sub> por procesos criogénicos. La Figura 6 muestra el efecto de variar la temperatura y la presión de la corriente de entrada al proceso sobre la recuperación y pureza de CO<sub>2</sub>. Para obtener la máxima recuperación de CO<sub>2</sub> en la parte inferior de la torre, se requirió una presión de 2758 kPa y una temperatura en el condensador de -40 °C. Para la torre de fraccionamiento, se establecieron 6 etapas teóricas, teniendo en cuenta las condiciones de diseño definidas en el simulador de procesos (ProMax) para procesos criogénicos. El aumento del número de las etapas de la torre no varió la recuperación de CO<sub>2</sub> ni el perfil de la torre, ya que este proceso estaba en su máximo punto operativo. El método CDC (condensación y destilación criogénica) se ha empleado para la eliminación de CO<sub>2</sub> en mezclas de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> y otros gases usados en la recuperación de hidrocarburos de fuentes naturales. Este proceso requiere un consumo elevado de energía cuando la concentración de CO<sub>2</sub> en los gases de entrada es baja [8].



**Figura 6.** Efecto de (a) la presión de la corriente de gas de entrada y (b) la presión de la temperatura del condensador sobre la recuperación y la pureza de CO<sub>2</sub> durante la simulación del proceso Ryan Holmes.

### 3.3 Recuperación y pureza de CO<sub>2</sub> de las tecnologías simuladas

El objetivo de este estudio fue proponer un proceso de purificación de la corriente de CO<sub>2</sub> desechada en los sistemas de endulzamiento de gas, que permita su posterior uso en la industria alimenticia, donde el CO<sub>2</sub> debe tener una pureza superior al 99,95%. La Tabla 2 muestra los resultados de máximas recuperación y pureza de CO<sub>2</sub>

obtenidos con cada tecnología, además de su comparación con otras tecnologías reportadas. El Proceso 1: Eliminación de H<sub>2</sub>S por absorción con aminas arrojó valores de pureza y recuperación de CO<sub>2</sub> considerablemente elevadas. El Proceso 2: Deshidratación con TEG, que incluyó un tamiz molecular, entregó una pureza de CO<sub>2</sub> de 99,81%, con una recuperación de 99,74%. La adsorción con tamiz molecular se ha reportado con recuperaciones del 95% [17], superadas en este estudio por su combinación con un sistema de absorción con TEG. Las mayores recuperación y pureza de CO<sub>2</sub> se obtuvieron con el Proceso 3: Sistema criogénico Ryan Holmes (99,91 y 99,90%, respectivamente). La recuperación del Proceso 3 se ha reportado como superior al 95% y produce CO<sub>2</sub> líquido de alta pureza [17]. Sin embargo, ninguna de las tecnologías alcanzó los estándares requeridos por la industria alimenticia de manera aislada. Por ello, se diseñaron combinaciones para aumentar la pureza de la corriente de CO<sub>2</sub>. La combinación (1) integró los procesos 1 y 2, finalizados con un proceso de compresión. Esta combinación arrojó una corriente de CO<sub>2</sub> con una pureza de 99,83% y una recuperación de 99,85%, debido a la combinación de la absorción y la adsorción. La capacidad del sistema de absorción depende de la saturación de gas de TEG; sin embargo, la combinación del sistema de deshidratación y el tamiz molecular es significativamente eficaz en la purificación. No obstante, la combinación aún no entrega una corriente lo suficientemente pura para la industria alimenticia. Esta corriente podría ser usada en el recobro mejorado del petróleo en campos de la misma planta de gas [2]. Finalmente, la combinación 2, que incluye los tres sistemas simulados, permite obtener una corriente de CO<sub>2</sub> con la pureza requerida por la industria alimenticia en la fase líquida. Además, el CO<sub>2</sub> producido en fase gaseosa se puede comercializar para usos de menor pureza.

**Tabla 2.** Eficiencia y costos de los procesos simulados

Proceso	Pureza de CO <sub>2</sub> (mol%)	Recuperación de CO <sub>2</sub> (%)	Flexibilidad de Operación	Costo total (USD)	Costo normalizado (USD/tCO <sub>2</sub> )
1. Eliminación de H <sub>2</sub> S por absorción con aminas	98,72	94,02	Moderada	\$ 32,129	\$4
2. Deshidratación con TEG	99,81	99,74	Moderada	\$ 89,772	\$12
3. Sistema criogénico Ryan Holmes	99,90	99,91	Moderada	\$ 158,430	\$21
Combinación 1: Procesos 1 y 2 + Compresión	99,83	99,85	Moderada	\$ 286,322	\$37
Combinación 2: Procesos 1, 2 y 3 + Compression	99,95	99,99	Baja	\$ 412,623	\$53
Otros estudios					
Absorción	--	90,0 – 98,0 [18]	Moderada [19]	--	\$42-61 [20]
Absorción	--	80,0-95,0 [21]	Moderada [21]	--	
Criogénico Ryan Holmes	--	>95,0 [17]	Baja [18]	--	

La flexibilidad operacional de las tres tecnologías se analizó con base en las condiciones de operación de los procesos diseñados. La Tabla 2 muestra dos niveles de flexibilidad operacional: moderada y baja. Los procesos 1 y 2 presentan flexibilidad moderada debido a que el control de las condiciones de operación es relativamente sencillo por la experiencia de la industria O&G en estos sistemas. Mientras que, en sistemas criogénicos como el Ryan Holmes, se requerirá una mayor supervisión debido a la manipulación de fluidos supercríticos, lo que la cataloga con una flexibilidad operacional baja.

### 3.4 Costos de inversión

La Tabla 2 muestra los costos de inversión de capital (CAPEX) de las tecnologías y sus combinaciones. Los valores se presentan como costo total en dólares (USD) y normalizados por tonelada de CO<sub>2</sub> tratada [5]. Se observa que el aumento de pocos puntos porcentuales en la pureza del CO<sub>2</sub> requiere aumentos en las inversiones de capital de más de un orden de magnitud. La combinación 1, aunque no logra la pureza requerida para la industria alimenticia, puede producir un CO<sub>2</sub> apto para su reinyección en los pozos de petróleo y otros usos para diferentes industrias a un costo competitivo [20], con un valor de 37 USD/tCO<sub>2</sub>. Los procesos que involucraron el sistema criogénico mostraron altos costos debido

a los procesos de compresión y secado de gas a bajas temperaturas, donde el CO<sub>2</sub> obtenido está en fase líquida. La combinación 2 es 31% más costosa que la combinación 1, pero entrega el CO<sub>2</sub> requerido.

De esta manera, la corriente de CO<sub>2</sub> emitida en las plantas de endulzamiento de gas puede tratarse por una combinación de sistemas de absorción con MDEA para retirar el H<sub>2</sub>S, de deshidratación con TEG para retirar la humedad y de purificación final por un proceso criogénico Ryan Holmes. Esta combinación de procesos tendría unos costos de inversión cercanos a 53 USD/tCO<sub>2</sub>, para un CO<sub>2</sub> que puede comercializarse a valores superiores a 5000 USD/tCO<sub>2</sub>. La tecnología de Oxy-combustión de CO<sub>2</sub> ha reportado costos de 52 USD/tCO<sub>2</sub>, similar al resultante de la combinación 2. De la misma manera, la combinación 1 arroja un valor de 37 USD/tCO<sub>2</sub>, menor comparada con las tecnologías mencionadas, con un CO<sub>2</sub> de pureza apta para variadas aplicaciones [20].

## 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se simularon tres procesos para la purificación del CO<sub>2</sub> emitido en una planta de tratamiento de gas natural. El Proceso 1, consistente de la eliminación de H<sub>2</sub>S por absorción con

aminas, produjo una pureza y una recuperación de CO<sub>2</sub> de 98,72 y 94,02%, respectivamente. El Proceso 2: Deshidratación con TEG combinado con tamiz molecular, entregó una pureza de CO<sub>2</sub> de 99,81% y una recuperación de 99,74%. El Proceso 3: Sistema criogénico Ryan Holmes entregó una recuperación y una pureza de CO<sub>2</sub> de 99,91 y 99,90%, respectivamente. Debido a que ninguna tecnología por sí sola entregó el objetivo de pureza de CO<sub>2</sub> de 99,95% mol para su uso en la industria alimenticia, se ensayaron diferentes combinaciones. La combinación de las tres tecnologías permite obtener un CO<sub>2</sub> al 99,95% mol en la fase líquida del proceso. Los costos de las tecnologías oscilaron entre 4 y 53 USD/tCO<sub>2</sub>, relacionados directamente con la pureza obtenida.

De esta manera, la purificación del CO<sub>2</sub> emitido en plantas de endulzamiento de gas natural por la combinación de sistemas de endulzamiento con MDEA, deshidratación con TEG y sistema criogénico Ryan Holmes, puede entregar corrientes de CO<sub>2</sub> de alta pureza (99,99%) que puede ser usado en la industria alimenticia, con un costo de inversión comparable a otras tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> (53 USD/tCO<sub>2</sub>).

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de La Sabana por su apoyo en la financiación del proyecto ING-192-2016. N. Gámez agradece la empresa Stork (MASA) por facilitar la información para este proyecto y el apoyo a sus estudios de maestría.

## REFERENCIAS

[1] Comisión de Regulación de Energía y Gas. Resolución No. 071. Reglamento Único de Transporte de Colombia. Sesión No. 324. Especificaciones de calidad del gas natural en el punto de entrada del sistema de transporte [Online], 2007. Disponible en: <http://bilateralenergy.com/Reglamento%20Unico%20de%20Transporte%20de%20Gas%20Natural.pdf>

[2] A. Ahmed, M. Gavin, "Industrial Design Gas and Optimization of CO<sub>2</sub> Capture, Dehydration, and Compression Facilities", Gas Processors Association Convention, Bryan Research & Engineering [Online], 2009. Disponible en: [https://www.bre.com/PDF/Industrial-Design-Gas-and-Optimization-of-CO<sub>2</sub>-Capture-Dehydration-and-Compression-Facilities.pdf](https://www.bre.com/PDF/Industrial-Design-Gas-and-Optimization-of-CO2-Capture-Dehydration-and-Compression-Facilities.pdf)

[3] Gas Processors Association, Engineering Data Book, 12<sup>a</sup> ed, Tulsa, Oklahoma, 2004.

[4] B. Moreno, E.A. Campanella, "Simulation of the Chemical Absorption Process with Amines Solutions for Biogas Purification", *Inf. tecnol.* vol. 24, pp 25-32, 2013. doi: 10.4067/S0718-07642013000100004.32.

[5] C. Echeverry, "Estimación de la emisión de gases de efecto invernadero en el municipio de Montería (Córdoba, Colombia)", *Revista Ingenierías Universidad de Medellín* vol. 5. pp. 85-09, julio 2006. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/rium/v5n9/v5n9a08.pdf>

[6] H.M. Ribon, N. Santos, O.P. Ortiz, "Métodos de deshidratación de gas natural", *Revista Fuentes: El Reventón Energético* vol. 8, pp. 55-64, julio 2010.

