



Perfiles

Perf: Número 20
Vol. 2-2018
ISSN 2477-9105
Julio-Diciembre 2018

- 
- *Física Aplicada*
 - *Ciencias Biológicas*
 - *Ciencias de la Salud*
 - *Química Aplicada*
 - *Matemática Aplicada*
 - *Energías Alternativas*



Autoridades de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo

Ing. Byron Ernesto Vaca Barahona, Ph.D.
Rector

Dra. Gloria Elizabeth Miño Cascante, Ph.D.
Vicerrectora Académica

Ing. Luis Rafael Fiallos Ortega, Ph.D.
Vicerrector de Investigación y Posgrado

Dra. Rosa del Carmen Saeteros Hernández, Ph.D.
Vicerrectora Administrativa

Ing. Hugo Moreno A., Ph.D.
Director Instituto de Investigaciones

Revista Internacional Arbitrada
Distribución libre

CORRESPONDENCIAS Y SUSCRIPCIONES

Revista Perfiles
Panamericana Sur, km 1½
Riobamba, Ecuador
Telef.: (593-03) 2998200 ext. 161
e-mail: revistaperfiles@epoch.edu.ec

PERFILES (ISSN 13905740 - ISSNe 24779105) es una revista científica semestral publicada por la Facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo

ESPOCH
Riobamba, Ecuador
Año XXII
Número 20

CUERPO EDITORIAL

EDITOR

Celso Guillermo Recalde Moreno
Escuela Superior Politécnica de Chimborazo
Facultad de Ciencias (Riobamba, Ecuador). crecalde672000@yahoo.com

COEDITOR

Manuel Morales Yuste
Universidad de Granada
Facultad de Farmacia (Granada, España). manumorayus@hotmail.com

COMITÉ EDITORIAL

Plácido Moreno Beltrán
Escuela Superior Politécnica de Chimborazo
Facultad de Informática y Electrónica (Riobamba, Ecuador). placidomorenobeltran@gmail.com

Benito del Castillo García
Universidad Complutense de Madrid
Académico Numerario de la Real Academia de Farmacia (Madrid, España)

Salvador González Carcedo
Universidad de Burgos
Facultad de Ciencias (Burgos, España)

Andrés León Leal
Universidad de los Andes
Facultad de Farmacia y Bioanálisis (Mérida, Venezuela). leonand@ula.ve

Francisco Morillas Márquez
Universidad de Granada
Facultad de Farmacia (Granada, España). fmorilla@ugr.es

César Cisneros Ramírez
Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría
Centro de Estudios de Tecnologías Energéticas Renovables (La Habana, Cuba). cesar@ceter.cujae.edu.cu

David Jaramillo Abril
Universidad Nacional de Chimborazo
Instituto de Ciencia e Innovación, Tecnología y Saberes (Riobamba, Ecuador). djaramillo@unach.edu.ec

Jorge Mírez Tarrillo
Universidad Nacional de Ingeniería (Lima, Perú). jmirez@uni.edu.pe

Carlos Ávila Vega
Escuela Politécnica Nacional
Facultad de Ingeniería Mecánica (Quito, Ecuador). cavila67@caltech.edu

Jenny Moreno Mora
Escuela Superior Politécnica de Chimborazo
Facultad de Ciencias (Riobamba, Ecuador). jennymorenom@yahoo.com

Sabino Menolasina
Universidad de los Andes
Facultad de Farmacia y Bioanálisis (Mérida, Venezuela)

Washington N. Logroño
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung-UFZ (Leipzig, Alemania). vintilog@gmail.com

Elio Giroletti
University of Pavia (Pavia PV, Italia). elio.giroletti@unipv.it

COMITÉ CIENTÍFICO

DIRECTOR

Juan Marcelo Ramos Flores
Escuela Superior Politécnica de Chimborazo
Facultad de Mecánica (Riobamba, Ecuador). jmramos@esPOCH.edu.ec

MIEMBROS

Gerardo Medina Ramírez
Universidad de los Andes
Facultad de Farmacia y Bioanálisis (Mérida, Venezuela). medinag47@gmail.com

Adriana Rincón Alarcón
Universidad de los Andes
Facultad de Farmacia y Bioanálisis (Mérida, Venezuela). rinconadri@yahoo.com

Morella Guillén Ferraro
Universidad de los Andes
Facultad de Farmacia y Bioanálisis (Mérida, Venezuela). morellaguillen@hotmail.com

José Mejía López
Pontificia Universidad Católica de Chile
Facultad de Física (Santiago, Chile). jmejia@puc.cl

Rubén Mario Caffera
Universidad de la República
Facultad de Agronomía (Montevideo, Uruguay). rmcaffera@yahoo.com

John Martin Evans
Universidad de Buenos Aires
Facultad de Arquitectura (Buenos Aires, Argentina). evansjmartin@gmail.com

Silvia de Schiller
Universidad de Buenos Aires
Facultad de Arquitectura (Buenos Aires, Argentina). sdeschiller@gmail.com

DISEÑO Y DIAGRAMACIÓN

Diseño Editorial - Dirección Publicaciones - ESPOCH

REVISOR DEL TEXTO EN INGLÉS

Jorge Juan Villarroel Santillán.
jjvillarroels@outlook.com

CONTENIDO

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DETERIORO DE PATACONES PREFRITOS CONGELADOS COMO ALIMENTO DERIVADO DEL PLÁTANO VERDE (<i>MUSA PARADISIACA</i>) Cristina Muñoz Shugulí, Cristian Patiño Vidal, Eduardo Muñoz Jácome	6
--	---

ESTUDIO FITOQUÍMICO PRELIMINAR Y EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CITOTÓXICA DEL LÁTEX DE <i>EUPHORBIA LAURIFOLIA</i> JUSS. EX. LAM SOBRE <i>ARTEMIA SALINA</i> Aida Miranda, Diego Vinueza, Karen Acosta, Cecilia Toaquiza, Estela Mendez, Fabian Arias	13
--	----

MEJORA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UN SISTEMA COMPUESTO CEMENTICIO MEDIANTE EL USO DE UN TEJIDO DE SISAL DISEÑADO Oscar-A. Cevallos, Cristian Macillo, Andrea Miño	21
--	----

OBTENCIÓN DE UN TENSOACTIVO A PARTIR DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SEBO DE LAS INDUSTRIAS DE CURTIEMBRE Mabel Parada, Mónica Andrade, Francisco Carrera, Bolívar Flores	33
--	----

CONTAMINACIÓN ORGÁNICA DEL RÍO CHAMBO EN EL ÁREA DE DESCARGA DE AGUA RESIDUAL DE LA CIUDAD DE RIOBAMBA Jaime Béjar Suárez, Benito Mendoza Trujillo	40
--	----

METODOLOGÍA PARA MEDIR LA MANTENIBILIDAD PROBABILÍSTICA APLICADA A GRUPOS ELECTRÓGENOS, INDICADOR PROPUESTO PARA EVALUAR LOS RETARDOS LOGÍSTICOS, ADMINISTRATIVOS César Gallegos Londoño, Edison Calderón Freire, Mayra Viscaino Cuzco, Sergio Villacres Parra	47
---	----

EVOLUCIÓN CRONOLÓGICA DEL PROCESO DE EXPLOTACIÓN DE ORO EN EL MUNDO Y EN ECUADOR Y SUS EFECTOS SOBRE EL AMBIENTE Miguel Osorio Rivera*, Teresita Mejía Reinoso, Ángel Flores Orozco, Diana Villa Uvidia, Norma Toledo Castillo, Segundo Vaca Zambrano, Luis Suárez Ávila, Isabel Peñafiel Moncayo, Silvia Salazar Huaraca, Jorge Espinoza Sandoval, Benito Mendoza Trujillo	56
---	----

TÉTANOS: REVISIÓN A PROPÓSITO DE UN CASO CLÍNICO EN COTOPAXI, ECUADOR Gloria García Heredia.....	69
RESISTENCIA ANTIMICROBIANA DE <i>STAPHYLOCOCCUS AUREUS</i> AISLADO EN QUESOS FRESCOS ARTESANALES ELABORADOS EN ZONAS RURALES DE RIOBAMBA-ECUADOR Ana Albuja Landi, Sandra Escobar Arrieta, Luis Guevara Iñiguez, Félix Andueza Leal, Pamela Yugcha Pilamunga, Paola Arguello Hernández.....	76
APLICACIÓN DE COMPOSITOS FOTO-CATALIZADORES PARA LA DEGRADACIÓN DE <i>P</i> -NITROFENOL EN AGUA Leonardo Medina Ñuste, Marco Bravo Montenegro, Alex Gavilanes Montoya, Andrés Beltrán Dávalos, Carlos Medina Serrano	82
CONTAMINACIÓN DEL AIRE A FILO DE CALLE EN QUITO, CASO ESTUDIO GUAYAQUIL Y ESPEJO David Chuquer Solá, Santiago Ampudia Vásquez, Carolina Puertas De La Cruz, Leonardo Bustamante Granda, Carlos Reina Velasco, Francisco Ramírez Cevallos	90
MÉTODO BOOTSTRAP PARA HIPÓTESIS CONCERNIENTES A LA DIFERENCIA DE MEDIAS PARA MUESTRAS PAREADAS: APLICACIONES Antonio Meneses, Lourdes Zuñiga, Carlos Santos, Silvia Haro, Nancy Chariguamán, Luis Vera	100
MÉTODOS DE CLASIFICACIÓN EN MINERÍA DE DATOS METEOROLÓGICOS Silvia Haro Rivera, Lourdes Zúñiga Lema, Antonio Meneses Freire, Luis Vera Rojas, Amalia Escudero Villa	107

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DETERIORO DE PATACONES PREFritos CONGELADOS COMO ALIMENTO DERIVADO DEL PLÁTANO VERDE (*MUSA PARADISIACA*)

Study Of The Kinetics Of Deterioration Of Frozen Pre-Fried Patacones As A Food Derived From Green Plantain (*Musa Paradisiaca*)

¹Cristina Muñoz Shugulí*, ¹Cristian Patiño Vidal, ²Eduardo Muñoz Jácome

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.

²Facultad de Recursos Naturales, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador.
cristina.munoz.as@gmail.com

R esumen

El patacón es un producto elaborado a base de plátano verde y es uno de los alimentos más consumidos por países productores de plátano. Industrialmente, este podría constituir un alimento innovador de exportación, pero la producción y parámetros importantes de su vida útil no han sido estudiados. En este contexto, el objetivo del presente trabajo fue estudiar la cinética de algunos parámetros más importantes de conservación de patacones prefritos y congelados. Para esto, se realizó un estudio de vida útil acelerada a tres temperaturas de almacenamiento: 5 °C, 20 °C y 30 °C. Se determinó el cambio en el brillo y color de los patacones a través un sistema de visión computacional y la pérdida de peso mediante método gravimétrico. El brillo (L^*) siguió una cinética de primer orden y fue ligeramente dependiente de la temperatura de almacenamiento mientras que el cambio de color (ΔE_{2000}) y el porcentaje de pérdida de peso siguieron una cinética de orden cero, siendo el color el parámetro más susceptible a la temperatura de almacenamiento.

Palabras claves: cinética, patacones prefritos, color, pérdida de peso.

A bstract

Flat green banana chip “patacón” is a green banana based food and it is one of the most consumed products by banana producing countries. Industrially, this is an innovative exporting product for these countries but the production and important parameters of its shelf-life has not been studied. In this context, the aim of this work was study the kinetics of some of the most important parameters of conservation in pre-fried and frozen patacones. For this, an accelerated shelf-life study was carried out at three different storage temperatures: 5 °C, 20 °C and 30 °C. Changes in lightness and color were measured by a computer vision system and a gravimetric method was used to calculate the weight loss percentage. Lightness (L^*) followed a first order kinetics order and was lightly dependent of storage temperature while color change (ΔE_{2000}) and weight loss percentage followed a zero order kinetics, being color the most susceptible parameter to storage temperature.

Keywords: kinetics, prefried patacones, color, loss of weight.

I. INTRODUCCIÓN

El plátano verde tiene gran importancia socioeconómica en varios países a escala mundial (1). Este constituye una fuente significativa de empleo e ingresos debido a su exportación y sobre todo al consumo masivo local ya que su aporte energético es fundamental en la dieta diaria de los habitantes de países productores de esta fruta (2,3). Existe una gran variedad de plátanos, el más importante es el “Horn Plantain” conocido en Costa Rica como “Curarré” y en Ecuador como “Barragane”. También se encuentra otro tipo de plátano como “French Plantain” o “Plátano Dominicano” y los clones conocidos como “Guineas”(4). La transformación del plátano verde, en cualquiera de sus variedades, se ha concentrado en actividades artesanales y pequeñas agroindustrias que utilizan diversas técnicas para obtener productos derivados tales como fritos (ej. chips con distintos sabores y condimentos, rebanadas con sal), fritos congelados (ej. tostones o patacones) y preparados (ej. harinas, pastas, tortillas) (5) que también son altamente consumidos y comercializados.

El patacón, conocido en otros países latinoamericanos como tostón, es elaborado a partir de trozos de plátano verde que son sometidos a fritura, prensado o formado y vuelven a ser fritos para obtener un producto final de color amarillo dorado con textura crujiente (4). Actualmente, los patacones se elaboran de forma casera para consumo inmediato y requieren mucho tiempo en su obtención, sin embargo la actual población demanda menos tiempo en la preparación de sus alimentos por lo que se propone productos pre-procesados. De forma adicional, alimentos con valor agregado como patacones prefritos y congelados podrían constituir un producto innovador de exportación. Sin embargo, la cadena de frío representa un aspecto muy importante para la calidad de estos (5); por tal razón la evaluación y seguimiento de

ciertos parámetros de calidad a diferentes temperaturas de almacenamiento es sustancial en este producto.

Parámetros como el brillo, color y pérdida de peso en un alimento son indicadores de su deterioro. Además, estos son muy importantes en la aceptación del producto por parte de los consumidores, y constituyen una preocupación para la industria ya que se pueden ver comprometidos de forma legal y comercial (6). Adicionalmente, el proceso de congelación en productos con alto contenido de grasa como los pre fritos permite mantener e incluso prolongar su vida útil. Por esto, el objetivo del presente trabajo fue evaluar la cinética de deterioro con respecto al brillo, color y pérdida de peso en patacones prefritos y congelados durante su almacenamiento a tres distintas temperaturas mediante un estudio de vida útil acelerado.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Plátano verde (UTROPICA, Ecuador) obtenido del mercado La Vega Central de la ciudad de Santiago en Chile y aceite de maravilla (Chef, COPRONA, Chile) fueron las materias primas.

Obtención de las muestras

Para la obtención de las muestras se siguió el protocolo establecido por Flores, 2012 (5). Para esto, el plátano verde fue lavado y pelado, se eliminaron los extremos con el fin de obtener un diámetro homogéneo a lo largo del mismo. Se cortó en rodajas de 2 cm de espesor que se sumergieron en aceite de maravilla a 160 °C durante 3 minutos y se escurrieron por 2 minutos, luego se formaron y almacenaron en bolsas plásticas herméticas a -10 °C durante 12 horas.

Almacenamiento de las muestras

Se creó un ambiente con 90 % de humedad relativa, en el cual se almacenaron 6 patacones identificados: 3 para evaluación de color y brillo, y 3 para pérdida de peso. Posteriormente estos se colocaron en estufas de laboratorio (VELP, Italia) a las temperaturas de experimentación (5 °C, 20 °C y 30 °C).

Evaluación de brillo y color

Mediante un sistema de visión computacional que consta de una caja oscura con 4 iluminantes (D65) de 18 W

(Phillips) colocados a 45 ° de la muestra, además de una cámara digital (Canon 4 MP Powershot G3, Japón) a 22,5 cm de distancia de la misma (7) se tomaron imágenes digitales de ambos lados de cada uno de los patacones. Las fotografías fueron en fondo blanco y se analizaron con el programa Adobe Photoshop CS5 extended, obteniéndose los valores RGB (red: rojo, green: verde y blue: azul) que luego se convirtieron a los parámetros del sistema CIE L*a*b*. Finalmente se calculó el cambio de color ΔE2000 descrito por Sharma et. ál., 2005 (8).

Porcentaje de pérdida de peso

Las muestras fueron pesadas en diferentes momentos en una balanza analítica electrónica (Shimadzu, AUX 120, Japón) durante su almacenamiento. Los porcentajes de

pérdida de peso se calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ pérdida de peso} = [(M_0 - M_t) / M_0] * 100$$

Donde M₀ es el peso inicial de la muestra (g) y M_t el peso de la muestra a un tiempo t de tratamiento (g).

Modelamiento cinético

Se determinó el orden de reacción y las constantes de velocidad del brillo (L*), cambio del color (ΔE) y porcentaje de pérdida de peso a partir de los datos experimentales realizando un análisis de regresión simple para los modelos cinéticos de orden cero y orden uno de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$Q = Q_0 \pm kt ; \text{ para orden cero}$$

y

$$Q = Q_0 e^{\pm kt} ; \text{ para orden uno}$$

Donde Q es el parámetro que se degrada a un determinado tiempo t, Q₀ el parámetro al tiempo inicial 0, k es la constante cinética de la velocidad de degradación a una determinada temperatura y t es el tiempo. También se determinó la dependencia térmica de los mismos parámetros por medio del cálculo de la energía de activación mediante las siguientes ecuaciones:

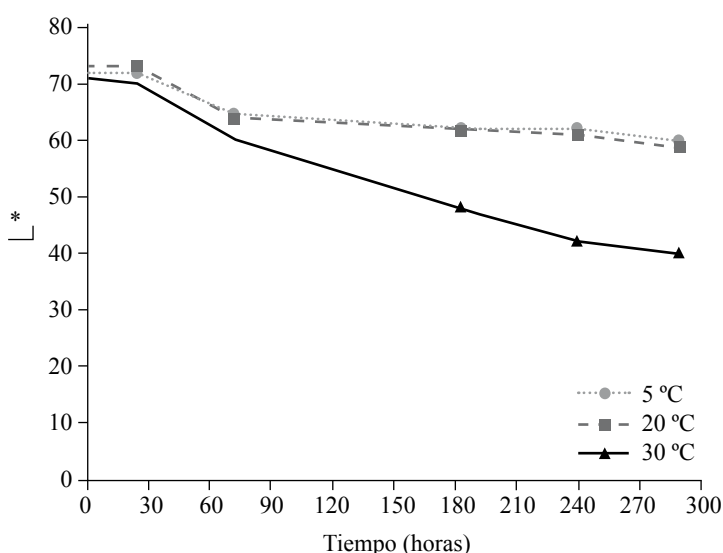


Figura 1. Cambio en el brillo de patacones prefritos congelados a distintas temperaturas de almacenamiento

Tiempo de almacenamiento (horas)	Temperatura de almacenamiento		
	5 °C	20 °C	30 °C
0			
> 72			

Tabla 1. Presencia de mohos en patacones prefritos congelados a distintas temperaturas de almacenamiento

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Evaluación de brillo y color

A las temperaturas de estudio es posible el crecimiento de microorganismos (9), este factor evidentemente contribuyó a la disminución en el brillo (L^*) debido a la presencia de mohos en las muestras almacenadas a 20 °C y 30 °C después de las 72 horas de almacenamiento aproximadamente (tabla 1). Matiacevich y col., 2011 reportaron resultados semejantes en arándano, atribuyendo este cambio del brillo a la presencia de *Botrytis cinerea* que tiene un crecimiento acelerado a altas temperaturas (7). Además, es conocido que la temperatura es un factor que contribuye al pardeamiento de los alimentos (10), por esta razón el oscurecimiento (disminución en el parámetro L^*) fue mucho más evidente en las muestras almacenadas a 30 °C en comparación a las de 5 °C y 20 °C (figura 1). Por otro lado, en la Figura 2 se observa que las muestras almacenadas a 5 °C y 20 °C presentaron similar cambio de los parámetros de cromaticidad, mientras que en los patacones almacenados a 30 °C existe un significativo aumento en a^* y disminución en b^* . Resultados similares fueron obtenidos por Ammawath y col., 2002 en muestras almacenadas a 27 °C, atribuyendo este cambio de color a la insaturación de carotenoides susceptibles a la oxidación que promueven la disminución del tono amarillento, propio del producto, durante el almacenamiento (11). Así y en consecuencia, el cambio de color (ΔE_{2000}) mostró similar comportamiento y equilibrio a

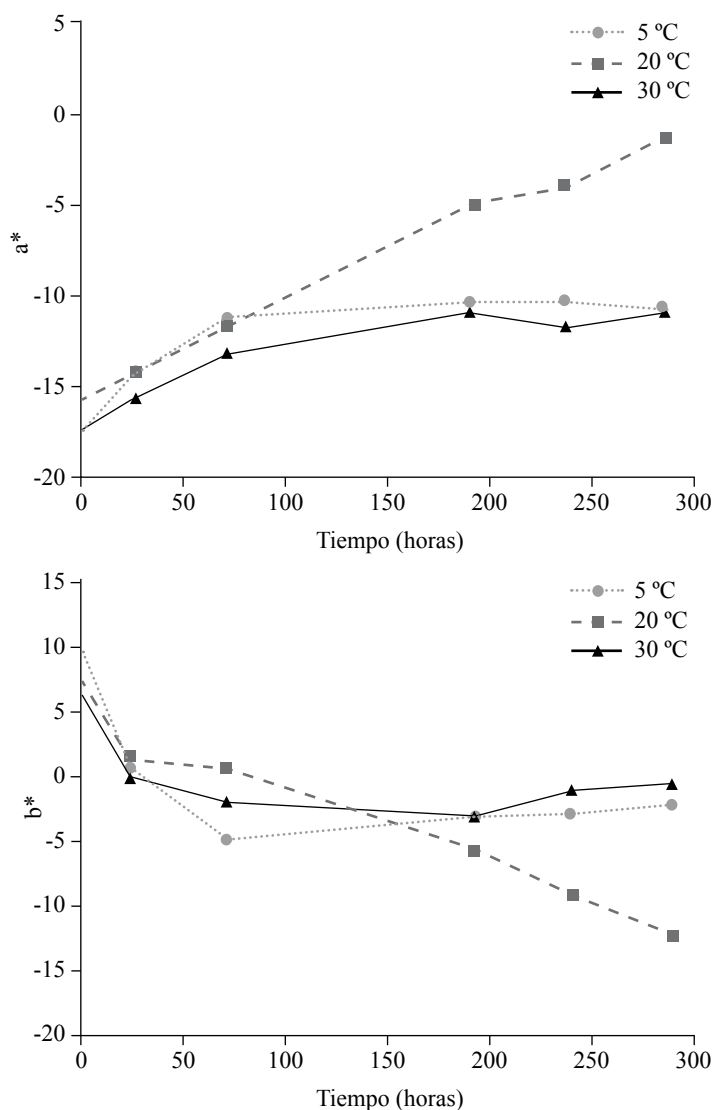


Figura 2. Cambio en los parámetros de cromaticidad de patacones prefritos congelados a distintas temperaturas de almacenamiento

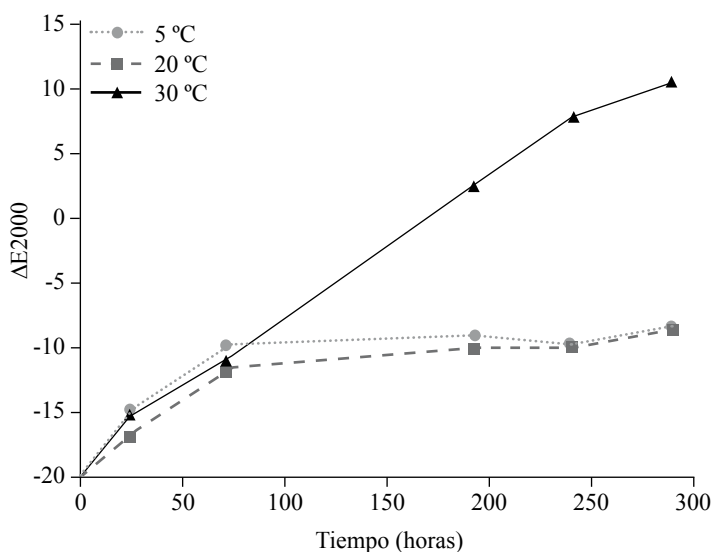


Figura 3. Modificación de color (ΔE_{2000}) en patacones prefritos congelados a distintas temperaturas de almacenamiento

las temperaturas de 5 °C y 20 °C (figura 3). En cambio, las muestras a 30 °C sufrieron una drástica modificación, mostrando una pendiente mucho mayor, lo cual no sería favorable en la aceptabilidad del producto.

Determinación de pérdida de peso

La Figura 4 muestra el comportamiento cinético del porcentaje de pérdida de peso en los patacones. Los valores al final de la experimentación fueron 0,51 %, 3,01 % y 7,28 % para 5 °C, 20 °C y 30 °C, respectivamente. Es claro que el proceso de prefritura provocó únicamente una cocción superficial por lo que la actividad de agua entre 0,95 - 0,98 reportada para la fruta fresca no cambió significativamente (12). Esto permitió la transferencia de humedad por transpiración (6) y la presencia de mohos (tabla 1) observada principalmente en las muestras

almacenadas a 20 °C y 30 °C. Barreiro et. al., (2006) muestran resultados de pérdida de peso para la banana entre 5,2 - 6,7 % al cabo de su periodo normal de almacenamiento en condiciones óptimas y mencionan que estos porcentajes pueden ser apreciables especialmente en tiempos largos de almacenamiento a condiciones adversas, pudiendo alcanzar cifras de hasta el 30 % en casos extremos (6). En nuestro trabajo, estos valores son notablemente menores y se atribuye al procesado (prefritura) de la fruta, pues se crea una capa rígida que probablemente impida o dificulte el paso de agua presente desde el producto.

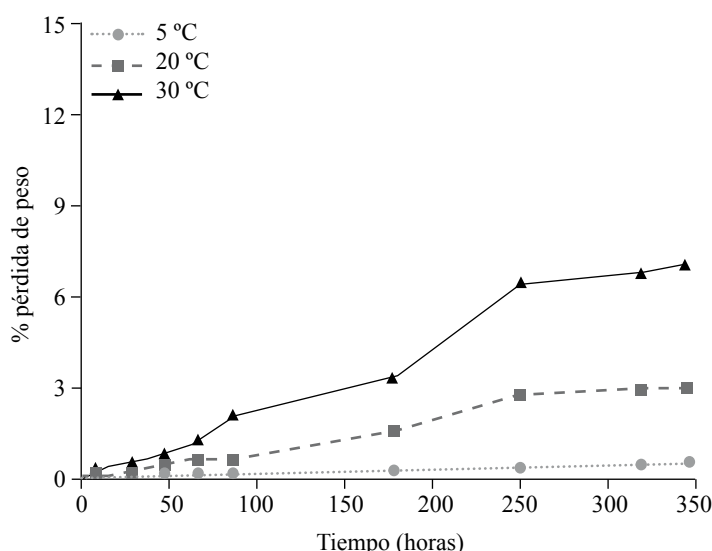


Figura 4. Porcentaje de pérdida de peso en patacones prefritos congelados a distintas temperaturas de almacenamiento

Modelamiento cinético

El resumen de los resultados se muestra en la tabla 2. De acuerdo a los coeficientes de correlación obtenidos, el brillo (L^*) siguió una cinética de primer orden, mientras que el cambio de color (ΔE) y porcentaje de pérdida de peso una cinética de orden cero. Las constantes de velocidad de reacción indicaron que todos los parámetros son dependientes de la temperatura de almacenamiento pues aumentan cuando más alta es esta. En el caso de L^* y ΔE_{2000} se observaron bajas correlaciones, por lo que posiblemente se deberían aplicar modelos polinómicos con el fin de obtener un ajuste aceptable como ha sido

Parámetro	Temperatura	Orden 0		Orden 1	
		k	r ²	k	r ²
ΔE_{2000}	5 °C	0,0192	0,6130	0,0192	0,6130
	20 °C	0,0278	0,8063	0,0036	0,7180
	30 °C	0,1158	0,9938	0,0072	0,9435
L^*	5 °C	0,0410	0,8484	0,0006	0,8596
	20 °C	0,0466	0,8526	0,0007	0,8653
	30 °C	0,1153	0,9790	0,0021	0,9908
Pérdida de peso	5 °C	0,0012	0,9462	0,0077	0,9924
	20 °C	0,0091	0,9794	0,0109	0,9169
	30 °C	0,0294	0,9579	0,0107	0,8900

Tabla 2. Orden y constantes de velocidad de reacción en patacones prefritos congelados a distintas temperaturas de almacenamiento

el caso de varios autores quienes han ensayado modelos combinados o fraccionales con el mismo objetivo (13,14).

Por otro lado, es conocido que el valor de E_a es una medida proporcional a la sensibilidad de la reacción a la temperatura (15). De acuerdo con los resultados de la tabla 3, el brillo (L^*) es el menos afectado por la temperatura de almacenamiento pues presenta el valor de E_a más bajo, sin embargo el cambio de color (ΔE_{2000}) fue el más susceptible en concordancia con los resultados obtenidos en la evaluación de brillo y color.

IV. CONCLUSIONES

Se evaluó la cinética de deterioro respecto al brillo, cambio de color y porcentaje de pérdida de peso en patacones prefritos congelados almacenados a 5 °C, 20 °C y 30 °C. El brillo (L^*) siguió una cinética de primer orden siendo el menos dependiente de la temperatura de almacenamiento. Por el contrario, el cambio de color (ΔE_{2000}) siguió una cinética de orden 0 indicando una gran dependencia de la

Parámetro	E_a (kcal/mol)
ΔE_{2000}	26,61
L^*	7,72
Porcentaje de pérdida de peso	21,45

Tabla 3. Energía de activación en patacones prefritos congelados a distintas temperaturas de almacenamiento

temperatura. En ambos parámetros las muestras almacenadas a 5 °C y 20 °C alcanzan el equilibrio después de las 72 horas. Por otro lado, existe un elevado porcentaje de pérdida de peso de los patacones a altas temperaturas y este factor sigue una cinética de orden 0. Así, de acuerdo a los parámetros estudiados, se recomienda temperaturas hasta de 5 °C durante el almacenamiento de este producto para la conservación de sus características físicas. Sin embargo, es necesario que los parámetros involucrados en el proceso de obtención también sean estudiados.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Santiago de Chile (USACH) y al Grupo de Investigación en Propiedades de los Alimentos (INPROAL) del Departamento de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, USACH.

Referencias

1. Quiceno MC, Giraldo GA, Villamizar RH. Caracterización fisicoquímica del plátano (*Musa paradisiaca* sp. AAB, Simmonds) para la industrialización. Rev UG Ciencia-Universidad La Gran Colomb. 2014; 20: 48–54.
2. Paz R, Pesantez Z. Potencialidad del plátano verde en la nueva matriz productiva del Ecuador. Rev Científica Yachana. 2013; 2.
3. Granados C, Acevedo D, Cabeza A, Lozano A. Análisis de perfil de textura en plátanos pelipita, hartón y topocho. Inf tecnológica. 2014; 25: 35–40.
4. Dávila K. Harina y productos de plátano. Colombia: Universidad del Valle; 2007. 34 p.
5. Flores W. Manual Técnico para el procesamiento tradicional del plátano. Costa Rica: Proyecto Fontagro FTG-7010/2007; 2012. 45 p.
6. Barreiro J, Sandoval A. Operaciones de conservación de alimentos por bajas temperaturas. Venezuela: Equinoccio; 2006.
7. Matiacevich S, Silva P, Enrione J, Osorio F. Quality Assessment of Blueberries by Computer Vision. Procedia Food Sci. 2011; 1: 421–425.
8. Sharma G, Wu W, Dalal EN. The CIEDE2000 Color-Difference Formula: Implementation Notes, Supplementary Test Data, and Mathematical Observations. Color Res Appl. 2005 Feb; 30: 21–30.

9. Bello Gutiérrez J. Ciencia bromatológica : principios generales de los alimentos. Ediciones Díaz de Santos; 2000.
10. Pedreschi F, Bustos O, Mery D, Moyano P, Kaack K, Granby K. Color kinetics and acrylamide formation in NaCl Soaked Potato Chips. J Food Eng. 2007 Abr; 79: 989–997.
11. Ammawath W, Che Man YB, Yusof S, Rahman RA. Effects of Type of Packaging Material on Physicochemical and Sensory Characteristics of Deep-Fat-Fried Banana Chips. J Sci Food Agric. 2002; 82: 1621–1627.
12. García C, Giraldo G, Hurtado H, Mendivil C. Cinética enzimática de la polifenol oxidasa del banano Gros michel en diferentes estados de maduración. Vitae. 2006; 13: 13–19.
13. Lau MH, Tang J, Swanson BG. Kinetics of Textural and Color Changes in Green Asparagus During Thermal Treatments. J Food Eng. 2000; 45: 231–236.
14. Cortés M, Chiralt A. Cinética de los cambios de color en manzana deshidratada por aire fortificada con vitamina E. Vitae. 2008; 15: 8-16.
15. Sánchez-Chávez W, Cortez-Arredondo J, Solano-Cornejo M, Vidaurre-Ruiz J. Cinética de degradación térmica de betacianinas, betaxantinas y vitamina C en una bebida a base de jugo de remolacha (*Beta vulgaris L.*) y miel de abeja. Sci Agropecu. 2015; 111–118.

ESTUDIO FITOQUÍMICO PRELIMINAR Y EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CITOTÓXICA DEL LÁTEX DE *EUPHORBIA LAURIFOLIA* JUSS. EX. LAM SOBRE *ARTEMIA SALINA*

Preliminary Phytochemical Study and Evaluation of Cytotoxic Activity of *Euphorbia laurifolia* Juss. ex. Lam latex on *Artemia salina*

Aida Miranda*, Diego Vinueza, Karen Acosta, Cecilia Toaquiza, Estela Mendez, Fabian Arias

Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Panamericana Sur km 1 ½, Riobamba-Ecuador.
aidita_6799@hotmail.es

Resumen

Euphorbia laurifolia es una especie vegetal de la familia Euphorbiaceae distribuida en Colombia, Venezuela y Ecuador. Tradicionalmente es usada para el tratamiento de afecciones al hígado, para evitar la formación de abscesos y verrugas en la piel. Debido a su alta disponibilidad y variedad de usos constituye una materia prima de importancia fitoquímica y farmacológica. El objetivo de esta investigación fue realizar el estudio fitoquímico preliminar y la evaluación de la actividad citotóxica del látex de *E. laurifolia* sobre *Artemia salina*. Se obtuvieron diversos extractos del látex de la especie, a partir de los cuales se realizó la separación e identificación mediante Cromatografía en Capa Fina (TLC). La evaluación de la actividad citotóxica sobre *Artemia salina* se llevó a cabo utilizando la fracción hexánica usando concentraciones de 0, 31, 62, 125, 250, 500, 1000 ppm. Se estableció que *E. laurifolia* presenta compuestos terpénicos, identificando por TLC posibles moléculas como el borneol (Rf 0.24) y el cineol (Rf 0.40). Respecto a la citotoxicidad de la fracción hexánica, se obtuvo una concentración letal media (LC50) de 214.50 ppm, demostrando que el extracto es tóxico. El látex de *E. laurifolia* es rico en compuestos terpénicos con alta actividad citotóxica; por tanto, presenta un destacable potencial para futuros estudios farmacológicos.

Palabras claves: *Euphorbia laurifolia*, actividad citotóxica, *Artemia salina*, látex, terpenos, *Euphorbiaceae*

Abstract

Euphorbia laurifolia is a plant species that belongs to the family Euphorbiaceae located in Colombia, Venezuela and Ecuador. Traditionally, it is used for liver affections and to avoid the formation of skin abscesses and warts. Due to its high availability and variety of uses, it has phytochemical and pharmacological importance. The aim of this investigation was to carry out preliminary phytochemical study and evaluation of the cytotoxic activity of *E. laurifolia* latex on *Artemia salina*. Several latex extracts, separation and identification of compounds was performed by Thin Layer Chromatography (TLC). The evaluation of the cytotoxic activity on *Artemia salina* was carried out using the hexanic fraction at concentrations of 0, 31, 62, 125, 250, 500, 1000 ppm. It was established that *E. laurifolia* contains terpene compounds, identified by TLC molecules such as borneol (Rf 0.24) and cineole (Rf 0.40). Regarding the cytotoxicity of the hexane fraction, the lethal concentration (LC50) was 214.50 ppm, showing that the extract is toxic. The latex of *E. laurifolia* is rich in terpene compounds with

high cytotoxic activity; therefore, it presents a remarkable potential for future pharmacological studies.

Keywords: *Euphorbia laurifolia*, cytotoxic activity, *Artemia salina*, latex, terpenes, Euphorbiaceae.

Fecha de recepción: 30-05-2018

Fecha de aceptación: 11-07-2018

I. INTRODUCCIÓN

La familia Euphorbiaceae corresponde al vegetal más extenso de las angiospermas, muy utilizada en la medicina tradicional e incluye casi 8000 especies (1). Los diterpenoides del género *Euphorbia* presentan actividades irritantes en la piel y ojos (2) (3), actividad apoptótica (4) y citotóxica en células (5).

La familia Euphorbiaceae se caracteriza por sus hojas glabras, estípulas ausentes y numerosas flores masculinas rodeando una flor femenina central pedicelada y de forma particular segrega un látex lechoso (6). El látex es utilizado para el tratamiento de afecciones del hígado en forma de emplastos, formación de abscesos y verrugas en la piel. (7).

Se ha evaluado la efectiva capacidad molusquicida de varias especies de Euphorbiaceae, entre ellas la *E. pulcherrima* y *E. hirta* contra caracoles *Lymnaea acuminata* (8), *E. splendens* y *E. aphylla* contra *Biomphalaria alexandrina* (9) y la *E. helioscopia* con la *E. schimperiana* contra *Biomphalaria pfeifferi*

La especie *Euphorbia laurifolia* es un arbusto presente en la zona andina de Venezuela, Colombia y Ecuador a 1000 y 3000 msnm. En el género *Euphorbia* se ha identificado diferentes compuestos terpenicos como antiqul C, antiqul B, euphorbol, camelliol C (11). Ávila, L, et al, (2010) identificaron compuestos triterpénicos como el lanosterol y la latazienona, además de un nuevo compuesto diterpénico macrocíclico tipo latirano. La actividad viral de la *E. laurifolia* fue estudiada frente al virus de la inmunodeficiencia humana tipo 1 VIH 1 (1) y su actividad molusquicida contra *Biomphalaria glabrata* (12) presentando resultados favorables en ambos estudios.

Al considerar los estudios previos el objetivo del presente trabajo fue determinar la actividad citotóxica de la especie *Euphorbia laurifolia* frente *Artemia salina*, con el fin de proporcionar una base científica para futuros análisis antimicrobianos.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Material vegetal

Se utilizó el látex de *Euphorbia laurifolia*, el cual fue recolectado en la parroquia Cubijes, provincia de Chimborazo, (latitud: -1.65 longitud: -78.5833). La zona de recolección presenta un clima generalmente frío, con temperatura que oscila entre de 12 °C y 16 °C y una altitud de 2503 m s. n. m. La especie fue identificada por el Ingeniero Jorge Caranqui, responsable del herbario de la Facultad de Ciencias-ESPOCH (Est. EsPOCH: Carolina Huaraca 2899)

Material biológico: *Artemia salina*

El material biológico fue adquirido en estadio de huevos, los cuales fueron incubados en condiciones de agua salada a una temperatura entre 25-32 °C hasta su eclosión.

Obtención de extractos

El látex segregado de *E. laurifolia* fue obtenido a través de un corte transversal en las axilas iniciales de las ramas, en dichos cortes se presenta una emanación de secreción la cual fue recolectada en metanol. La solución alcohólica se dejó en maceración por 24 horas en un lugar fresco y seco, en ausencia de luz. El látex macerado se filtró a través de una membrana de 11 µm de porosidad. El filtrado metanólico fue concentrado a 40 °C hasta sequedad; se reconstituyó con hexano con la finalidad de separar compuestos apolares de los polares. La fase hexánica se concentró (Fr 1) y la

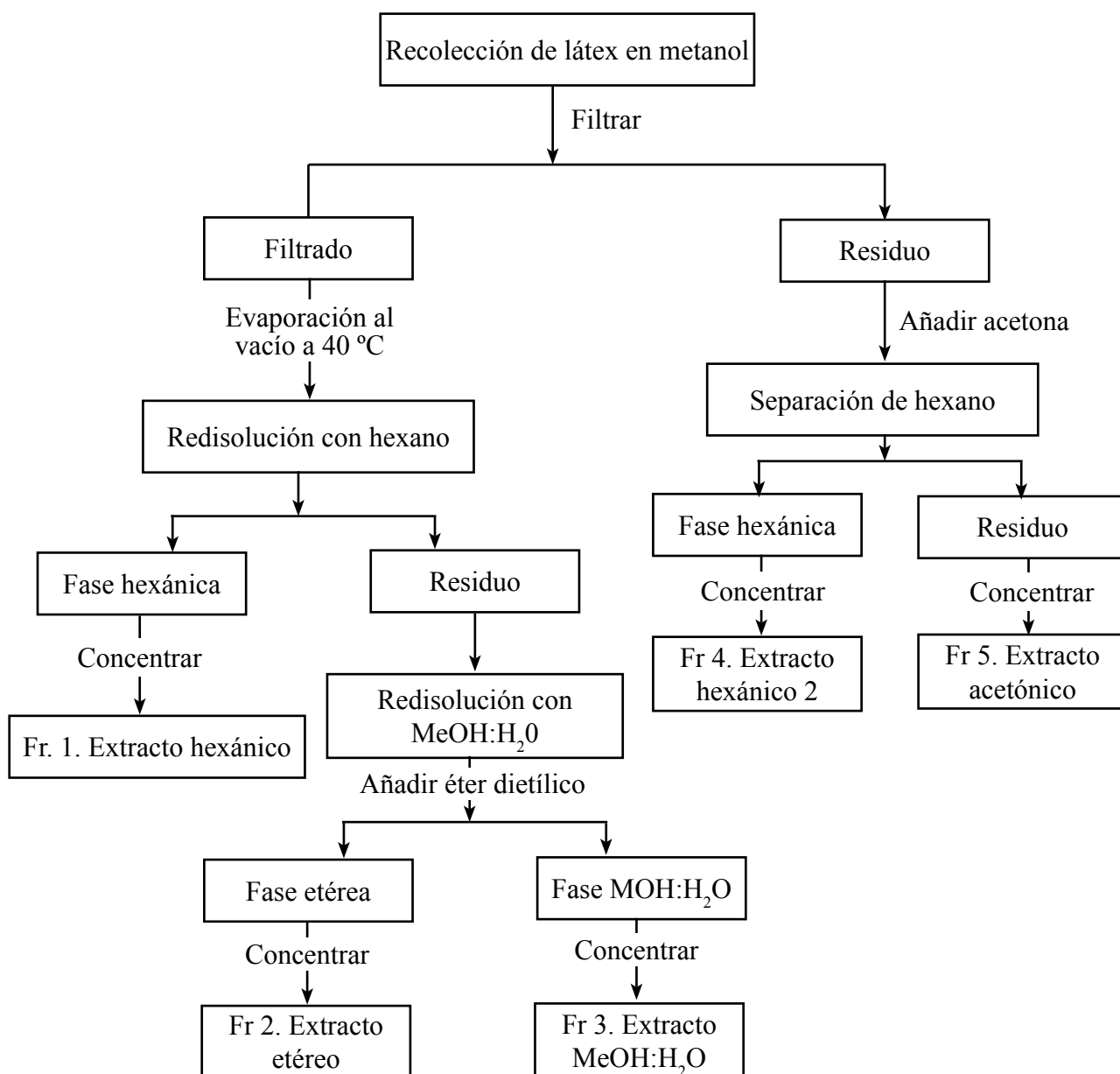


Figura 1. Proceso de obtención de los extractos del látex *Euphorbia laurifolia*

parte insoluble en hexano se reconstituyó con MeOH: H₂O (1:1), a la cual se añadió éter para la separación de posibles compuestos apolares restantes. Tanto la fase MeOH: H₂O (Fr 3) como la etérea (Fr 2) fueron concentradas (13). La fase sólida filtrada fue disuelta en acetona, añadiendo un volumen proporcional de hexano para la separación de compuestos apolares. La fase hexánica (Fr 4) y acetónica (Fr 5) fueron separadas y concentradas hasta sequedad. El proceso de obtención de los extractos se detalla en la figura 1.

El objetivo de realizar cinco extracciones fue identificar extractos que contengan mayor cantidad de compuestos terpénicos

Separación e identificación de compuestos por cromatografía en capa fina (TLC)

Cada uno de los extractos obtenidos anteriormente fueron sometidos a cromatografía en capa fina (TLC) empleando placas de sílice gel 60F 254 de 10 cm x 4 cm. Se usó como fase móvil tolueno y acetato de etilo en una relación (7:3) (2). Se observó bajo la luz UV los componentes terpénicos y posteriormente se reveló con ácido sulfúrico-vainillina (50:50) sometiéndolas al calor por dos minutos.

Determinación de LC50 de la fracción hexánica

Eclosión de *A. salina*

Los huevos de *A. salina* se incubaron durante 48 h en una solución NaCl 1% exenta de nitrato, fosfato y silicato a una temperatura controlada entre 26-30 °C, en presencia de una lámpara de tungsteno. Durante el tiempo de incubación, la solución fue oxigenada a través de una bomba de aire.

Ensayo de letalidad

Para el bioensayo solamente se utilizó el extracto hexánico (Fr 1), debido a que el extracto etéreo dio problemas en la solubilidad.

Para la preparación de la solución madre del extracto hexánico se pesaron 0,025 g de extracto, se disolvieron en 0,25 ml de dimetil sulfoxido (DMSO) y se aforaron a 25 mL con solución de NaCl 0,1 %. Para la obtención del blanco, se disolvieron 0,25 mL de DMSO en 25 mL de NaCl 0,1 %.

La fracción hexánica fue preparada a concentraciones de 0; 31; 62; 125; 250; 500; 1000 ppm del extracto en NaCl 0,1 %. Cada una de las diluciones fueron colocadas en tubos de ensayo donde fueron liberadas 10 larvas, sumergiéndolas en la solución para evitar el contacto con el aire (18). Después de 24 h, se determinó el porcentaje de letalidad a cada concentración y se interpretó: 0-10 % no tóxico, 11-50 % moderadamente tóxico, 51-90 % altamente tóxico y 100 % extremadamente tóxico (22). Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

Además, los datos obtenidos se tabularon a través del *software* estadístico Análisis Probit TSK para la determinación del nivel LC50 (17).

El extracto vegetal se considera tóxico si presenta un valor de LC50 menor de 1000 ppm mientras que no es activo si es mayor a 1000 ppm (23).

III. RESULTADOS

Separación e identificación de compuestos por cromatografía en capa fina (TLC)

Al observar las placas de TLC, de las cinco fracciones solamente se evidenciaron compuestos en la Fr1 y Fr2. En las placas de TLC del extracto hexánico (figura 2) se evidencian siete manchas que indican la posible presencia de compuestos y en el TLC del extracto etéreo trece

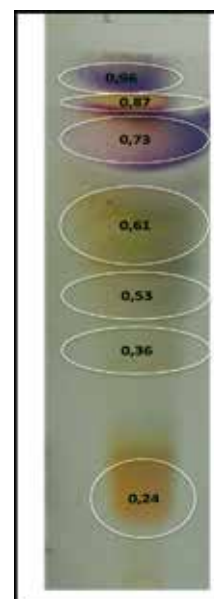


Figura 2. Cromatografía en Capa Fina del extracto hexánico



Figura 3. Cromatografía en Capa Fina del extracto etéreo

(figura 3), las cuales presentan coloraciones y factores de retención (Rf acrónimo en inglés) similares.

Las coloraciones observadas en el revelado se deben al revelador utilizado (ácido sulfúrico-vainillina), el cual al reaccionar con un grupo fenol forma manchas de colores naranja, amarillo,

marrón y morado. Según Ivor Smith (1960), cada color tomado por los compuestos en las placas de TLC se debe a que la reacción inicial sería la sustitución electrofílica aromática de un fenol. Los terpenos reaccionan con el ácido sulfúrico formando compuestos oxidados y que en presencia de vainillina forma cromógenos. Los cromógenos revelados en ambas placas presentan similitud cromática por lo que se determina que en ambas extracciones se lograron extraer compuestos similares; sin embargo, en la placa del extracto etéreo se evidencia la presencia de cinco compuestos adicionales en comparación con la placa del extracto hexánico. Esto se debe a que el hexano extrae principalmente compuestos hidrófobos poco o nada polares con una lipofilia extremadamente alta, de los cuales se esperan compuestos neutros poco polares, esteroides y ácidos grasos de alto contenido en carbono (15). En cambio, el éter dietílico extrae principalmente compuestos hidrofóbicos medios (incluidos compuestos ácidos y básicos neutros de mediana y baja polaridad), de los cuales se esperan esteroides, ceras, ácidos grasos, alcaloides y polímeros carbonatados de cadena polar (15). Los valores de Rf determinados en ambas placas se consideran como "Rf. Al comparar las distancias de recorrido de cada placa TLC se determinó que existen coincidencias en ambas placas en los compuestos que se encuentran en el rango de Rf 0,24, 0,36, 0,53, 0,87, 0,96.,

identificando posibles compuestos terpenoides como el borneol (Rf 0,24) y el cineol (Rf 0,40) (16).

En el resto de fracciones (Fr3, Fr 4, Fr5) no se identificaron compuestos terpénicos al someterlas a las mismas condiciones.

Determinación de LC50 de la fracción hexánica

Los resultados del efecto citotóxico del extracto hexánico del látex de *Euphorbia laurifolia* frente a *A. Salina* se encuentran detallados en la Figura 4 y Tabla 1, donde se observa que al aumentar la concentración del extracto existe igualmente un aumento de la mortalidad del crustáceo, llegando hasta una disminución poblacional máxima del 78 % a una concentración de 1000 mg/l. A concentraciones inferiores a 200 ppm se puede observar que el extracto es moderadamente tóxico, mientras que a concentraciones superiores a 200 ppm el extracto es altamente tóxico (22).

Por otro lado, el control, el cual presenta DMSO y no contiene extracto, presenta porcentajes de mortalidad inferiores al 10 %, interpretándose como no tóxico (22). El hecho de que se provoque cierta mortalidad sobre los nauplios puede deberse a su gran propiedad transdérmica, lo que podría provocar hipertonicidad en la *A. salina* (19).

La determinación de la dosis letal (LC50) a través del *software* estadístico Análisis Probit TSK se realizó con los valores promedios de los ensayos (figura 5), obteniendo un valor de 214.50 ppm a un nivel de confianza del 95%, lo cual indica que el extracto hexánico del látex de *E. laurifolia* es tóxico. Este resultado muestra el potencial de esta especie vegetal como citotóxica y como un posible agente antitumoral, siendo necesarios más estudios al respecto (23).

La citotoxicidad de la fracción hexánica de *E. laurifolia* fue menor en comparación con *Neoboutonia macrocalyx*

Concentración mg/L	Total larvas vivas	Mortalidad (%) Ensayo 1	Mortalidad (%) Ensayo 2	Mortalidad (%) Ensayo 3
0	100	7	6	9
31	100	13	15	12
62	100	33	30	35
125	100	50	52	55
500	100	63	66	65
1000	100	73	78	72

Mortalidad: % de larvas muertas

Concentración: mg/L de extracto

Tabla 1. Porcentaje de mortalidad del extracto hexánico de *Euphorbia laurifolia* sobre *Artemia salina*

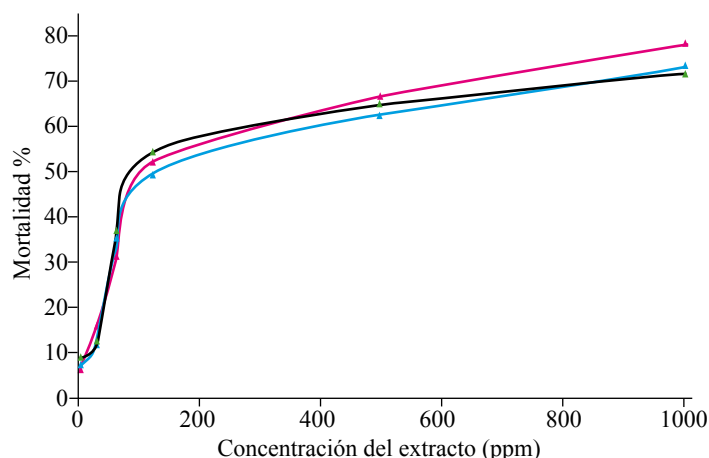


Figura 4. Porcentaje de mortalidad del extracto hexánico de *Euphorbia laurifolia* sobre *Artemia salina*

($LC_{50} = 0.6$ ppm), especie también perteneciente a la familia Euphorbiaceae (23). Igualmente, *E. laurifolia* fue menos citotóxica que *Euphorbia splendens* ($LC_{50}=40$ ppm) y *Euphorbia aphylla* ($LC_{50}=87,6$ ppm) contra *Biomphalaria alexandrina* (9). Por otra parte, *Euphorbia helioscopia* y *Euphorbia schimperiana* presentaron valores de LC_{50} entre 34–66 ppm frente a *Biomphalaria pfeifferi* (10).

Los terpenos son compuestos naturales que muestran un amplio espectro de efectos biológicos como la citotoxicidad. Son capaces de inhibir la vida de células neoplásicas y producir apoptosis en células cancerosas, sin destruir las células normales del organismo (20). Asimismo, estos metabolitos son considerados como fitoalexinas que aumentan su concentración en las especies vegetales al verse afectadas por algún agente externo (virus, bacterias, hongos) (21).

IV. CONCLUSIONES

El látex de *E. laurifolia* presentó una destacable diversidad de compuestos terpénicos, identificando posibles compuestos como el borneol y el cineol. La fracción hexánica del látex de la especie en estudio presentó una notable toxicidad frente a *Artemia salina*, lo cual es un indicio preliminar de su citotoxicidad y su potencial como agente antiparasitario

DATE:	10/11/20	TEST NUMBER:	001	DURATION:	1 D
TOXICANT :	Extracto hexánico Euphorbia laurifolia				
SPECIES:	Artemia salina				
RAW DATA:	Concentration	Number	Mortalities		
---	(ppm)	Exposed			
	.00	100	7		
	31.00	100	17		
	62.00	100	33		
	125.00	100	50		
	500.00	100	63		
	1000.00	100	73		
SPEARMAN-KARBER TRIM:		29.03%			
SPEARMAN-KARBER ESTIMATES:		LC50:	214.50		
		95% LOWER CONFIDENCE:	149.49		
		95% UPPER CONFIDENCE:	307.79		
NOTE: MORTALITY PROPORTIONS WERE NOT MONOTONICALLY INCREASING.					
ADJUSTMENTS WERE MADE PRIOR TO SPEARMAN-KARBER ESTIMATION.					

Figura 5. Resultados del LC_{50} a través del software estadístico Análisis Probit TSK

y/o antitumoral de importancia farmacológica. Es necesaria la realización de otros estudios de toxicidad y de actividad biológica, con el fin de establecer su seguridad y eficacia en el tratamiento de enfermedades.

V. AGRADECIMIENTOS

A los autores que han contribuido en la investigación y redacción del texto.

Referencias

1. Ávila L, Pérez M, Sánchez-Duffhues G, Hernández-Galán R, Muñoz E. Effects of Diterpenes From Latex of *Euphorbia lactea* and *Euphorbia laurifolia* on Human Immunodeficiency Virus Type 1 Reactivation. *Phytochemistry*. 2010; 7: 243–248
2. Ahmed, A, Couladis, M., Mahmoud, A., De Adams, A., Mabry, T. Ingol diterpene ester from the latex of *Euphorbia lactea*. *Fitoterapia*. 1999; 70: 140–143.
3. Lu Z, Yang M, Zhang J, Chen G, Huang, H., Guan S, Ingenane diterpenoids from *Euphorbia esula*. *Phytochemistry*. 2008; 69: 812–819.
4. Blanco-Molina M., Tron G, Macho A, Lucena C, Calzado M, Muñoz E, Appendino, G., Ingenol Esters Induce Apoptosis in Jurkat Cells Through an AP 1 and NF-UB Independent Pathway. 2001; 8: 767–778
5. Vigone A, Tron G, Surico D, Baj G, Appendino G, Surico N. Ingenol Derivatives Inhibit Proliferation and Induce Apoptosis in Breast Cancer Cell Lines. *Eur. J. Gynaecol. Oncol.* 2005; 26, 526–530.
6. Jijón C. *Euphorbia laurifolia*. [Internet]. 2014 [citado 12 noviembre 2014]; http://plantasnativas.visitavirtualjbjq.com/index.php?option=com_content&view=article&id=13:euphorbia-laurifolia&catid=14:siglo-xviii-coleccion-de-joseph-de-jussieu&Itemid=108
7. Ulloa C, Moller P. Árboles y arbustos de los Andes. [Internet]. 2014 [citado 11 noviembre 2014], http://www.efloras.org/florataxon.aspx?flora_id=201&taxon_id=112355
8. Singh SK, Yadav RP, Singh, D, Singh, A. Toxic Effect of Two Common *Euphorbiales latices* on The Freshwater Snail *Lymnaea acuminata*. *Enviro Toxicol Pharmacol.* 2004; 15: 87–93.
9. Hassan AA, Mahmoud AE, Hassan RA, Huseein EAM. Evaluation of *Euphorbia aphylla*, *Ziziphus spina-christi* and *Enterolobium contortisiliquum* as Molluscicidal Agents. *J Am Sci.* 2011; 7: 511–20.
10. Al-Zanbagi NA, Banaja AEA, Barrett, J. Molluscicidal Activity of Some Saudi Arabian *Euphorbiales* Against the Snail *Biomphalaria pfeifferi*. *J Ethnopharmacol.* 2010; 70: 119–25.
11. Prashant Y, et al. *Ijppr.Human*, 2015; 4: 56–67
12. Mogollón-Morales JA, Nieves E, Rondón M, Rondón-Rivas ME. Propiedad molusquicida de *Euphorbia laurifolia* A. Juss (Euphorbiaceae) contra *Biomphalaria glabrata* Say Hospedador Intermediario de *Schistosoma mansoni*. *Avan Biomed* 2016; 5: 83–9.
13. González J, Basabe P, Sexmero M, Sánchez Isidoro. Diterpenes From the Latex of *Euphorbia broteri*. *Phytochemistry* 1988; 7: 207–212.
14. Smith I. Chromatographic and Electrophoretic Techniques. *Zone Electrophoresis*. 1960; 2: 200–215
15. Ferreira-Dias S, Valente D, Abreu J. Pattern Recognition of Acorns from Different *Quercus* Species Based on Oil Content and Fatty Acid Profile. 2003; 54.
16. Wagner H, Blant S. Análisis de Medicamentos de plantas. 2.^a ed. Atlas de Cromatografía en capa fina. Springer. 1996: 315–350
17. Finney D, Probit analysis. 3.^a ed., Cambridge University Press, UK. 1971; 1: 76–80.
18. Jaramillo B, Olivero J, Muñoz K. Composición química volátil y toxicidad aguda (CI50) frente a *Artemia salina* del aceite esencial del Croton malambo colectado en la costa norte colombiana. *Scientia et technica*. 2007; 1: 299–302

19. Ospina V, Mantilla J, Conde C, Escobar P. Permeación en piel humana de una nanoemulsión de ftalocianina de aluminio clorada para la optimización de tratamientos tópicos de leishmaniasis cutánea. *Revista Ciencias de la Salud*, 12(2), 2014: 195-211.
20. Chudzik M, Korzonek-Szlacheta I, Król W. Triterpenos como compuestos potencialmente citotóxicos. *Molecules*. 2015; 20(1): 1610-1625
21. Zhao H-C, Wang, J-B. The Accumulation of Phytoalexin in Cucumber Plant After Stress. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2005: 187-193.
22. Borroto J, Trujillo R, De la Torre Y, Waksman N, Hernández M y Salazar R. Actividad antimicrobiana y toxicidad frente a *Artemia salina* del extracto diclorometánico de raíces de *Morinda royoc* L. *Revista Cubana de Plantas Medicinales*. 2011:34-42.
23. Timoleon M, Pascal W, Ramsay S, Raduis M. Uzor P, Zulfiqar A. Terpenoids From the Stem Bark of *Neoboutonia macrocalyx* (Euphorbiaceae). *Phytochemistry Letters* 2015; 12: 328–331

MEJORA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UN SISTEMA COMPUESTO CEMENTICIO MEDIANTE EL USO DE UN TEJIDO DE SISAL DISEÑADO

Improvement Of The Mechanical Properties of A Cementitious Composite System Using A Designed Sisal Fabric

Oscar-A. Cevallos*, Cristian Marcillo, Andrea Miño

Universidad Nacional de Chimborazo, Facultad de Ingeniería, Carrera de Ingeniería
Civil, Av. Antonio José de Sucre km 1 ½ vía a Guano, Riobamba, Ecuador.

*ocevallos@unach.edu.ec

R esumen

En los últimos años, los materiales compuestos FRCM (*fabric-reinforced cementitious matrix composites*) producidos con tejidos de fibras naturales se han convertido en potenciales sustitutos de sistemas compuestos de fibras sintéticas o minerales. La eficiencia de los materiales compuestos FRCM depende, entre otras cosas, de su capacidad de adherencia y transmisión de los esfuerzos internos entre sus componentes. En esta investigación se diseñó un sistema FRCM cementicio reforzado con tejidos de sisal para que alcance niveles satisfactorios de adherencia y resistencia. Para mejorar sus propiedades mecánicas y obtener un sistema adecuado para el reforzamiento de elementos de hormigón armado, fue necesario el diseño y fabricación de tejidos de sisal de características geométricas particulares, favorables a la penetrabilidad. El comportamiento mecánico del sistema FRCM diseñado en este estudio se verificó llevando a cabo pruebas de corte SLS (Single Lap Shear test) y pruebas *pull-off*. Los resultados se compararon con aquellos obtenidos probando materiales compuestos FRCM producidos con tejidos no diseñados de sisal.

Palabras claves: materiales compuestos, ensayo de materiales, fibras naturales.

A bstract

In recent years, FRCM (*fabric-reinforced cementitious matrix*) composites produced with fabrics of natural fibres have become potential substitutes for composite systems produced with synthetic or mineral fibres. The efficiency of FRCM composites depends, among other things, on their ability to bond and transmit internal stresses between their components. In this research, a cementitious FRCM system reinforced with sisal fabrics was designed to achieve satisfactory levels of bond and strength. To improve the mechanical properties of the material and obtain a proper method for strengthening reinforced concrete elements, sisal fabrics with particular geometrical characteristics, favourable to penetrability, were designed and manufactured. The mechanical behaviour of the FRCM system developed in this study was verified by performing SLS (Single Lap Shear) and pull-off tests. The results were compared with those obtained by testing FRCM composite materials produced with non-designed sisal fabrics.

Keywords: composite materials, materials testing, natural fibres.

I. INTRODUCCIÓN

Los sistemas de reforzamiento a base de materiales compuestos nacieron como una alternativa para incrementar la capacidad de carga y niveles de servicio de una estructura, mejorando además, sus deficiencias constructivas. Durante las últimas décadas, los sistemas compuestos FRP (*fiber-reinforced polymer composites*) producidos a base de fibras sintéticas, metálicas o minerales embebidas en una matriz polimérica han sido extensamente estudiados. Estos sistemas han probado ser eficaces, pero poseen ciertas desventajas, tales como: su inaplicabilidad en ambientes húmedos o a bajas temperaturas, pobre compatibilidad térmica con un sustrato de hormigón y susceptibilidad a la radiación (1). Además de los sistemas FRP, surge otra solución tecnológica a base de hormigón reforzado con textiles, conocida como TRC (*textile-reinforced concrete*). Este material ofrece la posibilidad de construir elementos estructurales esbeltos reforzados con varias capas de textiles y mortero (2). Los materiales compuestos FRCM (*fabric-reinforced cementitious matrix composites*) se consideran un tipo particular de TRC, en los cuales se aplican fibras a una estructura a través de un mortero de cemento, y se utilizan específicamente para el fortalecimiento de estructuras. Sus propiedades mecánicas dependen de la unión entre las fibras y la matriz cementicia. Este material exhibe varias ventajas tales como: una mayor resistencia a altas temperaturas y a radiaciones ultravioletas, mayor permeabilidad al vapor, menores costos de producción y aplicación y una reversibilidad completa de la instalación, aumentando la resistencia a la tracción de los elementos reforzados (3).

Desde un punto de vista ecológico, el uso de fibras naturales para producir sistemas compuestos FRCM podría ayudar significativamente a resolver varios problemas ambientales y a dar sostenibilidad en la industria de la construcción. Razón por la cual, varios investigadores han dirigido su atención hacia el estudio de nuevos materiales basados en fibras naturales y recursos renovables. Los sistemas de reforzamiento FRCM mejoran el comportamiento de los elementos estructurales frente a sollicitaciones de flexión y tracción (4-6). Sin embargo, la falta de adherencia entre la matriz y el tejido afecta frecuentemente el comportamiento de materiales FRCM producidos a base de tejidos de fibras naturales, causando principalmente, fallas en el sistema conocidas como debonding. Este fenómeno ha sido observado en investigaciones previas (7,8) en las cuales se concluye que la poca separación entre los hilos del tejido afecta la adherencia entre los estratos o capas de los componentes del

material. De esta manera, los problemas en el comportamiento mecánico de los materiales FRCM producidos con fibras naturales han limitado su uso para el reforzamiento de estructuras.

Por otro lado, en Ecuador no existe actualmente un tejido de sisal que favorezca la adherencia en aplicaciones FRCM, siendo la geometría de los tejidos el principal problema. Al considerar los tejidos de sisal que se comercializan en el país, la adherencia entre la matriz y el tejido y entre la matriz y el sustrato de hormigón se ve afectada principalmente por el excesivo número de hilos transversales (8), mismos que no contribuyen a aumentar la resistencia del material, y en ciertos casos, incluso podrían causar que las tensiones internas no se distribuyan adecuadamente entre los estratos de tejido y se separen prematuramente sus componentes (7).

Sobre la base de los problemas antes mencionados, el objetivo de este trabajo es mejorar el comportamiento de un material compuesto FRCM de sisal mediante el diseño de sus tejidos de refuerzo y se presentan los resultados de un extenso estudio experimental de las propiedades físicas y mecánicas del sistema FRCM. Adicionalmente, se presentan los resultados de pruebas de corte SLS (Single Lap Shear tests) y *pull-off* llevadas a cabo para evaluar la eficacia del reforzamiento.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

En este estudio se analizaron dos tipos de tejidos de sisal que se comercializan en los mercados de la ciudad de Riobamba. Al analizar muestras de fibras en un microscopio electrónico de barrido (SEM) se pudo observar la morfología y la estructura interna de los hilos. En la figura 1a, se muestra un hilo de sisal de diámetro $1456,72\ \mu\text{m}$ y se observa que

su conformación se logra mediante el hilado de múltiples filamentos. Por otro lado, la estructura interna de las fibras de sisal se caracteriza por la presencia de agujeros de lumen en toda la sección transversal, limitados por paredes celulares bien definidas (ver figura 1b).

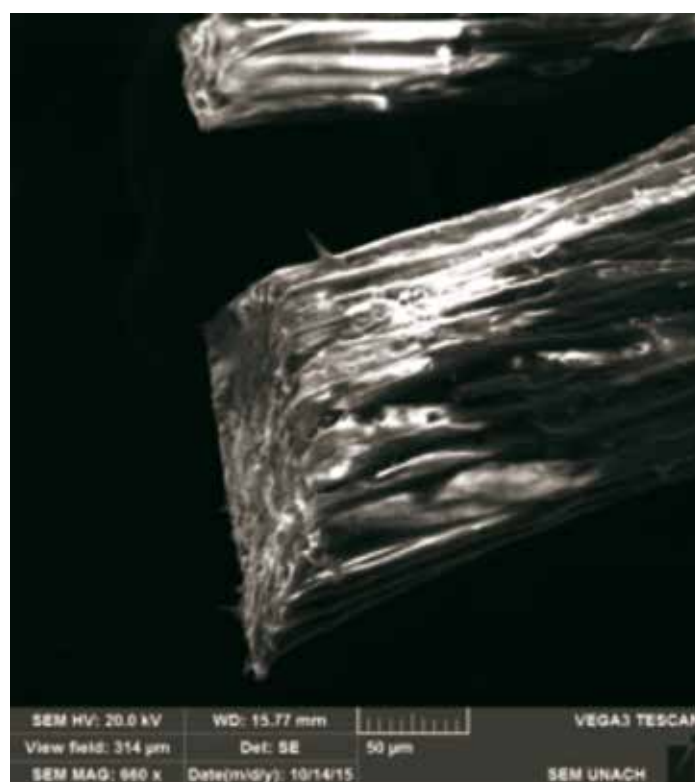
El primer tejido analizado se presenta en forma de rollos de manufactura ecuatoriana y tiene un proceso de fabricación manual. La manera como se cruzan los hilos de la urdimbre en este tejido es de tipo tafetán (ver figura 2a); esta estructura se caracteriza por formar un patrón simple de punto cruz. El tejido de rollos generalmente se utiliza para realizar arreglos ornamentales y se lo encuentra en presentaciones de 100 m de longitud. El diámetro promedio de sus hilos es de 2 mm y la separación entre hilos longitudinales y transversales es de 3,5 mm. También se usó en este estudio un tejido que se comercializa en forma de sacos. Este tejido se usa generalmente para el transporte de productos agrícolas. Es de manufactura colombiana y su fabricación es parcialmente industrializada. Al igual que el tejido de rollo, tiene una estructura tipo tafetán (ver figura 2b). El diámetro promedio de sus hilos es de 2 mm y la separación entre hilos longitudinales y transversales es de 2 mm.

El mortero usado para preparar la matriz del material FRCM fue elaborado con cemento portland puzolánico (tipo IP) proveniente de la empresa Cemento Chimborazo. Como agregado fino se utilizó arena de río de una mina ubicada en el cantón Penipe. La arena fue tamizada por una malla No. 20. El mortero se diseñó para que se alcance una resistencia de 45 MPa a los 28 días.