[7] E.N. Aguilera, M.E. Sánchez, J.M. Ortiz, "Adsorbentes para la deshidratación de gas húmedo dulce: avances y tendencias", *Tecnología Química* vol. 33, pp. 47-63, enero 2013. Disponible en: <http://revistas.uo.edu.cu/index.php/tq/article/viewFile/844/808>

[8] A.J. Finn, Contain Natural Resources [Online], Processing of Carbon Dioxide Rich Gas. GPA Conference. Manchester, 2014. Disponible en: <http://www.costain.com/media/13020/gpa-conference-sept-20141mb.pdf>.

[9] M.J. Martínez, Deshidratación de gas natural [Online], 2011, pp. 141-152. Disponible en: [https://www.academia.edu/31232586/Deshidratacion\\_del\\_gas\\_natural\\_marcias\\_martinez.pdf?auto=download](https://www.academia.edu/31232586/Deshidratacion_del_gas_natural_marcias_martinez.pdf?auto=download)

- [10] L. Addington, C. Ness. An evaluation of General “Rules of thumb” in amine Sweetening Unit design Gas and Operation [Online], Gas Processors Association Convention, Bryan Research and Engineering. Disponible en: <http://www.eighbooks.com/lib.php?q=chemical-engineering-7th-edition-solutions-manual#!>
- [11] R. Perry Robert, G. Don Green, Maloney J, Manuel del Ingeniero Químico. 7<sup>a</sup> Ed. McGraw-Hill Education, 2001, 11.4.
- [12] American Association of Cost Engineers [Online], 2015. Disponible en: <http://www.aacei.org/>.
- [13] N. Berghout, M. van den Broek, A. Faaij, “Techno-economic performance and challenges of applying CO<sub>2</sub> capture in the industry”, *Int. J. Greenhouse Gas Control* vol. 17, pp. 259-279, September 2013. doi: 10.1016/j.ijggc.2013.04.022.
- [14] W.D. Seider, J.D. Seader, D.R. Lewin, *Product & Process Design Gas Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation*, 3rd ed., Wiley, New Jersey, 2009.
- [15] World Bank, 2017. Disponible en: <http://www.worldbank.org/>.
- [16] M. Netušil & P. Ditl, “Natural Gas Dehydration” in *Natural Gas - Extraction to End Use*, S.B. Gupta, Ed. InTech, Octubre, 2012, pp. 4-22.
- [17] M. Mondal, H. Balsora, P. Varshney, “Progress and trends in CO<sub>2</sub> capture/separation technologies”, *Energy* vol. 46, pp. 431-441, October 2012. doi: 10.1016/j.energy.2012.08.006.441.
- [18] S. Mamun, V.Y. Dindore, H.F. Svendsen, “Kinetics of the reaction of carbon dioxide with aqueous solutions of 2-((2-aminoethyl) amino) ethanol”, *Ind. Eng. Chem. Res* vol. 46, pp 385–394, December 2007. doi: 10.1021/ie060383v.
- [19] A.A. Olajire, “CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review”, *Energy* vol. 35, pp. 2610-2628, June 2010. doi: 10.1016/j.energy.2010.02.030.
- [20] M. Finkenrath, *Cost and Performance of Carbon Dioxide Capture from Power Generation*, IEA Energy Pap. (2011) 51. doi:10.1002/ceat.201100444.
- [21] A. Meisen, X. Shuai, “Research and development issues in CO<sub>2</sub> capture”, *Energy Convers. Manag.* Vol. 38, pp. S37-S42, 1997. Doi: 10.1016/S0196-8904(96)00242-7.

# Preparation and Characterization of Potato Starch Microparticles with Acrylamide by Microwave Radiation.

## Preparación y Caracterización de Micropartículas de Almidón de Papa con Acrilamida por Irradiación de Microondas.

Lina M. Rodríguez - Pineda<sup>a\*</sup>  
Efrén de J. Muñoz-Prieto<sup>b</sup>  
Carlos A. Rius-Alonso<sup>c</sup>  
Joaquín. Palacios-Alquisira<sup>c</sup>

Fecha de Recepción: 14 - mar. - 2018.

Fecha de Aceptación: 17 - may. - 2018.

### Abstract

In this study on decreasing the particle size of the potato starch, ultrasound and acid hydrolysis methods were carried out at the same time. The starch microparticles (SMP) obtained were modified with acrylamide (AM) monomer by microwave irradiation, employing a small concentration of chemical initiator. It was found that, with a low concentration of potassium persulfate (PPS) in aqueous medium and microwave assistance, starch microparticles grafted with acrylamide could be prepared quickly. Native starch, starch microparticles and grafted copolymers were characterized by various analytical techniques. The Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis demonstrates group acrylamide attachment to starch microparticles chains. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) demonstrate an increased amorphous region of starch microparticles and grafted copolymers, while the thermogravimetric analysis (TGA) highlighted the increase in thermal stability of the copolymers in comparison to potato starch microparticles.

**Keywords:** Grafting, hydrolysis, microwave, starch microparticle, ultrasound.

---

a Escuela de Posgrados de la Facultad de Ciencias-Programa Maestría en Química Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Avenida Central del Norte, Vía Paipa, Tunja - Boyacá, Colombia.

b Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, UPTC. Avda. Central del Norte, Vía Paipa Tunja, 39-115, Boyacá, Colombia.

c Depto. Físicoquímica Posgrado. Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, Circuito Escolar, Coyoacán 04510. CDMX.

\* e-mail: [lina.rodriguez@uptc.edu.co](mailto:lina.rodriguez@uptc.edu.co)

## Resumen

En este estudio para la disminución del tamaño de partícula del almidón de papa, se llevaron a cabo métodos de hidrólisis ácida y ultrasonidos al mismo tiempo. Las micropartículas de almidón (SMP) obtenidas se modificaron con monómero de acrilamida (AM) mediante irradiación de microondas, empleando una pequeña concentración de iniciador químico. Se encontró que, con una baja concentración de persulfato de potasio (PPS) en medio acuoso y asistencia de microondas, las micropartículas de almidón injertadas con acrilamida podrían prepararse rápidamente. El almidón nativo, las micropartículas de almidón y los copolímeros injertados se caracterizaron por diversas técnicas analíticas. El análisis por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) demuestra la unión del grupo acrilamida a las cadenas de micropartículas de almidón. La difracción de rayos X (XRD) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) demuestran un incremento en la región amorfa de las micropartículas de almidón y copolímeros injertados, mientras que el análisis termogravimétrico (TGA) destacó el aumento de la estabilidad térmica de los copolímeros en comparación con las micropartículas de almidón de papa.

**Palabras clave:** Injerto, hidrólisis, microondas, micropartículas de almidón, ultrasonido.

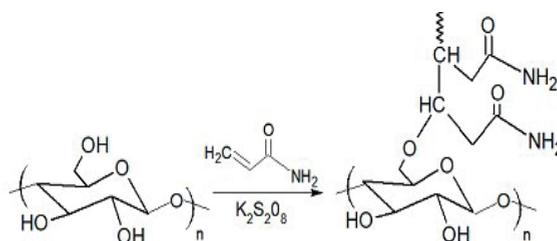
## INTRODUCTION

Starch is a natural polymer obtained from renewable sources that is biodegradable and available in abundance. In many industrial applications, the native starch has some disadvantages such as low solubility, rapid thermal decomposition, high retrograde and low resistance to shear. To overcome these disadvantages and obtain better properties, the starch can be modified by physical, chemical and enzymatic processes.[1–3]

In recent years, the microparticles (MP) obtained from polysaccharides have become the subject of several investigations, with important applications in the field of microcomposites, packaging, cosmetics, biomedical applications, colloidal stabilizers and the oil industry, all of which can be attributed to the fact that they provide a high ratio of surface area / volume, which favors phenomena of mass and energy transfer, thereby helping to resolve a variety of problems in different industries. [4, 5] The starch microparticles SMPs have been prepared by various methods such as ultrasonication, [6]Field Effect Scanning Electron Microscopy (FE-SEM high pressure homogenization, emulsification, [7] acid hydrolysis, [8] microprecipitation, [9] extrusion, [10] and a combination of hydrolysis and ultrasonication; [5, 11] the particles obtained are under 500 nm in size.

Graft copolymerization (Figure 1) is a method for modifying the properties of polymers,

particularly when vinyl monomers are used; a product with better physical and chemical properties is obtained, in agreement with the nature of the monomer. Free radical grafting methods are the most commonly employed. [12, 13] Microwaves were born as a potential source of thermal energy that constitutes a new method for heating materials.[14,15] Microwave-assisted free radical polymerization is being implemented as a current method in polymer science to achieve grafted materials with or without an initiator (catalyst).[15–19]”ISBN” : “0141-8130”, “ISSN” : “01418130”, “PMID” : “20951725”, “abstract” : “Polyacrylamide grafted starch (St-g-PAM The aim of the present article is to prepare potato starch microparticles by combining the hydrolysis and sonication methods, and to enable the copolymerization of acrylamide (monomer) graft through the chains of the potato starch microparticles using microwaves. Also reported are the physicochemical characterizations of starch, starch microparticles and microparticles grafted with acrylamide: Several analytical methods were employed: FTIR, SEM, XRD and TGA.



**Figure 1.** Copolymerization reaction of acrylamide-g-starch microparticle.

## EXPERIMENTAL

### Materials

The potato tubers (*Solanum Tuberosum*) of the “pastusa” variety were purchased in a local market in Tunja, Boyacá, Colombia. The sulfuric acid 98% was purchased from J.T. Baker; the acrylamide (monomer) was obtained from Merck, Germany; the sodium bisulfite, potassium persulfate and acetone were purchased from Sigma Aldrich and used as received.

### METHODS

#### Extraction of potato starch and preparation of microparticles

Starch from the potatoes obtained (*Solanum Tuberosum*) was extracted by means of the process described by Otárola *et al.*, [20] Novelo and Betancur. [21] The potatoes were peeled, cut into small slices and placed in sodium bisulfite at a concentration of 1500 mg/mL, at a ratio of 1: 3 (w / v) for 30 min. The pieces were liquefied for 2 min and the mass obtained was placed in an Erlenmeyer flask with sodium bisulfite at 1500 mg/L, with a ratio of 1: 1 (v / v). This starch mixture was filtered to remove the fiber, and the filtrate was allowed to stand for 8 h at 4° C. Then, the supernatant liquid was removed, and the starch suspension was washed repeatedly with distilled water, the last wash being centrifuged for 12 min at 2500 rpm to obtain the starch. Subsequently, the starch obtained was dried for 12 hours at 50° C in an oven, finally packaged in a hermetic polyethylene bag for later use.