Para realizar las pruebas SLS y *pull-off*, las muestras de materiales compuestos se aplicaron sobre prismas y losas de hormigón, respectivamente. El hormigón fue elaborado con el mismo tipo de cemento y agregado fino usados en la fabricación de la matriz de mortero, y como agregado grueso, se utilizó ripio



(a)



(b)

Figura 1. Análisis microscópico SEM: (a) Hilos de sisal, (b) Sección transversal de una fibra de sisal



(a)



(b)

Figura 2. Tejidos de sisal usados en la investigación: (a) tejido de rollo, (b) tejido de saco

triturado proveniente de la Mina “Cerro Negro”, ubicada en el cantón Riobamba. Este material fue tamizado por una malla de abertura $3/8$ ". La dosificación del hormigón fue diseñada para obtener una resistencia de compresión de 21 MPa. Antes de la preparación de las muestras de material compuesto, los tejidos se impregnaron con resina poliéster para evitar que las fibras de sisal entren en contacto directo con el mortero y estas se envejecen prematuramente (9). El material compuesto se preparó con tres estratos de tejido de sisal mediante un proceso de moldeo manual, luego de lo cual se curaron por 28 días.ç

Caracterización de los hilos y tejidos

Para la caracterización física del tejido, se realizaron ensayos de densidad, densidad lineal (TEX) y masa por unidad de área, de acuerdo a procedimientos especificados en normas ASTM e ISO. Un equipo Humboldt Master Loader HM-3000 fue utilizado para estudiar las propiedades mecánicas a tracción de los hilos y tejidos. La velocidad de aplicación de las cargas de tracción fue de 250 mm/min, para los hilos, y de 20 mm/min, para los tejidos.

Diseño del tejido de sisal

El objetivo del diseño del tejido fue el de obtener un material de refuerzo del sistema FRCM que proporcione una mayor capacidad de penetración de la matriz y que se alcancen niveles de resistencia comparables a los alcanzados con un material compuesto preparado con tejidos no diseñados. Analizando los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas de los hilos de rollo y de saco, se diseñó una primera propuesta de tejido con una urdimbre tipo semi-esteril (10), con las dimensiones y geometría indicadas en la figura 3. Los rollos de hilos de sisal usados en la confección del tejido fueron de procedencia ecuatoriana, y el tejido fue

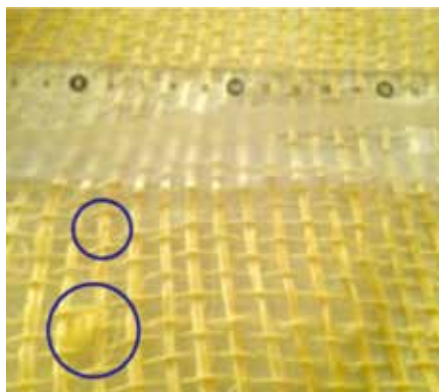
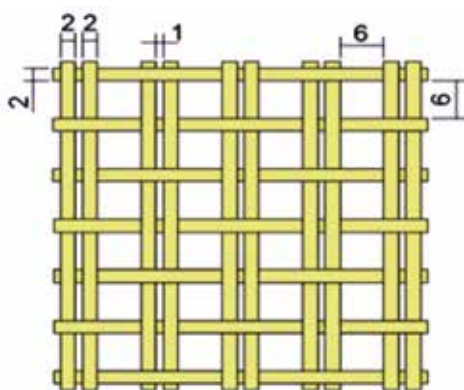


Figura 3. Tejido diseñado de urdimbre tipo semi-esterila

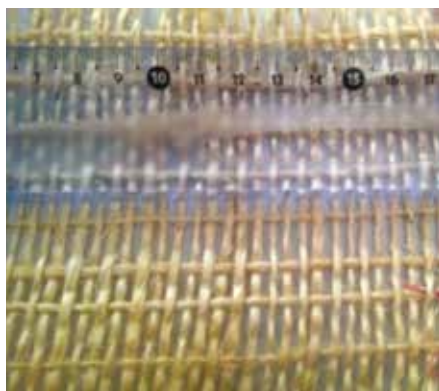
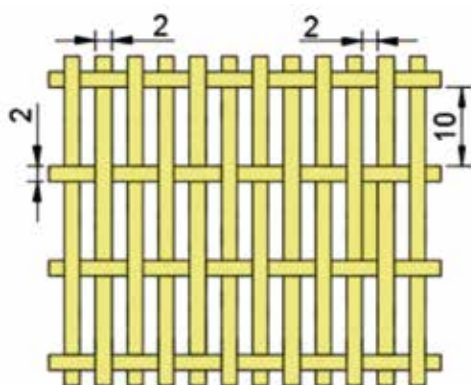


Figura 4. Tejido diseñado de urdimbre tipo tafetán

manufacturado en una fábrica artesanal, ubicada en el cañón Otavalo, Ecuador.

En Ecuador, las técnicas de elaboración de tejido de sisal no son industrializadas. En consecuencia, los hilos longitudinales de este primer tejido diseñado no se tejieron de una manera apropiada para transmitir uniformemente los esfuerzos de tracción. El principal problema en la manufactura de este tejido fue la presencia de un gran número de hilos no tensados o que se encontraban trenzados entre sí, tal como se observa en la figura 3. Por este motivo, se decidió descartar este diseño de tejido y además, buscar otro fabricante con procesos de manufactura no artesanal. Para facilitar el proceso de producción del tejido, se propuso un nuevo diseño con una urdimbre tipo tafetán, y se solicitó a la fábrica Fideca, ubicada en la ciudad de San José, Colombia, que confeccione el nuevo diseño (ver figura 4). Para la caracterización del tejido diseñado, se usaron las mismas normas y procedimientos usados en la caracterización del tejido de rollo y de saco. Los resultados obtenidos en la caracterización de los hilos y tejidos se presentan en la tabla 1. En esta tabla se incluyen también los coeficientes de variación de los resultados (valores entre paréntesis) como un indicador estadístico de su variabilidad. Estos coeficientes, expresados en porcentaje, fueron calculados dividiendo la desviación estándar para el promedio.

Caracterización del material compuesto FRCM

La densidad del material compuesto fue una de las propiedades físicas consideradas en este estudio. Tomando como referencia la norma ASTM C642 (11), se ensayaron seis muestras y se evaluó su densidad usando la siguiente ecuación:

$$\delta = \frac{S}{R-T} \quad (1)$$

dónde: δ = Densidad del material compuesto, expresado en g/cm^3 , S = Peso del material compuesto seco, expresado en gramos, R = Peso del recipiente más el agua en la segunda lectura, expresado en gramos y T = Peso del recipiente más agua en la primera lectura, expresado en gramos. Además de la densidad del material compuesto, el porcentaje de absorción se consideró como otra propiedad física de importancia para el estudio. Tomando como guía la norma ASTM C642 se evaluó el porcentaje de absorción de seis muestras, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ adopción} = \frac{W-D}{D} * 100 \quad (2)$$

	Propiedades	Unidad	Tejido de Rollo	Tejido de Saco	Tejido Diseñado
Hilos longitudinales	Densidad de la fibra	g/cm ²	1,44 (1,39%)	1.43 (1.40%)	1.47 (4.08%)
	Masa por unidad de área	g/m ²	287,10 (4,14%)	400.50 (2.10%)	278.40 (3.14%)
	Densidad lineal Tex	g/km	679,50 (11,43%)	773.33 (3.59%)	778.67 (3.54%)
	Esfuerzo máximo a tracción	MPa	382,37 (16,83%)	278.29 (12.28%)	293.96 (15.04%)
	Carga máxima a tracción	N	180,48 (16,83%)	155.42 (12.28%)	155.80 (15.04%)
	Deformación unitaria máxima (tracción)	mm/mm	0,04 (23,74%)	0.04 (9.914%)	0.04 (11.30%)
	Módulos de elasticidad	MPa	8778,82 (5,062%)	7311.74 (5.97%)	7939.17 (5.06%)
Hilos transversales	Densidad de la fibra	g/cm ²	1,44 (1,39%)	1.43 (1.40%)	1.47 (4.08%)
	Masa por unidad de área	g/m ²	287,10 (4,14%)	400.50 (2.10%)	278.40 (3.14%)
	Densidad lineal Tex	g/km	846,67 (3,91%)	821.43 (12.71%)	824.29 (11.05%)
	Esfuerzo máximo a tracción	MPa	259,33 (22,47%)	303.51 (17.15%)	304.64 (16.10%)
	Carga máxima a tracción	N	144,01 (22,47%)	174.22 (17.15%)	170.90 (16.10%)
	Deformación unitaria máxima (tracción)	mm/mm	0,05 (21,87%)	0.05 (9.36%)	0.05 (7.80%)
	Módulos de elasticidad	MPa	4835,73 (11,61%)	6232.09 (9.18%)	6262.26 (32.09%)
Tejidos (sentido longitudinal)	Esfuerzo máximo a tracción	MPa	118,30 (8,51%)	306.77 (5.02%)	321.64 (10.88%)
	Carga máxima a tracción	N	558,38 (8,51%)	1990.77 (6.56%)	2045.66 (10.88%)
	Deformación unitaria máxima	mm/mm	0,04 (9,08%)	0.05 (5.02%)	0.05 (13.72%)
	Módulo de elasticidad	MPa	3771,60 (22,13%)	6629.38 (2.60%)	7195.33 (12.48%)
Tejidos (sentido transversal)	Esfuerzo máximo a tracción	MPa	130,94 (17,62%)	275.40 (22.51%)	267.133 (26.44%)
	Carga máxima a tracción	N	611,40 (17,62%)	1898.34(22.51%)	599.445 (26.44%)
	Deformación unitaria máxima	mm/mm	0,03 (11,24%)	0.05 (10.69%)	0.047 (21.68%)
	Módulo de elasticidad	MPa	5387,36 (19,64%)	5662.59 (19.64%)	6314.948 (15.76%)

Tabla 1. Caracterización de hilos y tejidos de sisal

dónde: W= peso de la muestra en estado SSS (saturado superficialmente seco), expresado en gramos y D= peso de la muestra seca, expresado en gramos. Pruebas de tracción y flexión se llevaron a cabo para estudiar el comportamiento mecánico de los materiales compuestos. En el caso de la prueba de tracción, los procedimientos usados se basaron en las recomendaciones de la norma ASTM D3039 (12). Para proveer un mecanismo de sujeción efectiva durante las pruebas de tracción, en los extremos de las muestras se fijaron placas de acero (ver figura 5). Para este ensayo se utilizó un equipo de prueba Humboldt Master Loader HM-3000, con una velocidad carga de 0,5 mm/min.

El comportamiento mecánico de las muestras de materiales compuestos se verificó también por medio de pruebas de flexión (ver figura 6). Para esta prueba se adaptaron procedimientos descritos en la norma ASTM C78 (13). La velocidad de ensayo usada fue de 0,5 mm/min. Tanto en los ensayos de flexión y de tracción se registraron automáticamente los desplazamientos y las deformación con la ayuda de un transductor de deformación.

Los resultados obtenidos en la caracterización de los materiales compuestos se presentan en la tabla 2. De la mis-

ma manera que en la tabla 1, aquí se presentan entre paréntesis los coeficientes de variación (expresados en porcentaje), que fueron calculados dividiendo el coeficiente de variación para el promedio.

Prueba de corte SLS

La prueba SLS (Single Lap Shear test) se realizó sobre la base de procedimientos descritos en la norma ASTM D5868-01 (14) y en el trabajo presentado por Oliveira et al. (15). Antes de esta prueba, se aplicaron materiales compuestos sobre la superficie de prismas de hormigón y posteriormente fueron curadas por 28 días. Se realizaron 12 pruebas SLS en especímenes reforzados con materiales FRCM de tejido diseñado y 12 pruebas SLS en especímenes reforzados con materiales FRCM de tejido no diseñado. Para analizar si la



Figura 5. Ensayo de tracción de material compuesto FRCM reforzado con tejido de saco y tejido diseñado.



Figura 6. Ensayo de flexión en el material compuesto FRCM reforzado con tejido de saco y tejido diseñado

longitud de pegado del material compuesto produce algún efecto en el comportamiento mecánico de las muestras, se consideraron en este estudio diferentes longitudes de pegado. De esta manera, se ensayaron tres especímenes para cada longitud de pegado, y las longitudes fueron: 10, 15, 18 y 20 cm. En este ensayo, una configuración clásica *push-pull* fue adoptada, en la cual, las fibras fueron sometidas a tracción, mientras que el prisma de hormigón se restringió para evitar su rotación (ver figura 7). La velocidad de ensayo fue de 0,3 mm/min.

Propiedades	Unidad	Tejido no diseñado (3 estratos) (a)	Tejido diseñado (3 estratos)
Densidad en estado endurecido	g/cm ³	1.829	1.786 (2.20%)
Absorción en estado endurecido	%	12.322	14.231 (2.38%)
Esfuerzo máximo de tracción	MPa	7.625	12.003 (9.96%)
Carga máxima de tracción	N	6104.892	5281.120 (9.96%)
Deformación unitaria máxima de tracción	mm/mm	0.047	0.070 (24.75%)
Módulo de elasticidad de tracción	MPa	581.007	567.963 (9.71%)
Esfuerzo máximo de flexión	MPa	13.846	26.959 (7.74%)
Carga máxima de flexión	N	590.759	573.789 (7.75%)
Deformación unitaria máxima de flexión	mm/mm	0.386	1.973 (16.44%)
Deflexión Máxima de flexión	mm	7.78	18.786 (7.75%)
Módulo de Young a flexión	MPa	785.13	597.961 (24.23%)

(a) Datos referenciados del estudio llevado a cabo por Cevallos et al. (8)

Tabla 2. Caracterización del material compuesto FRCM de sisal

Prueba de *pull-off*

Esta prueba se llevó a cabo en losas de hormigón que fueron reforzadas con los materiales compuestos FRCM de sisal. El material compuesto fue aplicado usando un estrato de tejido recubierto con resina poliéster. Para verificar la eficacia del material, las losas se dividieron en dos partes, y se aplicó, en la primera mitad de la losa, el sistema FRCM de tejido diseñado y en la segunda mitad, un material compuesto de tejido no diseñado. Luego de 28 días y con la ayuda de un dispositivo para extracción de núcleos de 5 cm de diámetro, se realizaron 30 perforaciones para obtener las muestras de ensayo. Posteriormente, se pegaron placas metálicas sobre el material compuesto usando una resina de polímero termoestable. Las pruebas se llevaron a cabo usando un equipo LOK-TEST DK 2400 (ver figura 8), mismo que permitió aplicar una carga de desprendimiento sobre el material compuesto. Las pruebas *pull-off* se realizaron de acuerdo a procedimientos descritos en la norma ASTM D4541 (16).

Los tipos de fallas que se observan en las muestras ensayadas con este método se ilustran en la norma ASTM D4541, de los cuales se pueden destacar las fallas tipo “A” (falla en el sustrato), tipo “B” (falla en la interface del sustrato y la matriz), tipo “C” (falla en la interface del tejido-matriz) y tipo “D” (falla en la matriz cementicia antes de llegar al tejido de refuerzo).

Análisis y validación de resultados

Los resultados obtenidos se analizaron y validaron usando un modelo ANOVA de una vía. Los resultados de este análisis se presentan más adelante al comparar las me-

dias de muestras ensayadas en las pruebas SLS y *pull-off*. El método ANOVA, al ser muy flexible, permitió construir modelos estadísticos para el análisis de contraste de medias de los resultados experimentales con un 95% de confiabilidad. Cuando no fue posible asumir que las varianzas poblacionales eran iguales, se utilizó una prueba robusta de Welch.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características mecánicas del tejido de sisal diseñado

Al comparar los resultados presentados en la tabla 1, se puede notar que las características mecánicas del tejido diseñado y tejido de saco no presentaron diferencias significativas entre sí. Esto puede atribuirse a que, en ambos tejidos, el número y diámetro de los hilos longitudinales fue el mismo; mientras que, el tejido de rollo, al tener un menor número de hilos longitudinales, exhibió niveles de resistencia menores; razón por la cual se descartó su utilización en las etapas posteriores del estudio.

Ventajas de la arquitectura del tejido de sisal diseñado

La arquitectura del tejido diseñado ofreció mayor penetrabilidad que el tejido de saco. La capacidad de penetración del mortero entre las aberturas de las mallas es una característica muy importante en los tejidos usados para producir sistemas FRCM con fines de reforzamiento estructural; tal es el caso de las fibras sintéticas que se comercializan actualmente (por ejemplo: PBO, carbono, vidrio, basalto, entre otras), mismas que se caracterizan por poseer una estructura abierta (17,18). En investigaciones previas (8), se verificó que la resistencia de materiales compuestos producidos con tejidos de saco (no diseñados) fue lo suficiente alta para mejorar el com-



Figura 8. Configuración de la prueba de *pull-off*.

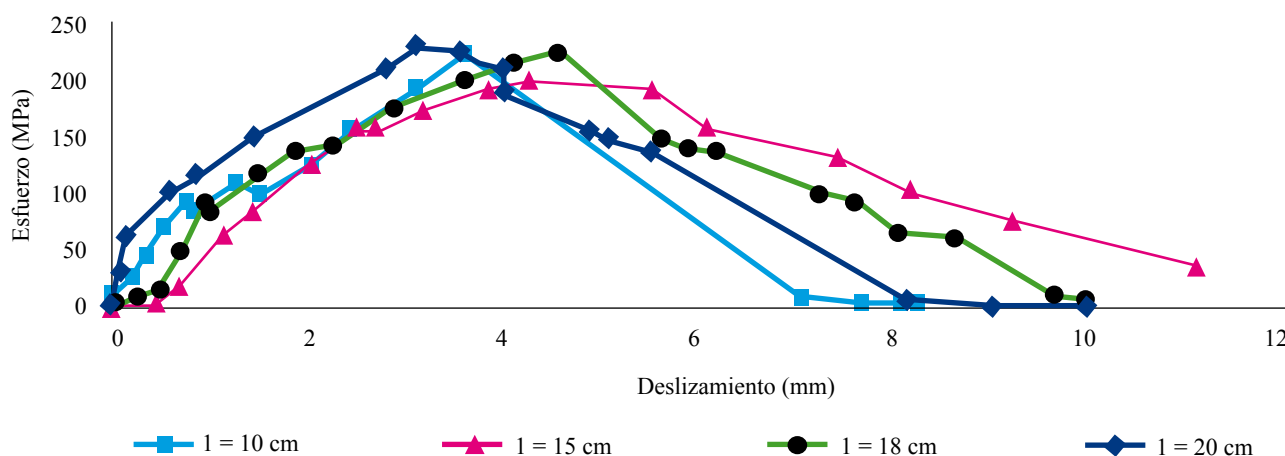


Figura 9. Curvas del comportamiento mecánico durante las pruebas SLS: Esfuerzo vs. Deslizamiento de muestras FRCM de tejido diseñado, con longitudes de pegado (l) de 10 cm, 15 cm, 18 cm y 20 cm.



Figura 10. Ensayo SLS: Mecanismo de falla de las muestras FRCM con tejido diseñado; falla por rotura del tejido

portamiento mecánico de columnas y vigas de hormigón. Por este motivo, el tejido diseñado debía garantizar niveles iguales o superiores de resistencia del sistema FRCM. En la Tabla 2 se puede observar que los esfuerzos de tracción de los materiales compuestos de tejidos

diseñados fueron mayores a los esfuerzos de materiales compuestos de tejidos no diseñados. Es necesario aclarar que las cargas máximas alcanzadas por los FRCM de tejidos no diseñados fueron mayores debido a la mayor sección transversal de los especímenes. De la misma manera, se observa en la tabla 2 que los resultados de los esfuerzos a flexión de los materiales FRCM de tejidos diseñados son hasta 94,71% mayores a los obtenidos con muestras FRCM de tejidos no diseñados. Esto podría atribuirse a la mayor capacidad de adherencia entre matriz y tejido, alcanzada gracias a la mayor superficie de contacto entre los estratos de mortero.

Pruebas SLS

Como se mencionó anteriormente, las pruebas SLS se realizaron en muestras FRCM adheridas a prismas de hormigón con diferentes longitudes de pegado; esto permitió una mejor valoración de los efectos de la arquitectura del tejido sobre el desarrollo de resistencia o mecanismos de falla de las muestras. Con los resultados se obtuvieron curvas del comportamiento. En la figura 9 se presentan las curvas de esfuerzo vs. deslizamiento de las muestras FRCM de tejido diseñado.

Al analizar estas curvas se observan resistencias y deslizamientos comparables entre grupos (coeficiente de variación de 6.93%); por lo que, el comportamiento de las muestras FRCM de tejido diseñado no depende de la longitud de pegado del material compuesto. El mecanismo de falla en estas muestras se caracterizó por la rotura del tejido en su extremo libre (ver figura 10); y esto podría atribuirse a que la capacidad de adherencia desarrollada por el sistema fue mayor a la resistencia del tejido.

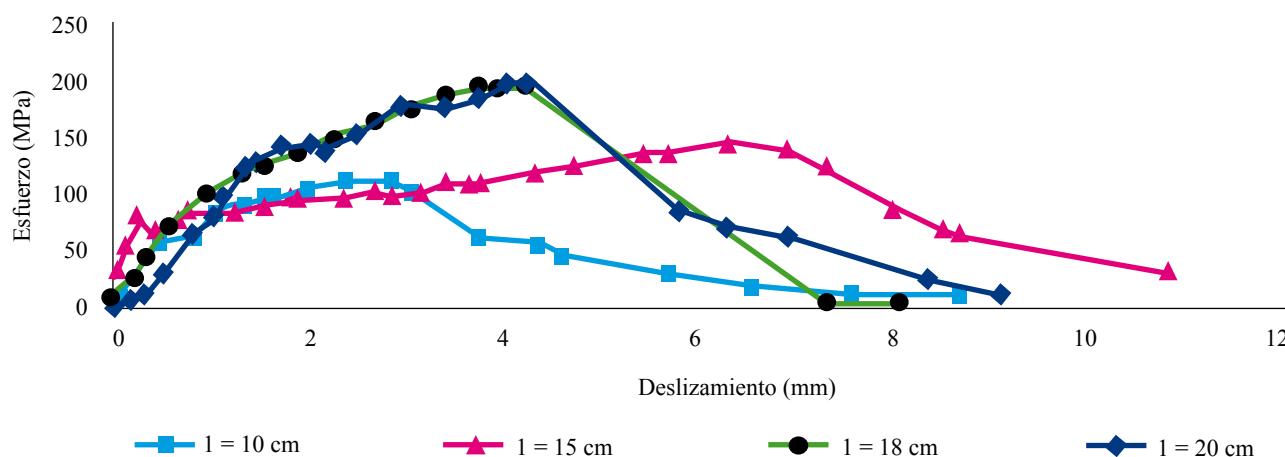


Figura 11. Curvas del comportamiento mecánico durante las pruebas SLS: esfuerzo vs. deslizamiento de muestras FRCM de tejido no diseñado, con longitudes de pegado (l) de 10 cm, 15 cm, 18 cm y 20 cm

Por otro lado, al observar los resultados de las pruebas SLS realizadas en muestras FRCM de tejido no diseñado que se presentan en la figura 11, se puede notar cómo el comportamiento entre grupos sí presenta diferencias, y se comprueba que estas diferencias son significativas al realizar el análisis ANOVA de una vía, en el cual se obtuvo un p valor de 0,013; valor que está por debajo del nivel de significancia del 5%. La longitud de pegado, en este caso, sí afectó la capacidad resistente del sistema. Es así que, con longitudes cortas de pegado, como es el caso de las muestras FRCM de 10 y 15 cm, se produjo el desprendimiento del material antes de alcanzar los niveles de resistencia que se obtuvieron con longitudes de pegado de 18 y 20 cm. Esto podría atribuirse a que la arquitectura del tejido no diseñado afectó la capacidad de adherencia del sistema y que las longitudes de pegado mayores (18 y 20 cm) desarrollaron resistencias mas altas debido a la fricción entre matriz y tejido. En este caso, el coeficiente de variación (desviación estándar/promedio) de los resultados de esfuerzos máximos entre grupos fue de 24,43%.

Pruebas de *pull-off*

Mediante las pruebas de *pull-off* se pudo evaluar la resistencia al desprendimiento del material compuesto FRCM aplicado sobre un sustrato de hormigón. Adicionalmente, los resultados fueron evaluados en función del mecanismo de falla de los especímenes. Bajo esta consideración, las muestras reforzadas con tejido no diseñado, presentaron un 100% de fallas tipo “D” (falla en la matriz cementicia antes de llegar al tejido de refuerzo); mientras que, en las muestras reforzadas con tejido dise-

ñado, el 53.33% presentó fallas tipo “D” y el 46.67% de fallas tipo “C” (falla en la interface del tejido-matriz). Los resultados obtenidos con las muestras FRCM reforzadas con el tejido no diseñado podrían atribuirse a la poca penetrabilidad entre hilos de las malla, misma responsable del desprendimiento casi inmediato del primer estrato de mortero, sin llegar a niveles de carga elevados. En el caso de las muestras FRCM reforzadas con el tejido diseñado, también se observó la falla tipo “D”, pero esta ocurrió a niveles de carga mucho mayores a los obtenidos con las muestras FRCM de tejido no diseñado, lo que significaría que la resistencia de la adherencia entre el FRCM y el sustrato de hormigón fue mayor a la resistencia a tracción de la matriz. Las fallas tipo “C” observadas en las muestras FRCM de tejido diseñado podrían haberse producido debido a que las mallas dentro de las matrices forman puntos de discontinuidad entre los estratos de mortero, llevando a la falla de las muestras en la interface de los componentes. En la tabla 3 se presentan los resultados de las pruebas de *pull-off*. Al comparar los resultados obtenidos entre las muestras FRCM de tejido diseñado y aquellas de tejido no diseñado, se puede notar que la variación de resistencias es significativa (Análisis ANOVA

Muestra	Tejido no diseñado			Tejido diseñado		
	Tipo de falla	Carga (N)	Resistencia (MPa)	Tipo de falla	Carga (N)	Resistencia (MPa)
1	D	674.172	0.343	D	3745.4	1.908
2	D	743.264	0.379	C	4645.4	2.366
3	D	524.356	0.267	D	3745.4	1.908
4	D	425.448	0.217	D	3545.4	1.806
5	D	656.172	0.334	C	3645.4	1.857
6	D	639.426	0.326	C	3365.4	1.714
7	D	659.080	0.336	C	3295.4	1.678
8	D	677.426	0.345	C	3565.4	1.816
9	D	693.080	0.353	D	3465.4	1.765
10	D	627.372	0.32	D	3485.4	1.775
11	D	659.772	0.336	C	3665.4	1.867
12	D	641.818	0.327	D	3775.4	1.923
13	D	645.218	0.329	D	3795.4	1.933
14	D	597.618	0.304	C	3515.4	1.79
15	D	618.372	0.315	D	3435.4	1.75
Media		632.173	0.322		3646.067	1.857
Desviación estándar		74.646	0.038		315.786	0.161
Coeficiente de variación (%)		11.808	11.804		8.661	8.664

Tabla 3. Resultados del ensayo de pull-off en materiales compuestos reforzados con el tejido no diseñado y el tejido diseñado

con un p valor igual a $5,516 \times 10^{-25}$). Es así que, los resultados de las muestras reforzadas con tejidos diseñados alcanzaron valores hasta 700% mayores que los obtenidos con las muestras FRCM de tejido no diseñado.

IV. CONCLUSIONES

Este artículo describe los resultados de una investigación experimental realizada para mejorar el comportamiento mecánico de un material compuesto FRCM de sisal mediante el diseño de un tejido de refuerzo que beneficie la capacidad del sistema para el fortalecimiento de elementos de hormigón armado. Sobre la base de los resultados de este estudio, se presentan a continuación las siguientes conclusiones:

- Los materiales compuestos cementicios reforzados con fibras de sisal ofrecen excelentes propiedades mecánicas a tracción y flexión.

- La arquitectura del tejido de sisal diseñado favoreció la capacidad de penetración de la matriz.

- La longitud de pegado del material compuesto no influyó en el comportamiento de las muestras de materiales FRCM reforzados con tejidos diseñado al someterlas a pruebas SLS.

- La resistencia al desprendimiento de las muestras FRCM de tejidos diseñados observada en las pruebas de *pull-off* fue hasta siete veces mayor a la resistencia de las muestras FRCM de tejidos no diseñados.

- La limitada capacidad de penetración de los tejidos de sisal no diseñados ocasionó problemas de adherencia entre la matriz y el tejido y produjo mecanismos de falla no deseables en las muestras.

- Se requieren investigaciones futuras que aborden, desde un punto de vista teórico, el comportamiento mecánico de materiales compuestos FRCM reforzados con tejidos de sisal diseñados.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al personal técnico del Laboratorio de Control de Calidad de Materiales de la UNACH por toda la ayuda brindada en cada etapa de la fase experimental de este estudio.

R referencias

1. Nanni A. Flexural Behavior and Design of RC Members Using FRP Reinforcement. *J Struct Eng.* 1993;119(11): 3344–3359.
2. Hartig J, Häußler-Combe U, Schick Tanz K. Influence of Bond Properties on The Tensile Behaviour of Textile Reinforced Concrete. *Cem Concr Compos.* 2008; 30:898–906.
3. Ombres L. Analysis of The Bond Between Fabric Reinforced Cementitious Mortar (FRCM) Strengthening Systems and Concrete. *Compos Part B Eng.* 2015; 69:418–26.
4. Carozzi FG, Colombi P, Fava G, Poggi C. A cohesive interface crack model for the matrix-textile debonding in FRCM composites. *Compos Struct.* 2016; 143:230–41.
5. Nanni A. Concrete Repair with Externally Bonded FRP Reinforcement. *Concr Int.* 1995; 17(6):22–6.
6. Trapko T. Confined Concrete Elements with PBO-FRCM Composites. *Constr Build Mater.* 2014; 73:332–8.
7. Cevallos OA, Olivito RS. Effects of Fabric Parameters on The Tensile Behaviour of Sustainable Cementitious Composites. *Compos Part B Eng.* 2014; 69:256–66.
8. Cevallos OA, Almache C, Tapia D. Desarrollo de un material compuesto sostenible con adherencia mejorada para el reforzamiento de estructuras de edificación. *Perfiles.* 2017; 18(2): In Press.
9. Menna C, Asprone D, Durante M, Zinno A, Balsamo A, Prota A. Structural Behaviour of Masonry Panels Strengthened With an Innovative Hemp Fibre Composite Grid. *Constr Build Mater.* 2015; 100:111–21.
10. M. Santiago Poveda. *Lecturas complementarias - Materiales compuestos. Mater compuestos.* 2000; 123–139, Vol 1.
11. ASTM. ASTM C642: Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete. West Conshohocken, PA; 2013.
12. ASTM. ASTM D3039/D3039M-14: Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. West Conshohocken, PA; 2014.
13. ASTM. ASTM C78/C78M-02: Historical Standard: Método de Ensayo Normalizado para la Determinación de la Resistencia a la Flexión del Concreto (Utilizando Viga Simple con Carga en los Tercios del Claro). West Conshohocken, PA; 2002.
14. ASTM. ASTM D5868-01: Standard Test Method for Lap Shear Adhesion for Fiber Reinforced Plastic (FRP) Bonding. West Conshohocken, PA; 2014.
15. Oliveira D V., Ghiassi B, Lourenço PB. Bond Behaviour and Durability of FRP Composites Applied Externally to Masonry Structures. 9th Int Mason Conf. 2014.
16. ASTM. ASTM D4541: Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers. West Conshohocken, PA; 2017.
17. Sika. Concrete SikaFiber® Technology Fibers Improve Your Concrete And Your Structure - Fiber Reinforcement; 2017. p. 9. Disponible en: https://www.sika.com/en/solutions_products/construction-markets/sika-tunneling-mining/mining-solutions/fibers.html
18. Ruredil. Mesh, X C; 2017. p. 8. Disponible en: http://english.ruredil.it/Ruredil_Prodotti_chimici_per_edilizia/cataloghi.asp

OBTENCIÓN DE UN TENSOACTIVO A PARTIR DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SEBO DE LAS INDUSTRIAS DE CURTIEMBRE

Obtaining a Surfactant Material from The Tallow Recovery Process from Tannery Industries

¹Mabel Parada*, ¹Mónica Andrade, ²Francisco Carreras, ¹Bolívar Flores

¹Facultad de Ciencias/Escuela de Ingeniería Química, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (Espoch), Riobamba (Ecuador)

²Facultad de Ingeniería, Escuela Básica, Universidad de los Andes, Merida, Venezuela.

*mparada@espoch.edu.ec

Resumen

Con el fin de desarrollar procesos nuevos que pretendan aprovechar los residuos sólidos generados por las industrias de curtiembre, se abre paso a la posibilidad de recuperar las grasas generadas en la etapa de descarnado, ya que la grasa animal contiene principalmente ácidos grasos (linoleico, mirístico, esteárico, palmítico y oleico) de un valor comercial que pueden ser extraídos y transformados en un subproductos de uso industrial, además de incrementar la rentabilidad de este tipo de empresas y reducir su impacto ambiental. Las carnazas, que son pedazos de piel con grasa adheridas a la misma, son separadas y se obtiene tres residuos: grasa, líquido y lodos, siendo el objeto de estudio la grasa sin considerar el resto de residuos. Con la grasa recuperada se realizaron análisis físico-químicos (índice de saponificación, yodo, acidez y peróxido) y posteriormente ensayos de laboratorio que iniciaron con la transformación de la grasa a un alcohol, seguido de la sulfonación y por último la neutralización, pruebas que dan como resultado la formación de un tensoactivo a partir de este tipo de grasas.

Palabras claves: recuperación de grasas, etapa de descarnado, industria de curtiembre, tensoactivo.

Abstract

In order to develop new processes that seek to take advantage of the solid waste generated by the tannery industries, the possibility of recovering the fats generated in the skinning stage is opened, since animal fat contains mainly fatty acids (linoleic, myristic, stearic, palmitic and oleic) of a commercial value that can be extracted and transformed into by-products for industrial use, in addition to increasing the profitability of this type of companies and reducing their environmental impact. The pieces of skin with fat attached to them are separated and three residues are obtained: fat, liquid and sludges, being the object of study the fat without considering the rest of residues. With the fat recovered, physical-chemical analyzes were carried out (index of saponification, iodine, acidity and peroxide) and subsequently laboratory tests that began with the transformation of fat into an alcohol, followed by sulfonation and finally neutralization, tests that result in the formation of a surfactant from this type of fats.

Keywords: recovery of fats, drawing stage, tannery industry, tensotive.

I. INTRODUCCIÓN

En el Ecuador la región con mayor acogida en la producción de cuero está ubicada en la Sierra, en las siguientes provincias: Tungurahua (75,58%), Imbabura (13,19%), Azuay (4,27%), y Cotopaxi (4,01%) (1). La principal actividad que se realiza en este tipo de empresas es la producción de cuero, por ser un material fácil de trabajar. En la operación de descarnado de pieles en las curtiembres y mataderos, se producen las denominadas carnazas que son pedazos de piel con grasa adheridas al cuero, estos pedazos se juntan con otros y son eliminados como residuos sólidos que normalmente son depositados en rellenos sanitarios, los cuales generan contaminación ambiental, aumentando el contenido de grasa y el DBO en los cursos de agua.