The starch microparticles were prepared following the procedure described in the work of Mohammad Amini and Razavi. [5] Simultaneous treatments of acid hydrolysis and sonication for the suspension of starch were carried out as follows: 50 mL of potato starch suspension with

a concentration of 15% (w / w) prepared in 3.16 mol/L sulfuric acid was immediately put through sonication with an ultrasonic device (Cole - Parmer ultrasonic processors) with a nominal power of 20 KHz 350 W, which was maintained at 40 ° C and sonicated at 80% amplitude for 30 min, after which the solutions were centrifuged at 10.000 rpm for 10 min and were washed repeatedly with distilled water. The samples were lyophilized.

#### Preparation by microwave irradiation of acrylamide grafted to starch microparticles (SMP-g-PAM), employing potassium persulfate (PPS) as free radical generator.

The SMP-g-PAM copolymers were obtained by coupling the method reported in the study of Singh *et al.*, [22] 0.1 g of starch microparticles being dissolved in 5 mL of distilled water. The required amount of acrylamide (0.2-0.7 g) was solubilized in 1.5 mL of water and added to the starch microparticle solution, stirred well and transferred to the reaction tube (10 mL) and an amount of potassium persulfate (PPS) (0.01-0.040g) was added. The tube was inserted into a microwave oven (CEM, Discovery Synthesis) and the microwave oven was activated at ~ 3 W, to maintain a constant temperature of 50° C during the reaction time (1-7 min). After completing the reaction, the vessel was transferred to an ice water bath and the gel remaining in the reaction vessel was placed in sufficient acetone. The precipitate obtained was taken and dried at 60° C for 12 h. The percentage of grafting i.e the percent increase in weight of starch microparticles upon grafting after complete removal of the to be grafted acrylamide monomer. The success of a grafting is usually measured in terms of the grafting efficiency the fraction of the monomer that is grafted onto the polymer vs. that which is either unchanged or is consumed in side reactions such as homopolymerisation. By means of the following equations (1 and 2) the percentage and efficiency of the graft were calculated respectively

$$\% \text{ Grafting} = \frac{\text{Weight of graft copolymer} - \text{Weight of SMP}}{\text{Weight of SMP}} \times 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ Efficiency} = \frac{\text{Wt. of graft copolymer} - \text{wt. of SMP}}{\text{Wt. of monomer}} \times 100 \quad (2)$$

### SEM characterization

With the use of a scanning electron microscope from JEOL JSM-5900-LV (Japan), samples of starch, starch microparticles and the SMP-g-PAM (MCI-2) sample were studied for their morphology, the samples being covered beforehand with a thin layer of gold using the ion spray method.

### Analysis of Fourier-transform infrared spectroscopy

The spectra of starch, starch microparticles and SMP-g-PAM sample (MCI-2) were carried out in solid state, employing a spectrophotometer (FIR Spectrum 400 by Perkin-Elmer, USA) between 400 and 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### X-ray diffraction

The X-ray diffraction (XRD) studies were accomplished with a diffractometer (MODEL D8 ADVANCE DAVINCI). The starch, starch microparticles and SMP-g-PAM samples were scanned between  $3^\circ$  and  $70^\circ$ .

### Thermogravimetric study (TGA)

Starch, starch microparticles and SMP-g-PAM (MCI-2) were carried by means of a instrument (TGA4000 Perkin Elmer, USA) in a nitrogen inert atmosphere that ranged from  $20^\circ \text{C}$  to  $600^\circ \text{C}$  and with a heating rate of  $10^\circ \text{C}/\text{min}$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

### Extraction of potato starch and microparticles preparation

The starch weight content of the “pastusa” variety of potato (*Solanum tuberosum*) obtained after the extraction treatment was 15.35%, with a moisture content of 6.9% and an average particle size of  $25\mu\text{m}$  determined by SEM (Figure. 5a.), a result similar to that reported by other authors.[23]

Regarding the appearance of the suspension of potato starch with 15 wt.% solid content, as the sonication time is increased, the transparency improved and the fraction of sedimentation decreased. After 30 min of simultaneous ultrasound and sulfuric acid hydrolysis treatment, the starch suspension became totally transparent without any change to the solution fluidity, which is a good reference of a decrease in size of the starch granule[6]Field Effect Scanning Electron Microscopy (FE-SEM). The microparticles observed by SEM show agglomerations, and no individual particles can be observed. According Mohammad & Razavi,[5] particles smaller than 100 nm can be produced with simultaneous treatments of ultrasound and sulfuric acid hydrolysis. The reduction in size was determined, placing two grams of lyophilized particles in 5 mL of distilled water at  $25^\circ \text{C}$ , stirring well and then passing the resulting solution through a Millipore filter of  $0.2\mu\text{m}$  (200nm), where it was observed that all the solution had passed through the filter without leaving particles stuck to the filter surface, suggesting that the particles obtained have a size smaller than 200 nm.

### Preparation by microwave irradiation of SMP-g-PAM.

The SMP-g-PAM copolymers were prepared by microwave irradiation, different copolymer samples were prepared with various potassium persulfate (PPS) concentrations, acrylamide concentrations and reaction times. To maintain a constant temperature of  $50^\circ \text{C}$  in the reactions, the microwave equipment was programmed to  $\sim 3\text{W}$ . The reaction conditions are show in Table 1. In which it is observed that the maximum percentage of graft (613) is get with the use of the highest amount of acrylamide that was used, while the maximum yield or efficiency of the reaction (100%) was obtain with the longest reaction time (7 min), these results were expected due to the higher concentration of the monomer, greater grafting can be generated, and as the reaction time is longer, the complete conversion of the entire graft monomer can be reached.

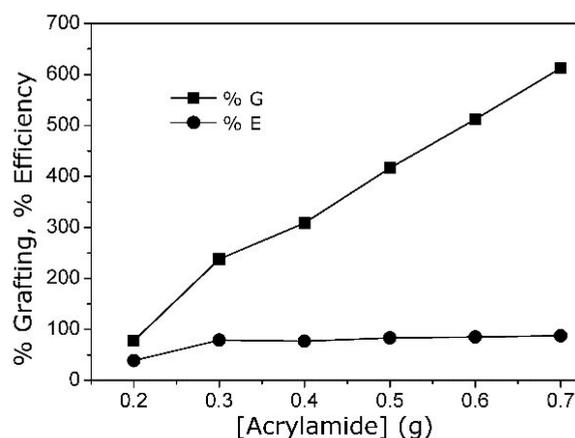
**Table 1.** % Grafting, % Efficiency of copolymer, reaction conditions used to prepare SMP-g-PAM copolymers by microwave assisted reaction at 50° C, SMP 0.1 g.

Sample	AA (g)	AA (mol)	PPS (g)	PPS (mol)	Time of irradiation (min)	Grafting (%)	Efficiency (%)
MCI-1	0.2	2.8x10 <sup>-3</sup>	0.025	9.2x10 <sup>-5</sup>	3	78	39
MCI-2	0.3	4.2x10 <sup>-3</sup>	0.025	9.2x10 <sup>-5</sup>	3	239	80
MCI-3	0.4	5.6x10 <sup>-3</sup>	0.025	9.2x10 <sup>-5</sup>	3	309	77
MCI-4	0.5	7.0x10 <sup>-3</sup>	0.025	9.2x10 <sup>-5</sup>	3	416	83
MCI-5	0.6	8.4x10 <sup>-3</sup>	0.025	9.2x10 <sup>-5</sup>	3	512	85
MCI-6	0.7	9.8x10 <sup>-3</sup>	0.025	9.2x10 <sup>-5</sup>	3	613	88
MCI-7	0.3	4.2x10 <sup>-3</sup>	0.010	3.7x10 <sup>-4</sup>	3	146	49
MCI-8	0.3	4.2x10 <sup>-3</sup>	0.015	5.5x10 <sup>-4</sup>	3	198	66
MCI-9	0.3	4.2x10 <sup>-3</sup>	0.020	7.4x10 <sup>-4</sup>	3	214	71
MCI-10	0.3	4.2x10 <sup>-3</sup>	0.030	1.1x10 <sup>-3</sup>	3	243	81
MCI-11	0.3	4.2x10 <sup>-3</sup>	0.035	1.3x10 <sup>-3</sup>	3	273	91
MCI-12	0.3	4.2x10 <sup>-3</sup>	0.040	1.5x10 <sup>-3</sup>	3	268	89
MCI-13	0.3	4.2x10 <sup>-3</sup>	0.025	9.2x10 <sup>-5</sup>	1	91	30
MCI-14	0.3	4.2x10 <sup>-3</sup>	0.025	9.2x10 <sup>-5</sup>	2	184	61
MCI-15	0.3	4.2x10 <sup>-3</sup>	0.025	9.2x10 <sup>-5</sup>	4	261	87
MCI-16	0.3	4.2x10 <sup>-3</sup>	0.025	9.2x10 <sup>-5</sup>	5	277	92
MCI-17	0.3	4.2x10 <sup>-3</sup>	0.025	9.2x10 <sup>-5</sup>	6	293	98
MCI-18	0.3	4.2x10 <sup>-3</sup>	0.025	9.2x10 <sup>-5</sup>	7	315	100

AA: Acrylamide; PPS: potassium persulfate; SMP: Starch Microparticles

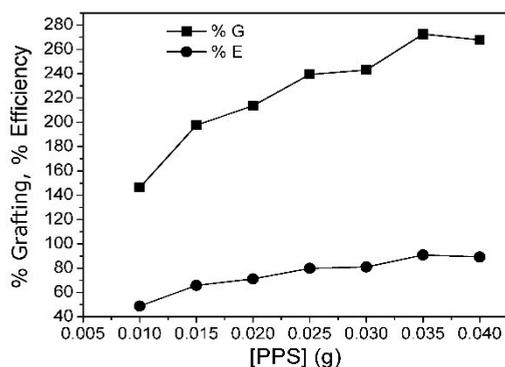
**Effect of monomer concentration.**

The effect of the concentration of acrylamide (monomer) on the % grafting was analyzed in the amounts of 0.2-0.7 g with 0.025 g of potassium persulfate and 0.1 g of SMP. Increasing the concentration of monomer led to an increase in the % efficiency and % grafting. With a chosen concentration of 0.3 g, at a variable power (~ 3 W), an irradiation exposure time of 3.0 min and a constant temperature 50° C, an efficiency of 79.3% was observed, which is almost twice as high as that obtained when 0.2 g of acrylamide were used; for other concentrations of acrylamide, little increase in % efficiency of the reaction was observed. The increase in % graft is due to the higher availability of acrylamide in reaction medium, Figure 2.

**Figure 2.** Effect of acrylamide concentration on % G and % E using 0.025 g of PPS, 0.1 g of SMP, temperature 50° C, microwaves exposure time 3 min.

### Initiator concentration $K_2S_2O_8$ effect.

In a concentration range of 0.010-0.040 g of initiator, 0.3 g of fixed acrylamide and 0.1 g of SMP, the effect of the variation of the initiator was evaluated. It was observed that the percentage of graft and the efficiency increased with the increase in the concentration of the initiator up to 0.035 g; at a higher concentration there is a decrease in the % graft, which is due to the accumulation of free radicals, which implies the rapid termination of the growing chains and hence of the graft. This is an indication that, with the use of small amounts of initiator and longer reaction time, high percentages of grafting can be obtained, as can be seen in Figure 3. This fact can also be explained as due to the formation of polyacrylamide homopolymer.