En la grasa animal se tiene principalmente los siguientes ácidos grasos: linoleico, mirístico, esteárico, palmítico y oleico. Estos ácidos se utilizan en varias industrias y por lo tanto tienen un valor comercial que debe ser aprovechado, así por ejemplo: el ácido oleico es usado en cosmética, los ácidos esteárico y palmítico son usados en la industria alimenticia, el ácido linoleico es empleado en jabones y barnices (2).

En Bogotá (Colombia) realizaron un estudio económico-financiero para el aprovechamiento de las grasas extraídas del residuo de descarnado "Unche" (Rojas, 2010). También en la Paz Bolivia se han elaborado estudios del aprovechamiento de residuos grasos de mataderos y curtiembres, llegando a la conclusión que la calidad y cantidad de grasa es sumamente alta en mataderos y curtiembres (3). De igual manera en otras curtiembres como en la de San Benito (Colombia) se ha elaborado la gestión de residuos generados por esta labor (4); así lo reportan varios estudios.

En esta investigación se busca realizar un estudio conforme con las necesidades que requieren las empresas de curtiembres, para ello se realizaron diferentes análisis que permitirán conocer las características que posee este tipo de residuo y a la vez obtener tensoactivos de uso industrial a partir del mismo, una vez obtenido el tensoactivo, se propone experimentar nuevas dosificaciones para su elaboración y así cumplir con los parámetros establecidos según la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 848, para la obtención de detergentes de uso industrial.

II. MATERIAL Y MÉTODOS

Selección de la muestra

Uno de los principales aspectos a considerar, al inicio de esta investigación fue la calidad de cuero que proviene de pieles de espesor uniforme, sanas y de buena resistencia, libre de arañazos, parásitos, distinguiéndose las pieles serranas y costeñas las cuales presentan singularidades como: una piel serrana ostenta un espesor uniforme, sana y de buena resistencia, es decir, bajo porcentaje de defectos, pero a la vez presenta bajo contenido de grasa animal, mientras que las pieles costeñas contienen un alto porcentaje de defectos pero presentan alto contenido de grasa (gráfico 1). Para el análisis se consideraron 93 muestras de la etapa de descarnación. Este se lo efectuó por inspección visual, tomando las siguientes características: mayor cantidad de grasa en las carnazas y carnazas recién descarnadas. Se realizaron análisis físico-químicos como son: grasa, ceniza, humedad y proteína, datos del peso de las carnazas y datos de la recuperación de la grasa (tabla 1). A nivel de laboratorio con ayuda de una autoclave, se realizaron ensayos para la obtención del tensoactivo, determinación de las variables como densidad,

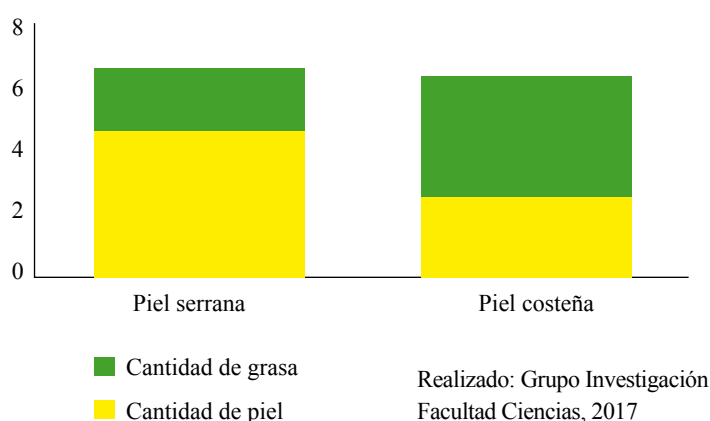


Gráfico 1: Relación entre variables de calidad y cantidad de grasa

Características físico-químicas de las carnazas				
Muestra	% Humedad	% Ceniza	% Proteína	% Grasa
1	81,7	5,81	7,72	2,89
2	79,4	4,64	9,11	6,30
3	83,5	6,15	8,28	3,87
4	73,8	5,72	8,41	4,35
Caracterización organoléptica				
• Apariencia: tiras más o menos largas de aspecto desagradable • Coloración: varía de amarillenta-verdosa a grisácea. • Olor: rancio desagradable • Textura: de pastosa a gelatinosa • Húmedo y suave al tacto. • Presencia de residuos (rabos). • Presencia de tendones • Restos de tejido adiposo.				
Caracterización físico-química de la grasa recuperada				
Parámetros	Resultados		Unidades	
Índice de saponificación	119,17		mg/g	
Índice de yodo	70,98		cg/g	
Índice de acidez	0,12		% (ácido oleico)	
Punto de fusión	60		°C	
Índice de peróxidos	4,92		meq O2 Peróxido/Kg	

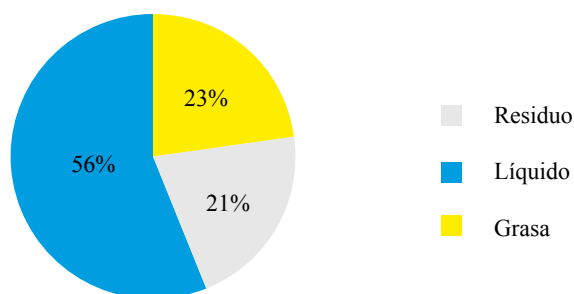
Realizado: Grupo Investigación Facultad Ciencias, 2017

Tabla 1. Caracterización físico-química, organoléptica de las carnazas y grasa recuperada

viscosidad de la grasa, la mezcla de las carnazas con agua y el producto final.

Estos análisis se efectuaron siguiendo la guía del Proyecto de Investigación realizado por el Instituto de Investigación y desarrollo de Procesos Químicos – Ing. Química – UMSA, La Paz –Bolivia. Una vez que se inició la recuperación de la grasa, se tomaron los siguientes datos en registros: carga de la muestra en la autoclave, porcentaje de agua, porcentaje de lodos o sedimentos y porcentaje de grasa recuperada, posteriormente se realizaron análisis físico-químico, organoléptico de las carnazas y grasa recuperado (tabla 1). En la tabla 1, las muestras 2,4 presentan valores altos de % grasa; la cantidad es mayor cuando las muestras son tomadas en el momento de descarnación, es decir son frescas, mientras que las muestras 1,3 presentan valores bajos debido a que se tomaron muestras de las carnazas guardadas.

A nivel de laboratorio la grasa separada de las carnazas, se extrae calentando con vapor la autoclave, en un proceso de



Realizado: Grupo Investigación
Facultad Ciencias, 2017

Gráfico 2: Porcentaje de los componentes de las carnazas

fundición, del cual se obtienen tres fases: grasa, líquido y residuo (gráfica 2). Aquí se observan que solo una cuarta parte del total de carnazas utilizadas para este proceso, se podrá utilizar como materia prima para la obtención del tensoactivo ya sea este un detergente o un jabón industrial.

Pruebas de laboratorio para la obtención del detergente

Según la química general indica que para la obtención de detergentes se debe iniciar de un alcohol, el mismo que

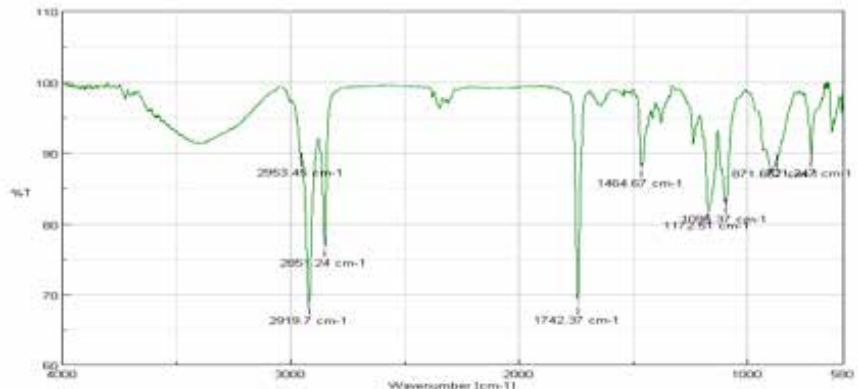
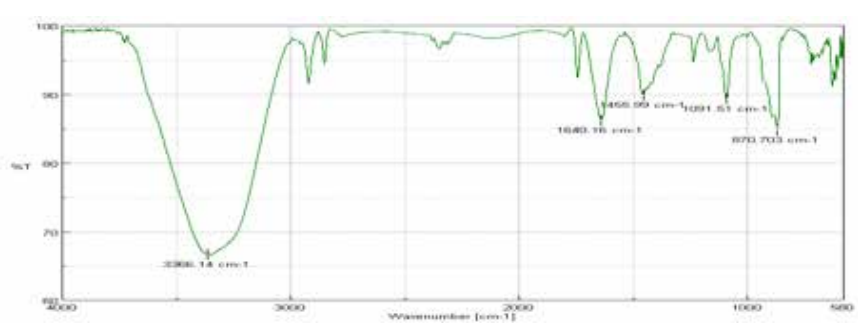
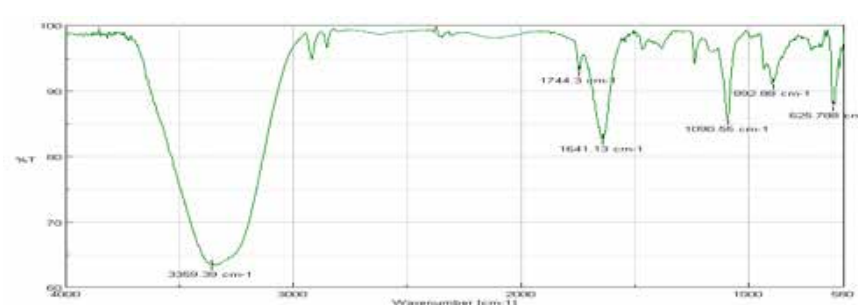
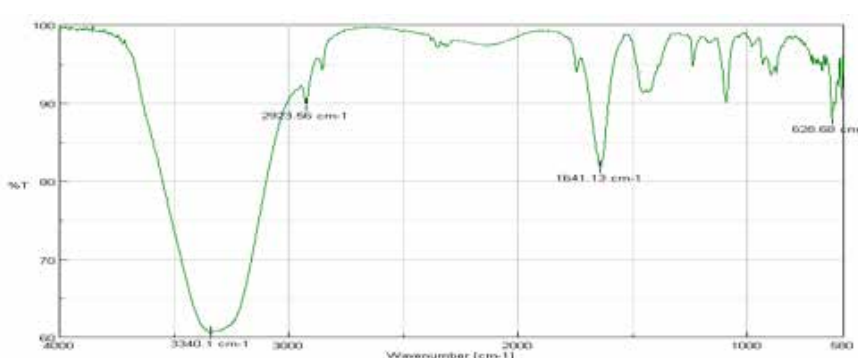
Prueba 1: Alcohol a partir de 2 ml dietiléter, 0,5 g LiAlH_4, 10 ml grasa, 3 ml agua. Espectro IR: 2 ml dietiléter, 0,5 g LiAlH_4, 10 ml grasa, 3 ml agua	
Prueba 2: Alcohol a partir de 3 ml dietiléter, 1,0 g LiAlH_4, 10 ml grasa, 3 ml agua. Espectro IR: 3 ml dietiléter, 1,0 g LiAlH_4, 10 ml grasa, 3 ml agua	
Prueba 3: Alcohol a partir de 3 ml dietiléter, 1,5 g LiAlH_4, 10 ml grasa, 3 ml agua. Espectro IR: 3 ml dietiléter, 1,5 g LiAlH_4, 10 ml grasa, 3 ml agua	
Prueba 4: Alcohol a partir de 3 ml dietiléter, 2,0 g LiAlH_4, 10 ml grasa, 3 ml agua. Espectro IR: 3 ml dietiléter, 2,0 g LiAlH_4, 10 ml grasa, 3 ml agua	

Tabla 2. Espectroscopía Infrarroja del alcohol.

debe reaccionar con ácido sulfúrico concentrado en medio frío y neutralizarse con hidróxido de sodio, para finalmente obtener el alquil sulfato de sodio (detergente). Para conocer la presencia del alcohol libre, la muestra se lleva a un espectrómetro de infrarrojo (tabla 2). Los espectros expuestos muestran la intensidad de absorción de alcohol más alta que se consiguió alcanzar con la grasa re-

cuperada, con la dosificación de la prueba 1, se logró llegar a 3366,14 cm^{-1} de intensidad de absorción, se observa que la solución formada tiende ser una mezcla entre alcohol y ácidos carboxílicos por lo que la coloración es amarillenta, indicando que la solución está contaminada. Para

Parámetros	Unidad	Resultados	Métodos de referencia
Humedad	%	22,41	AOAC 925.10
Materia grasa total	%	34,91	AOAC 2003.06
Cloruros jabón	%	15,72	INEN 819
Alcalinidad NaOH	%	6,42	INEN 821
Acidez en jabón	% (ac. oleico)	0,00	INEN ISO 660
Materia insaponificada e insaponizable en agua	%	4,77	INEN ISO 1067
Ph (T: 25 °C)		10,19	INEN ISO 1842
Materia insoluble en agua	%	0,83	INEN 816
Materia insoluble en alcohol	%	1,00	Pearson

Fuente: MULTIANALITYCA CÍA LTDA:

Tabla 3. Parámetros físico-químicos del jabón

completar la preparación del detergente se necesita un alcohol que presente un hidroxilo libre el mismo que ostenta un enlace aislado, con la longitud y fuerza propia del tipo OH (Rango de intensidad 3500 a 3600 cm⁻¹). A causa del alcohol contaminado no reacciona con el ácido sulfúrico para formar el sulfato ácido de alquilo.

Por lo que la formación del alcohol con intensidad de absorción es baja en comparación con las frecuencias de onda del alcohol propio; y esto dificulta el proceso de sulfonación y neutralización para obtener el detergente, por lo que se propone otra alternativa de tensoactivo como es el caso del jabón industrial.

Pruebas de laboratorio para el jabón industrial

Para la formación de jabones se efectuó el proceso de saponificación. Para ello se utilizó una formulación comercial de aceite 150 gr, grasa 300 gr, glicerina 200 gr, sosa cáustica 125 gr, agua 100 ml, alcohol etílico 115 ml, aroma 10 ml.

Con un balance de masa del total de cueros que ingresan a una curtiembre industrial (560 pieles/ 24.35 kg por piel=13637 kg/día de pieles/), se obtiene que a partir de una cantidad de 7091,41 kg/día de descarnado se logrará recuperar 1800,47 kg/día de grasa, materia prima que servirá para realizar las dosificaciones a nivel

industrial. Con 1800,47 kg/día de grasa recuperada se podrá obtener alrededor de 6000 litros de jabón industrial. Se realizó la caracterización físico-química del jabón industrial, como se muestra en la tabla 3.

Diseño del proceso industrial del jabón

El diseño y capacidad de los equipos se debe fundamentar en dos puntos importantes: primero en el balance de masa del descarnado y la cantidad de grasa recuperada utilizada como materia prima para el jabón (tabla 4).

Para este proceso se puede utilizar equipos como el tanque de lavado, banda transportadora, autoclave, saponificador y el tanque reservorio. Los equipos para el proceso pueden ser diseñados o adquiridos en casas comerciales.

		Peso piel (kg)
Entrada al descarnado		13637
Salida del descarnado		6545,6
Datos del residuo total		7091,41
Balance de masa en la autoclave		
Entrada (kg/día)		7091,41
Salida (kg/día)		1800,47
Balance de masa en el saponificador		
Entrada		Salida
Grasa	1800 kg	6000 L de jabón
Aceite	900 kg	
Glicerina	1200 kg	
Sosa cáustica	750 L	
Agua	600 L	
Alcohol etílico	690 L	
Aroma	60 L	

Tabla 4: Balance de masa

RESULTADOS

Los resultados de los análisis físico-químicos de las carnazas obtenidos de los porcentajes promedios es de: 79,6% humedad; 5,58% ceniza; 8,38% proteína y 4,35% grasa, siendo útil la información del porcentaje de grasa para nuestra investigación que se fundamentó en la recuperación de este.

En las recuperaciones del sebo se presentan 3 fases: grasa, una fase líquida y por último sedimentos. Se obtuvo un promedio de 23% de grasa, 56% líquido y 21% lodos, como resultado de la recuperación.

Los análisis físico-químicos realizados al sebo presentan la siguiente información: índice de saponificación 119,17 mg/g, índice de yodo 70,98 cg/g, índice de acidez 0,12% (ácido oleico), índice de peróxidos 4,92 meqO₂/kg.

Para la formación del tensoactivo específicamente el detergente líquido industrial se realizaron varias pruebas de laboratorio. De los espectros obtenidos se tiene los siguientes resultados: Intensidad de absorción cm⁻¹: Prueba 1 (3350,18), Prueba 2 (3366,14), Prueba 3 (3359,39), Prueba 4 (3340,1), este alcohol no es ideal para la formación de este tipo de tensoactivos.

Los parámetros Físico-químicos del jabón fueron: Humedad 22,41 %, Materia grasa total 34,91 %, Cloruros jabón 15,72 %, Alcalinidad NaOH 6,42 %, Acidez en jabón (ac. Oleico) 0,00 Materia insaponificada e insaponificable en agua 4,77 %, Ph (T: 25 °C) 10,19, Materia insoluble en agua 0,83 %, Materia insoluble en alcohol 1,00 %. Todos los parámetros cumplen con la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 848, para la obtención de detergentes de uso industrial.

III. DISCUSIÓN

El objetivo principal de esta investigación fue reducir la cantidad de residuos sólidos generados por la industria curtiembre, específicamente en la operación de descarnación y a la vez dar un valor agregado, llegándose a cumplir con la recuperación de una parte de sus residuos generados, como es la grasa proveniente de las carnazas, la cual se utilizó como materia prima para la obtención de jabones.

En las recuperaciones del sebo se logró recuperar un promedio de 25% de grasa de la operación de descarnación, siendo este valor una base para futuros cálculos de diseño del proceso, teniendo en cuenta que un alto porcentaje de grasa se consigue cuando las carnazas son frescas.

Los análisis físico-químicos del sebo nos indican que tiene las propiedades necesarias para ser utilizado como

materia prima para tensoactivos, sabiendo que mientras más alto sea el índice de yodo más ácidos grasos insaturados contendrá la grasa, un alto índice de saponificación indica una alta pureza de la grasa, un índice elevado de acidez indica la presencia de alta cantidad de ácidos libres, el índice de peróxido proporciona información sobre el grado de oxidación de un aceite, mientras más bajo sea el valor, el grado de oxidación será menor.

Para la formación del tensoactivo específicamente el detergente líquido industrial se realizaron varias pruebas de laboratorio proyectando resultados negativos, ya que la calidad de la grasa afecta a la formación de un alcohol puro, debido a que las carnazas fueron antes tratadas con sulfuros y cal en la operación de pelambre.

De las cuatro pruebas la cantidad de alcohol extraída por cualquiera que sea su dosificación antes mencionada es relativamente pequeña llegándose a obtener una cantidad máxima de 2 ml, la temperatura de la grasa para la obtención de alcoholes fue de 40 - 42 °C; si es menor la grasa se vuelve sólida y no reacciona, si es mayor la grasa tiende a no reaccionar fácilmente por lo que se dificulta la separación del alcohol a través de la centrifuga, pero dentro del rango establecido la grasa reacciona obteniéndose una consistencia pastosa la misma que facilita la separación del alcohol.

Los costos de implementación en el caso de que se pusiera en marcha el proceso serán manejados exclusivamente por cada empresa, pero como un dato tentativo si se pusiera en marcha la planta de producción de jabón industrial costaría unos \$ 450 000, los costos de producción la planta genera ganancias alrededor de \$ 340 000, eso indica que la cantidad de dinero invertida en la planta se logrará recuperar al cabo de dos años aproximadamente, al implementar este proceso se obtiene una ganancias de \$ 1410 diarios y un valor mensual de \$ 7000 para la empresa.

IV. CONCLUSIONES

Mediante el estudio de la obtención de un tensoactivo a partir del proceso de recuperación de sebo de las industrias de curtiembre se estableció que el sebo recuperado al estar contaminado no es viable para la obtención de detergente, por lo que el proceso de transformación al alquil sulfato de sodio, necesita de un alcohol propio o puro de buena calidad para que pueda reaccionar con el ácido sulfúrico y posteriormente con el hidróxido de sodio. Con las pruebas de laboratorio realizadas se evidenció que no se puede formar un alquil sulfato de sodio (detergente) debido a que

el sebo recuperado de la operación del descarnado es contaminado con sustancias tóxicas utilizadas en la operación del pelambre, por lo que no puede formar un alcohol puro ya que el alcohol obtenido en el laboratorio presentó de color amarillento que es una mezcla de alcohol y ácidos grasos.

Un factor importante que limita la utilización del sebo bovino es la inocuidad de la materia prima, para el uso y calidad del sebo debe estar libre de sustancias tóxicas. Cabe indicar que se logró reducir la cantidad de residuos sólidos como es el caso de la recuperación de la grasa y a la vez generando ingresos a las empresas a través de la fabricación de jabones.

Durante el estudio de la investigación no se pudo lograr la obtención del detergente debido a que se forma un alcohol graso, por lo que se optó utilizar la grasa en la elaboración de jabones.

R eferencias

1. Curtiduría Tungurahua S.A. Curtiduría Tungurahua. [Internet] [Citado el: 3 de Mayo de 2016.] <http://www.ctu.com.ec/productos.php?id=7>.
2. Solomons, 2004. Química organica. Segunda. Distrito Federal : Limusa Willey, 2004. pág. 1246.
3. Instituto De Investigación Y Desarrollo De Procesos Químicos – Ing. Química - UMSA. 2004. Scribd. [Internet] Agosto de 2004. [Citado el: 2 de Junio de 2016.] <https://es.scribd.com/doc/225899658/RESIDUOS-GRASAS-RASTROS-Y-CURTIEMBRES-pdf>.
4. Ramírez Gomez, Jorge Andrés. 2014. [Internet] 2014. [Citado el: 8 de Noviembre de 2016.] <http://repository.unimilitar.edu.co/bitstream/10654/12026/1/curtiembres%20TRABAJO%20FINAL.pdf>.
5. Erney, Camila. 2010. [Internet] 2010. [Citado el: 6 de Febrero de 2017.] <http://alcoholesquimica.blogspot.com/>.
6. Coba Guayanlema, Ligia Carolina & YANES PILCO, María Leonor. 2016. Estudio y diseño de un proceso para la recuperación del sebo, de la operación de descarnado y obtención de detergentes de uso industrial en la curtiduría Tungurahua S.A. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Riobamba: s.n., 2016.
7. Club ensayos. 2015. Obtención de la grasa purificada. [Internet] 4 de Marzo de 2015. [Citado el: 12 de Febrero de 2016.] <https://www.clubensayos.com/Ciencia/OBTENCI%C3%93N-DE-LA-GRASA-PURIFICADA/2367920.html>.
8. Miller, Jr. 1960. Preparación, curtido y arte de trabajar el cuero, Química técnica de tenería. Buenos Aires : Albastros, 1960.
9. Cristina. 2011. Neetescuela. [Internet] 20 de Octubre de 2011. [Citado el: 16 de Diciembre de 2016.] <http://neetescuela.org/proceso-de-saponificacion/>.
10. Arango, Carlos. 2004. Sirac. [Internet] Febrero de 2004. [Citado el: 13 de Febrero de 2016.] <http://www.sirac.info/curtiembres/html/Archivos/Publicaciones/Manual.pdf>.
11. Carrero, Isabel y Herráez, Angel. Jabones y detergentes. [Internet] [Citado el: 19 de Diciembre de 2016.] <http://biomodel.uah.es/model2/lip/jabondet.htm>.
12. Hoinacki, Eugenio. Peles e couros. Segunda. Porto Alegre : Pallotti, 1989. pág. 98.

CONTAMINACIÓN ORGÁNICA DEL RÍO CHAMBO EN EL ÁREA DE DESCARGA DE AGUA RESIDUAL DE LA CIUDAD DE RIOBAMBA

Organic Contamination of The Chambo River in The Wastewater Discharge Area of The City of Riobamba

¹Jaime Béjar Suárez*, ²Benito Mendoza Trujillo*

¹Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Panamericana Sur km 1 1/2,
Riobamba-Ecuador.

²Laboratorio de Servicios Ambientales, Universidad Nacional de Chimborazo,
Riobamba, Ecuador.

bejarjaime@gmail.com / benitomendoza@unach.edu.ec

R esumen

El problema de la contaminación de las aguas es uno de los grandes desafíos para la humanidad. Por lo tanto, su estudio y conocimiento es una necesidad, mas aún en lugares con poca o ninguna infraestructura que permita el tratamiento de aguas residuales, tal como es el caso del vertimiento directo de aguas servidas en la mayoría de los ríos del Ecuador. Esta investigación busca determinar la contaminación orgánica en un tramo del río Chambo, localizado en la provincia de Chimborazo, Ecuador, en el que se vierten, sin tratamiento previo las aguas residuales de la ciudad de Riobamba, así como las aguas contaminadas del río Chibunga. Para este estudio se aplica el índice Icomopara la valoración de la contaminación orgánica en ríos, basado en la determinación experimental del oxígeno disuelto, DBO₅ y coliformes totales. Las mediciones realizadas de estos parámetros fueron realizadas en un espacio temporal de 7 días en 7 puntos de muestreo. El estudio verificó que el río mantiene un nivel de contaminación orgánica bajo antes de la descarga de agua residual y que además después de la misma logra auto-depurarse aguas abajo por efecto de la geomorfología y el caudal que este posee.

Palabras claves: río Chambo, río Chibunga, Icomopara, contaminación orgánica.

A bstract

The problem of water pollution is one of the great challenges for humanity. Therefore, its study and knowledge are needed, especially in places with little infrastructure that allows the treatment of wastewater, such as the case of direct dumping of wastewater in most of the Ecuadorean rivers. The purpose of this research is to determine organic contamination in a section of the Chambo River, located in the province of Chimborazo-Ecuador, where it is discharged, without considering the wastewater from the city of Riobamba, as well as the contaminated waters from the Chibunga River. For this study, the Icomopara index is applied for the assessment of organic pollution in rivers, based on the experimental determination of dissolved oxygen, BOD₅ and total coliforms. The measurements took place in a temporary space of 7 days in 7 sampling points. The study made it possible to verify that the river remains at a low level of organic contamination before the discharge of wastewater and that afterwards it was able to automatically purify the downstream waters due to the effect of the geomorphology and its flow

Keywords: Chambo river, Chibunga river, Icomopara, organic contamination.

I. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es un problema relacionado con el crecimiento de la población y diversas actividades del hombre, junto a procesos naturales. Pero las principales causas de la contaminación del agua son las actividades antrópicas de grandes asentamientos humanos (1). En Latinoamérica, las descargas de aguas residuales urbanas están aumentando debido a: 1) el crecimiento de la población, pues la población urbana ha aumentado de 314 millones en 1990 a casi 496 millones en la actualidad, y se prevé que llegará a 674 millones para el año 2050 (2); y 2) expansión del agua de suministro y saneamiento. En la mayor parte de la región, las aguas residuales urbanas son una preocupación (3).

Los efectos de la contaminación de los ríos crearon la necesidad de desarrollar métodos que permiten medir el nivel de contaminación de estos, basados en la medición experimental de un conjunto de parámetros y operaciones matemáticas que van desde operaciones aritméticas básicas, hasta complicados modelos matemáticos. De ahí que el monitoreo y el reporte del grado de contaminación del agua, en particular de los ríos, sea de gran importancia para lograr la elaboración de estrategias y políticas ambientales. En otras palabras, si no se logra medir el grado de contaminación, no se puede definir el problema de la contaminación y consecuentemente la eficacia de políticas ambientales no pueden ser implementadas (4).

Es así que se crearon los Índices de Calidad de Agua (ICA) (5) los mismos que fueron una adaptación del Water Quality Index (WQI), este índice utiliza una valoración de 0 a 100 para calificar la calidad del agua utilizando 10 parámetros como oxígeno disuelto (OD), coliforme fecales, potencial hidrógeno (pH), demanda biológica de oxígeno (DBO_5), temperatura, fosfatos, nitritos, turbidez y sólidos totales (6); la aplicación del

ICA es muy bueno cuando se cuenta con recursos económicos, ya que realizar el análisis de todos los parámetros en muchos puntos de monitoreo resulta costoso, además de que se ha demostrado que no tiene mucha coherencia con los resultados de índices biológicos (7). De aquí resulta que el índice utilizado en este trabajo para medir la contaminación orgánica y denominado Icomo es conveniente al depender únicamente de tres parámetros (7), además que se ha demostrado que sus valores tienen similitud con otros indicadores como el ICA-NSF propuesto por la Fundación Nacional de Saneamiento de los Estados Unidos (8).

El río Chambo es el río principal de la subcuenca del mismo nombre ubicado en la zona central del Ecuador. De acuerdo con lo expuesto por la Central Ecuatoriana de Servicios Agrícolas (2015) el promedio anual del caudal del río Chambo es de $62 \text{ m}^3/\text{s}$ de los cuales por el tipo de consumo sus porcentajes de consumo son: 71,91% riego y abrevadero, 9,56% consumo doméstico, 0,28% Piscicultura, 9,09% Hidroelectricidad, 5,14% Industrial y 4,02% recreativo.

En este contexto, el área de estudio comprende un tramo de cerca de 1 km del río Chambo, en el que se realiza la valoración de la contaminación orgánica en el mencionado tramo en un espacio temporal de 7 días, de tal manera que permita valorar la utilización del índice ICOMO para determinar el nivel de contaminación orgánica con respecto al tiempo.

II. MATERIAL Y MÉTODOS

Descripción del área de estudio

El área de estudio escogida dentro de la subcuenca del río Chambo es 10 m antes de la desembocadura del río Chibunga en el río Chambo hasta 977 m aguas abajo del mismo. Este tramo de estudio se escogió porque cuenta con las siguientes características: aguas arriba de la desembocadura no existe mayor afección antrópica, después se tiene la desembocadura del río Chibunga el mismo que presenta afección antrópica ya que pasa por un lado de la ciudad y tiene varias descargas de agua residual a lo largo del mismo, por lo que puede presentar características de un río polucionado (9); algunos metros más abajo se encuentra la descarga de agua residual de la ciudad de Riobamba, la misma que no presenta tratamiento previo, lo que cambia las condiciones del río; y se cierra el tramo en el puente de acceso a Chambo para verificar cómo cambia la concentración de los contaminantes en el río.

El índice de contaminación por materia orgánica Icomo

El índice de contaminación por materia orgánica (Icomo) se expresa mediante el promedio de otros tres índices que dependen respectivamente de: la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), coliformes totales y porcentaje de saturación del oxígeno (7):

La manera cómo se determina este índice es mediante

$$I_{COMO} = \frac{1}{3} (I_{DBO} + I_{Coliformes\ totales} + I_{\%Oxígeno}) \quad (1)$$

el cálculo independiente de los índices componentes del Icomo de acuerdo con las siguientes expresiones (7):

I_{DBO} se obtiene de la siguiente expresión:

$$I_{DBO} = -0,05 + 0,70 \log_{10} DBO(mg/L) \quad (2)$$

$I_{Coliformes\ totales}$ se obtiene de la siguiente expresión:

$$Si\ DBO > 30 \frac{mg}{L} \Rightarrow I_{DBO} = 1\ y\ si\ DBO < 2 \frac{mg}{L} \Rightarrow I_{DBO} = 0$$

$I_{\%Oxígeno}$ se obtiene de la siguiente expresión:

$$I_{Coliformes} = -1,44 + 0,56 \log_{10} Col.Tot. \left(\frac{NMP}{100\ mL} \right) \quad (3)$$

$$Si\ Col.\ Tot. > 2000 \frac{NMP}{100\ mL} \Rightarrow I_{Col.\ Tot.} = 1$$

$$y\ si\ Col.\ Tot. < 500 \frac{NMP}{100\ mL} \Rightarrow I_{Coliformes} = 0$$

$$I_{\%Oxígeno} = 1 - 0,01 \%OD \quad (4)$$

$$Si\ \%OD > 100\ \% \Rightarrow I_{\%Oxígeno} = 0$$

Criterios para la aplicación del índice Icomo

Según el intervalo en que se encuentre un valor dado del índice Icomo se identifica el nivel de contaminación orgánica del agua (7), tal como muestra el Cuadro 1. Aquí se observa que la clasificación de la contaminación es:

contaminación muy baja, contaminación baja, contaminación media, contaminación alta y contaminación muy alta. Para el estudio se toman muestras durante 7 días consecutivos en 7 puntos diferentes; estos puntos se encuentran separados entre el primero y el último una distancia de 977 m. A fin de que la muestra sea representativa se toman diariamente 3 muestras (09:00, 13:00 y 16:00). De estos puntos se obtienen valores medios diarios de DBO₅, coliformes totales, y concentración de oxígeno disuelto, además de caudales, profundidad, temperatura, presión atmosférica y velocidad de la corriente. Con estos datos se identifican los niveles de contaminación orgánica.

Para el análisis de laboratorio se realizó una muestra compuesta por día para el análisis de DBO₅ y coliformes totales en el en el Laboratorio de Servicios Ambientales. Este laboratorio cuenta con la acreditación por el Sistema de Acreditación Ecuatoriano (SAE) y utiliza como técnicas de laboratorio las de los Métodos Estándar para Análisis de Agua y Agua residual, edición 21.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los 7 puntos de muestreo comprenden una longitud de 977 m del río Chambo según se describen en el cuadro 2.

Los resultados del muestreo presentan valores medios de la medición in situ, en la Figura 1, se muestra como van variando los valores de % OD, DBO₅ y coliformes totales. El comportamiento de estas variables en el tramo del río Chambo muestra que a pesar de que los valores de estos parámetros son diferentes en cada día de monitoreo, cumplen una tendencia por la presencia de la desembocadura del río Chibunga y la presencia de la descarga de agua residual de la ciudad de Riobamba. Obsérvese que los mínimos en la figura 1 a) corresponden a los puntos inmediatamente posteriores

Definición	Valor del ICOMO	Nivel de contaminación
$ICOMO = \frac{1}{3} (I_{DBO} + I_{\text{Coliformes totales}} + I_{\% \text{ Oxígeno}})$	$0 \leq ICOMO \leq 0,2$	Contaminación muy baja
	$0,2 \leq ICOMO \leq 0,4$	Contaminación baja
	$0,4 \leq ICOMO \leq 0,6$	Contaminación media
	$0,6 \leq ICOMO \leq 0,8$	Contaminación alta
	$0,8 \leq ICOMO \leq 0,10$	Contaminación muy alta

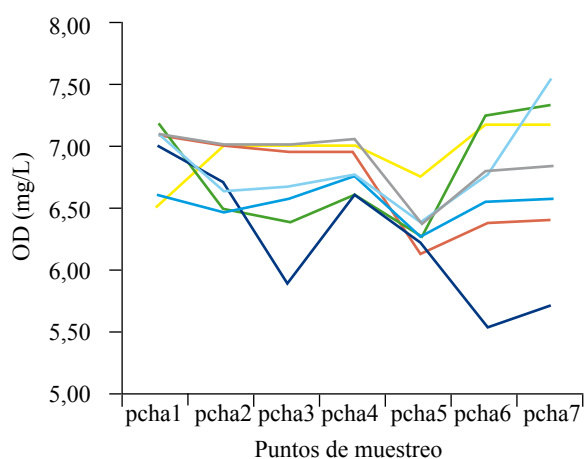
Cuadro 1. Criterios sobre el índice ICOMO, basados en (10)

a las confluencias de las descargas del río Chibunga y del vertimiento de las aguas servidas de la ciudad de Riobamba, mientras que en la figura 1 b) y c) los puntos máximos corresponden, respectivamente con los puntos inmediatamente posteriores a dichas descargas.