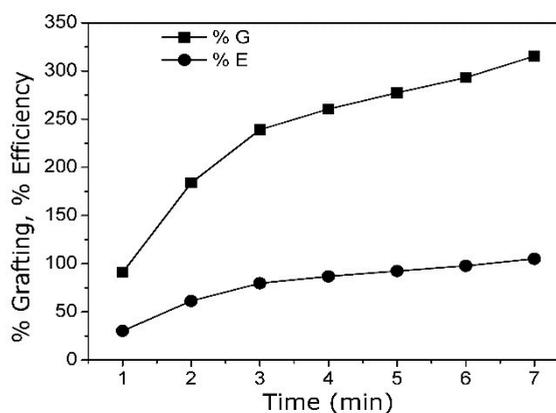
**Figure 3.** Effect of PPS concentration on % G and % E using 0.3 g of acrylamide, 0.1 g of SMP, temperature 50 °C, microwaves exposure time 3 min.

### Effect of microwaves reaction exposure time.

The effect of microwaves reaction exposure time on grafting was studied in a time range from 1-7 min with fixed concentrations of SMP (0.1 g), acrylamide (0.3g) and persulfate (0.025g) at a constant temperature, observable in Figure 4. The % G increased with the time of exposure to the microwaves, which is due to a greater availability of energy, resulting in a greater generation of free radicals in the SMP chains; similarly, there was an increase in the percentage of efficiency. During 3 min reaction time, the efficiency percentage increased linearly, hence the increase was slower, reaching a maximum of 100% efficiency at 7 min. The percentage of grafting presented the same

behavior as the efficiency, the maximum percentage obtained was 315% at 7 min of reaction.

These results present a higher degree of graft than those reported by Singh et al,[22] which may be due to the different type of starch being used; furthermore, being in the form of microparticles, the starch has a greater surface area to interact with the reagents and yield a higher graft percentage. Microwaves benefit the percentage increase of the grafted monomers and diminish the reaction times. [24, 25]



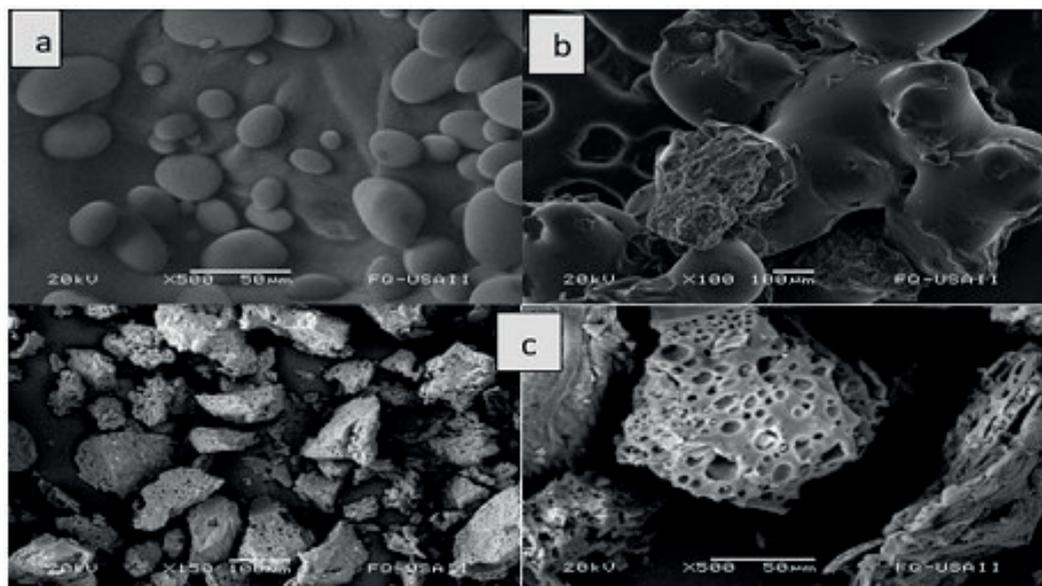
**Figure 4.** Effect of reaction time on % G and % E using 0.3 g of monomer, 0.1 g of SMP, 0.0250 g of PPS, temperature 50 °C.

### SEM characterization.

The micrographs of native starch (a), starch microparticles (b) and SMP-g-PAM (MCI-2) copolymer sample were observed in the figure 5. The native starch particles evidently show a smooth surface and round shape, with sizes ranging from 9 to 100  $\mu\text{m}$ . SEM observations showed that the treatments of acid hydrolysis and ultrasound induced granule disturbance of the starch are due to chemical and mechanical changes to the granule surface, showing a destruction of the crystalline zones. Figure 5b shows the micrograph of the particles resulting from the effects of sonication and acid. Moreover, the mechanical effect and / or the hot spots of the ultrasound increase the action of the acid, providing open conduits, disrupting the growth of the crystalline rings and the hilum of the granules. The SMP-g-PAM (MCI-2) copolymer sample shows morphological changes as a result of the grafting of PAM chains in starch microparticles. Therefore, the morphology of the starch microparticles is lost after grafting and is

transformed into particles with well-defined morphology. The micrograph of copolymer shows an increase in particle size and the formation

of porous cavities, craters on the surface of the starch microparticles attributable to the successful grafting of the acrylamide chains.

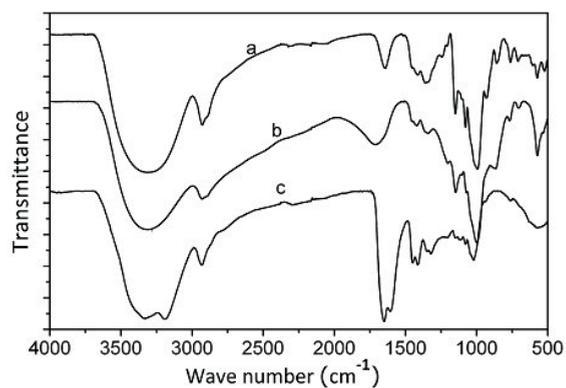


**Figure 5.** SEM micrograph of (a) potato starch (500x), (b) starch microparticles (100x) and (c) SMP-g-PAM (150 and 500x).

#### Analysis of Fourier-transform infrared spectroscopy.

Figure 6 displays the Fourier transform infrared spectra of native starch (a), starch microparticles (b) and grafted copolymer (MCI-2) (c). The native starch and starch microparticles register a band at  $3321\text{ cm}^{-1}$  attributed to the stretching vibrations of hydroxyl group (O–H), a reduced band at  $2924\text{ cm}^{-1}$  due to the C–H stretching vibrations. The peaks at  $1021\text{ cm}^{-1}$  and  $1151\text{ cm}^{-1}$  registered stretching vibrations of C–O–C. For SMP-g-PAM (Figure 4c.) showed a band at  $3334\text{ cm}^{-1}$  and a shoulder peak at  $3189\text{ cm}^{-1}$  attributed the O–H stretching band of the hydroxyl group of starches and N–H stretching band of the amide group of acrylamides that overlay each other. A small band at  $2939\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the C–H stretching vibration; the appearance of strong absorption bands at  $1657\text{ cm}^{-1}$  and  $1613\text{ cm}^{-1}$  corresponds to C=O and N–H amide stretching vibrations respectively. The grafted product showed one more additional peak at  $1413\text{ cm}^{-1}$ , which is due to the C–N stretching. In comparison to the sample of starch microparticles, the appearance of these new bands in grafted starch microparticles evidence the successful grafting of PAM chains onto

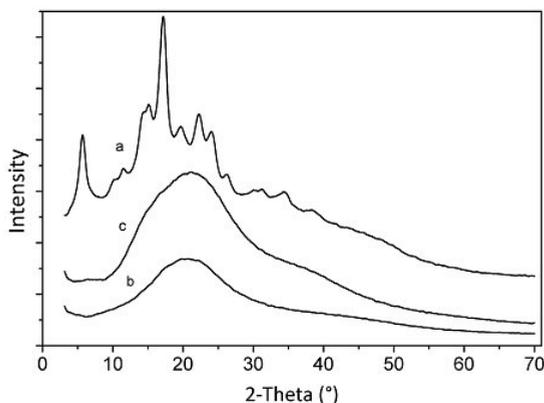
the chains of potato starch microparticles. These peak positions were similar to those reported for grafted potato starch, corn starch, *Phaseolus acotifolius* starch, maize starch and cassava starch. [17, 19, 25–27]acrylamide could be efficiently grafted onto potato starch under microwave irradiation and for the grafting O<sub>2</sub> removal from the reaction vessel was not required. Under optimal conditions, grafting and efficiency observed were 160% and 89%, respectively. Grafted starch was characterized by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)



**Figure 6.** Fourier transform infrared spectra of starch (a), Starch microparticles (b), SMP - g-PAM (c).

### XR diffraction study.

Figure 7 displays the wide-angle X-ray diffractograms obtained for native starch (a), starch microparticles (b) and grafted copolymer (MCI-2) (c). XRD patterns of the native starch exhibited define diffraction peaks at 5.8, 15.1, 17.3, 19.9, 22.4, and 24.3, 2-theta angles, which are typical of the starch granules of semi-crystalline, this being attributed to the amylopectin fraction that constitutes the starch granule. Conversely, the SMP diffractogram (Figure 7b) shows a wide halo from 10° to 35°, related with amorphous compound. The SMPs are totally amorphous, due to the starch having completely lost its crystallinity during the combined processes of acid hydrolysis and continuous sonication. These results match with other studies that show that ultrasonication disturbs the crystalline fraction of native starch [4, 6, 11] structural and thermal behavior of starch nanocrystals (SNCs). The SMP-g-PAM (MCI-2) copolymer (Figure 7c.) also shows a halo between 10 and 45 ° similar that of starch microparticles, though with a greater intensity due to microwave heating and grafting of acrylamide. The results show that the starch microparticles amorphous region increased following graft copolymerization.

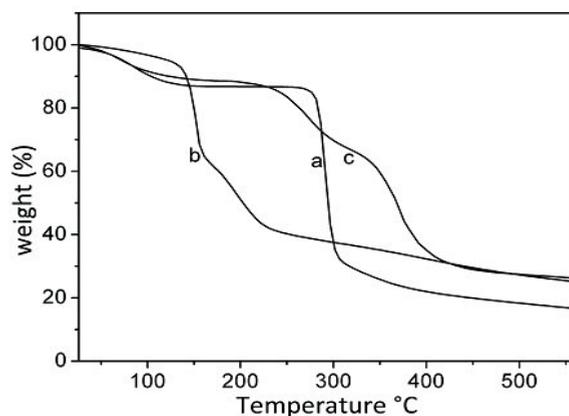


**Figure 7.** XRD diffraction patterns of starch (a), Starch microparticles (b), SMP-g-PAM (c).

### TGA characterization.

Thermogravimetric analysis in an inert atmosphere provides a method for assessing the thermal stability of experimental polymers for their industrial applications. The TGA curves of native starch (a), starch microparticles (b) and grafted copolymer (MCI-2) (c) are present in

Figure 8. The starch essentially shows two weight loss zones with a characteristic thermogram within 20° C and 550° C. The first weight loss is between 30° C and 170° C, this is attributed to a small quantity of water present in the sample. The major mass loss is found in the second region (250 °C -320 °C) and was due to degradation of the starch chains. The starch microparticles showed three stages of weight loss at 27 °C, 120° C, 170° C, the large mass loss was found in the temperature range from 120° C – 270° C, values lower than those found in native starch, this is due to the loss of crystallinity as a consequence of the treatments used to obtain them, in addition this fact indicates that starch microparticles have a high number of hydroxyl groups on their surface and it is through them that the thermal degradation start [28, 29]. The SMP-g-PAM presents a first weight loss of 11.43% around 70° C, a second weight loss of 21.22% at 271° C and a big loss of 38. 5% at 370° C, a higher temperature than the SMP, due to the grafted PAM chain in the starch microparticles backbone. These results indicate that the grafted copolymer has a higher thermal stability compared to starch microparticles.



**Figure 8.** TGA thermograms of starch (a), starch microparticles (b), SMP-g-PAM (c).

### CONCLUSIONS

Starch microparticles were prepared effectively by simultaneous treatment with ultrasound and sulfuric acid hydrolysis. The starch microparticles obtained were modified chemically through microwave irradiation synthesis, employing a low quantity of potassium persulfate. It was found that the percentage grafting was high, with 0.7 g of monomer, 0.025 of PPS to an exposure

time of 3 min and 50 °C of reaction temperature. The starch, starch microparticles and grafted copolymer were characterized by various analytical techniques. The semi crystalline character of starch was disturbed by the simultaneous application of ultrasound and sulfuric acid hydrolysis treatment, which was confirmed by the study of x-ray diffraction. On the other hand, the SMP-g-PAM showed increased thermal stability, due to the grafting of acrylamide chains, the modification of the starch microparticle backbone and was confirmed by means of FT-IR and TGA analysis.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thanks COLCIENCIAS - Gobernación de Boyacá for the financial support under convocatory N° 733/2015 (Colombia).

## REFERENCES

- [1] D. Das, S. Jha, and K. J. Kumar, "Effect of carboxymethylation on physicochemical and release characteristics of Indian Palo starch," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 77, pp. 181–187, 2015.
- [2] Q. Zhou, W. Shi, X. Meng, and Y. Liu, "Studies on the morphological, crystalline, thermal properties of an under utilized starch from yam *Dioscoreae zingiberensis* C. H. Wright," *Starch/Staerke*, vol. 65, no. 1–2, pp. 123–133, 2013.
- [3] M. M. P. Andrade, C. S. De Oliveira, T. A. D. Colman, F. J. O. G. Da Costa, and E. Schnitzler, "Effects of heat-moisture treatment on organic cassava starch: Thermal, rheological and structural study," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 115, no. 3, pp. 2115–2122, 2014.
- [4] S. Bel Haaj, W. Thielemans, A. Magnin, and S. Boufi, "Starch nanocrystals and starch nanoparticles from waxy maize as nano-reinforcement: A comparative study," *Carbohydrate Polymers*, vol. 143, pp. 310–317, 2016.
- [5] A. Mohammad Amini and S. M. A. Razavi, "A fast and efficient approach to prepare starch nanocrystals from normal corn starch," *Food Hydrocolloids*, vol. 57, pp. 132–138, 2016.
- [6] S. Bel Haaj, A. Magnin, C. Pétrier, and S. Boufi, "Starch nanoparticles formation via high power ultrasonication," *Carbohydrate Polymers*, vol. 92, no. 2, pp. 1625–1632, 2013.
- [7] A. M. Shi, D. Li, L. J. Wang, B. Z. Li, and B. Adhikari, "Preparation of starch-based nanoparticles through high-pressure homogenization and miniemulsion cross-linking: Influence of various process parameters on particle size and stability," *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, no. 4, pp. 1604–1610, 2011.
- [8] H. Y. Kim, S. S. Park, and S. T. Lim, "Preparation, characterization and utilization of starch nanoparticles," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 126, pp. 607–620, 2015.
- [9] Y. Qin, C. Liu, S. Jiang, L. Xiong, and Q. Sun, "Characterization of starch nanoparticles prepared by nanoprecipitation: Influence of amylose content and starch type," *Industrial Crops and Products*, vol. 87, pp. 182–190, 2016.
- [10] D. Song, Y. S. Thio, and Y. Deng, "Starch nanoparticle formation via reactive extrusion and related mechanism study," *Carbohydrate Polymers*, vol. 85, no. 1, pp. 208–214, 2011.
- [11] H. Y. Kim, D. J. Park, J. Y. Kim, and S. T. Lim, "Preparation of crystalline starch nanoparticles using cold acid hydrolysis and ultrasonication," *Carbohydrate Polymers*, vol. 98, no. 1, pp. 295–301, 2013.

- [12] A. Umar, M. M. Sanagi, A. Salisu, W. A. Wan Ibrahim, K. J. Abd Karim, and A. S. Abdul Keyon, "Preparation and characterization of starch grafted with methacrylamide using ammonium persulphate initiator," *Materials Letters*, vol. 185, pp. 173–176, 2016.
- [13] R. Jain, B. K. Paswan, T. K. Mahto, and V. Mahto, "Study the effect of synthesized graft copolymer on the inhibitive water based drilling fluid system," *Egyptian Journal of Petroleum*, 2015.
- [14] E. M. Prieto, J. P. Alquisira, and C. R. Alonso, "Microwave and Ultrasound Activation Effect on Cationization of Corn and Potato Starches," *Ciencia en Desarrollo*, vol. 4, no. 1, pp. 151–173, 2012.
- [15] E. de J. Muñoz Prieto, B. Rivas, and J. Sánchez, "Natural polymer grafted with synthetic monomer By microwave for water treatment-a review," *Ciencia en Desarrollo*, vol. 4, pp. 219–241, 2012.
- [16] S. Mishra, A. Mukul, G. Sen, and U. Jha, "Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted starch (St-g-PAM) and its applicability as flocculant for water treatment," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 48, no. 1, pp. 106–111, 2011.
- [17] V. Singh, A. Tiwari, S. Pandey, and S. K. Singh, "Microwave-accelerated synthesis and characterization of potato starch-g-poly(acrylamide)," *Starch/Staerke*, vol. 58, no. 10, pp. 536–543, 2006.
- [18] M. Eutamene, A. Benbakhti, M. Khodja, and A. Jada, "Preparation and aqueous properties of starch-grafted polyacrylamide copolymers," *Starch/Staerke*, vol. 61, no. 2, pp. 81–91, 2009.
- [19] P. Rani, G. Sen, S. Mishra, and U. Jha, "Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted gum ghatti and its application as flocculant," *Carbohydrate Polymers*, vol. 89, no. 1, pp. 275–281, 2012.
- [20] M. C. Otálora, M. R. López, and L. J. Mancilla, "Caracterización Fisicoquímica, Funcional, Microbiológica, Sensorial y de Estabilidad de la harina de papa (*Solanum tuberosum*) para puré instantáneo," *Ciencia en desarrollo*, vol. 3, no. 2, pp. 107–128, 2011.
- [21] L. Novelo-Cen and D. Betancur-Ancona, "Chemical and functional properties of Phaseolus lunatus and Manihot esculenta starch blends," *Starch/Staerke*, vol. 57, no. 9, pp. 431–441, 2005.
- [22] A. V. Singh, L. K. Nath, and M. Guha, "Microwave assisted synthesis and characterization of Phaseolus aconitifolius starch-g-acrylamide," *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, no. 2, pp. 872–876, 2011.
- [23] A. C. Bertolini, *Starches: characterization, properties, and applications*. Boca Raton London, New York: CRC Press, 2010.
- [24] S. Kaity, J. Isaac, P. M. Kumar, A. Bose, T. W. Wong, and A. Ghosh, "Microwave assisted synthesis of acrylamide grafted locust bean gum and its application in drug delivery," *Carbohydrate Polymers*, vol. 98, no. 1, pp. 1083–1094, 2013.
- [25] H. Zhang, J. Wang, R. Wang, and Y. Dong, "Microwave irradiated synthesis of grafted cationic starch: Synthesis, characterization, application, and biodegradation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 130, no. 3, pp. 1645–1652, Nov. .
- [26] C. Nakason, T. Wohmang, A. Kaesaman, and S. Kiatkamjornwong, "Preparation of cassava starch-graft-polyacrylamide superabsorbents and associated composites by reactive blending," *Carbohydrate Polymers*, vol. 81, no. 2, pp. 348–357, 2010.
- [27] A. J. M. Al-Karawi and A. H. R. Al-Daraji, "Preparation and using of acrylamide grafted starch as polymer drug carrier," *Carbohydrate Polymers*, vol. 79, no. 3, pp. 769–774, 2010.

- [28] N. L. García, M. Lamanna, N. D'Accorso, A. Dufresne, M. Aranguren, and S. Goyanes, "Biodegradable materials from grafting of modified PLA onto starch nanocrystals," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, no. 10, pp. 2021–2026, 2012.
- [29] M. Lamanna, N. J. Morales, N. L. Garcia, and S. Goyanes, "Development and characterization of starch nanoparticles by gamma radiation: Potential application as starch matrix filler," *Carbohydrate Polymers*, vol. 97, no. 1, pp. 90–97, 2013.



## Cáscara de Piña como Adsorbente de Colorantes Típicos de la Industria Textil

### Pinneapple peel as adsorbent of typical textile industry dyes

Carolina Ardila Ramírez <sup>a</sup>  
Ángela María Palacio Londoño <sup>a</sup>  
Rolando Barrera Zapata <sup>b\*</sup>

Fecha de Recepción: 1 - feb. - 2018.

Fecha de Aceptación: 10 - abr. - 2018.

#### Resumen

Se evaluó la adsorción de una mezcla de colorantes utilizados en la industria textil sobre cáscaras de piña cultivadas en regiones del Chocó y Urabá Antioqueño. El proceso se realizó para diferentes condiciones de pH, tamaño de partícula del adsorbente y tiempo de contacto entre los adsorbentes y la mezcla contaminante. Otros parámetros de operación como la concentración de contaminantes (50 ppm) y cantidad de adsorbente (150 mg) se fijaron de acuerdo a pesquisas en la literatura. Se encontró que para pH de 2.1, diámetro promedio de partícula de adsorbente de 0.6 mm y 8 horas de operación se logran porcentajes de recuperación del  $59.2 \pm 1.9$  de los colorantes con las cáscaras de piña del Urabá y del  $51.7 \pm 2.1$  con las cáscaras de piña del Chocó, mientras que bajo las mismas condiciones, la recuperación con carbón activado es del  $34.1 \pm 2.1$ , similar al que se logra recuperando las cáscaras de piña y reutilizándolas dos veces en el proceso. De acuerdo a los resultados, se concluye que el uso o implementación de cáscaras de piña como adsorbente de colorantes puede representar grandes beneficios económicos y ambientales tanto para el sector agroindustrial como para la industria textil.