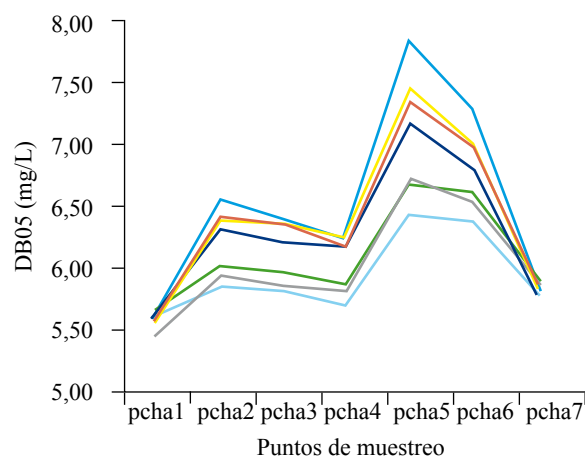
En la figura 2 se muestra cómo varía el Icomomo en cada día de monitoreo, de acuerdo al punto de muestreo descrito anteriormente.

Código	X	Y	Altitud
CH1	764963	9809892	2609
CH2	765102	9810088	2608
CH3	765379	9810242	2605
CH4	765560	9810351	2605
CH5	765567	9810369	2604
CH6	765625	9810450	2602
CH7	766054	9810581	2596

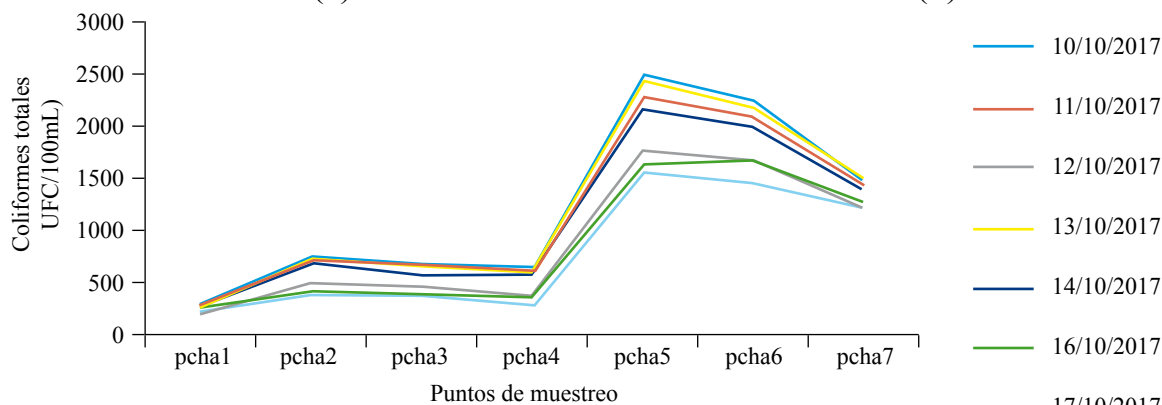
Cuadro 2. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo en el tramo del río Chambo



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Comportamiento del OD (a), DBO₅ (b) y coliformes totales (c) en los puntos de muestreo en el tramo del río Chambo.

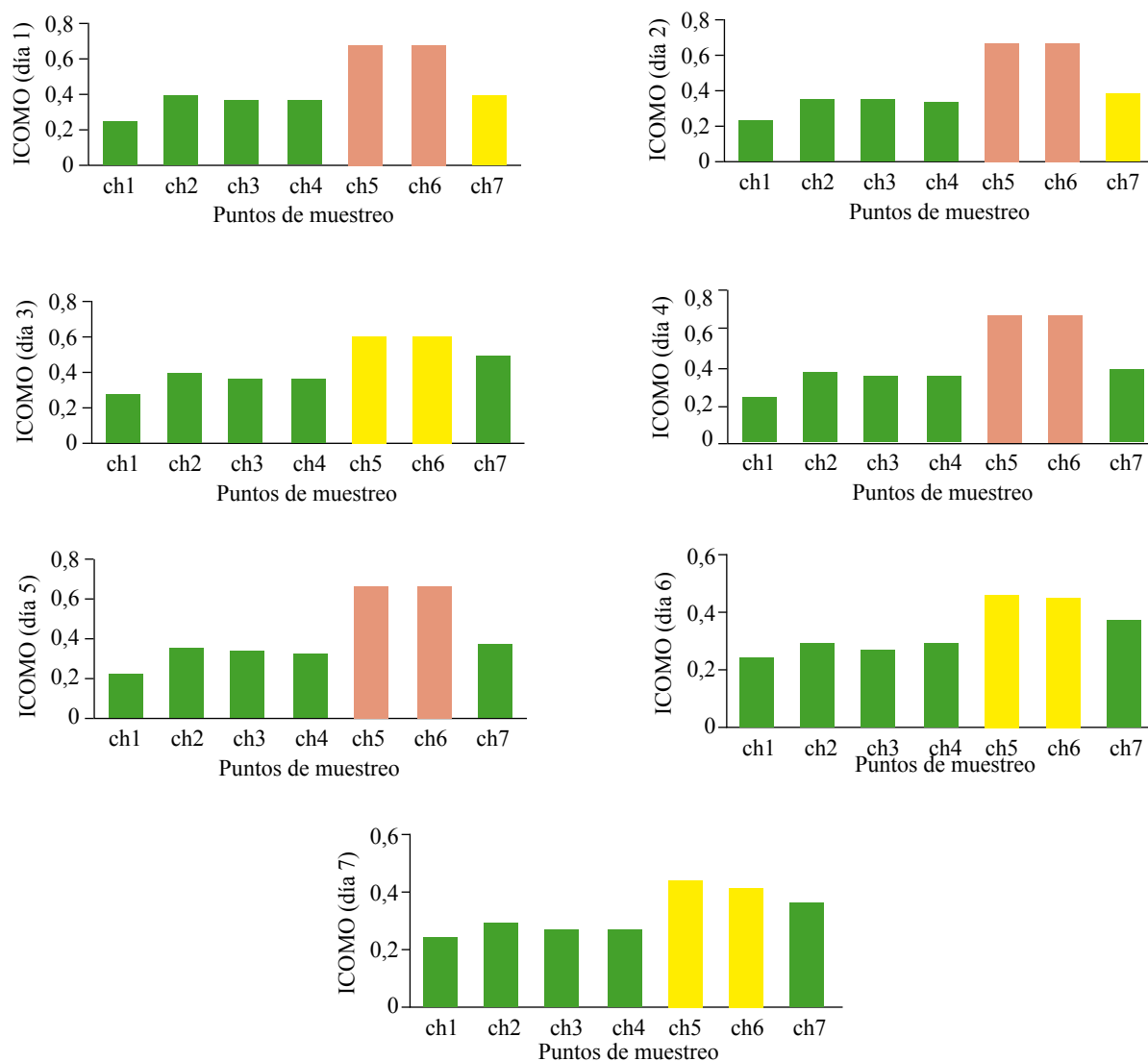


Figura 2. Comportamiento del OD (a), DBO₅ (b) y coliformes totales (c) en los puntos de muestreo en el tramo del río Chambo.

Realizando una valoración media del índice Icomó en los 7 días de muestreo (figura 3) se observa que: el punto CH1 (valor medio 0,24) muestra una contaminación baja, ya que no se tiene mayor influencia antrópica. El punto CH2 muestra también baja contaminación, es decir que el río Chibunga no aporta de gran manera contaminantes orgánicos al río Chambo, los puntos CH3 y CH4 que se encuentran antes de la descarga de agua residual presentan un valor medio de 0,32, es decir contaminación orgánica baja por no existir influencia antrópica de ningún tipo en este tramo. En el punto CH5 se ve ya la influencia de la carga contaminante de la descarga, en este punto se observa un índice con valor medio de 0,58 que corresponde a contaminación orgánica media; en el punto CH6 aguas abajo se observa que se mantiene el índice (valor medio 0,57) de contaminación orgánica en medio, se evidencia que aquí aún existe influencia de la

descarga en el río y este no logra auto-depurarse. En el punto CH7 el índice (valor medio 0,38) muestra un nivel de contaminación orgánica bajo, aquí el río por efectos de su caudal, que en el período de monitoreo fue de 24 m³/s, y de la pendiente de 22% (11) logran de alguna manera auto-depurar el río.

IV. CONCLUSIONES

Las concentraciones de OD, DBO₅ y coliformes totales en los puntos de muestreo muestran variaciones a lo largo de los puntos de muestreo, encontrándose que las concentraciones de DBO₅ y co-

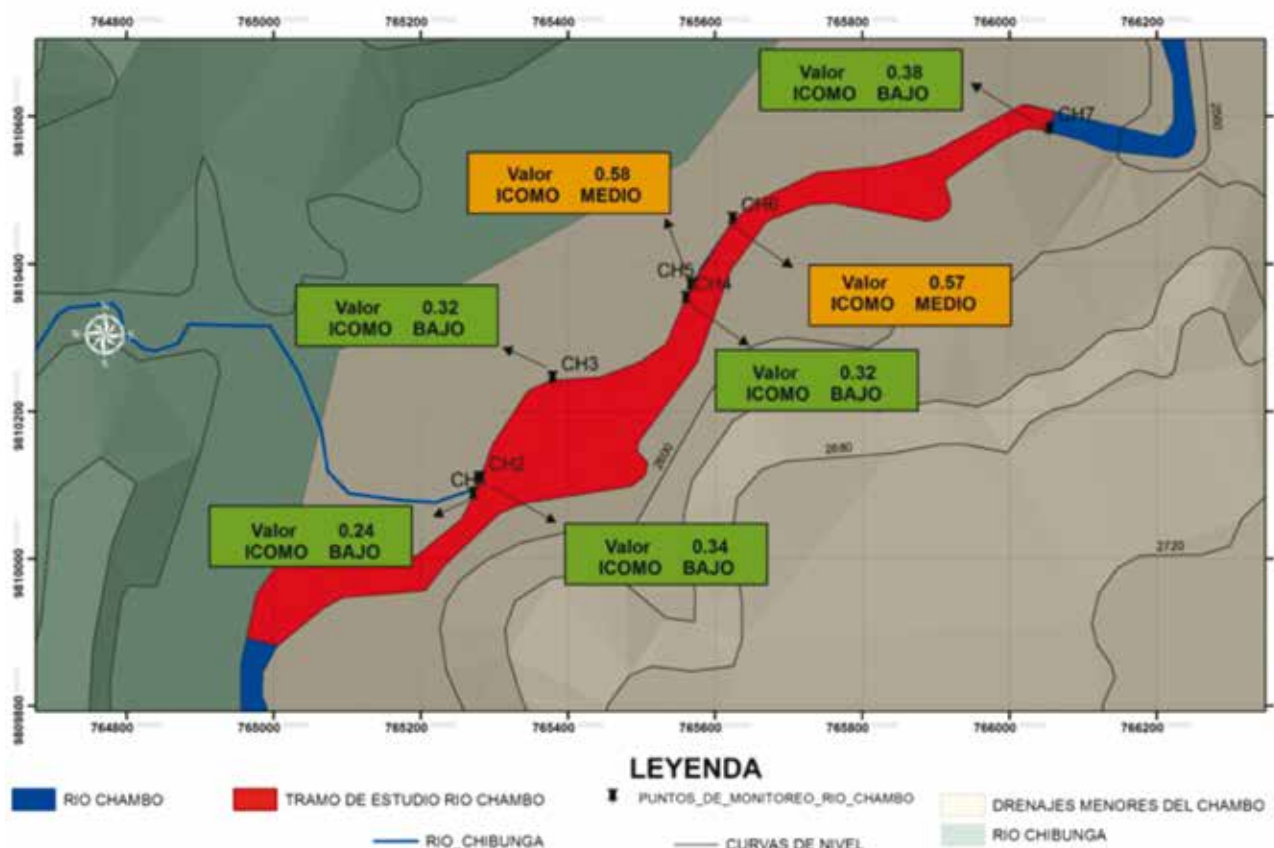


Figura 3. Valores de medios del ICOMO en los puntos de muestreo en el tramo del río Chambo.

liformes totales aumentan después del ingreso de cargas contaminantes al río mientras que con OD, ocurre lo contrario.

El índice Icomó permitió determinar la contaminación orgánica en el tramo del río Chambo, y la selección de este permitió determinar resultados de contaminación baja en los puntos donde no existe intervención antrópica y valores altos en puntos que tienen contaminación orgánica como la descarga de agua residual de la ciudad de Riobamba.

Se evidencia como el río Chambo por

sus condiciones geomorfológicas y de caudal logra auto depurarse a medida que el agua residual de la ciudad de Riobamba se mezcla con el agua del río, y que por efecto de la geomorfología del río en este sector, es decir pendiente y configuración rocosa, esta recupera los valores de oxígeno disuelto, estas características permiten descomponer la materia orgánica a las bacterias. Aún así, exista esta autodepuración es necesario que las autoridades de la ciudad de Riobamba, realicen el tratamiento de las aguas residuales que desembocan tanto en el río Chibunga como en el río Chambo, para de esta manera cumplir con la Norma Ambiental vigente en el país, y brindar a la ciudadanía un ambiente sano.

R eferencias

1. United Nations. Policy Brief on Water Quality. Ontario;; 2011.
2. United Nations. World urbanization prospects: The 2014 revision, Highlights New York: Department of Economic and Social Affairs; 2014.
3. Connor R, Renata A, Ortigara C, Koncagül E, Uhlenbrook S, Lamizana-Diallo BM, et al. The United Nations World Water Development Report 2017: Wastewater, The Untapped Resource. Paris;; 2017.
4. Lamizana-Diallo BL, Salinas A, Tonda E, Rabbiosi L, Milà i Canals L, Spencer D. Preventing and reducing wastewater generation and pollution loads at the source. In UNESCO. Wastewater: the untapped resource. Paris: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization; 2017. p. 198.
5. Martínez de Bascaran G. El índice de calidad del agua. Ingeniería Química. 1976;; p. 45-49.
6. Cude C. Oregon water quality index a tool for evaluating water quality management effectiveness. JAWRA Journal of the American Water Resources Association. 2001; 37(1): p. 125-137.
7. Ramírez A, Restrepo R, Viña G. Cuatro índices de contaminación para caracterización de aguas continentales. Formulación y aplicación. CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro. 1997; 1(3): p. 135-153.
8. Valdes J, Samboni N, Carvajal Y. Desarrollo de un Indicador de calidad de agua usando estadística aplicada, caso de estudio: subcuenca Zanjón Oscuro. Tecno Lógicas. 2011;(26): p. 165-180.
9. Jaque Castellano E, Guerrero P, Lucia C. Evaluación del índice de calidad de agua (ica) de la microcuenca del río chibunga, en variaciones estacionales, provincia de chimborazo–ecuador, durante el periodo 2014. 2015..
10. Samboni NE, Reyes T. A, Carbajal E. Y. Aplicación de los indicadores de calidad y contaminación. Ingeniería y Competitividad. 2011; 13(2): p. 49-60.
11. Mendoza B. Characterization of real aquifers using hydrogeophysical measurements. An application to the Chambo aquifer (Ecuador). 2015 Marzo..

METODOLOGÍA PARA MEDIR LA MANTENIBILIDAD PROBABILÍSTICA APLICADA A GRUPOS ELECTRÓGENOS, INDICADOR PROPUESTO PARA EVALUAR LOS RETARDOS LOGÍSTICOS, ADMINISTRATIVOS

Methodology to Measure Probabilistic Maintenance Applied to Electric Generators Groups, Proposed Indicator to Evaluate Logistics Delays, Administrative

César Gallegos Londoño*, Edison Calderón Freire, Mayra Viscaino Cuzco, Sergio Villacres Parra

Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Mecánica, Escuela de Ingeniería de Mantenimiento, Riobamba (Ecuador).

*c.gallegos2009@hotmail.com

R esumen

La investigación se fundamenta en la evaluación global de la mantenibilidad en sistemas industriales, dividida en dos fases. La primera fase es el cálculo del indicador probabilístico de la mantenibilidad, abordando varias aristas como la marca de los equipos y los tipos de falla. Para el análisis probabilístico se utilizó la distribución de Weibull, cuyo análisis se realizó en un grupo de 91 grupos electrógenos en un lapso de diez meses. En la segunda fase se analiza los retardos logísticos y administrativos del mantenimiento que afectan a la mantenibilidad, y se delineó un nuevo indicador que permite evaluar dichos retardos. Estos procedimientos mencionados se complementan, pues el primero evalúa el tiempo de la ejecución técnica del mantenimiento y el segundo evalúa las demoras logísticas y administrativas, lo que proporcionará información útil para la toma de decisiones y la mejora continua.

Palabras claves: disponibilidad, logística de mantenimiento, mantenibilidad, mantenimiento, probabilidades

A bstract

The research is based on the global evaluation of the maintainability in industrial systems, divided in two stages, the first one is the probabilistic indicator of maintainability calculation, addressing several edges, such as the equipment brand and the failure types. For the probabilistic analysis the Weibull distribution was used, and it was done in a group of 91 generators in a ten months period. In the second phase, the logistical and administrative delays of maintenance that affect maintainability are analyzed; therefore, a new indicator was designed to evaluate these delays. These two procedures complement each other as the first evaluates the duration of the technical execution of maintenance and the second evaluates the logistical and administrative delays, which will provide useful information for decision making and continuous improvement

Keywords: availability, maintenance logistics, maintainability, maintenance, probabilities

I. INTRODUCCIÓN.

Todas las empresas dedicadas a la producción de bienes o servicios, tienen exigencias de disponibilidad de sus equipos e instalaciones. La disponibilidad de los equipos es afectada por los tiempos de parada que provocan las fallas, si se es más efectivo y eficaz al realizar acciones correctivas, se minimizarán los tiempos de intervención y se incrementará la disponibilidad (1,2). El termino mantenibilidad es muy amplio, para medir la mantenibilidad se pueden usar varios indicadores, los cuales pueden ser usados en etapas diferentes, y con variados propósitos (3,4). La norma UNE EN 13306:(2011), define a la mantenibilidad como la capacidad de un elemento bajo determinados contextos de utilización, para ser preservado o devuelto a un momento en el que pueda cumplir su función requerida, cuando el mantenimiento se ejecuta bajo condiciones determinadas y utilizando procedimientos y recursos establecidos (3,5), este concepto relaciona a la mantenibilidad como una aptitud intrínseca o por diseño de un elemento y su facilidad de ser mantenido.

El indicador más utilizado para medir la mantenibilidad es el tiempo medio para reparar, reconocido por las siglas en inglés MTTR (*mean time between failures*) (6), se basa en el análisis de los históricos de los tiempos de reparación luego de ocurrir un fallo, su cálculo es relativamente sencillo, es la media de los tiempos de reparación de un equipo o un grupo de equipos (7). La norma UNE 151001:(2011), presenta un procedimiento que permite calcular varios indicadores teniendo en cuenta las condiciones de utilización de los mismos, (2,6), se enfocan en el diseño del dispositivo y su facilidad de ser mantenido, evalúa criterios como: simplicidad, identificación, modularización, tribología, ergonomía, estandarización, vigilancia, etc.

La mantenibilidad puede ser revisada desde el punto de vista económico, para ello se debe analizar los costos directos e indirectos del mantenimiento, entre los costos directos se puede mencionar: la mano de obra, los materiales, los repuestos y el equipamiento utilizado (8), entre los costos indirectos se encuentran los relacionados con la pérdida de ingresos ocasionados por la parada de los equipos, conocida como lucro cesante (9), y los costos administrativos y logísticos del mantenimiento, con ello se logra identificar cual es el equipo más mantenible desde el punto de vista económico.

Otro concepto muy utilizado es la mantenibilidad probabilística, cuantificada como un indicador se lo define como la probabilidad de que un equipo, máquina o elemento que ha fallado, pueda ser recuperado y pueda

seguir cumpliendo sus funciones, dentro de un intervalo de tiempo determinado, cuando se utiliza recursos e instrucciones predeterminadas (3,5,10), este concepto se refiere al estudio de la mantenibilidad en términos de probabilidad, se basa en el análisis de los tiempos de reparación, conocidos universalmente con las siglas en inglés TTR (Time to Repair). Los TTR no son iguales, incluso al realizar la misma tarea de reparación en equipos idénticos, por consiguiente, son considerados variables aleatorias (5). El análisis de las variables aleatorias, debe ser descrito de forma probabilística (8,11). Para el cálculo de la mantenibilidad probabilística se pueden utilizar varias distribuciones entre ellas, la distribución exponencial, la normal, log-normal, Weibull, etc. (5). La distribución más utilizada en la mantenibilidad es la de Weibull por ser muy flexible, pues posee parámetros que permiten ajustar los valores, especialmente en resultados experimentales (8,12,13). La fórmula bi-paramétrica de la distribución de Weibull para la mantenibilidad viene definida por la expresión (5,10):

$$M(t) = 1 - e^{-[t/\alpha]^\beta} \quad (1)$$

Donde: $M(t)$ es la mantenibilidad en función del tiempo, β es el parámetro de forma, α parámetro de escala o vida característica, t tiempo de ensayo en cualquier unidad de tiempo (14). Para el análisis de la distribución de Weibull es necesario calcular los Parámetros α y β , para ello se siguen los siguientes pasos:

Primer paso: Se ordenan los datos de los tiempos de reparación de menor a mayor, sin importar el orden de ocurrencia (15).

Segundo paso: Se calcula el rango de las medianas, se pueden utilizar tres fórmulas (16), las cuales se seleccionan dependiendo del tamaño de la muestra, Tabla 1. Dónde: m es el rango de las

Número de datos de la muestra	Rango de las medianas
$N > 50$	$m = \frac{i}{N} = \frac{\sum ni}{N}$
$50 > N > 20$	$m = \frac{i}{N + 1}$
$N < 20$	$m = \frac{i - 0,3}{N + 0,4}$

Tabla 1. Rango de las medianas según tamaño de la muestra

Tiempos de reparación (h)	Mediana (m)	Eje Y	Eje X
		$\ln [\ln(1/1-\text{Rango Mediana})]$	$\ln (t)$
1,02	0,0614	-2,7587	0,0165
2,03	0,1491	-1,8233	0,7096
3,05	0,2368	-1,3008	1,1151
4,07	0,3245	-0,9354	1,4028
5,08	0,4122	-0,6320	1,6259
8,13	0,5	-0,3665	2,0959
9,15	0,5877	-0,12092	2,2137
11	0,6754	0,1180	2,4144
11,18	0,7631	0,3648	2,4144
12,20	0,8508	0,6434	2,5014
16,27	0,9338	1,0261	2,7891

Tabla 2. Cálculo de las coordenadas de linealización

medianas, i es el número de orden de la muestra y N es el tamaño de la muestra.

Tercer paso: Encontrar las coordenadas según la distribución Weibull (12,14,16) para la regresión lineal, se aplica:

- Para el eje (Y): $\ln [\ln(1/1-\text{Rango Mediana})]$
- Para el eje (X): $\ln (t)$

Se grafican las coordenadas para obtener la ecuación de la recta, para este objetivo se puede utilizar una hoja electrónica como Excel o *software* como “Weibull ++” de Relia Soft.

Cuarto paso. Hallar los parámetros de la distribución de Weibull, para ello a la expresión de la mantenibilidad, ecuación 1, se aplica logaritmos neperianos por dos ocasiones obteniendo la ecuación [2] (14).

$$M(t) = 1 - e^{-[t/\alpha]^\beta} \quad (1)$$

$$\ln \ln \{1/[1 - M(t)]\} = \beta \ln(t) - \beta \ln \alpha \quad (2)$$

La ecuación [2] se la coteja con la ecuación de la recta ($y=bx+c$), dónde:

$$y = \ln \{ \ln [1/(1-M(t))] \}; \quad (3)$$

$$bx = \beta \ln(t); \quad (4)$$

$$c = -\beta \ln \alpha; \quad (5)$$

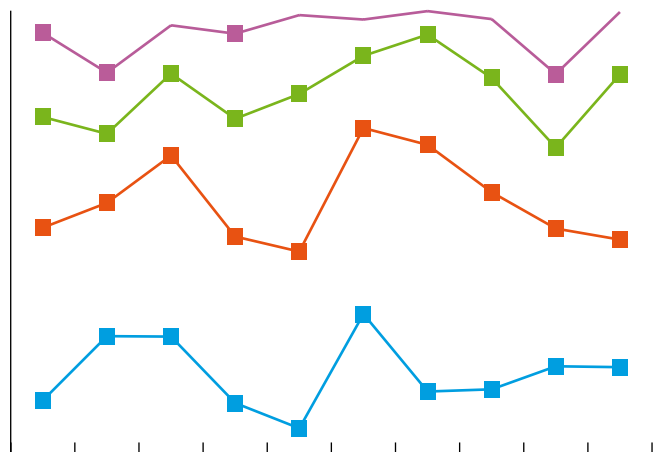


Figura 1.

El parámetro de forma β es la pendiente de la recta de linealización, el de escala α se lo puede calcular al despejarlo de la ecuación [5].

$$\alpha = e^{-c/\beta} \quad (6)$$

Hallados los parámetros α y β , se calculan los valores de la mantenibilidad con la ecuación [1], se debe asignar varios tiempos de ensayo para obtener la curva de la mantenibilidad, (tabla 3).

$$M(t) = 1 - e^{-[t/\alpha]^\beta} \quad (1)$$

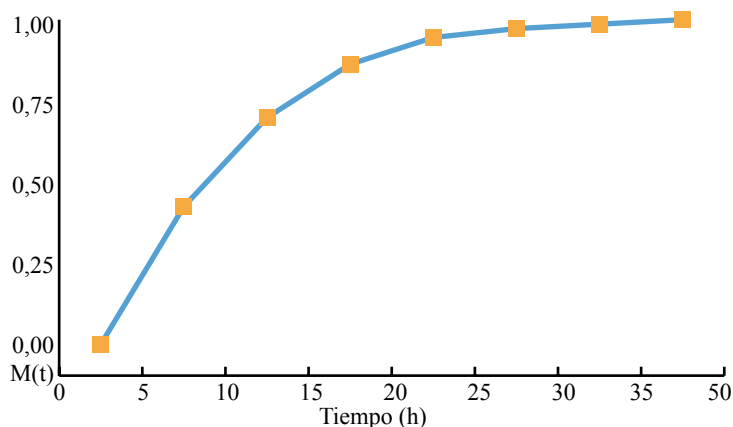


Tabla 3. Cálculo y curva de la Mantenibilidad

Los coeficientes de correlación R y de determinación, R^2 , establecen la prueba de bondad de ajuste para la recta de regresión (16). El coeficiente de correlación muestra la fortaleza de relación entre los datos, si se acerca a 1 confirma la dependencia lineal, mientras que el coeficiente de determinación indica el porcentaje de los puntos que están relacionados linealmente, se obtiene elevando al cuadrado el coeficiente de correlación.

Cuando ocurren los fallos, los equipos quedan en estado de indisponibilidad, este tiempo de inactividad se le conoce como Down Time (DT), el DT es la suma de los TTR (tiempo que dura la reparación neta) y el LDT (Lo-

gistics delay time, tiempos de retardos logísticos y administrativos exógenos a los tiempos técnicos de la reparación) (10).

El tiempo de reparación (TTR), utilizado en el cálculo de la mantenibilidad probabilística comprende únicamente al tiempo operativo de la reparación (5,15), ver tabla 4.

Los tiempos indicados en la tabla 4, no consideran los retardos logísticos y administrativos, los cuales deben ser evaluados para un estudio global de la mantenibilidad, un detalle de los tiempos considerados como logísticos y administrativos del mantenimiento se muestran en la tabla 5.

Los aplazamientos de los trabajos de mantenimiento provocados por los retardos logísticos y administrativos, prolongan los tiempos de reparación e incluso llegan a ser superiores al tiempo de la restauración técnica del mantenimiento (1). Los retardos en la logística de mantenimiento son consecuencia de la falta de planificación, para mejorar la logística del mantenimiento se debe implementar técnicas como el Análisis de los Modos de Fallo y sus Efectos (AMFE) (17), esto logrará la identificación de tareas que corregirán futuras fallas, y se podrá determinar con antelación información relevante como: El nivel de preparación y aptitud del personal; la información técnica necesaria; equipos de

to	Instante en que se verifica la falla
1	Tiempo de localización del problema
2	Tiempo para el diagnóstico
3	Tiempo de desmontaje
4	Tiempo de remoción de la pieza averiada
5	Tiempo de sustitución de la pieza averiada
6	Tiempo de montaje
7	Tiempo de ajuste y pruebas
tf	Instante de retorno a la operación

Tabla 4. Tiempos operativos desde la falla hasta la puesta en marcha [9].

Tiempos logísticos y administrativos	
1	Tiempo de notificación del problema
2	Tiempo de planificación y programación
3	Tiempo en aprobación
4	Tiempo en solicitar materiales y repuestos
5	Tiempo de compra
6	Tiempo en traslados del personal
7	Tiempo en liberación de equipos

Tabla 5. Tiempos logísticos y administrativos

Eventos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Mes 1	0,3	0,5	0,5	0,7	1,0	1,5	1,7	2,0	2,0	2,5	2,5	2,5	4,0	6,3	22,5	-	-	-	-
Mes 2	0,5	0,8	1,0	2,0	2,0	3,0	10,5	15,4	16,8	17,2	17,3	17,3	20,5	22,2	22,3	22,5	22,5	-	-
Mes 3	0,3	0,5	0,5	1,0	1,0	3,5	5,0	5,0	6,0	7,6	7,8	8,1	8,3	16,6	17,9	19,8	19,8	21,7	-
Mes 4	1,0	1,6	2,0	6,0	8,5	9,0	9,2	9,9	10,0	19,9	21,5	21,7	22,2	22,2	23,2	-	-	-	-
Mes 5	1,4	3,0	4,5	5,0	6,0	8,8	9,0	9,9	10,5	11,7	15,1	15,9	18,3	21,2	21,7	22,6	23,3	-	-
Mes 6	0,3	0,7	1,0	2,0	2,8	3,3	5,0	8,0	16,1	21,0	21,4	-	-	-	-	-	-	-	-
Mes 7	1,0	2,0	3,1	4,1	5,1	8,1	9,2	11,2	11,2	12,2	16,3	-	-	-	-	-	-	-	-
Mes 8	1,0	2,0	2,0	3,0	3,1	4,5	6,0	7,0	8,3	8,7	9,0	9,7	10,5	11,2	14,1	21,2	79,4	-	-
Mes 9	0,3	1,2	2,0	3,0	4,0	4,0	7,8	10,8	13,0	15,0	21,9	47,5	56,0	74,5	-	-	-	-	-
Mes 10	1,1	3,0	6,0	7,4	7,9	8,0	8,0	8,0	8,5	9,6	10,3	10,3	10,6	14,8	16,3	17,5	19,5	20,2	24,0

Tabla 6. Lista de tiempos de reparación por mes

ensayo o de soporte; aprovisionamiento de piezas de recambio; instalaciones requeridas (2,18,19). La determinación apropiada de los recursos necesarios, provocará la disminución de los retardos logísticos. El objetivo de este artículo es presentar el indicador probabilístico con un ejemplo práctico a nivel industrial visto desde varias aristas y el desarrollo de un indicador que evalúe los retardos logísticos y administrativos que afectan a la mantenibilidad global.

II. MATERIALES Y MÉTODOS.

Mantenibilidad probabilística. Los datos para el análisis fueron tomados de históricos de los tiempos operativos de las reparaciones registrados en órdenes de trabajo del departamento de mantenimiento, fueron recopilados por un período de diez meses, en una muestra de 91 grupos electrógenos de tres marcas distintas, tabla 6

El análisis probabilístico de la mantenibilidad se lo realizó utilizando la distribución de Weibull. Primero se calculó la mantenibilidad global, se tomó en cuenta a todos los grupos electrógenos. El análisis se lo realizó con una frecuencia mensual. Para el estudio se tomaron cuatro tiempos de referencia (probabilidad de reparación a las: 2, 10, 20 y 40 horas). En segundo lugar se realizó el

cálculo probabilístico de la mantenibilidad por marca, se reorganizaron los tiempos de reparación tomando en cuenta las marcas de los equipos, el propósito de este estudio en particular fue determinar cuál de las tres marcas analizadas tiene mejores probabilidades de reparación. Para finalizar con el análisis probabilístico se hizo otra variante, se calculó la mantenibilidad por tipo de falla, se reorganizaron nuevamente los tiempos de reparación considerando ahora las fallas mecánicas, eléctricas y electrónicas, se utilizó este análisis para determinar qué tipo de fallas tienen mayor probabilidad de reparación. En todos los casos se realizó las pruebas de bondad (coeficientes de correlación y determinación) (20,16).

Como se ha mencionado el tiempo de reparación de una falla se divide esencialmente en dos, el tiempo técnico de la reparación y el tiempo de los retardos logísticos y administrativos. Para el cálculo del indicador probabilístico de la mantenibilidad se utilizan los tiempos de reparación (3,10), quedando fuera de este análisis los tiempos de los retardos logísticos y administrativos, a pesar de que algunos de estos tiempos son exógenos a las acciones técnicas de mantenimiento, deben ser evaluados pues afectan directamente a la disponibilidad operacional de los equipos (21).

Los retardos logísticos y administrativos descritos en la tabla 5 son de índole variada, algunos de sus valores pueden variar desproporcionadamente dependiendo de factores externos al mantenimiento como: estrategias gerenciales, mercados externos, negociaciones con proveedores de materiales y repuestos, etc. Para evaluar los retardos logísticos y administrativos se propone la utilización de un algoritmo similar al utilizado en la norma española UNE 151001 (1), utilizada para la evaluación de los atributos de diseño de los dispositivos industriales. Este algoritmo sirve para evaluar varios criterios de

diferente índole y representarlos como un único indicador numérico adimensional. A continuación se describe la adaptación de este algoritmo para la evaluación de los retardos logísticos y administrativos:

Paso 1. Se debe evaluar cada uno de los los tiempos de retardos logísticos y administrativos descritos en la tabla 5, se valora cada tiempo en una escala de 0 a 4 (Ti), los criterios para la evaluación son: Para tiempos inferiores a una hora la calificación es 1; si el tiempo está entre 1 y 8 horas la calificación es 2; si varía entre 8 y 24 horas la calificación es tres; finalmente si es mayor a 24 horas la calificación es 4, las valoraciones se las ubica en la columna 1, ver tabla 7.

Paso 2. Se evalúa también en una escala de 0 a 4 la importancia para la mantenibilidad de cada tiempo descrito, (PGi), se colocaron los valores en la columna 2.