**Palabras clave:** Cáscaras de piña, desechos agroindustriales, procesos de adsorción, remoción de colorantes.

---

a Ingeniera química, Facultad de ingeniería, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 No. 52-21, Medellín Colombia.

b Doctor en ingeniería, Grupo CERES Agroindustria e ingeniería, Facultad de ingeniería, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 No. 52-21, Medellín Colombia.

\* rolando.barrera@udea.edu.co

## Abstract

In this study, the adsorption of a mixture of dyes used in the textile industry on pineapple peels grown in Chocó and Urabá Antioqueño regions was evaluated. The adsorption processes were carried out for different pH conditions, particle size of the adsorbent and contact time between the adsorbents and the contaminant mixture, while other parameters such as the concentration of contaminants (50 ppm), and the amount of adsorbent (150 mg) were fixed according to the literature. It was found that using a pH of 2.1, average particle diameter of adsorbent of 0.6 mm and 8 h of operation, recovery percentages of  $59.2 \pm 1.9$  of dyes with peels from Urabá pineapples and  $51.7 \pm 2.1$  with peels from Chocó pineapples are achieved. Using the same conditions and activated charcoal as adsorbent, the contaminants recovery was  $34.1 \pm 2.1$ , which is similar to that achieved when the pineapple peels are recovered and reused two times in the process. According to the results, it is concluded that the use or implementation of pineapple peels as a dye adsorbent represents potential economic and environmental benefits for the agroindustrial sector and the textile industry

**Keywords:** Pineapple peels, agroindustrial waste, adsorption processes, removal of dyes.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los colorantes sintéticos se utilizan en múltiples industrias, particularmente en textiles, papel, caucho, plásticos, cuero, cosméticos, fármacos y alimentos, entre otros. El uso de estas sustancias es casi imprescindible para garantizar la estética, comercialización o uso de diferentes productos, pero a su vez presenta la desventaja que muchos tintes utilizados resultan nocivos para la salud humana o perjudiciales para el medio ambiente [1].

En Colombia, el sector textil tiene marcada relevancia en la economía nacional, con participaciones en el PIB que llegan a superar el 9 % de la industria manufacturera [2]. Dentro de las actividades de éste sector se incluye el teñido o pigmentado de fibras y telas, proceso que requiere elevadas cantidades de agua y que a su vez conlleva a elevados volúmenes de vertimientos [3]. Cuando las aguas contaminadas con cantidades significativas de colorantes llegan a efluentes naturales, generan serios problemas a estos ecosistemas [1]. No obstante, gracias a las normativas vigentes y a la responsabilidad ambiental de las empresas, son cada vez más las acciones y medidas que se toman para evitar el vertimiento de estos contaminantes. Sin embargo, la eliminación o remoción de tintes de efluentes acuosos no dispone en la actualidad de un tratamiento o proceso único debido a la naturaleza compleja de este tipo de sustancias [4]. Entre los procesos de tratamiento comúnmente utilizados se destacan la degradación foto-catalítica, degradación sono-química, ultrafiltración micelar, uso

de membranas de intercambio catiónico, degradación electroquímica, procesos de adsorción y precipitación y degradación química y biológica, entre otros [5], [6].

En general, la adsorción de colorantes de la industria textil sobre soportes sólidos como el carbón activado resulta eficiente gracias a la relativa simplicidad del sistema y a propiedades del carbón activado, como elevada área superficial, estabilidad química y alta capacidad de adsorción [7]. Sin embargo, el proceso de activación para producir carbón activado suele requerir el uso de especies químicas contaminantes o altos consumos energéticos, detalles que le desfavorecen desde el punto de vista económico y ambiental. Este hecho ha motivado la búsqueda de otros materiales adsorbentes que requieran menos etapas o reactivos en su preparación [1]. Entre ellos, el uso potencial de residuos agroindustriales para tal fin, ha ganado significativa atención, debido no solo a su bajo costo y alta disponibilidad, sino también al creciente interés por el aprovechamiento integral y valoración de residuos agroindustriales bajo el concepto de biorefinerías [8].

Varios adsorbentes derivados de biomasa lignocelulósica, tales como maíz [9], cáscara de arroz [10], hojas de té [11], cáscara de coco [12], cañas de bambú [13] y desechos de yute [14], entre otros, se han estudiado para la remoción de contaminantes en aguas residuales. El uso de la piña (pulpa, cáscara, tallo y hojas) como material adsorbente no ha sido la excepción. Weng, et al. [15], estudiaron la adsorción de azul de metileno en polvo de hojas de piña, encontrando que el

proceso se ve favorecido a temperatura ambiente, pH de 7.5 y para una concentración de colorante de  $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Zhang, et al. [16] utilizaron corteza de piña para retirar azul turquesa G – 133 de medios acuosos. Encontraron que para tamaños de partícula del adsorbente entre 177 – 125  $\mu\text{m}$ , velocidad de agitación de 190 rpm y tiempo de contacto de 6 h se obtienen los mejores resultados. Otros autores [17], [18] reportan que para el proceso de adsorción de rojo congo “RC” y azul básico “BB3” usando el tallo de la planta de piña, la máxima adsorción es de  $11.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  y  $58.985 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  respectivamente, en 5 h, velocidad de agitación de 150 rpm y pH entre 4 y 6. Mahamad, et al. [19] reportan que en 4 h, agitación de 100 rpm y diferentes tamaños de partícula, logran la máxima adsorción del colorante azul de metileno sobre biomasa de piña (hojas, tallo y corona). Por su parte, Chowdhury, et al. [20] demuestran en sus hallazgos las propiedades bioadsorbentes de la corteza y hojas de la piña, señalando que es de bajo costo y efectiva en la eliminación del colorante verde básico “BG4” en solución acuosa.

Adicionalmente, se ha reportado que el biocarbon obtenido a partir de gasificación de residuos de la piña, ha exhibido capacidades de adsorción comparables o incluso mejor a la capacidad de adsorción de carbón activado comercial sobre diversos contaminantes orgánicos, inorgánicos y metálicos [21].

De acuerdo al análisis de la literatura consultada, se puede evidenciar que diferentes materiales lignocelulósicos, particularmente los residuos del cultivo de piña, pueden ser potencialmente utilizados para la remoción de contaminantes colorantes en medio acuoso, sin embargo, condiciones del proceso como pH, tiempo de contacto, concentración de contaminante, entre otros, pueden incidir significativamente en los resultados debido a la naturaleza de los diferentes tintes. Por lo tanto, se hace necesario verificar experimentalmente si un adsorbente específico (como por ejemplo las cáscaras de la piña) resultan o no efectivas (y bajo qué condiciones) para remover contaminantes particulares, como por ejemplo los provenientes de la industria textil.

En el contexto nacional, es importante resaltar que la piña ocupa el segundo lugar en producción de frutas (después de los cítricos) con un

promedio anual de 400.000 toneladas, concentrado principalmente en los departamentos de Santander, Valle del Cauca, Cauca y Risaralda [22]. Debido a la gran producción que se tiene de esta fruta en el país, efectos socio-políticos, demográficos y geográficos, entre otros, influyen en que la producción de piña en algunas regiones específicas como el Chocó y el Urabá antioqueño no alcance estándares para ser tipo exportación, y aquellos frutos que no se logran comercializar en los mercados locales terminan transformados en residuos. Específicamente para la región del Chocó, se han registrado desperdicios de piña de más de 4000 ton/año, que representan cerca del 50% de la producción de piña en esa región [23], lo cual no sólo representa un serio problema ambiental sino también, pérdidas económicas para los pequeños productores.

En esta investigación se evalúa el uso de cáscaras de piña (*Ananás comosus*) cultivada en regiones del Chocó y del Urabá antioqueño, como adsorbente de colorantes típicos de la industria textil, particularmente de una mezcla compuesta por rojo sólido “2BS”, azul turquesa y verde “G”, que corresponde a una mezcla de uso común en industrias textiles del Valle de Aburrá. En la literatura consultada no se encontraron reportes del uso de estos bioadsorbentes para remover mezclas de colorantes como la utilizada en esta investigación.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Experimental

Para las pruebas se utilizaron como adsorbentes cáscaras de piña de variedades provenientes del Chocó y del Urabá Antioqueño (compradas en mercados locales). La metodología experimental relacionada con la preparación de las cáscaras y las pruebas de adsorción se adaptó de las diferentes fuentes bibliográficas consultadas [5], [6], [7], [15], [18]. Las cáscaras se retiraron directamente del fruto maduro, se lavaron con agua caliente y se secaron en un horno de convección a  $90^\circ\text{C}$  durante 2.5 horas. Luego se trituraron con mortero y se tamizaron en un equipo Anayco Metrología PS-35 286. Las mezclas de contaminantes se prepararon utilizando igual proporción (en peso) de colorante verde, azul y rojo, suministrados por una empresa textil de la ciudad de Medellín.

En cada experimento, 100 ml de solución con 50 ppm de la mezcla de colorantes se llevaron a un beaker de 250 ml, donde se adicionó el adsorbente (150 mg) de un tamaño de partícula seleccionado (entre 0.6 y 4.0 mm) y se mantuvo a temperatura ambiente (alrededor de 25°C) con un valor de pH seleccionado (entre 2.1 y 7.0) y bajo agitación (150 rpm) en un Shaker VWR 3500I hasta finalizado el experimento (entre 1 y 24 h). Una vez finalizado el experimento se tomó una muestra de la solución y se analizó en un espectrofotómetro Thermo Fisher Scientific G10S-208100 equipado con lámpara flash de xenón y celdas de cuarzo. La cuantificación se realizó con ayuda de curvas de calibración elaboradas a la longitud de onda (620 nm) donde se registró la mayor absorbancia de la mezcla. La remoción de la mezcla contaminante (% Remoción) se determinó a partir de la Ec. (1) y la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) mediante la Ec. (2) [24].

$$\%Remoción = \left( \frac{C_i - C_e}{C_i} \right) * 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_i - C_e) * V}{W} \quad (2)$$

Donde:  $C_i$ : concentración inicial contaminante [ppm],  $C_e$ : concentración final contaminante [ppm],  $V$ : volumen de solución [L],  $W$ : masa de adsorbente [g],  $q$ : cantidad de colorante adsorbido por cantidad de adsorbente utilizado [ $\text{mg}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$ ].