Paso 3. Se calcula el porcentaje del peso de la importancia para la mantenibilidad, dividiendo la evaluación de cada importancia para la sumatoria de las evaluaciones (PGi/ΣPGi), se colocaron los valores en la columna 3.

Paso 4. Para el cálculo del peso se multiplica la evaluación de cada tiempo (columna 1) por el porcentaje del peso (Ti x PGi/ΣPGi) (columna 3), se colocan los valores en la columna 4.

Paso 5. Finalmente se suma los pesos de cada tiempo analizado y se obtiene el indicador total de los tiempos logísticos y administrativos. El indicador fluctuará entre 0 y 4 siendo 0 el mejor indicador y cuatro la peor calificación, ver la tabla 7. Se recomienda realizar una interpretación gráfica tipo radar para analizar fácilmente los resultados. Se propone una frecuencia de cálculo semestral o anual.

III. RESULTADOS

Mantenibilidad Probabilística: En la figura 1, se observa el cálculo mensual de la mantenibilidad de los 91 grupos electrónicos estudiados por 10 meses. Para el análisis y comparación de los resultados de las probabilidades se usaron cuatro tiempos de prueba, (2h, 10h, 20h y 40h). Se tomó la media de las probabilidades mensuales para tener un punto de base de comparación, se obtuvieron los siguientes resultados: para un tiempo de 2 horas la probabilidad de reparación es del 21%, para 10 horas del 61%, para 20 horas el 83% y para 40 horas la probabilidad de reparación del 95%. Los índices de correlación y determinación son altos $R=0,98$ y $R^2=0,96$.

Un segundo estudio de la mantenibilidad probabilística fue analizar las probabilidades de reparación para las tres marcas de equipos, se evaluaron los tiempos de referencia 2, 10, 20 y 40 horas En el esquema de la figura 2, se puede identificar claramente la marca con mayores probabilidades de reparación Los índices de correlación y determinación son altos $R_{(Caterpillar)} = 0,97$ y $R^2_{(Caterpillar)} = 0,97$; $R_{(MTU)} = 0,97$ y $R^2_{(MTU)} = 0,97$; $R_{(Cummins)} = 0,99$ y $R^2_{(Cummins)} = 0,97$.

	Demora en tiempos logísticos y administrativos	Evaluación de tiempos		Importancia para la mantenibilidad	Cálculo del peso %	Peso del tiempo	
		Ti (0-4)				PGi (0-4)	PGi/ $\sum$ PGi
		Mes 1	Mes 10	Mes 1	Mes 10		
1	Tiempo de notificación del problema	2	1	3	0,15	0,30	0,15
2	Tiempo de planificación y programación	2	2	4	0,20	0,40	0,4
3	Tiempo en aprobación	2	1	3	0,15	0,30	0,15
4	Tiempo en solicitar materiales y repuestos	3	2	3	0,15	0,45	0,3
5	Tiempos de compra	4	4	2	0,10	0,40	0,4
6	Tiempos en traslados del personal	2	2	2	0,10	0,20	0,2
7	Tiempo en liberación de equipos	3	2	3	0,15	0,45	0,3
Total		18	14	20	1,00		
		Indicador de tiempos logísticos y administrativos				2,50	1,90

Tabla 7. Algoritmo para el cálculo de retardos logísticos y administrativos

En la Figura 3, se muestran las probabilidades de reparación por tipo de falla (mecánicas, eléctricas y electrónicas) se evaluaron para los tiempos de ensayo (2, 10, 20 y 40 horas). Los índices de correlación y determinación son altos $R_{(F \text{ Mecánicas})} = 0,98$ y $R^2_{(F \text{ Mecánicas})} = 0,96$; $R_{(F \text{ Eléctricas})} = 0,99$ y $R^2_{(F \text{ Eléctricas})} = 0,97$; $R_{(F \text{ Electrónicas})} = 0,97$ y $R^2_{(F \text{ Electrónicas})} = 0,96$. Para el análisis de los tiempos logísticos se hicieron dos corridas del indicador, la medida inicial tuvo un resultado de 2.50, luego de 10 meses el indicador se valoró en 1.90, notándose una mejora notable, en la tabla 7, y la figura 4, se presenta los resultados de los dos análisis. Las mejoras en el indicador son el resultado de acciones tomadas como la mejora en la logística de comunicaciones, implementación de un *software* de mantenimiento y alianzas estratégicas para la adquisición de materiales. Los datos de los tiempos analizados fueron tomados de registros históricos de mantenimiento. Posteriormente se calculó la media de cada uno de los tiempos, para iniciar el proceso de cálculo descrito.

IV. DISCUSIÓN

Para el cálculo de la mantenibilidad general probabilística se utilizó la distribución de Weibull, se tomaron varios tiempos de ensayo (2, 10, 20 y 40 horas) para tener una visualización clara de la variación del indicador, obteniéndose medidas de tendencia (figura N°1), el tiempo para un 100% de probabilidad de reparación superó las 40 horas manteniéndose prácticamente constante durante los 10 meses del estudio. Es necesario tomar acciones para bajar los tiempos de intervención técnica de la reparación.

Se determinó que la marca con mayor probabilidad de reparación es Caterpillar, seguida por Cummins y por último MTU, se aclara que los equipos trabajan en el mismo régimen y contextos

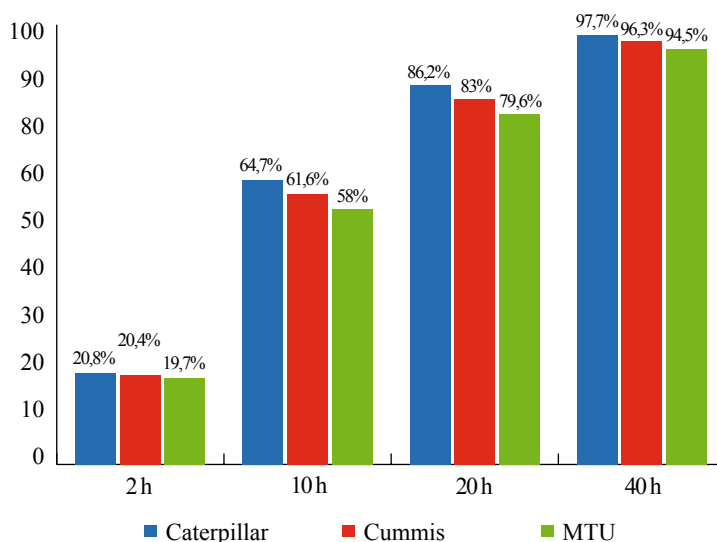


Figura 2. Probabilidades de reparación por marca

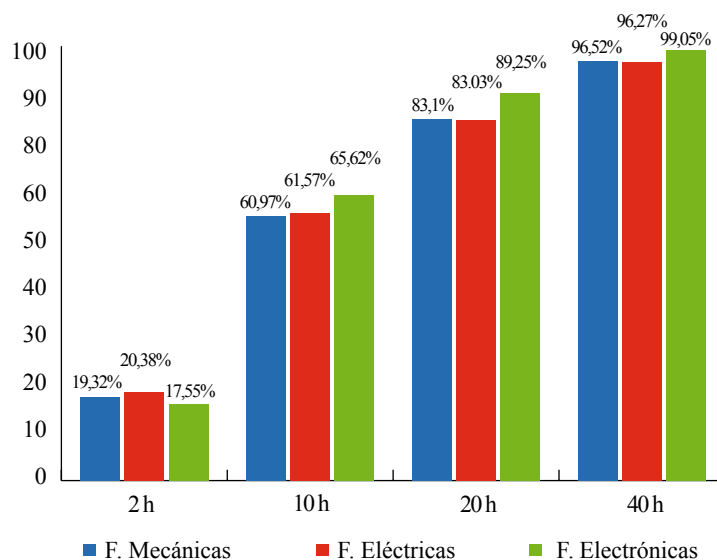


Figura 3. Probabilidades de reparación por tipo de falla

operacionales muy similares (figura 2). Además se pudo determinar qué tipo de falla tiene más probabilidades de reparación (figura 3).

Las probabilidades del tiempo de reparación suelen ser calculadas por equipo, sin embargo se puede analizar variantes como la marca o el tipo de falla, obteniéndose información útil para definir nuevas estrategias. Para comprobación del método se realizó adicionalmente una prueba de simulación utilizando el método Montecarlo para comprobar la validez de la distribución de Weibull. Se utilizó el siguiente algoritmo:

Inicio

$M = \text{Tamaño de ma muestra} = 50 \text{ datos}$

Generación aleatoria de datos entre:

$TTR_{\min} = 0,5h$

$TTR_{\max} = 390h$

Cálculo de las coordenadas de linealización

Salida: Índice de Correlación $R > 0,7$.

La simulación aleatoria cumplió las expectativas en el 100% de los casos conteniéndose índices de correlación superiores a 0,94.

La norma UNE-EN 60300-3-14 Mantenimiento y Logística de mantenimiento, menciona que la logística debe ser evaluada, indica algunos aspectos para evaluar pero no propone ningún método de cálculo [22]. Si se revisa la norma UNE –EN 15341- Indicadores claves de rendimiento del mantenimiento, tiene 71 indicadores divididos en tres categorías: Económicos, Técnicos y Organizacionales [21], sin embargo muy pocos relacionados directamente con la logística de mantenimiento. El nuevo indicador propone un análisis de varios aspectos relacionados con la logística del mantenimiento, tabla 5 y los conjuga para obtener un resultado numérico adimensional.

Este trabajo se enfoca en el análisis de la mantenibilidad desde dos puntos de vista, la probabilidad técnica de reparación y los retardos logísticos y administrativos, en el caso de estudio se encontró que en el período de 10 meses no hubo un cambio significativo en la mejora de los tiempos de reparación, mientras que el análisis de los

tiempos logísticos y administrativos el indicador mostro un avance, pues inicio en 2,5 y terminó en 1,9. Se recomienda que el cálculo del indicador sea semestral o anual.

V. CONCLUSIONES

- La mantenibilidad es un estudio muy importante a nivel de gestión, debido a que puede pronosticar la probabilidad de reparación en un tiempo determinado, el análisis probabilístico apuntó a determinar que marca de equipo tiene mayor probabilidad de reparación y de la misma manera se enfocó en determinar cuál de las fallas (mecánicas, Eléctricas y electrónicas) tienen mayores probabilidades de ser reparadas. Pudiéndose ampliar el análisis para otras características como: modelos de máquinas, áreas o secciones de una empresa, contextos operativos, etc. De esta manera se puede obtener información muy específica para la toma de decisiones. El presente artículo ofrece una herramienta estadística que permite controlar estos parámetros y como producto indirecto aumentar la productividad de una empresa.

- Los tiempos modernos, imponen resultados precisos y es menester de los profesionales de actualidad, que cuenten con todos los materiales, insumos, repuestos y equipos necesarios para dar respuesta ágil a las actividades de mantenimiento que necesita la industria. Los correctivos realizados a una máquina deben estar documentados, para lograr dar un seguimiento y proponer posibles acciones de mejora en próximas intervenciones. Esta investigación proporciona un ejemplo práctico y un procedimiento establecido para controlar los tiempos de reparación entre cada parada. Las herramientas estadísticas y el análisis de la mantenibilidad aplicadas a grupos electrógenos, sugieren una metodología fiable para medir el tiempo de ejecución técnica.

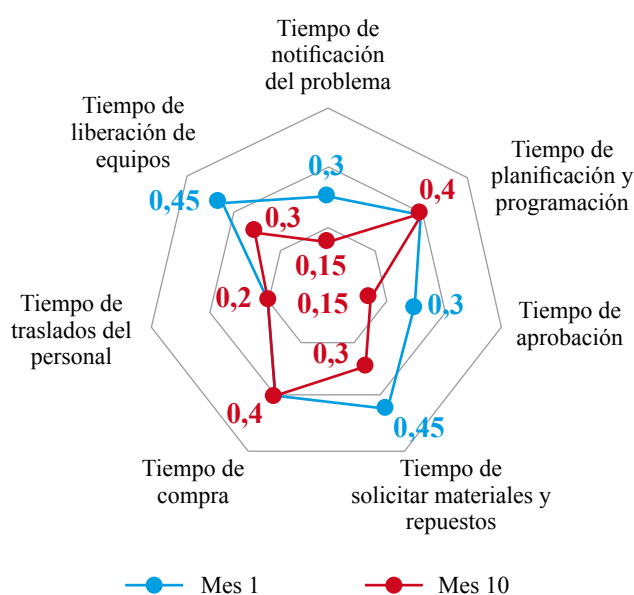


Figura 4. Indicador de retardos logísticos y administrativos, mes 1 y mes 10

• La ejecución de una reparación puede ser dividida en dos partes: el tiempo técnico de la reparación y el tiempo consumido en retardos logísticos y administrativos, los tiempos técnicos que deben ser analizados con la mantenibilidad probabilística, para los retardos logísticos esta investigación propone un indicador práctico y fácil de implementar. Este indicador proporciona una información útil incluso para otros de-

partamentos de una empresa, como: bodega (inventario), compras, contabilidad, etc.

• Toda gestión de mantenimiento debe ser evaluada y esta evaluación debe proporcionar información necesaria para tomar acciones correctivas respecto a la gestión. El análisis de la mantenibilidad es una herramienta muy importante para cumplir con los objetivos de mejora. Esta investigación pretende aportar ideas prácticas para futuras investigaciones.

R eferencias

1. AENOR UNE-EN 151001. Norma Mantenimiento Indicadores de mantenibilidad de dispositivos industriales, Madrid: AENOR, 2011.
2. Kelly A, Harris M, Gestión del Mantenimiento Industrial. Vol 1 1ra ed. Madrid: Fundación Repsol; 1977
3. AENOR UNE-EN 13306, Norma Terminología de mantenimiento, Madrid: AENOR, 2011.
4. León P, González V, Moreu P, Crespo A, Barberá L, Norma de mantenibilidad propuesta para la evaluación de la mantenibilidad de activos industriales. Ingeniería y gestión del mantenimiento. 2011; 3-13.
5. Kenezovic J, Mantenibilidad. Vol 9. 4ta ed. Madrid: ISDEFE, 1996.
6. Goulden E, An analytic approach to performing a maintainability demonstration. IEEE Transactions on Reliability, 1990; 19-22.
7. Tabarea L, Administración moderna del mantenimiento, Vol 1, 2da ed. Sao Paulo, 2000.
8. Benítez R, Díaz A, Carrera J. Metodología para el cálculo de la mantenibilidad. 2014; 2-6.
9. Hernández E, Anulo B, Fiallos P, Chavez V, Método para el cálculo del costo de la indisponibilidad en procesos productivos. Perfles. 2017; 91-94.
10. Mora A, Mantenimiento estratégico para empresas industriales o de servicio. Vol 1. 1ra ed. Medellín: Ultragráficas, 2005.
11. Kenezovic j, Mantenimiento. Vol 10, 4ta ed. Madrid: ISDEFE; 1996.
12. Red temática nacional sobre seguridad de funcionamiento y calidad de servicio de sistemas productivos. Aproximaciones de la Confiabilidad Aplicaciones Prácticas. Vol 1. 1ra ed. Madrid: Ingeman, 2010.
13. Parra c, Crespo A, Métodos de análisis de fiabilidad, mantenibilidad, disponibilidad y riesgo, Ingecom, 2016, 23-27.
14. Tamborero J, NTP 331. Fiabilidad: la distribución de Weibull. NPT 331, Madrid: 1994.
15. Mesa D, Ortiz Y, Pinzón M, La Confiabilidad, la Disponibilidad y la Mantenibilidad, disciplinas modernas aplicadas al mantenimiento, Scientia y technica, 2ISSN 0122-1701, N° 30, 2006; 1-10.
16. Zabala W, Flabilidad de Máquinas, Vol 1, 1ra ed. Riobamba: Espoch, 2004.
17. AENOR UNE-IEC 60300-3-10. Norma Guía de aplicación Mantenibilidad parte 10. Madrid: AENOR, 2007.
18. AENOR-UNE-EN 20654-4. Norma Planificación del mantenimiento y logística del mantenimiento parte 4 de 8. Madrid: AENOR, 2002.
19. Rey F. Hacia la excelencia en mntenimiento, Madrid: Tecnologías de gerencia y producción S.A.TGP-HOSHIN SL, 1996.
20. Yanez M, Gómez H, Valvuela G, Ingeniería de la confiabilidad y análisis estadístico del riesgo. Madrid: Reliability and risk management; 2004.
21. AENOR. UNE-EN 15341, Indicadores claves del mantenimiento. Madrid: AENOR; 2008.

EVOLUCIÓN CRONOLÓGICA DEL PROCESO DE EXPLOTACIÓN DE ORO EN EL MUNDO Y EN ECUADOR Y SUS EFECTOS SOBRE EL AMBIENTE

Chronological Evolution of Gold Exploitation Process In Ecuador And In The World And Its Effects On The Environment

Miguel Osorio Rivera*, Teresita Mejía Reinoso, Ángel Flores Orozco,
Diana Villa Uvidia, Norma Toledo Castillo, Segundo Vaca Zambrano, Luis Suárez
Ávila, Isabel Peñafiel Moncayo, Silvia Salazar Huaraca, Jorge Espinoza Sandoval,
Benito Mendoza Trujillo

Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (Espoch)
extensión Morona Santiago,
Don Bosco y José Félix Pintado, Morona Santiago, Ecuador
* miguel.osorio@espoch.edu.ec

R esumen

El presente trabajo muestra la evolución cronológica de la explotación del oro en el mundo y en Ecuador, partiendo desde la época de la pre-cianuración hasta la denominada fiebre del oro. Se hace énfasis en el aprovechamiento de este recurso que permitió el desarrollo económico de las zonas donde el metal fue explotado y en las consecuencias tanto sociales como ambientales desencadenadas por esta actividad. Además, se describen las técnicas de explotación y refinación, utilizadas para la recuperación de este metal, enfocándose en las técnicas de fito-extracción y fito-remediación como alternativas a los procesos físico-químicos. Finalmente, se resalta cómo Ecuador puede contribuir en el desarrollo de tecnologías alternativas para la extracción de oro, a través del estudio de las características de algunas plantas nativas existentes en la región amazónica.

Palabras claves: fito-extracción, fito-depuración, aurífera, plantas nativas.

A bstract

The following paper shows the chronological evolution of gold exploitation in Ecuador and in the world, starting from the pre-cyanidation period to the so-called gold rush. Emphasis is placed on the use of this resource that allowed the economic development of the areas where the metal was exploited and the social and environmental consequences triggered by this activity. In addition, the exploitation and refining techniques, used for the recovery of this metal, focusing on phytoextraction and phytoremediation techniques as alternatives physical-chemical processes, are described. Finally, it is highlighted how Ecuador can contribute to the development of alternative technologies for gold mining, through the study of the characteristics of some native plants existing in the Amazon region.

Keywords: phyto-extraction, phyto-purification, auriferous, native plants.

I. INTRODUCCIÓN

La explotación del oro ha sido considerada en muchas épocas como uno de los temas predominantes en el mundo, no solo por lo que representa económicamente, sino también por las consecuencias sociales y ambientales que ha generado a través de sus diferentes etapas: producción, refinamiento y comercialización.

Desde sus inicios hasta la actualidad la actividad aurífera se ha constituido en el motor de la economía de muchos países, ya que desde la antigüedad se ha visto como el auge del oro ha formado imperios (11) y así mismo cómo el declive de su producción ha provocado la debacle de las zonas donde se asentaban las minas de gran producción, causando un problema social tanto al inicio como al final de la producción minera.

Además, el daño ambiental que esta actividad ha provocado es sumamente alto, ya que los metales pesados utilizados en el proceso de refinamiento (mercurio y cianuro) cambian drásticamente no solo las condiciones del suelo y de los cauces, si no también afectan directamente a las personas que habitan cerca de zonas mineras, evidenciándose a lo largo del tiempo la presencia de enfermedades relacionadas con la acumulación de dichos metales.

Esta realidad es mundial, pero se acentúa aún más en países de Latinoamérica donde el cumplimiento de la legislación es limitado y sobre todo donde los organismos de control no tienen las capacidades que permitan un adecuado manejo de esta actividad en sus diferentes etapas.

Ecuador, al igual que muchos países de la región, tiene un gran potencial minero, históricamente las primeras provincias dedicadas a esta actividad de forma artesanal fueron Manabí, Esmeraldas, Azuay y Cañar (2). Con la llegada de los españoles en 1492, se comenzó la actividad minería a mayor escala y ya con

la fiebre del oro se produjo la industrialización en el país con las consecuencias mencionadas anteriormente.

Los efectos sociales y ambientales generados por esta actividad, han hecho que países como Brasil y Colombia trabajen en nuevas alternativas de refinación del oro, a partir de la riqueza natural de cada país, es decir mediante la utilización de plantas nativas, las mismas que en pruebas preliminares muestran un gran porcentaje de recuperación de oro, respecto a las técnicas tradicionales de mercurio y cianuro (3).

El objetivo de este artículo es brindar una visión amplia de cómo la actividad aurífera ha influido en la historia de los principales países dedicados a esta actividad, tanto a nivel económico, social y ambiental. Además, analiza las técnicas que actualmente se están usando para la recuperación del oro haciendo énfasis en las técnicas alternativas como la fito-recuperación, es decir a través de la utilización de plantas nativas.

II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evolución histórica de la producción de oro a nivel mundial

El oro posiblemente fue el primer metal que llamó la atención del ser humano, no solo por su gran belleza en estado nativo sino también porque a diferencia de otros metales, el oro no pierde su brillo en contacto con el aire, es relativamente blando por lo que puede trabajarse fácilmente con martillo, propiedad que les permitió hacer adornos, brazaletes, anillos y collares que se hallaron como restos en las tumbas del hombre neolítico.

Aunque el oro haya sido el primer metal que atrajo la atención del hombre, su utilización aún para ornamentos de carácter simple no fue alcanzada, hasta que el arte de fundirlo fuera inventado en la edad de bronce. De todos modos el oro ha influido favorablemente en el progreso de la civilización pues el afán de poseerlo ha llevado al hombre a explotar y colonizar territorios.

Para comprender el efecto que tiene la producción minera del oro es necesario remontarse al origen de su explotación a nivel mundial, partiendo de la Era de la preciauración hasta la conocida Fiebre del oro.

En Egipto 3050 a.C., el oro era utilizado como moneda de pago en formas de granos y pequeñas barras, se utilizaba también en la decoración de los templos y en la elaboración de joyas. En Mesopotamia cerca de 2700 a.C. el oro era utilizado ornamentalmente, para esto los mineros usaban vellones de oveja en compuertas para

atrapar oro, se frotaba aceites en el vellón para ayudar a recuperar el oro, lo que aumentaba la eficiencia de esta técnica (1). Después se conoció que una de las aplicaciones más tempranas de la química en el procesamiento de minerales, es el oro humedecido con mercurio (amalgamación) aproximadamente descubierta por el año 1000 a.C., aunque no se usó comúnmente como un proceso comercial de recuperación de oro hasta mucho más tarde. En Turquía alrededor del año 700 a.C. se produjeron las primeras monedas de oro, pero fue solo después de que se desarrolló un proceso de refinación de oro en el año 560 a.C. que se acuñaron monedas de oro puro (5).

A inicios del siglo I d.C. surge el desarrollo de esta actividad en Europa, el Imperio Romano aprovecha la riqueza de este mineral utilizándolo como principal forma de pago para las importaciones, especialmente de China a partir del siglo IV d.C. Los romanos usaban una técnica de descarga por la cual se lavaban las rocas rotas a través de canales que contenían arbustos espinosos, que atrapaban el oro. En España, la minería estaba particularmente bien desarrollada, con nuevas tecnologías como la minería hidráulica, las ruedas de agua y el tornillo de Arquímedes. En este momento también existían prósperas escuelas mineras en toda Europa que proporcionaban la experiencia para la aplicación de nuevas tecnología de extracción (5).

El declive del Imperio Romano dio como resultado una actividad minera disminuida hasta un renacimiento en el siglo XI, con sede en Europa Central. Los desarrollos mineros se centraron en Harz, que ahora es parte de Alemania Oriental y en los Alpes (4). Los procesos de amalgamación y retorta de 1400AD fueron ampliamente utilizados en la extracción de oro.

La prosperidad de las minas de oro y plata centroeuropeas llegó a un abrupto final en la década de 1550, cuando México y las partes de Sudamérica ahora conocidas como Colombia, Perú y Bolivia fueron conquistados por España y las prácticas metalúrgicas europeas se extendieron a Sudamérica. Uno de los primeros hallazgos más significativos fue el de los depósitos aluviales de Chocó en Colombia. Los costos de producción eran más bajos que los de las minas europeas, incluso las distancias de transporte a Europa, en gran parte debido a que las operaciones en América del Sur utilizaban el barrido primitivo, barato y laborioso de los medidores de lecho. En 1693 los depósitos de Minas Gerais en Brasil fueron descubiertos y han estado en producción hasta nuestros días (5,55,56). Una curiosidad de esta época conquistadora es que los metalúrgicos españoles en América del Sur encontraron impuro el oro colombiano, lo mismo que ocurrió con el

platino, un elemento desconocido en Europa en ese momento. Se pensó que este material era oro “no maduro” y el tesoro español ordenó que se descartara en el mar como residuo (1).

La competencia sudamericana deprimió la industria minera europea hasta la revolución industrial en Gran Bretaña en el siglo XIX. En Europa durante este período, una técnica común de recuperación de oro fue la amalgamación con placas de cobre. El oro también se produjo a partir de otras fuentes de exploración europea, como África Occidental, que produjo 1 millón de onzas troy para exportar a Europa entre 1400 y 1600 (1). En la primera mitad del siglo XIX, se dio la conocida era de la fiebre del oro, Rusia fue la principal fuente de oro, suministrando el 60% de la producción mundial. La minería de oro subterránea comenzó en 1744 cerca de Ekaterinburgo, y aumentó después del descubrimiento y el desarrollo de numerosos depósitos aluviales cercanos. Un descubrimiento en Siberia en 1838 en el río Ulderey resultó en una fiebre del oro. Desde 1846, también se produjo una importante actividad minera en la cuenca de Lena. El principal método de recuperación de oro fue la primitiva concentración de gravedad mediante el barrido aunque también se introdujeron trommels y strakes impulsados por vapor y agua.

La producción de oro de Rusia fue eclipsada por una serie de juncos de oro en California (Estados Unidos), Sudamérica, Victoria (Australia) y Nueva Zelanda a mediados del siglo XIX. La fiebre del oro de 1848 en California tras el descubrimiento de oro en el año anterior, fue tal vez la más importante de ellas, abriendo las estadísticas del oeste de los Estados Unidos y contribuyendo significativamente al establecimiento de la nación. Los primeros mineros de California encontraron oro en los lechos de los ríos secos, donde el grado era tan alto que el procesamiento consistía simplemente en arrojar arena y grava en una

manta: concentración bruta de gravedad seca. Las técnicas de barrido fueron comunes, pero fueron reemplazadas por equipos mejorados de concentración de gravedad húmeda, como cunas y tomas largas, que consistían en pantallas y esclusas. Depósitos aluviales similares fueron explotados en Alaska, Colorado, Idaho, Montana, Nevada y Dakota del Sur en los Estados Unidos, y Columbia Británica en Canadá. Sin embargo, las reservas más económicas y fáciles de explotar estaban agotadas, y la importancia de la minería de la veta de cuarzo de roca dura aumentó rápidamente (5).

La fiebre del oro australiana comenzó en 1851 con un hallazgo inicial en Bathurst, New South Wales, y posteriores descubrimientos más grandes cerca de Ballarat y Bendigo en Victoria (1).

Durante la época de la fiebre del oro, el equipo de concentración por gravedad se desarrolló para tratar una gama más amplia de tipos de mineral en escalas progresivamente más grandes. Los circuitos de amalgamación se modificaron para incluir el uso de cianuro de potasio para limpiar el mercurio y la superficie de oro. La concentración de gravedad y la amalgamación se usaron en circuitos de trituración para recuperar oro en la etapa más temprana posible del diagrama - un principio del diseño del diagrama de flujo que aún es válido (1).

Explotación del oro en Ecuador

El trabajo minero empezó en el país mucho antes de la conquista española. Los aborígenes americanos ya tenían conocimiento del oro, el cobre y el platino. La actividad minera se ha desarrollado en el Ecuador desde tiempos milenarios, pero solamente a nivel artesanal y de pequeña minería, como podría catalogarse en la actualidad (2).

Antes de la Corona Española y la época de la Colonia, los pobladores americanos, en tierra de lo que hoy es Ecuador, explotaban la obsidiana de Mullumica y

las arcillas para la cerámica. Trabajaron el oro, la plata, el cobre y el platino para ornamentos, rituales e intercambio comercial, estos minerales se los extraía de ríos y socavones.

Las culturas indígenas, asentadas en lo que hoy es Manabí, Esmeraldas, Azuay y Cañar, fueron las que desarrollaron la minería con mayor fuerza. En Esmeraldas, por ejemplo, los habitantes de la cultura Tolita trabajaron las máscaras de platino, entre los 500 años antes y 500 años después de Cristo. En Azuay y Cañar, la cultura Tacalzhapa se caracterizó por su habilidad para trabajar metales de oro, plata y cobre. En la misma región, los Cañaris han sido considerados históricamente como los elaboradores de la máscara de oro de Chunucari, encontrada en 1940 en el cantón Sigsig, y que ahora es el emblema del Banco Central del Ecuador (7,58).

Pero la llegada de los españoles a América en 1492 y posteriormente a tierras de Quito, marcó un nuevo escenario para la minería del país. La fiebre del oro permitió la fundación de Loja (1548, segunda fundación), Zamora (1549), Jaén (1549), Cuenca (1557), Valladolid (1557) y Sevilla de Oro (1575).

Cuando Ecuador se formó y constituyó como nación, la legislación e institucionalidad ecuatoriana fueron débiles y permisivas con las actividades mineras. Luego de la incipiente pero secular explotación de las conocidas minas de Zaruma y Portovelo en el río Amarillo, a principios del siglo XX, el Estado llegó a un acuerdo con South American Development Company (SADCO), que también creó la Cotopaxi Exploration Company para explotar el yacimiento de Macuchi (8,57-59).

Tras la salida de SADCO de Portovelo, se creó la Compañía Industrial Minera Asociada (CIMA), que trabajó hasta los años 70, dejando la explotación en manos de mineros artesanales y pequeños mineros. Ya en los años 80, se redescubrió Nambija y se conocieron los yacimientos de Ponce Enríquez y Cerro Pelado (8,37).

En la actualidad, el Estado ecuatoriano busca una transformación cualitativa para ese intermitente desarrollo minero, mediante la aprobación de la Ley Reformativa a la Ley de Minería y otras políticas públicas que garanticen el crecimiento de ese sector, con responsabilidad social y ambiental.

Producción mundial de oro

La producción mundial de oro para el año 2017 alcanzó un máximo de 3 269 toneladas, presentado un ligero aumento con respecto a las 3 263 toneladas que se extrajeron en el 2016. Este incremento se le atribuye a la aper-

tura de nuevas minas en países pequeños como Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, Colombia, Ghana, Kazajstán, Malí, México, Marruecos, Uzbekistán, Papua, Filipinas, Tanzania, que han servido para compensar la caída de la producción de oro de los grandes productores en el último trimestre del 2017.

Para el año 2017 la producción de oro se distribuye entre los siguientes países:

China es el principal productor mundial de oro con un total de 440 toneladas, evidenciándose una caída en su producción anual del 9% con relación al 2016. La disminución en la producción se le atribuye a la adopción de normativas más estricta sobre el control de los vertidos contaminantes y el uso de cianuro, que ha provocado el cierre de diversas minas reduciendo la cifra global.

El segundo lugar entre los grandes productores de oro le corresponde a Australia, con 300 toneladas de oro.

Rusia es el tercer productor mundial de oro, con un total de 255 toneladas, registrando un incremento de su producción en el cuarto trimestre de 2017, debido al comienzo de la explotación de la mina de Nataika, en la región de Magadan, de la que se extrajo el primer doré en diciembre de año pasado.

El cuarto lugar le corresponde a Estados Unidos, con un total de 245 toneladas, si bien registró caídas en su producción, estas se debieron a la comparación con los excelentes resultados obtenidos en el mismo periodo de 2016. En Canadá, el crecimiento del último trimestre fue del 5%, gracias a la entrada en funcionamiento de nuevas minas y a la extracción de mineral de más alta concentración en otras, alcanzado las 180 toneladas.

Países latinoamericanos como Perú, México Brasil y Colombia figuran entre los veinte países con mayor producción de oro para el año 2017. Su producción varía entre 155 y 80 toneladas por año.

Métodos de refinación del Oro

Es necesario conocer los diferentes métodos de refinación del oro para contextualizar la información que se tiene sobre su explotación.

Uso del mercurio en la minería del oro artesanal y en pequeña escala

El mercurio se usa para separar y extraer el oro de las rocas o piedras en las que se encuentra. El mercurio se adhiere al oro, formando una amalgama que facilita su separación de la roca, arena u otro material. Luego se calienta la amalgama para que se evapore el mercurio y

quede el oro. Se usan varias técnicas que liberan distintas cantidades de mercurio.

Amalgamación de todo el mineral

En este proceso se añade mercurio a todo el mineral durante la trituración, molienda y lavado. Éste es el uso más contaminante del mercurio. En muchos casos sólo el 10% del mercurio agregado a un barril o a una batea se combina con el oro para producir la amalgama. El 90% es sobrante y debe retirarse y reciclarse, o se libera en el medio ambiente (5).

Cuando se amalgama todo el mineral, aparecen altos niveles de mercurio que se propagan en el medio ambiente local y crean graves problemas de salud por exposición, tanto para los mineros como para otras personas. Los estudios realizados en lugares donde se practica la amalgamación de todo el mineral muestran los niveles más altos de mercurio en el suelo, los sedimentos y los peces (5).

Concentración gravimétrica o "cribado"

El cribado (o concentración gravimétrica) de los materiales que contienen oro es un proceso muy común. El oro se concentra con las partículas más pesadas en la batea, y el agua se lleva las partículas más livianas. Luego se agrega mercurio al concentrado para amalgamar o juntar las partículas finas de oro. Esto es mejor que amalgamar todo el mineral. Entre el 10% y el 15% del mercurio que se pierde en la minería del oro artesanal y en pequeña escala es consecuencia de este proceso (6).

Quemado de la amalgama

Los mineros también calientan la amalgama para recuperar el oro. La amalgama se coloca en una pala o cazo de metal y se quema directamente sobre el fuego, a cielo abierto. Cuando esto se hace sin

usar una retorta, los vapores de mercurio escapan al aire y son inhalados por los mineros, sus familias y demás personas que se encuentren cerca. Esta práctica produce emisiones atmosféricas de mercurio de alrededor de 300 toneladas métricas anuales en todo el mundo (6). Las retortas pueden capturar el vapor de mercurio, evitando que se libere en la atmósfera y disminuyendo los riesgos para la salud de los mineros, sus familias y sus comunidades. Las retortas constituyen una tecnología relativamente sencilla que permite recuperar gran parte del mercurio evaporado de la amalgama (9).

En un proceso que habría sido eficaz aunque probablemente costoso y potencialmente peligroso, Molesworth en 1891 propuso que el oro podría extraerse de la piritita tostando a temperaturas relativamente bajas con la inyección de oxígeno. La calcina podría amalgamarse, aunque se predijo una lixiviación acuifera de 15 a 30 minutos, con oro recuperado de la solución con carbón vegetal (5).

Las propiedades de varios otros productos químicos para disolver oro y plata se conocían a fines del siglo XIX y principios del siglo XX, incluidas las soluciones de bromo - bromuro, cianuro, tiosulfato y tiourea. También se informó que entre 1900 y 1920, algunos minerales que contenían arsenopiritita y/u oro telururos se trataron con soluciones de bromuro y cianuro (6).

Piro-metalurgia temprana

Desde el momento del descubrimiento de la amalgamación, el mercurio rico en oro se replicó para eliminar el mercurio y el oro de esponja resultante se fundió con fundentes para producir la venta de oro. Del mismo modo, los concentrados de gravedad, que a menudo contenían magnetita, ilmenita, cromita y otro mineral pesado, se fundieron con potasa, bórax y nitro para eliminar los contaminantes (9).

A lo largo del siglo XIX, varios minerales y concentrados auríferos de plomo, plata y cobre de alta calidad fueron tratados directamente mediante métodos pirometalúrgicos. Estos incluyen lo siguiente: a) Fusión directa en baño de plomo, b) Fundición directa con fundentes ricos en plomo y c) Fundición con fundentes para producir un mate seguido de la fusión con fundentes ricos en plomo. Los procesos generaron aleaciones de plomo-oro-plata, de manera similar, a la bien conocida técnica analítica de ensayo de fuego, en uso a principios del siglo XXI (9).

Aunque la investigación, el desarrollo y la aplicación industrial de nuevas tecnologías (especialmente la lixiviación en pilas) se realizaron durante la década de 1970, la década de 1980 produjo más desarrollos técnicos en extracción de oro que cualquier otro período desde el desarrollo de la cianuración. La principal tecnología de procesos químicos aceptada por la industria incluyó el procesamiento CIP (y el carbono en lixiviación [CIL]), la lixiviación en pilas y depósitos de minerales de baja ley, la electro extracción y la reposición, la oxidación a presión de sulfuros, la oxidación biológica de concentrados y la cianuración (6).

Se han demostrado otros procesos como la oxidación de pilas biológicas, los procesos de oxidación biológica de minerales enteros y la resina en pulpa (RIP) a escala de planta piloto o mediante pequeñas operaciones industriales. Un gran número de técnicas se han mostrado prometedoras en el laboratorio, incluida la lixiviación a presión con diversos oxidantes, sistemas alternativos de lixiviación de oro, oxidación de ácido nítrico y aglomeración de carbón y oro (9).

El gas de cloro se descubrió en 1774 y pronto se convirtió en un producto disponible comercialmente. En 1848 Plattner propuso un proceso para el tratamiento de minerales de oro, que consistía en pasar cloro gaseoso sobre mineral triturado para producir un cloruro de oro soluble que podía disolverse en agua. El oro se precipitó a partir de la solución mediante sulfato ferroso, sulfuro de hidrógeno o carbón vegetal. La cloración se usó por primera vez comercialmente para tratar el mineral Deetken (California) en 1858. A mediados de la década de 1860 se usaron diversos procesos de cloración en los Estados Unidos, Sudáfrica y Australia, a menudo para complementar los circuitos de concentración por gravedad existentes o para tratar concentrados ricos en sulfuros. Estas incluyeron rutas totalmente hidrometalúrgicas en las que se agregó cloro en la fase de solución (5).

La cloración rara vez se aplica directamente a los minerales de lana, principalmente debido al alto costo del tratamiento, que dio como resultado altos grados de corte

de oro (aproximadamente 50 gr). Además, los minerales que contienen arseniuros, antimoniuros y grandes cantidades de sulfuros debieron oxidarse antes de la cloración, como también lo fue para la cianuración en el próximo siglo (6).

Lixiviación de oro con tiosulfato de sodio

La lixiviación de oro con tiosulfato de sodio, permite manejar minerales refractarios (24). El tiosulfato en el proceso de lixiviación se utiliza acompañado de catalizadores como el amoníaco acuoso e iones cúpricos, debido a que este no se disuelve tan rápido como lo hace el cianuro (23, 26, 29).

La disolución de oro se realiza a partir de reacciones redox, que transforman el oro metálico en oro-tiosulfato, mientras que el amoníaco acuoso y los iones cúprico forman el complejo cuprotetramina el cual acelera la disolución del oro (23,25).

La lixiviación con tiosulfato necesita establecer un rango de pH entre 9.6 -11, para lo cual es importante el amoníaco acuoso (22,26). En este rango de pH es posible que se forme la cuprotetramina (27). Si el rango de pH es menor aparecen otros complejos aminos y la cuprotetramina es menor. (23,27).

El complejo cuprotetramina se forma a través de los iones cúpricos y del amoníaco, un incremento en la concentración de iones cúpricos ayuda a una rápida disolución de oro (22,28). Pero el incremento excesivo de iones cúprico puede causar la oxidación del tiosulfato en politionatos, estos causan una disminución en la concentración de tiosulfato (22,28).

La excesiva cantidad de la sal de tiosulfato puede ocasionar la reacción entre el ion tiosulfato y el oro metálico (23). La elevada concentración de tiosulfato de sodio, ocasiona que la disolución de oro ocurra de manera lenta, debido a que se minimiza el efecto de la cuprotetramina (28).

Un problema con esta técnica, por lo cual no ha sido considerada como una técnica industrial, se encuentra en la recuperación del oro contenido (23). Últimamente se ha utilizado la adsorción con resinas ya que el proceso convencional de adsorción con carbón activado es inservible para recuperar oro de los lixiviados (22). Pero el costo de instalación y la necesidad de regenerar las resinas no han permitido que esta técnica sea rentable para la recuperación de oro (23).

Fitorremediación de los desechos de la minería de oro

La fitorremediación ha recibido una mayor atención en las últimas décadas, como un enfoque emergente y eco-

lógico, que utiliza la capacidad acumuladora e hiperacumuladora que poseen algunas plantas para remediar el agua, los suelos o los sedimentos contaminados (3, 14).

La eficiencia de remoción de contaminantes durante el proceso de fitorremediación dependerá principalmente de la especie de planta utilizada, el estado de crecimiento de las plantas, su estacionalidad y el tipo de metal a remover (18). Siendo la lenteja de agua y el Jacinto de agua las especies más utilizadas.

La lenteja de agua (*Lemna minor*) comprende un grupo de pequeñas plantas acuáticas de rápido crecimiento, que se caracterizan por formar extensos mantos sobre cuerpos de agua con movimiento léntico; su reproducción generalmente es vegetativa. El contenido de proteína que se reporta oscila entre 13-41%, y depende del contenido de nitrógeno en el medio en el cual se desarrolla (16). Tiene preferencia por el consumo de amonio sobre el nitrato, con una capacidad de absorción de metales pesados entre ellos el mercurio, razón por la cual se ha utilizado para el tratamiento de aguas residuales con excelentes resultados (17). El jacinto de agua (*Eichornia crassipes*), una planta acuática, de uso ornamental y conocida por su capacidad de producción y la eliminación de contaminantes del agua, ya que absorbe directamente los nutrientes del agua, convirtiendo esta especie en un excelente purificador de aguas residuales. Adaptable a una amplia gama de condiciones ambientales y climáticas. Esta planta es de rápido crecimiento, crece en una amplia variedad de tipos de humedales y prefiere aguas con nutrientes enriquecidos. Sin embargo, se puede tolerar una variación considerable en los niveles de nutrientes, temperatura y pH (18).

El crecimiento del jacinto de agua se ve significativamente influido por los niveles de nutrientes presentes en el agua, especialmente nitrógeno, fósforo y potasio, además de los principales nutrientes

también absorben algunos metales pesados. Puede soportar fluctuaciones del nivel de agua, acidez y niveles bajos de nutrientes. No tolera agua salobre y la salinidad puede modificar su distribución (22).

La lenteja de agua (*Lemna minor*) y jacinto de agua (*Eichornia crassipes*) han sido usadas en la fitorremediación de aguas residuales contaminadas con mercurio por la actividad minera. Al inicio del experimento se tenía una concentración de 1,2 ppm mercurio (Hg) y al final del experimento se obtuvo una concentración de 0,366 ppm de mercurio (Hg) (15).

Experiencias de uso de guarumbo y malva en la refinación de oro

Desde el año 2015, la Facultad de Minas de la Universidad Nacional sede Medellín, a través del instituto CIMEX, viene desarrollando investigaciones para proponer una técnica de extracción de oro sin usar mercurio o cianuro.

Como alternativa a dichos metales pesados, se propone el uso de una emulsión natural, obtenida de la trituration de ciertas plantas nativas como el yarumo (*Cecropia peltata*) y el babasaino (*Sterculia aerisperma*).

El modelo de extracción que se utilizó es similar al método de flotación espumante aplicado principalmente en los yacimientos de cobre y plomo, el mismo que consiste en colocar en una batea la arena que contiene el oro y la emulsión natural y después de una ligera agitación se observa como el oro comienza a separarse de la tierra por flotación. Esta metodología mostró que dicha emulsión tiene la capacidad para sacar a flote entre un 90 y 100 por ciento del oro fino, mientras que el mercurio no lo hace. El oro fino en los yacimientos mineros de Colombia podría estar cercano a un 30 por ciento.

En la actualidad se realizan pruebas químicas de laboratorio para determinar

qué cantidad de oro se puede extraer variando las concentraciones de la emulsión natural. Si bien esta investigación ha arrojado valiosos resultados aún no ha sido aplicada en la industria colombiana. A través de esta técnica se utilizan reactivos químicos de bajas concentraciones que no solo mejoran la recuperación, sino también contribuyen con el ambiente al no contaminar los suelos y las aguas superficiales con reactivos fuertes como el mercurio o cianuro.

Problemas socio-ambientales de la actividad aurífera

El PNUMA (2013) identificó la minería a pequeña escala como la principal fuente antropogénica de mercurio, responsable del 37 por ciento del total de las emisiones antropogénicas en la atmósfera global.

El empleo del mercurio supone un alto riesgo para la salud humana y ambiental, dado que algunas de sus formas y especies químicas tienen una alta toxicidad (20,43). Los impactos de la minería inciden tanto en los recursos hídricos, geológicos, biológicos, atmosféricos como en el ámbito socio-económico y sanitario (42,44).

Las tres vías principales de envenenamiento por Hg son la inhalatoria, oral y dérmica/ mucosa. La Organización Mundial de la Salud considera aceptable una concentración en el agua de 0,001 mg/l y una ingesta semanal tolerable de 5 µg/kg de Hg total y 3,3 µg/kg de Hg (21).

El ciclo de contaminación por mercurio comienza en los mineros, debido al inevitable contacto con el metal, posteriormente el mercurio es eliminado al ambiente a través de los efluentes líquidos generados en la actividad minera, para finalmente ser transmitido al resto de la población a través de la cadena alimenticia (45,46).

La absorción directa del mercurio gaseoso emanado por incineradores en la extracción del oro induce severas intoxicaciones si se inhala durante periodos prolongados de tiempo (47,48). Los síntomas que generalmente presentan las personas en contacto con este metal van desde la salivación excesiva, dificultad para respirar y fatiga, bronquitis, temblores e irritabilidad, cambios en la personalidad por daños en el cerebro, sensación de dientes que flotan y dolor en los mismos, hasta producir daño renal y respiratorio que puede conducir a la muerte (20,30,31,40).

La falta de tratamiento de los efluentes contaminados por mercurio hace que estos desechos lleguen hasta los ríos y suelos aledaños al área de explotación, provocando lentamente la degradación de los recursos naturales (54,60). Posteriormente la flora y fauna de las fuentes de agua ingieren los residuos de este metal, los peces no muer-

ren al ingerir residuos de mercurio (39), sin embargo al recibirlo lo transforman en la forma más tóxica de este elemento llamada metilmercurio, que luego afecta a las personas que los consumen, por su propiedad bioacumuladora (20).

El metilmercurio pasa con suma facilidad a través del epitelio digestivo y de allí las membranas biológicas de los demás tejidos del organismo para afectar importantes vías enzimáticas (41). Los riñones y cerebros en el adulto son los principales puntos de concentración; el feto y los recién nacidos son sumamente sensible al metilmercurio (32,33). En neonatos la tasa de mortalidad es elevada y se relaciona de manera directa con la tasa de madres contaminadas (34,38,53).

En los seres humanos, el metilmercurio tiene en promedio una vida biológica media de 70 días en todo el cuerpo. Hay que destacar, que dentro de las cadenas tróficas, el mercurio sufre procesos de bioconcentración, principalmente en los animales marinos y en ciertos productos vegetales, lo que hay que tener muy en cuenta como fuente de contaminación y envenenamiento humano por biomagnificación (35,36). La afectación humana indirectamente se da por la ingestión de peces y agua contaminada con la que se abastece a las poblaciones cercanas (32,51).

En general, la minería provoca una pérdida de tierra para uso agrícola y vivienda, pérdida de la biodiversidad, acumulación de metales pesados dentro de la cadena alimenticia, pérdida de agua para uso pecuario, de irrigación o para consumo. En extensos tramos de ríos a nivel mundial, la calidad del agua y de los sedimentos es tal que se ha erradicado toda forma de vida superior, y es imposible el uso benéfico y racional del agua para consumo humano o para irrigación (49,50,52).

Finalmente el trabajo dentro de una mina es riesgoso, pero, aunque son esporádicos los hallazgos representativos del metal, generan ingresos considerables tanto para propietarios como para obreros, la paga supera a las expectativas salariales provinciales e incluso nacionales, por lo que los mineros exponen su salud (11).

III. CONCLUSIONES Y FUTURAS PERSPECTIVAS

La mayor parte de la historia mundial es influenciada por la presencia del metal precioso (oro), ya sea para su uso ornamental, joyería o como moneda de intercambio en el pago por servicios. En este sentido, siempre se ha buscado refinar el metal, para recuperar la mayor cantidad

posible de oro; es así, que de acuerdo al tipo de refinamiento que se le ha dado al metal también los espacios temporales tenían su nombre propio como: pre-cianuración, amalgamación, cianuración.

De acuerdo a la información revisada, se evidencia que donde existía la explotación de este metal predominaba el poder económico desarrollándose grandes imperios; pero aun cuando existía bonanza, también se evidencia una marcada desigualdad social, puesto que los mineros no obtenían ganancias tan sustanciales como los dueños de las minas o los comercializadores del metal. Una vez que esta bonanza aurífera caía en el volumen de producción estos imperios también caían, generando aún más problemas sociales.

Entonces, este auge del oro a nivel mundial llevó a industrializar el refinamiento del metal, permitiendo recuperar mayor cantidad de oro mediante procesos químicos como la amalgama de mercurio o el humedecimiento con cianuro, los mismos que hasta la fecha son utilizados, en la actualidad el más usado es el segundo método. Los procesos mencionados han provocado deterioro ambiental en las zonas mineras y en sus áreas aledañas, cambiando completamente los ecosistemas. Además, otro problema que se nota es la acumulación de la concentración de estos metales en órganos internos de los mineros causando problemas de cáncer, en cambio en las poblaciones aledañas a estos campos mineros se evidencia mortalidad, ya que utiliza como abastecimiento de agua potable y cultivos, las aguas de ríos que contienen residuos de la minería.

Ecuador no es indiferente a esta realidad, ya que tiene una gran capacidad minera, la misma que desde la llegada de los españoles, su método tradicional de extracción cambio a la forma industrial, ocasionando daños grandes a la naturaleza y sus habitantes. En Ecuador la minería del oro artesanal es una fuente importante de ingresos para los mineros,

especialmente en comunidades y regiones rurales donde las alternativas económicas son sumamente limitadas. Esta actividad somete a los trabajadores a una grave exposición y crea riesgos para los habitantes de las comunidades cercanas, además se tiene como resultado una extensa degradación del medio ambiente y la contaminación del ecosistema, efectos que pueden perdurar durante varias décadas después del cese de las actividades mineras.

Con el fin de frenar de alguna manera esta contaminación se han buscado varias soluciones, partiendo desde las políticas públicas respecto a la explotación y refinamiento del oro, las mismas que alguna manera regulan no solo la explotación sino el refinamiento y el tratamiento de los efluentes contaminados, pero aún queda un gran trabajo por hacer en la parte artesanal.

Grandes pasos se han dado en el tratamiento químico de los residuos provenientes de esta actividad, pero también se ha utilizado métodos biológicos mediante bacterias o plantas que logran de alguna manera absorber o transformar estos compuestos. Pero además se busca no solo remediar los efluentes que se producen, sino se busca minimizar

la contaminación desde el mismo refinamiento, mediante procesos similares a la extracción de plomo y cobre, como es el lavado mediante tensoactivos, o a su vez utilizando plantas nativas que por su composición logran recuperar el metal, realizando el mismo trabajo que realizan los compuestos de cianuro o mercurio. Este tipo de actividades ya se las estudia y practica en Brasil y Colombia, pero en Ecuador aún no se la aplica. Esto se debe a que no existen estudios de este tipo en las zonas mineras, por lo que con el recurso natural que posee el país en flora, sobre todo en plantas similares a las que se usan en Brasil y Colombia, se puede determinar si las plantas nativas de Ecuador también poseen estas cualidades tanto para la refinación como para el tratamiento de efluentes. La Amazonía ecuatoriana cuenta con una gran biodiversidad de flora y fauna, por lo que ofrece un gran campo a explorar, el mismo que aún incierto, pero que presenta un gran potencial de investigación debido a la variedad de plantas que existen en el país y su familiaridad con la de países vecinos donde ya se han realizado estudios. Los esfuerzos deben concentrarse en utilizar especies similares a las adoptadas en otros países para lograr separar el oro y que dicho resultado muestre una diferencia significativa con respecto a los materiales contaminantes utilizados comúnmente para que de esta manera el método pueda ser presentado como una alternativa viable tanto para la extracción, la preservación del medio ambiente y la salvaguardia de la seguridad y salud del minero artesanal. Además debe representar una ventaja económica para que pueda ser rentable tanto a la industria como al artesano.

R eferencias

1. Marsden J, House CI. The Chemistry of Gold Extraction. Segunda ed. Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.; 2006. 682 p.
2. Lane K. Unlucky strike: gold and labor in Zaruma, Ecuador, 1699–1820. *Colonial Latin American Review*. 2004; 13(1): 65-84.
3. Castrillón V, Navarro L. Evaluación de la Fitorremediación como alternativa para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con mercurio producto de la minería aurífera (artesanal y pequeña escala) 2017.
4. Collender F. The historical importance of gold in the world's monetary systems. *Proceedings Randol Perth International Gold Conference*. 1998:383-6.
5. McNulty T. A metallurgical History of gold. *American Mining Congress*; San Francisco CA 1989.
6. Espinoza C, Maldonado A, Veliz M. Análisis comparativo del método ácido con los métodos tradicionales usados en la recuperación de oro en el distrito minero Zaruma-Portovelo. Tesis de grado. Guayaquil: Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2014.
7. Sandoval F. La pequeña minería en el Ecuador. IIED and WBCSD (Ed.), *Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD)*. 2001; 75:30.

8. Paredes D. ¿Después de la minería que?: análisis del impacto socioeconómico y ambiental de la minería: caso South American Development Company (SADCO-CIMA), Portovelo y Zaruma-El Oro-Ecuador. MS thesis. Quito: FLACSO Sede Ecuador, 2013.
9. Ponce M. Investigación Comparativa de los Métodos Clásicos de Refinación de Oro en Eficiencia y Costos, Proceso Agua Regia, Proceso Ácido Nítrico, Proceso Agua Regia sin encuarte, Proceso Outokumpu Modificado, para pequeñas Refinerías de Oro. Tesis de grado. Lima: Universidad Nacional de Ingeniería, 2005.
10. Jiménez R. Introducción a la contaminación de suelos. Madrid, España: Ediciones Paraninfo S.A.; 2017.
11. Spiegel S, Veiga M. Global impacts of mercury supply and demand in small-scale gold mining. Report to the UNEP Governing Council Meeting. 2006.
12. Llugany M, Tolrà R, Poschrieder C, Barceló J. Hiperacumulación de metales: ¿una ventaja para la planta y para el hombre? Ecosistemas. 2007; 16(2):4-9.
13. Brooks R, Lee J, Reeves R, Jaffré T. Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. Journal of Geochemical Exploration. 1977; 7:47-57.
14. Navarro J, Aguilar I, López J. Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. Ecosistemas. 2007; 16(2): 10-25.
15. Jaramillo M, Flores E. Fitorremediación mediante el uso de dos especies Lemna minor (Lenteja de agua), y Eichornia crassipes (Jacinto de agua) en aguas residuales producto de la actividad minera. Cuenca: Universidad Politécnica Salesiana 2012.
16. Zetina P, Reta J, Ortega M, Sánchez M, Herrera, J. Utilización de la lenteja de agua (Lemnaceae) en la producción de tilapia (Oreochromis spp.). Archivos de Zootecnia. 2010; 59:133-155.
17. Arenas A, Marcó LM, Torres G. Evaluación de la planta Lemna minor como biorremediadora de aguas contaminadas con mercurio. Avances en Ciencias e Ingeniería. 2011; 2(3):1-11.
18. Llantoy V, Valderrama A. Estudio de los parámetros fisicoquímicos para la fitorremediación de Cadmio (II) y Mercurio (II) con la especie Eichhornia crassipes (Jacinto de agua). Revista de la Sociedad Química del Perú. 2014; 80(3):164-173.
19. Seccatore J, Marin T, De Tomi G, Veiga M. A practical approach for the management of resources and reserves in Small-Scale Mining. Journal of cleaner production. 2014; 84: 803-808.
20. Vallejo L, García L, Rodríguez M. Percepción sobre daños a la salud y utilidad de medidas de protección de personas expuestas ocupacionalmente al mercurio en la minería del oro. Revista Lasallista de investigación. 2013; 9(1).
21. Cano S. Contaminación con mercurio por la actividad minera. Biomédica. 2012; 32(3): 309-311.
22. Aylmore M, Muir D. Thiosulfate leaching of gold-a review. Minerals Engineering. 2000; 14(2): 135-174.
23. Haddad P, Grosse A, Dicinoski G, Shaw M. Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors. Hydrometallurgy. 2003; 69:1-18.
24. Michel D, Delgado E. Lixiviación de minerales de oro con el uso de tiosulfato: tecnología alterna a la cianuración de minerales de oro. RIIGEO. 2011; 13(26):67-72.
25. Navarro P, Villarroel A, Alguacil F. Lixiviación de oro con tiosulfato de amonio catalizado con ion cúprico desde un concentrado polimetálico. Jornadas SAM-CONAMET. 2001; 93-97.
26. Senanayake G. Gold leaching by copper (II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives. Part I: A review of the effect of hard-soft and Lewis acid-base properties and interactions of ions. Hydrometallurgy. 2012; 115-116: 1-20.
27. Senanayake G, Zhang X. Gold leaching by copper (II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives. Part II: Effect of residual Cu (II), pH and redox potentials on reactivity of colloidal gold. Hydrometallurgy 2012; 115-116: 21-29.
28. Tsunekawa M, Rath R, Hiroyoshi N, Hirajima T. Ammoniacal thiosulfate leaching of gold ore. Eijmp&ep. 2003; 3(3): 344-352.
29. Zelinsky A, Novgorodtseva O. EQCM study of dissolution of gold in thiosulphate solutions. Hydrometallurgy. 2013; 138: 79-83.

30. The International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 118, Inorganic Mercury. Geneva, Switzerland: World Health Organization; 1991.
31. National Research Council. Toxicological Effects of Methylmercury. Washington, DC, USA: National Academy Press 2000.
32. WHO. Mercury. Environmental Health Criteria 1. Geneva: WHO, 1976.
33. Ninomiya T, Imamura K, Kuwahata M, Kindaichi M, Susa M, Ekino S. Reappraisal of somatosensory disorders in methylmercury poisoning. *Neurotoxicol Teratol*. 2005; 27:643-653.
34. Osorio F, Grández A, Fernandez J. Mercurio y salud en Madre de Dios, Perú. *Acta Med Per* 2010; 27(4).
35. Osorio F, Humán M, Grández A. Intoxicación por mercurio en la región de Madre de Dios: un problema de salud pública. *Rev Fac Med Hum*. 2009; 9(2): 45-52.
36. Goyzuela G, Trigos C. Riesgos de salud pública en el centro poblado minero artesanal La Rinconada (5200 msnm) en Puno, Perú. *Rev Perú Med Exp Salud Pública*. 2009; 26(1):41-44.
37. Cosio G. Mining work in high altitude. *Arch Environ Health*. 1969; 19(4): 540-47.
38. Hurtado J, Gonzales G, Steenland K. Mercury exposures in informal gold miners and relatives in southern Peru. *Int J Occup Environ Health*. 2006; 12(4): 340-45.
39. Gammons C, Slotton D, Gerbrant B, Weight W, Toung C, McNearny R, et al. Mercury concentrations of fish, river water, and sediment in the Río Ramis-Lake Titicaca watershed, Peru. *Sci Total Environ*. 2006; 368(2-3): 637-48.
40. Adams D, Sonne C, Basu N, Dietz R, Nam D, Leifsson P, Jensen A. Mercury contamination in spotted seatrout, *Cynoscion nebulosus*: an assessment of liver, kidney, blood, and nervous system health. *Science of the total environment*. 2010; 408(23), 5808-5816
41. Cogua P, Campos N, Duque G. Total mercury and methylmercury concentration in sediment and seston of Cartagena bay, colombian caribbean. *Boletín de Investigaciones Marinas y Costeras-INVEMAR*. 2012; 41(2), 267-285.
42. Gallarday T. Estudio del impacto ambiental de la extracción aurífera artesanal dentro de la jurisdicción política del distrito de Santa Rosa de Quives, año 2006. *Rev. Inst. investig. Fac. minas metal cienc. Geogr*. 2006; 9(18), 98-108.
43. Harris H, Pickering I, George G. The chemical form of mercury in fish. *Science*. 2003; 301(5637): 1203-1203.
44. Lozada J. Arends E. Aspectos ambientales de los diferentes tipos de minería de oro, desarrollados en la Reserva Forestal Imataca. *Revista Forestal Latinoamericana*. 2000; 15(27): 81-99.
45. Marrugo J, Ruiz J, Díez S. Relationship between mercury levels in hair and fish consumption in a population living near a hydroelectric tropical dam. *Biological trace element research*. 2013; 151(2): 187-194.
46. Ogola J, Mitullah W, Omulo M. Impact of gold mining on the environment and human health: a case study in the Migori gold belt, Kenya. *Environmental Geochemistry and Health*. 2002; 24(2): 141-157.
47. Olivero J, Johnson B, Arguello E. Human exposure to mercury in San Jorge river basin, Colombia (South America). *Science of the total environment*. 2002; 289(1): 41-47.
48. Malm O. Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. *Environmental Research*. 1998; 77(2):73-78.
49. Fadini P, Jardim W. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? *Science of the Total Environment*. 2001; 275(1-3):71-82.
50. Nevado J, Martín R, Bernardo F, Moreno M, Herculano A, et al. Mercury in the Tapajós River basin, Brazilian Amazon: a review. *Environment International*. 2010; 36(6):593-608.
51. Roulet M, Lucotte M, Farella N, Serique G, Coelho H, Passos CS, et al. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water, air, and soil pollution*. 1999; 112(3-4):297-313.
52. Díaz F. Mercurio en la minería del oro: impacto en las fuentes hídricas destinadas para consumo humano. *Rev. Salud pública*. 2014; 16(6): 947-957.

53. Solíz M, Maldonado A, Valladares C. Estado nutricional, desarrollo madurativo y sufrimiento mental en niños, niñas y adolescentes de comunidades cercanas al Proyecto megaminero “Fruta del Norte” en comparación con comunidades de minería artesanal. *Revista de la Facultad de Ciencias Médicas de la Universidad de Cuenca*. 2013; 3(31): 26-37.
54. Betancourt O, Chalen C, Narváez A, Maldonado M. *La Pequeña Minería del Oro: impactos en el ambiente y en la salud humana en la cuenca del río Puyango*. Quito: FUNSAD; 2002.
55. Sacher W. Megaminería y desposesión en el Sur: un análisis comparativo. *Iconos revista de ciencias sociales*. 2015; 19(51): 99-116.
56. Sacher W, Acosta A. *La Minería a Gran Escala en el Ecuador*. 1era ed. Quito: Abya-Yala; 2012.
57. Sanchez L, Leifsen E. Minería a gran escala en Ecuador: Conflicto, resistencia y etnicidad. *Revista de Antropología Iberoamericana*. 2017; 12(2): 169-192.
58. Velásquez T. The science of corporate social responsibility (CSR): Contamination and conflict in a mining project in the southern Ecuadorian Andes. *Resources Policy*. 2012; 37(2): 233-240.
59. Sánchez L, Espinosa M, Eguiguren M. Percepción de conflictos socioambientales en zonas mineras: una exploración previa al Proyecto Mirador, Ecuador. *Ambiente & Sociedad*. 2016; 19(2).
60. Gallarday T. Estudio del impacto ambiental de la extracción aurífera artesanal dentro de la jurisdicción política del distritito de Santa Rosa de Quives, año 2006. *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG*. 2006; 9(18):98-108.

TÉTANOS: REVISIÓN A PROPÓSITO DE UN CASO CLÍNICO EN COTOPAXI – ECUADOR

Tetanus: A Clinical Case Review In Cotopaxi - Ecuador

Gloria García Heredia*

Hospital IESS Latacunga - Cotopaxi.
Médico Especialista en Medicina Interna.
Devengante de Beca del Posgrado de Medicina Interna
de la Universidad Central del Ecuador.
*gloriagarciaheredia@gmail.com

R esumen

El tétanos es una enfermedad infecciosa aguda, grave y potencialmente mortal que afecta al sistema nervioso. Es causada por una neurotoxina denominada tetanospasmina producida por la bacteria Clostridium tetani. Esta infección es infrecuente y no es contagiosa; sin embargo sigue afectando ocasionalmente a nuestra población. Se presenta el caso clínico de una paciente de 65 años de edad quien ingresó al Hospital General IESS de Latacunga, provincia de Cotopaxi, por lesión postraumática en pierna izquierda y diez días después, presentó tétanos generalizado. La paciente desconocía su historial de inmunizaciones de la infancia y en la edad adulta nunca recibió vacuna antitetánica. Inicialmente se manifestó con disfagia y trismus y 24 horas después evolucionó con un aumento del tono muscular generalizado y compromiso de musculatura respiratoria, por lo que fue ingresada en la Unidad de Cuidados Intensivos en donde permaneció seis semanas; fue manejada con inmunoglobulina antitetánica, toxoide antitetánico, antibioticoterapia, relajantes musculares y tratamiento de soporte. La herida sobreinfectada requirió injerto de piel luego de lo cual alcanzo recuperación completa. A propósito de este caso, se realizó una breve actualización de la literatura sobre esta patología de presentación infrecuente, por la inmunización sistemática incluida en la estrategia nacional de inmunizaciones, que tiene una letalidad aproximada del 30%.

Palabras claves: tétanos, *Clostridium tetani*, tetanospasmina, toxoide antitetánico, inmunizaciones

A bstract

Tetanus is an acute, serious and life-threatening infectious disease that affects the nervous system. It is caused by a neurotoxin called tetanospasmin produced by the bacterium *Clostridium tetani*. This infection is infrequent and is not contagious; but it still occasionally affects our population. The clinical case of a 65-year-old patient, who was admitted to the IESS General Hospital of Latacunga, province of Cotopaxi, due to a post-traumatic injury in the left leg and ten days later, she developed generalized tetanus, is presented. The patient was unaware of her history of childhood immunizations and never received tetanus vaccine as an adult. Initially the patient exhibited with dysphagia and trismus and 24 hours later it evolved with an increase in generalized muscle tone and respiratory muscle compromise, so she was admitted to the Intensive Care Unit where she remained for six weeks. She was given antitetanus immunoglobulin, tetanus antitoxin, antibiotic therapy, muscle relaxants and supportive treatment. The superinfected wound required skin graft after which it achie-

ved full recovery. Regarding this case, a brief update of the literature about this unusual pathology was made, due to the systematic immunization included in the national immunization strategy, which has a fatality rate around 30%.

Keywords: Tetanus, *Clostridium tetani*, anti-tetanospasmin, tetanus antitoxin, immunizations.

Fecha de recepción: 24/07/2018

Fecha de aceptación: 20/09/2018

I. INTRODUCCION

El tétanos es una enfermedad neuromuscular, causada por una neurotoxina sintetizada por *Clostridium tetani*. Los bacilos tetánicos forman esporas duraderas que crecen en el suelo y las heces de los animales y permanecen viables por años, las que generalmente ingresan al organismo a través de heridas contaminadas o pequeñas abrasiones en la piel (1). El periodo de incubación va de 3 a 21 días y se relaciona inversamente con el pronóstico y la mortalidad. Una vez en los tejidos, las esporas se convierten en formas vegetativas que se multiplican y produce tetanospasmina, esta toxina tetánica inhibe la liberación presináptica de los neurotransmisores GABA y glicina por lo que no hay inhibición de las motoneuronas, lo cual se manifiesta como un aumento de la actividad y del tono muscular ocasionando los espasmos, cuando existe compromiso del sistema nervioso autónomo existe una situación de predominio simpático. El efecto patogénico mayor de la neurotoxina ocurre desde el tronco del encéfalo y médula espinal, utilizando el sistema de transporte axonal retrógrado (2).

“El principal factor de riesgo para adquirir una infección por *Clostridium tetani* es no haber recibido la vacunación con el toxoide tetánico durante la infancia o no haber recibido las dosis de recuerdo posteriores. Otros factores de riesgo son: edad mayor de 65 años, tener heridas crónicas, la diabetes, el consumo de drogas por vía intravenosa, quemaduras, incisiones quirúrgicas. Aunque también puede aparecer después de heridas comunes o incluso no evidentes. La infección también puede producirse en el útero después del parto y en el ombligo del recién nacido” (3).

La incidencia de la enfermedad se relaciona directamente con el nivel de inmunidad y de vacunación de la población, lo que de forma indirecta evalúa la eficacia de los esfuerzos preventivos, para lo cual tenemos los siguientes antecedentes:

- En el Ecuador, en 1977 se creó el Programa Ampliado de Inmunizaciones con BCG, OPV, DPT (Difteria, Téta-

nos, Tosferina) se inició en tres provincias y para 1978 la totalidad de provincias se incorporaron a este programa.

- En el 2003 se incorporó la vacuna pentavalente, al esquema regular (DPT+H-B+Hib) a fin de prevenir la difteria, tétanos, tosferina, hepatitis B; meningitis y neumonías bacterianas.

- En el 2010 se incluyó la vacuna DT (toxoides diftérico en dosis baja, toxoide antitetánico) para hombres.

- La política de vacunación para evitar tétanos neonatal incluye el esquema completo de vacunación en mujeres en edad fértil y en embarazadas (4).

- Según el informe SIVE ALERTA del Ministerio de Salud Pública del Ecuador hasta la última semana epidemiológica (número 52) del año 2017 se notificaron un total de 59 casos de Tétanos. Las provincias que notificaron casos son Manabí, Pichincha, Guayas, Esmeraldas, Cotopaxi, El Oro, Orellana, Azuay, Chimborazo, Imbabura, Pastaza, Galápagos, Loja, Napo y Tungurahua (5).