## 2.2 Evaluación del efecto del pH

Para evaluar el efecto del pH de la solución, se utilizaron 150 mg de adsorbente (diámetro promedio 2 mm) en 100 ml de solución de colorantes (50 ppm) durante 3 h. Se realizaron experimentos para pH de 2.1, 4.6 y 7.0, ajustándolo con una solución de HCl 0.1M y medido con ayuda de un pH-metro digital Hanna Instruments HI2221. Para los siguientes experimentos se fijó el valor del pH que mostró el mayor % Remoción.

## 2.3 Evaluación del efecto del tamaño de partícula.

Para el tamaño de partícula se evaluaron adsorbentes con tamaño de malla 4 ( $\approx 4.8$  mm), malla 10 (2.0 mm) y malla 30 ( $\approx 0.6$  m) (ASTM),

utilizando 150 mg de adsorbente, 100 ml de solución de contaminantes (50 ppm), durante 3 horas y al pH que mostró el mayor % Remoción según los experimentos previos.

## 2.4 Efecto del tiempo de operación.

Se utilizaron 150 mg de adsorbente, 100 ml de solución de contaminantes (50 ppm), el pH y el tamaño de partícula que mostraron mayor % Remoción de acuerdo a los experimentos anteriores. Se tomaron muestras (independientes) a diferentes tiempos (1, 3, 5, 8, 16 y 24 horas).

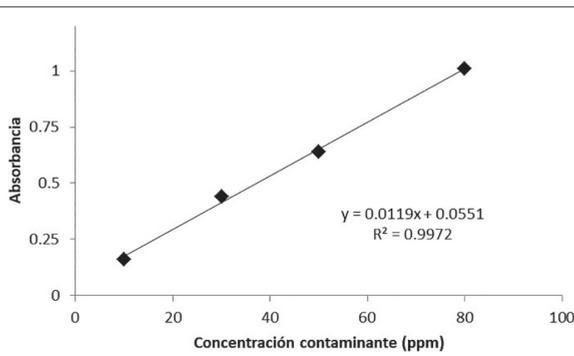
## 2.5 Réplicas y reutilización de los adsorbentes.

Utilizando las mejores condiciones de operación de acuerdo a los experimentos anteriores, se realizaron 5 réplicas del experimento para tener una mejor representación estadística (reproducibilidad) de los resultados e indicios sobre la incertidumbre en las mediciones. El material (las cáscaras de piña) se recuperó por filtración y se lavó con agua y solventes orgánicos para tratar de retirar la mayor cantidad de tintes de su estructura. Por recomendación de la empresa que facilitó los tintes, el solvente utilizado fue acetona. Posteriormente el material recuperado se secó nuevamente y se repitió la experimentación utilizando las cáscaras lavadas como adsorbente en una nueva solución de contaminantes. Adicionalmente, para efectos de comparación, se desarrolló el experimento (bajo las mismas condiciones de operación) utilizando como adsorbente carbón activado comercial (suministrado por una empresa textil de Medellín) en lugar de las cáscaras de piña.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Curva de calibración

La Figura 1 muestra la correlación lineal utilizada en la curva de calibración. De acuerdo al coeficiente de determinación ( $R^2$ ) se puede asumir confiabilidad en las mediciones para rangos de concentración del contaminante entre 10 y 80 ppm.

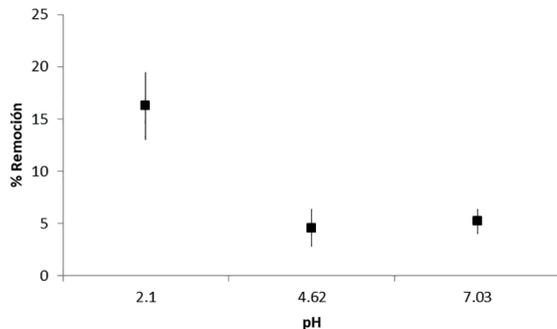


**Figura 1.** Curva de calibración para la mezcla de contaminantes.

### 3.2 Efecto de pH

En la Figura 2 se observa que el %Remoción de contaminantes se favorece al pH de 2.1, posiblemente debido a la naturaleza de la mezcla de contaminantes que se clasifican como ácidos.

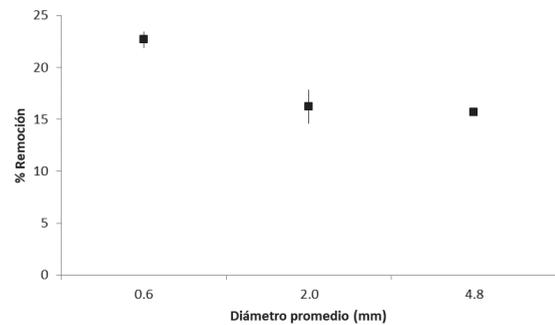
La dispersión de datos para cada valor de pH se debe al uso de diferentes variedades de cáscara de piña, en este caso, los mayores %Remoción se consiguieron con cáscaras de piñas provenientes del Urabá antioqueño. De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 2, para los siguientes experimentos se fijó el pH en 2.1.



**Figura 2.** Efecto del pH de la solución evaluado bajo las siguientes condiciones: 100 ml de solución, 50 ppm de contaminantes, 150 mg de adsorbente (tamaño de partícula  $\approx 0.6$  mm), 8 h, 150 rpm,  $\approx 25^\circ\text{C}$ .

### 3.3 Efecto del tamaño de partícula del adsorbente

En la Figura 3 se observa que el mayor %Remoción se favorece al disminuir el tamaño de partícula, lo cual se explica por el aumento en el área superficial del adsorbente ya que en todos los experimentos se usó la misma cantidad de cáscaras (150 mg). Para el tamaño de partícula mayor ( $\approx 5$  mm) no se observaron diferencias significativas para los dos tipos de cáscara de piña evaluadas, mientras que para los tamaños de partícula menores, se mantuvo la tendencia a un mayor %Remoción con las cáscaras de piña del Urabá antioqueño.

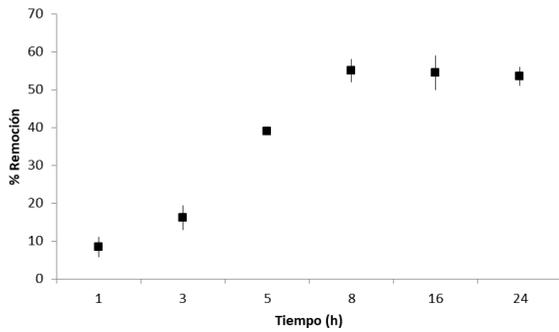


**Figura 3.** Efecto del tamaño de partícula evaluado bajo las siguientes condiciones: 100 ml de solución, 50 ppm de contaminantes, 150 mg de adsorbente, pH = 2.1, 8h, 150 rpm,  $\approx 25^\circ\text{C}$ .

### 3.4 Efecto del tiempo de contacto

Los resultados del %Remoción para diferentes tiempos de contacto se presentan en la Figura 4. Se observa que para las condiciones utilizadas, el %Remoción incrementa con el tiempo durante las primeras 8 horas y a partir de allí no muestra variaciones significativas. La misma tendencia se observa para los dos tipos de cáscara utilizados, aunque para tiempos  $\geq 16$  h el mayor %Remoción se obtuvo con las cáscaras de piña de la región del Chocó, mientras que para tiempos  $< 16$  h, la tendencia fue levemente superior con las cáscaras de piña del Urabá.

De acuerdo a los resultados, puede inferirse que para las condiciones utilizadas se da una aparente saturación del material adsorbente en 8 h de contacto.



**Figura 4.** Efecto del tiempo de contacto evaluado bajo las siguientes condiciones: 100 ml de solución, 50 ppm de contaminantes, 150 mg de adsorbente (tamaño de partícula  $\approx 0.6$  mm), pH = 2.1, 150 rpm,  $\approx 25^\circ\text{C}$ .

### 3.5 Reproducibilidad de los resultados y reutilización del material adsorbente

En la Tabla 1 se resumen las condiciones de operación utilizadas en esta investigación y con las cuales se logró el mayor %Remoción de contaminantes del medio acuoso utilizando cáscaras de piña como adsorbente.

**Tabla 1.** Condiciones de operación

Parámetro	Valor
Volumen de solución	100 ml
Concentración contaminantes	50 ppm
Cantidad de adsorbente	150 mg
Tamaño de partícula de adsorbente	0.6 mm
pH	2.1
Tiempo de contacto	8 h
Agitación	150 rpm
Temperatura	Ambiente ( $\approx 25^\circ\text{C}$ )

Para las condiciones descritas en la Tabla 1 se realizaron 5 réplicas con cada uno de los adsorbentes, determinando el %Remoción promedio y la capacidad de adsorción (Ec. (2)). Para efectos de comparación, se realizaron experimentos similares utilizando carbón activado (tamaño de partícula  $\approx 0.18$  mm). Los resultados se presentan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Comparación entre %Remoción promedio de las cáscaras de piña y carbón activado\*

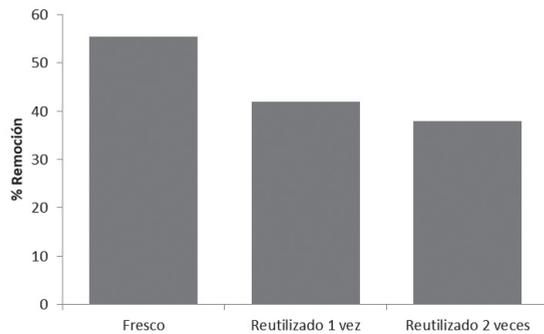
Adsorbente	%Recuperación (promedio)	q (mg adsorbato/g adsorbente)
Cáscara de piña del Urabá	59.2 $\pm$ 1.9	21.12

Cáscara de piña del Chocó	51.7 $\pm$ 2.1	17.64
Carbón activado comercial	34.1 $\pm$ 2.1	8.65

\*Evaluado bajo las siguientes condiciones: 100 ml de solución, 50 ppm de contaminantes, 150 mg de adsorbente (tamaño de partícula  $\approx 0.6$  mm), pH = 2.1, 8h, 150 rpm,  $\approx 25^\circ\text{C}$ .

De la Tabla 2 se observa que para las condiciones de operación descritas en la Tabla 1, tanto las cáscaras de piña del Urabá antioqueño como las de la región del Chocó resultan efectivas para remover contaminantes colorantes provenientes de la industria textil en matrices acuosas, con una capacidad de adsorción cercana a los 20 mg de contaminante por cada gramo de adsorbente. Si bien el %Remoción es sutilmente superior con el material proveniente del Urabá Antioqueño, en general los resultados son del mismo orden de magnitud. En cualquier caso, el uso de las cáscaras de piña resulta mucho más efectivo (a las condiciones estudiadas) que el carbón activado, ya que con estas se remueve casi el doble de contaminantes que con el material comercial. La magnitud en la variabilidad de los resultados para cada experimento (desviación estándar) es  $\approx 2\%$ , indicando que los resultados son reproducibles y los protocolos experimentales confiables para las mediciones realizadas.

Al llevar a cabo los experimentos con material reutilizado en el proceso se observó una disminución en el %Remoción cercana al 25% con relación al %Remoción con material fresco, y en una segunda reutilización una disminución cercana al 10% con relación al material reutilizado una vez, Figura 5. Estos resultados indican que aparentemente el proceso de lavado no fue completamente efectivo para que el material recuperara su capacidad de adsorción o bien que el material puede sufrir daños irreversibles en su estructura durante el proceso y por ello disminuye el %Remoción con cada reutilización. En cualquier caso, es importante resaltar que incluso después de la segunda reutilización, el %Remoción es comparable al registrado para el proceso con carbón activado como adsorbente (ver Tabla 2). Otro aspecto interesante que se observó durante el proceso de lavado es que el uso de solventes orgánicos (acetona) remueve y permite recuperar los colorantes. En futuros estudios se evaluará la calidad y utilidad de los tintes recuperados.



**Figura 5.** Porcentaje de remoción para las cáscaras de piña con y sin reutilización evaluado bajo las siguientes condiciones: 100 ml de solución, 50 ppm de contaminantes, 150 mg de adsorbente (tamaño de partícula  $\approx 0.6$  mm), pH = 2.1, 8h, 150 rpm,  $\approx 25^{\circ}\text{C}$

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el proceso de adsorción de contaminantes colorantes propios de la industria textil sobre cáscaras de piña del Urabá antioqueño y del Chocó, revelaron según el protocolo desarrollado para el proceso, un porcentaje de remoción del contaminante colorante cercana al 60%, siendo levemente más efectivo para el proceso las cáscaras de piña del Urabá antioqueño. Se observó que disminuyendo el pH de la solución y el tamaño de partícula del adsorbente se logran mejores resultados y que aunque el material pierde la capacidad de adsorción al ser reutilizado, incluso luego de dos reutilizaciones resulta tan efectivo como el adsorbente comercial de carbón activado.

Se concluye entonces que el uso de la cáscara de piña como adsorbente para aliviar la carga contaminante de efluentes acuosos de la industria textil es una opción viable, no solo por los resultados superiores a los obtenidos con carbón activado comercial (el cual requiere agentes químicos y/o altas temperaturas durante su proceso de activación), sino también porque el adsorbente corresponde un sub-producto que se genera en relativo alto volumen en diversas zonas del país y su aplicación como adsorbente no compite con los fines alimentarios del fruto. Por lo anterior, su uso o implementación supone beneficios económicos y ambientales tanto para el sector agroindustrial como para la industria textil.

#### REFERENCIAS

- [1] C. V. Chaparro, R. Cabanzo, y E. Mejía, “Estudio de la adsorción de azul de metileno sobre óxido de grafeno”, *Revista Colombiana de Materiales*, vol. 5, pp. 131 – 139, 2014.
- [2] Superintendencia de Sociedades, “Desempeño del sector Textil-Confección 2012-2014”, 2015. [En línea] Disponible en: <https://www.supersociedades.gov.co/Historial%20de%20Noticias/2015/Septiembre/EE1-%20Sector%20Textil-%202015%20VIII%2014.pdf>
- [3] E. M. Patarroyo, “Procesos de estabilización de residuos generados en la industria textil en Colombia mediante lodos activados”, 2013. [En línea] Disponible en: <http://hdl.handle.net/10654/10862>
- [4] H. D. Mansilla, C. Lizama, A. Gutarra, y J. Rodríguez, “Tratamiento de Residuos Líquidos de la Industria de Celulosa y Textil”, 2015. [En línea] Disponible en: <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/entrega.asp?IdEntrega=2982>
- [5] E. Forgacs, T. Cserháti, and G. Oros, “Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review”, *Environ. Int.*, vol. 30, n.º 7, pp. 953 – 971, 2004.
- [6] E. Gil, L. Quintero, M. Rincón, y D. Rivera, “Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>”, *Revista Universidad EAFIT*, vol. 43, n.º 146, pp. 80 – 101, 2007.
- [7] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, “Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review”, *J Hazard Mater*, vol. 177, n.º 1-3, pp. 70 – 80, 2010.
- [8] J. Pérez, R. Barrera, and G. Ramírez, “Integración de plantaciones forestales comerciales Colombianas en conceptos de biorrefinería termoquímica: una revisión”, *Colombia Forestal*, Vol. 18, pp. 273-294, 2015.

- [9] N. Abdel-Ghani, G. El-Chaghaby, and E. Zahran, “Pentachlorophenol (PCP) adsorption from aqueous solution by activated carbons prepared from corn wastes”, *IJEST*, vol. 12, n.º 1, pp. 211 – 222, 2015.
- [10] L. Ding, B. Zou, W. Gao, and Y. Liu, “Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon”, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.*, Vol. 446, pp. 1 – 7, 2014.
- [11] E. Akar, A. Altinişik, and Y. Seki, “Using of activated carbon produced from spent tea leaves for the removal of malachite green from aqueous solution”, *Ecol Eng*, Vol. 52, pp. 19 – 27, 2013.
- [12] A. L. Cazetta, O. P. Junior, A. M. Vargas, A. P. da Silva, X. Zou, T. Asefa, and V. C. Almeida, “Thermal regeneration study of high surface area activated carbon obtained from coconut shell: Characterization and application of response surface methodology”, *J Anal Appl Pyrolysis*, Vol. 101, pp. 53 – 60, 2013.
- [13] L. Wang, “Application of activated carbon derived from ‘waste’ bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies”, *J Environ Manage*, Vol. 102, pp. 79 – 87, 2012.
- [14] S. Banerjee, and M. Dastidar, “Use of jute processing wastes for treatment of wastewater contaminated with dye and other organics”, *Bioresour Technol*, vol. 96, n.º 17, pp. 1919 – 1928, 2005.
- [15] C. Weng, Y. Lin, and T. Tzeng, “Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder”, *J Hazard Mater*, vol. 170, n.º 1, pp. 417 – 424, 2009.
- [16] X. Zhang, J. Tan, X. Wei, and L. Wang, “Removal of Remazol turquoise Blue G-133 from aqueous solution using modified waste newspaper fiber”, *Carbohydr Polym*, vol. 92, n.º 2, p. 1497 – 1502, 2013.
- [17] T. Xiaofei, L. Yunguo, Z. Guangming, W. Xin, H. Xinjiang, G. Yanling, and Y. Zhongzhu, “Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions”, *Chemosphere*, Vol. 125, pp. 70 – 85, 2015.
- [18] S. Chan, Y. Tan, A. Abdullah, and S. Ong, “Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a new potential biosorbent for the removal of Basic Blue 3 and Congo Red dyes: Pineapple (*Ananas comosus*) plant stem”, *J Taiwan Inst Chem Eng*, Vol.61, pp. 306 – 315, 2016.
- [19] M. Mahamad, M. Zaini, and Z. Zakaria, “Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal”, *Int Biodeterior Biodegradation*, Vol. 102, pp. 274 – 280, 2015.
- [20] S. Chowdhury, S. Chakraborty, and P. Saha, “Biosorption of Basic Green 4 from aqueous solution by *Ananas comosus* (pineapple) leaf powder”, *Colloids Surf B Biointerfaces*, Vol. 84, n.º 2, pp. 520 – 527, 2011.
- [21] N. Karakoyun, S. Kubilay, N. Aktas, and N. Sahiner, “Hydrogel–Biochar composites for effective organic contaminant removal from aqueous media”, *Desalination*, Vol. 280, N.º 1, pp. 319 – 325, 2011.
- [22] J. G. Alzate, “Manejo y Producción del cultivo de piña oro miel la Hacienda Guacas, Cerritos – Risaralda”. 2014. [En línea] disponible en: <http://www.catalogodig.cotecnova.edu.co/verinfo.php?idtrabajo=42>
- [23] Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, *Anuario Estadístico de Frutas y Hortalizas 2007-2011*, Bogotá: J.L Impresores, 2012.
- [24] D. A. Skoog, S. R. Crouch, and F. J. Holler, *Principios de análisis instrumental*. 6 ed. Madrid: Cengage Learning. 2008.

## 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.

## BIOLOGÍA

Estandarización de protocolos de transformación genética en *Escherichia coli* y *Agrobacterium tumefaciens* para la generación de una colección de constructos génicos .....9  
**Linda Yhiset Gómez Arias, Silvia Gómez Daza, Víctor Núñez Zarantes**

Avifauna local: una herramienta para la conservación, el ecoturismo y la educación ambiental .....17  
**Oscar Perdomo, Pilar Salazar-Báez, Leonardo Fernández-L.**

Mariposas en un fragmento de bosque seco tropical en Montes de María (Colombia).....35  
**Yarlenis L. Mercado-Gómez, Jorge D. Mercado-Gómez, Carlos E. Giraldo - Sánchez**

Daño genotóxico inducido por extractos de durazno, *Prunus persica* cultivados en Cácota Norte de Santander.....47  
**Iván Meléndez Gélvez, Alfonso Quijano Parra, Luis Fabián Yáñez**

## FÍSICA

Método de la correlación en un cristal de ZnO.....57  
**Oslén Dilayder Jaimes, Isabel Cristina Rincón, Heriberto Peña-Pedraza**

Algunas propiedades homológicas del plano de Jordan .....69  
**Jonatan Andrés Gómez Parada, Héctor Julio Suárez Suárez**

## MATEMÁTICAS

Estimación del cardinal del espectro maximal de un producto de cuerpos .....83  
**C. Granados Pinzón, W. Olaya León, S. Pinzón Durán**

Synthesis and characterization of Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> binary compound .....95  
**Natalia Quijano, Sonia Gaona J., Alfonso Ramírez S.**

## QUÍMICA

Síntesis, actividad antibacteriana e interacción del ADN con complejos de inclusión entre compuestos lantánidos y β-ciclodextrina .....99  
**Angélica María Mayor-Rivera, Alberto Aragón-Muriel, Dorian Polo-Cerón**

Estudio termodinámico de la lixiviación de plomo reciclado con citrato de sodio..... 119  
**Lina Constanza Villa, Wilmer Saldarriaga Agudelo, Néstor Ricardo Rojas**

Diseño y simulación de un concentrador de flujo para aumentar la potencia eólica disponible en un aerogenerador de baja potencia.....127  
**Esneider Arciniegas Arenas, Elkin G. Flórez S., Juan C. Serano R.**

Purificación de dióxido de carbono emitido en plantas de tratamiento de gas ..... 137  
**Nancy Gámez, Martha Cobo**

Preparation and Characterization of Potato Starch Microparticles with Acrylamide by Microwave Radiation ..... 149  
**Lina M. Rodríguez - Pineda, Efrén de J. Muñoz-Prieto, Carlos A. Rius-Alonso, Joaquín. Palacios-Alquisira**

Cáscara de Piña como Adsorbente de Colorantes Típicos de la Industria Textil ..... 161  
**Carolina Ardila Ramírez, Ángela María Palacio Londoño, Rolando Barrera Zapata**