Presentamos el caso de una paciente adulta sexagenaria que presentó la forma generalizada del tétanos, por ser una patología infrecuente que persiste aun en nuestro país y que está sujeta a vigilancia epidemiológica.

II. CASO CLÍNICO

Paciente femenina de 65 años de edad, nacida en San Buenaventura – Latacunga, provincia de Cotopaxi y residente en San Silvestre – Latacunga (Cotopaxi)

casada, de instrucción primaria incompleta (tercero de básica). Ocupación quehaceres domésticos. Sin alergias conocidas y sin antecedentes clínicos de importancia.

El 29 julio del 2017 fue traída al servicio de emergencias del Hospital IESS Latacunga, en ambulancia de los bomberos, luego de sufrir atropellamiento por un automóvil en el sector San Silvestre; mientras cruzaba la calle. Al arribo refiere dolor en tobillo izquierdo de gran intensidad e imposibilidad funcional. El examen físico de ingreso se menciona signos vitales en parámetros normales. A nivel de tobillo izquierdo se describe una zona de edema y equimosis en la cara anterior y lateral, con pequeñas escoriaciones locales, llenado capilar < 2 segundos, sistema neurovascular conservado. En la radiografía de tobillo izquierdo: se evidencia fractura suprasindesmal de peroné conminuta y desplazada, fractura de maléolo tibial por lo cual colocan valva de yeso. El 31 de julio del 2017 se retira la valva de yeso presentando en ese momento edema y flictenas en tobillo izquierdo, por lo que el servicio de Traumatología programa limpieza quirúrgica. El 02 de agosto del 2017 se coloca tracción trasn - calcáneo. El 03 de agosto del 2017 colocan clavo steiman en quirófano.

El 08 de agosto del 2017 la paciente refiere disfagia, inicialmente a sólidos y posteriormente a líquidos. El 09 de agosto del 2017, es valorada por Medicina Interna, en donde se evidencia trismus, por lo que se indica inmunización con toxoide antitetánico. En las horas siguientes la paciente presenta dolor y rigidez de nuchal, durante la noche, el trismus se intensifica. La mañana del 10 de agosto del 2017 la paciente tiene rigidez y espasmos generalizados, que pronto progresan llegando al compromiso ventilatorio, por lo que se prescribe inmunoglobulina antitetánica con solicitud al Ministerio de Salud Pública con sede Latacunga. La paciente presento parada

respiratoria que requirió intubación de secuencia rápida en la que se administró, un relajante muscular, rocuronio, para lograr tracción de mandíbula por el trismus que presentó, después de este evento la paciente ingreso a Unidad de Cuidados Intensivos. Para ese momento la pierna izquierda a nivel de la región anterior del tobillo, presentó una herida de aproximadamente 5 cm de diámetro de bordes irregulares con secreción serohemática. La indicación de la administración de inmunoglobulina antitetánica en dosis de 2000 unidades intramusculares se hizo efectiva durante las primeras horas de la estancia en Terapia Intensiva. Dentro del manejo descrito se aplicaron medidas de soporte, así como la administración de relajantes musculares y antibioticoterapia consistente en Metronidazol intravenoso.

En cuanto al manejo de Traumatología requirió artrodesis de la fractura de pilón tibial y osteosíntesis con placa de fractura en peroné izquierdo. En cuanto a la herida en tobillo izquierdo, se realizaron múltiples limpiezas quirúrgicas en las que se tomaron varios cultivos de secreción de la herida, todos los cultivos se reportaron como negativos; sin desarrollo de patógenos. Cursó con complicaciones como hipotensión y sobreinfección de la herida, la paciente permaneció 47 días en Terapia Intensiva en donde la recuperación fue paulatina; restaurándose la autonomía ventilatoria y logrando remisión completa de los espasmos musculares. Egresó de Terapia Intensiva el 25 de septiembre del 2017 pero no se logró cicatrización satisfactoria de la herida de tobillo izquierdo; la misma que llegó a involucrar parcialmente el dorso del pie ipsilateral, por lo que el 11 de octubre del 2017 Cirugía Plástica del Hospital IESS Riobamba colocó injerto de piel en herida de tobillo y pie izquierdo. Luego de esta intervención la herida cicatrizó completamente.

III. DISCUSIÓN

El tétanos con mayor frecuencia es de tipo generalizado y compromete los músculos esqueléticos de todo el cuerpo, a veces se localiza en los músculos cercanos a una herida por donde ingresó la toxina. A pesar de ser una enfermedad rara debe diagnosticarse ante la presentación clásica de rigidez generalizada, trismus, risa sardónica y espasmos convulsivos dolorosos de los músculos esqueléticos que se siguen de disfunción autonómica (1,2). El tétanos evoluciona en tres fases: una fase de incubación usualmente silenciosa que empieza aun con una lesión mínima, que en nuestra paciente se relaciona a la lesión postraumática de la pierna izquierda que inicialmente consistía



Figura 1. Lesion en pierna izquierda a los 10 dias post- trauma



Figura 2. Estado de ulcera de pierna izquierda a su egreso de terapia intensiva

en una micro abrasión y posteriormente evoluciona a ulcera de aproximadamente 5 cm de diámetro; una fase de invasión que se extiende desde la aparición del trismo hasta el gran acceso de contractura generalizada, que en la paciente descrita tuvo lugar 10 días después del traumatismo y una fase de estado caracterizada por un fondo de contractura generalizada de los músculos estriados, con paroxismos sumamente dolorosos durante los cuales se producen las complicaciones. Nuestra paciente progresó a esta fase y tuvo compromiso de la musculatura ventilatoria. Por lo descrito podemos señalar que clínicamente nuestra paciente desarrollo el cuadro de tétanos descrito.

En la literatura revisada (6, 7, 8) se menciona que el diagnóstico es esencialmente clínico como corresponde al diagnóstico realizado en nuestra paciente, ya que los cultivos que se realizaron en laboratorio tuvieron reporte de negativos en su totalidad. Siendo una patología de diagnóstico clínico es importante diferenciar el tétanos de otras entidades que pueden ocasionar espasmos musculares localizados o generalizados tales como (6,8):

- Infección dental, amigdalina, paramandibular: signos de infección local, leucocitosis.
- Artritis temporomaxilar: trismo unilateral y muy doloroso.
- Ingestión de organofosforados: historia de ingestión, toxicología.
- Envenenamiento con estricnina: historia de ingestión, toxicología.
- Discinesias por neurolépticos: trismo asociado a accesos oculocefalógiros, unilateral.
- Convulsiones neonatales: Calcio sérico, glucemia, glucorraquia.
- Poliomiелitis y meningoencefalitis: Estado de consciencia alterado.
- Parálisis de Bell Afectación única del nervio facial.
- Síndrome del hombre rígido Ausencia de trismo o espasmos faciales.

- Traumatismos: contusión, fractura de la mandíbula, cursan con trismo unilateral.

Esta patología se considera como una urgencia médica, se debe notificar al Ministerio de Salud Pública de forma obligada y el tratamiento se realiza en Terapia Intensiva; es de manejo general con medidas de soporte; manejo de la vía aérea por el riesgo de dificultad respiratoria por espasmo laríngeo como ocurrió con nuestra paciente; el tratamiento de la puerta de entrada consiste en desinfección y debridamiento quirúrgico. Consiste en administrar antibioterapia por vía sistémica con penicilina G a la dosis de 100.000-200.000 UI/kg diarios durante 7 días. En caso de que la penicilina esté contraindicada puede usarse Metronidazol (6, 9, 10). Para nuestra paciente se indicó Metronidazol endovenoso por no disponer de penicilina G en nuestra institución en ese período. La inmunoglobulina antitetánica tiene como función neutralizar la toxina circulante y la toxina libre en las heridas, logrando así disminuir la mortalidad; se administra por vía intramuscular. Nuestra paciente recibió inmunoglobulina antitetánica en una dosis total de 2000 unidades, medicación que fue facilitada por el Ministerio de Salud Pública al momento de la notificación del caso. La vacunación antitetánica debe ser sistemática para prevenir las recidivas ya que el tétanos no es una enfermedad inmunizante. La primera dosis se aplica el primer día en un sitio distinto al de la aplicación de inmunoglobulina antitetánica. Para disminuir los espasmos musculares es necesario administrar miorrelajantes de preferencia las benzodicepinas; la paciente descrita en el presente caso recibió diazepam. La mortalidad está relacionada con complicaciones infecciosas, respiratorias, cardiovasculares, metabólicas y del decúbito. Las secuelas posibles son de tipo motor y osteoarticular (11,12).



Figura 3. Postquirúrgico inmediato de injerto cutáneo



Condición actual de cicatrización

En el Ecuador el programa de inmunizaciones ha incluido el siguiente esquema de vacunación (13) :

- La vacunación comienza a los 2 meses de edad con la vacuna pentavalente (DPT+HB+Hib), la segunda dosis a los 4 meses de edad y la tercera dosis a los 6 meses de edad
- La cuarta dosis corresponde a la administración de la vacuna difteria, tétanos, tosferina (DPT) 1 año después de la tercera dosis de pentavalente
- La quinta dosis, corresponde a la vacuna DT (toxoides diftérico dosis normal, toxoide antitetánico) a los 5 años de edad.
- La sexta dosis con vacuna DT (toxoides diftérico en dosis baja, toxoide antitetánico) a los 15 años de edad.
- Las mujeres de edad fértil, deben vacunarse con DT y completar esquema según historia vacunal; si no existiera antecedente vacunal, se debe iniciar el esquema, conservando los intervalos de 0, 1 mes, 6 meses, 1 año, 1 año hasta completar las 5 dosis que requiere el esquema de adulto.

Por medio del presente caso clínico invito a las autoridades sanitarias y al personal médico sanitario a realizar un análisis y vigilancia de la situación en nuestro país sobre los casos de tétanos reportados tanto en la provincia de Cotopaxi y del Ecuador en forma general, teniendo como base el informe epidemiológico SIVE ALERTA semana 52 del 2017 del Ministerio de Salud Pública, para que se incrementen las campañas informativas a la población ecuatoriana, sobre la importancia de la vacunación anti-

tetánica, en adultos y niños; además de capacitar sobre las graves consecuencias de no contar con la inmunización antitetánica.

IV. CONCLUSIONES

El tétanos es una enfermedad grave que afecta a las poblaciones no vacunadas o mal vacunadas, es una toxico-infección con una mortalidad que alcanza el 30%. Para el desarrollo de la enfermedad se ha identificado que existen las siguientes condiciones: una vacunación antitetánica incompleta o ausente; una herida contaminada por tierra o deyecciones animales y condiciones de anaerobiosis en la herida. Es necesario mejorar los esfuerzos por alcanzar mayor cobertura en las inmunizaciones, así como mejorar el estado de las heridas.

V. AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por ser la principal fuente de sabiduría, a mi familia por su comprensión y apoyo; a la paciente por la colaboración y las personas que facilitaron la publicación de este caso clínico.

R eferencias

1. Enany S. Structural and functional analysis of hypothetical and conserved proteins of *Clostridium tetani*. *Journal of Infection and Public Health*. Elsevier (2014) 7, 296—307. <https://doi.org/10.1016/j.jiph.2014.02.002>
2. Armijo J, Soto Aguilar F, Brito C. Tétanos generalizado: caso clínico y revisión del tema, Generalized tetanus: clinical case report and review of the literature. *Rev Chil Neuropsiquiatría* 2012; 50 (4): 229-233 https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-92272
3. González G, Leiva J, Rubio M. Tétanos y Botulismo. *Medicine*. 2018; 12(51):3000-9. <https://doi.org/10.1016/j.med.2018.03.002>
4. Ministerio de Salud pública. Evaluación de la Estrategia Nacional de Inmunizaciones. Ecuador. 2017
5. SIVE – ALERTA notificación grupal .Subsecretaría de Vigilancia de la Salud Pública. Dirección Nacional de Vigilancia Epidemiológica. Ministerio de Salud Pública. Gaceta epidemiológica semanal nº52.2017.
6. Vermesse M, Bernard L. Tétanos. EMC. Tratado de Medicina. Volumen 20 nº1 marzo 2016.[https://doi.org/10.1016/S1636-5410\(16\)76380-X](https://doi.org/10.1016/S1636-5410(16)76380-X)

7. Aquino Godim F. Tetanus. Facultad de Medicina Christus, Fortaleza, Brazil. 2014 Elsevier. Volumen 4, pp 498–499.
8. Brook I. Principles and Practice of Pediatric Infectious Diseases (Fifth Edition) 2018, Pages 99 *Clostridium tetani* (Tetanus). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-40181-4.00188-2>
9. Hassel B. Tetanus: Pathophysiology, Treatment, and the Possibility of Using Botulinum Toxin against Tetanus-Induced Rigidity and Spasms. *Toxins* 2013, 5, 73-83. Doi:10.3390/toxins5010073. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23299659>
10. Duque Sierra L, Sánchez Gómez DC. Tétanos: desde la prevención primaria hasta el diagnóstico temprano y tratamiento oportuno ante desastres. *Rev CES Salud Pública* 2012; 3(2): 219-231 http://revistas.ces.edu.co/index.php/ces_salud_publica/article/view/2234
11. Duarte Mote J, González Vargas A, Salvador Díaz Dr. Rubio J. Tétanos, experiencia de 10 años en una unidad de cuidados intensivos de un Hospital General. Reporte de 3 casos. Volúmen XVIII, Núm. 5 / Sep.-Oct. 2004pp 160-165
12. Díez Rodríguez M, C. González Maldonado, G. González Fernández C. Alonso P, Escribano Romoa. El tétanos Madrid. *Médico del Trabajo. SEMERGEN*. 2005;31(6):259-6. [https://doi.org/10.1016/S1138-3593\(05\)72925-7](https://doi.org/10.1016/S1138-3593(05)72925-7)
13. Esquema de Inmunizaciones, Ministerio de Salud Pública. Ecuador. 2016.

RESISTENCIA ANTIMICROBIANA DE *Staphylococcus aureus* AISLADO EN QUESOS FRESCOS ARTESANALES ELABORADOS EN ZONAS RURALES DE RIOBAMBA-ECUADOR

Antimicrobial Resistance of *Staphylococcus aureus* Isolated In Fresh Handmade Cheeses Made In Rural Zones of Riobamba-Ecuador

¹⁻²Ana Albuja Landi*, ¹⁻²Sandra Escobar Arrieta, ²Luis Guevara Iñiguez, ³Félix Andueza Leal, ¹Pamela Yugcha Pilamunga, ¹Paola Arguello Hernández

¹Seguridad Alimentaria Grupo de Investigación y Desarrollo “SAGID”, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Riobamba, Ecuador

²Leishmaniosis y otras Parasitosis en el Ecuador “LEISHPAREC”, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Riobamba, Ecuador

³Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador

* aalbuja@esPOCH.edu.ec

R esumen

La investigación tuvo por objeto evaluar la calidad microbiológica de los quesos frescos artesanales mediante el recuento de *Staphylococcus aureus* y aislar cepas de este microorganismo, para medir su resistencia a los antibióticos. Las queseras artesanales intervenidas están ubicadas en áreas rurales de Riobamba-Ecuador (San Juan, Pungalá y Punín). El proceso de muestreo se llevó a cabo de acuerdo con la normativa nacional (NTE INEN 1529-2-2013) y para la cuantificación de *Staphylococcus aureus* se siguió la Norma NTE. INEN 1528-2012. El aislamiento e identificación de las cepas bacterianas se realizó mediante técnicas microbiológicas, corroborando estos resultados con pruebas bioquímicas. Para determinar la susceptibilidad antimicrobiana de cepas aisladas de *Staphylococcus aureus* se utilizó la prueba de difusión en disco de Kirby-Bauer. La prevalencia de *Staphylococcus aureus* fue de 83.33%, mismos que presentan resistencia a penicilina (100%), cefoxitina (33,33%) y eritromicina (80% resistencia intermedia). Estos resultados muestran que los quesos frescos artesanales analizados superan los rangos de referencia nacionales y que los altos niveles de resistencia a los antibióticos constituyen un potencial problema de salud pública.

Palabras claves: resistencia antimicrobiana, queso fresco artesanal, *Staphylococcus aureus*.

A bstract

The aim of this research was to evaluate the microbiological quality of fresh handmade cheeses through the quantification of *Staphylococcus aureus* and, isolate their strains from these cheeses for measuring their resistance to antibiotics. The handmade cheese factories where the samples were taken are located in rural areas of Riobamba-Ecuador (San Juan, Pungalá and Punín). The sampling process was carried out based on the national regulation (NTE INEN 1529-2-2013), and the national regulation NTE. INEN 1528-2012 was used for the quantification of these microorganisms. The isolation and identification of the bacterial strains were performed through microbiology techniques,

these results were corroborated with biochemical tests. The Kirby–Bauer disk diffusion test was used to determine antimicrobial susceptibility of isolated *Staphylococcus aureus* strains. Prevalence of *Staphylococcus aureus* was 83.33%. They were resistant to Penicillin (100%), Cefoxitin (33.33%) and Erythromycin (80% intermediate resistance). These results showed that the fresh artisanal cheeses analyzed exceeded the national reference levels and, the high levels of resistance to antibiotics are a potential problem in public health safety

Keywords: antimicrobial resistance, fresh artisanal cheese, *Staphylococcus aureus*.

Fecha de recepción: 11-07-2018

Fecha de aceptación: 16-10-2018

I. INTRODUCCIÓN

Staphylococcus aureus son bacterias causantes de mastitis bovina, han sido identificadas en animales, queseras artesanales, manipuladores, superficies de contacto, leche cruda y en el queso, es decir pueden transmitirse a lo largo de la cadena alimentaria. (1)

La calidad microbiológica y la seguridad del queso comienzan con la leche. Por su abundancia de nutrientes y pH casi neutro, la leche sirve como un medio de crecimiento y desarrollo de microorganismos contaminantes, asociados con el proceso de manipulación y condiciones higiénico sanitarias deficientes, principalmente en los establecimientos artesanales, ubicados en zonas rurales, que no tienen implementadas prácticas correctas de higiene.

Es muy común encontrar en el queso fresco artesanal la presencia de *Staphylococcus aureus*, por la utilización de leche proveniente de ganado vacuno enfermo con mastitis o por encontrarse en la piel y mucosas del ser humano que puede transmitirse a los alimentos por una mala manipulación. (2) *Staphylococcus aureus* multirresistente surgió hace décadas debido al uso inadecuado de antibióticos en el ganado. (1)

La resistencia a los antibióticos aumenta el costo del tratamiento de las infecciones y puede ser la causa del fracaso terapéutico y la propagación de la resistencia antibiótica a patógenos humanos y

animales. Se cree que la cadena alimentaria es una de las principales vías por las que se extiende dicha resistencia. El queso es un producto que posee una microbiota natural que combinada con una serie de microorganismos ambientales y los provenientes de la mala higiene en la manipulación, son actores clave en la transmisión de la resistencia a los antibióticos entre bacterias benéficas y patógenas. (3)

El presente trabajo se realizó para determinar la resistencia antimicrobiana de cepas de *Staphylococcus aureus* aisladas en quesos frescos artesanales elaborados en zonas rurales de Riobamba, Ecuador.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Se trabajó con muestras de queso fresco provenientes de seis queseras artesanales de las parroquias rurales de San Juan, Pungalá y Punín, de cada quesera se tomaron 2 muestras por un periodo de tres semanas aleatorias (36 muestras) siguiendo lo especificado por la Norma NTE. INEN 1529-2-2013. (4)

MÉTODOS DE ANÁLISIS

Aislamiento microbiano de *Staphylococcus aureus*

Para el recuento de *Staphylococcus aureus* se prepararon diluciones con agua peptonada estéril al 0,1% a partir de la solución madre (homogenizar 10 gramos de queso fresco con 90 ml de diluyente) se prepararon diluciones seriadas hasta 10^{-5} . Se sembró 1 ml de la dilución en Placas Petri Film Staph Express 3M, mismas que se incubaron a 35°C durante 3 horas; identificando colonias rojo-violetas en la placa (5). Se sembró como control en Agar Manitol Salado, en el que se aislaron colonias ca-

racterísticas fermentadoras de azúcares, se hicieron repiques de aislamiento para purificar las cepas, todos los aislamientos fueron corroborados con Tinción Gram, prueba de catalasa y coagulasa, según lo establecido en la Norma INEN 1529-14-98

Pruebas de susceptibilidad microbiana

Una vez aisladas las cepas de *S. aureus*, se procedió a determinar la prueba de susceptibilidad para lo cual se utilizó el método de difusión de disco en agar Kirby-Bauer (6), se ensayó la resistencia/sensibilidad con discos de: penicilina PE 10 unid, Cefoxitina FOX 30 ug, Tetraciclina TE 30 ug, Amikacina AK 30 ug, Vancomicina VA, Ciprofloxacina CIP 5 ug, Clindamicina DA 2 ug y, Eritromicina E 15 ug. Se midieron los halos de inhibición y el criterio de sensibilidad o resistencia a cada agente se determinó según las especificaciones del CLSI (2015) (7), observadas en la tabla 1.

Antibiótico	Concentración (µg)	Resistente (mm)	Intermedio (mm)	Susceptible (mm)
Penicilina	10 (unidades)	≤ 28	-	≥ 29
Tetraciclina	30	≤ 14	15 - 18	≥ 19
Clindamicina	2	≤ 14	15 - 20	≥ 21
Eritromicina	15	≤ 13	14 - 22	≥ 23
Ciprofloxacina	5	≤	16 - 20	≥ 21
Vancomicina	-	-	-	≥ 21
Amikacina	30	≤ 14	15 - 16	≥ 17
Cefoxitina	30	≤ 21	-	≥ 22

Tabla 1. Criterios de interpretación para el método de difusión del disco para *Staphylococcus aureus* según el CLSI 2015

Procedencia	Quesera	UFC/g
San Juan A	1	1110 ± 442
San Juan B	2	4487 ± 3796
Quimiag C	1	3050 ± 2925
Quimiag D	2	600 ± 529
Pungalá E	1	67 ± 115
Pungalá F	2	4470 ± 4314

Valores de referencia de *Staphylococcus aureus*
(INEN 1528:2012 - MAX. 102 UFC/g)

Tabla 2: Recuento de *Staphylococcus aureus*

III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los recuentos microbianos para *Staphylococcus aureus* (tabla 2), indican que el 83,3% (prevalencia) de muestras analizadas no cumple con los parámetros microbiológicos establecidos para este microorganismo según la Norma NTE INEN 1528:2012 Quesos frescos no maduros Requisitos (8). Como han descrito otros autores, la presencia de *Staphylococcus aureus* en los quesos artesanales es un indicativo de contaminación de la materia prima, proceso de producción y la manipulación (9). El aislamiento de *Staphylococcus aureus*, (tabla 3), fue confirmado por la fermentación en agar manitol (medio selectivo), y las pruebas bioquímicas de coagulasa y catalasa. (10)

La contaminación por *Staphylococcus* en los quesos puede ocurrir por prácticas de fabricación inadecuadas, deficientes condiciones de almacenamiento, materia prima contaminada y por las características físico químicas del queso que lo hacen un medio favorable para el crecimiento de estos microorganismos. (11) En la tabla 2 se observa que en los recuentos de *Staphylococcus aureus*, las desviaciones son amplias, debido a que los muestreos fueron aleatorios, considerando que las queseras artesanales no cuentan con procedimientos operativos estandarizados y que los manipulados son el principal vehículo de contaminación de este microorganismo, los resultados fueron muy diferentes entre un muestreo y otro.

La prevalencia de *Staphylococcus aureus* en los quesos analizados fue del 83.33%, datos similares a los reportados por Mehli L. de la Universidad de Noruegla 2016 (1), que detecta cepas de *S. aureus* en el 45% de muestras analizadas de producción artesanal (suero, leche, queso) y de los 72 aislamientos se encontró 16 perfiles diferentes de enterotoxinas, siendo esta la causa de intoxicaciones alimentarias, por lo que los

quesos analizados en esta investigación podrían ser una amenaza para la salud del consumidor.

Varios autores concuerdan que en la elaboración de quesos artesanales existen parámetros críticos como la escasa calidad sanitaria de la leche cruda, la deficiencia de prácticas correctas de ordeño (vacas con mastitis) sumado a la mala manipulación y la falta de prácticas de higiene hace de este producto un riesgo sanitario. (2, 12, 13)

En tres muestras de queso (tabla 3), se presentan casos de *S. aureus* coagulasa negativa, siendo estas cepas las más dañinas debido a la capacidad de producción de enterotoxinas termoestables con actividad antigénica en diversas matrices de alimentos especialmente en productos lácteos como los quesos frescos (11), pudiendo ser el consumo de estos quesos artesanales un potencial peligro de toxiinfecciones alimentarias.

En los aislamientos realizados se encontró cepas de *S. aureus* 100% resistentes frente a penicilina y un 80% de resistencia intermedia frente a eritromicina (tabla 4); datos que concuerdan con el estudio de Flórez A, 2015 en el Instituto de Productos Lácteos de Asturias, quién reporta comunidades bacterias entre ellas *S. aureus* resistente a la eritromicina y tetraciclina en quesos (3), siendo un microorganismo que expresa varios

factores de virulencia como toxinas, enzimas, adhesinas y proteínas de superficie que permiten a este patógeno su capacidad de evolución y adaptación a diferentes entornos (14).

Varios autores concuerdan en que la penicilina es el fármaco más utilizado en el tratamiento de la mastitis bo-

Muestra*	Crecimiento en agar manitol	Tinción Gram	Prueba Catalasa	Prueba Coagulasa
1A	(+)	(+)	(+)	(+)
2A	(+)	(+)	(+)	(+)
3A	(+)	(+)	(+)	(+)
1B	(+)	(+)	(+)	(+)
2B	(+)	(+)	(+)	(+)
3B	(+)	(+)	(+)	(+)
1C	(+)	(+)	(+)	(+)
2C	(+)	(+)	(+)	(+)
3C	(+)	(+)	(+)	(+)
1D	(+)	(+)	(+)	(+)
2D	(+)	(+)	(+)	(+)
3D	(-)	(+)	(-)	(-)
1E	(+)	(+)	(+)	(+)
2E	(-)	(+)	(-)	(-)
3E	(-)	(+)	(-)	(-)
1F	(+)	(+)	(+)	(+)
2F	(+)	(+)	(+)	(+)
3F	(+)	(+)	(+)	(+)

* la codificación corresponde: el número a la semana de muestreo y la letra a la quesera muestreada por duplicado

Tabla 3. Identificación de *Staphylococcus aureus* en muestras de queso fresco artesanal

Muestra / antibiótico	1A	2A	3A	1B	2B	3B	1C	2C	3C	1D	2D	3D	1E	2E	3E	1F	2F	3F	% resistencia	% susceptibilidad
Penicilina	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R		R			R	R	R	100,0	0
Tetraciclina	S	S	R	S	S	S	S	R	R	S	S		R			S	R	R	33,33	66,67
Clindamicina	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S		R			S	R	R	13,33	86,67
Eritromicina	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S		R			S	R	S	6,67	93,33
Ciprofloxacina	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S		R			R	S	S	0,00	100
Vancomicina	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S		R			S	S	S	0,00	100
Amikacina	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S		R			S	R	R	20,00	80
Cefoxitina	I	I	S	I	I	S	I	I	S	I	I		I			I	I	I	80,00	20

S: susceptible

R: resistente

I: intermedio

Tabla 4. Resultados de resistencia y susceptibilidad

vina y además es el que más resistencia presenta (15), de ahí el riesgo que conlleva el consumo de alimentos contaminados con bacterias patógenas resistentes. La resistencia microbiana se traduce en la escasez de terapias antimicrobianas, aumentando el costo del tratamiento e incluso la causa de la falla terapéutica y de allí la existencia de bacterias intratable. (3)

En otro estudio similar realizado en quesos artesanales de Brasil, encontraron cepas de *Staphylococcus* multirresistentes a agentes antimicrobianos como B-lactámicos, vancomicina y linezolid, fármacos con propiedades terapéuticas de importancia en medicina humana y veterinaria, constituyendo esta matriz de alimentos un reservorio de resistencia microbiana (11).

Según Jordá G, 2012 en un estudio sobre la sensibilidad a los antibióticos mostró que todos los aislamientos de *S. aureus* en manipuladores de alimentos, presentaron resistencia a la clindamicina, meticilina y eritromicina (10), coincidiendo que el manipulador es el portador del microorganismo causante de contaminación en el producto final.

Como han descrito otros autores, se hace necesaria la implementación de prácticas correctas de higiene en los establecimientos artesanales, normas básicas como el lavado frecuente de las manos y el uso de mascarillas, así como la pasteurización de la leche cruda y el control sani-

tario del ganado vacuno, para garantizar la inocuidad del queso fresco y controlar la propagación de bacterias resistentes a los antibióticos. (3, 12, 13)

IV. CONCLUSIONES:

Los quesos artesanales producidos en queseras rurales del cantón Riobamba ubicadas en Pungalá, San Juan y Punín no cumplen con los parámetros microbiológicos establecidos para *Staphylococcus aureus* en la Normativa INEN. La prevalencia de este microorganismo patógeno en los quesos analizados fue del 83.33%; mismos que presentan resistencia a Penicilina 100,00%; Cefoxitina 33,33 % Clindamicina 20,00 % y Eritromicina 80,00 % de resistencia intermedia. Se recomienda que la Autoridad Sanitaria Nacional capacite al productor artesanal en la implementación de Prácticas Correctas de Higiene, para garantizar la inocuidad del queso fresco.

R eferencias

1. Mehli L, Hoel S, Thomassen GMB, Jakobsen AN, Karlsen H. The prevalence, genetic diversity and antibiotic resistance of *Staphylococcus aureus* in milk, whey, and cheese from artisan farm dairies. *Int Dairy J* [Internet]. 2017 [citado 15 Mayo 2018]; 65: 20–7. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.idairyj.2016.10.006>
2. Lemus D, Badaoui M, Hassoun M. Estafilococos oxacilino resistentes en queso blanco fabricado en el estado Anzoátegui, Venezuela. *Revista de la Sociedad Venezolana de Microbiología* [Internet]. 2008 [citado 24 de abril 2018]; 28: 48-54. Disponible en: http://www.scielo.org.ve/scielo.php?pid=S131525562008000100010&script=sci_pdf&tlng=es
3. Flórez AB, Mayo B. Diversity and dynamics of antibiotic-resistant bacteria in cheese as determined by PCR denaturing gradient gel electrophoresis. *Int J Food Microbiol*. 2015; 214: 63–69.
4. NORMA NTE . INEN 1529-2-2013: Control microbiológico de los alimentos. Toma, envío y preparación de muestras para el análisis microbiológico
5. Silva B, Caraviello D, Rodrigues A, Ruegg P. Evaluation of Petrifilm for the isolation of *Staphylococcus aureus* from milk samples. *Journal of dairy science* [Internet]. 2005 [citado 2 de mayo 2018]; 88: 3000-3008. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022030205729805>
6. Bernal M, Guzmán M. El antibiograma de discotecas. Normalización de la técnica de Kirby-Bauer. *Biomédica*. 1984, 4:112-121.

7. Jorgensen H, Turnidge D. Susceptibility test methods: dilution and disk diffusion methods. En *Manual of Clinical Microbiology*. 11ª ed. Washington: American Society of Microbiology; 2015. p. 1253-1273.
8. NORMA NTE. INEN 1528:2012 : Quesos frescos no maduros requisitos
9. Arguello P, Lucero O, Castillo G, Escobar S, Albuja A, Gallegos J, et al. Calidad microbiológica de los quesos artesanales elaborados en zonas rurales de Riobamba (Ecuador). *Revista Perspectiva*. 2015; 16: 65-74.
10. Jordá B, Marucci S, Guida M, Pires S, Manfredi A. Portación y caracterización de *Staphylococcus aureus* en manipuladores de alimentos. *Rev. Argentina de Microbiología* . 2012; 44: 101-104.
11. Nunes R, De Souza C, Pereira K , Del Aguila R. Identification and molecular phylogeny of coagulase-negative staphylococci isolates from Minas Frescal cheese in southeastern Brazil: Superantigenic toxin production and antibiotic resistance. *Journal of dairy science* [Internet]. 2016 [citado 19 de mayo 2018]; 99: 2641-2653. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022030216000849>
12. Martínez A, Villoch A, Ribot A, Ponce P. Evaluación de la calidad e inocuidad de quesos frescos artesanales de tres regiones de una provincia de Cuba. *Rev. Salud Anim*. 2013; 35: 210-213.
13. Castro G, Martínez E, Martínez R, Espinoza A. Caracterización de la microbiota nativa del queso Oaxaca tradicional en tres fases de elaboración. *Rev Sociedad Venezolana de Microbiología*. 2013; 33: 105-109.
14. Kumar K, Boutin A. Antibiotic resistance. *Journal of infection and public health* [Internet]. (2017) [citado 7 Mayo 2018]; 10: 369-378. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiph.2016.08.007>
15. Raspanti CG, Bonetto CC, Vissio C, Pellegrino MS, Reinoso EB, Dieser SA, et al. Prevalence and antibiotic susceptibility of coagulase-negative *Staphylococcus* species from bovine subclinical mastitis in dairy herds in the central region of Argentina. *Rev Argent Microbiol* [Internet]. 2016 [citado 5 Mayo 2018]; 48: 50–56. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0325754115001662>
16. NORMA NTE. INEN 1529-14:98: Control Microbiológico de los alimentos. *Staphylococcus aureus*. Recuento en placa de siembra por extensión en superficie.

APLICACIÓN DE COMPOSITOS FOTO-CATALIZADORES PARA LA DEGRADACIÓN DE *P*-NITROFENOL EN AGUA

Application of Composites Photocatalysts for The Degradation of *P*-Nitrofenol in Water

¹Leonardo Medina Ñuste, ¹Marco Bravo Montenegro, ¹Alex Gavilanes Montoya,
^{1,2}Andrés Beltrán Dávalos, ¹Carlos Medina Serrano*

¹Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba,
Ecuador

²Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Grupo de Investigación para el
Desarrollo Ambiental y Cambio Climático, Riobamba-Ecuador

*carlos.medinas@epoch.edu.ec

R esumen

La responsabilidad ambiental obliga a buscar vías adecuadas de tratamiento para los desechos líquidos contaminados por compuestos orgánicos y brindar alternativas a las industrias que generan estos efluentes. Por lo cual este trabajo se basa en la degradación de *p*-Nitrofenol (PNF) aplicando compositos de dióxido de titanio (TiO₂) en carbón activado (CA/TiO₂). El fotocatalizador fue soportado sobre carbón en polvo (CA1) y carbón en escamas (CA2), llamados compositos, con el objeto de recuperarlo. Los compositos se caracterizaron con espectrofotómetro IR y microscopio de barrido electrónico. La degradación del contaminante fue evaluada con espectrofotómetro UV-visible. Para los ensayos con luz UV se utilizó una lámpara ($\lambda = 365$ nm) para irradiar el reactor durante todo el proceso y H₂O₂ como agente oxidante. Una vez estudiados los distintos ensayos usando un diseño experimental completamente aleatorio, se observó que la combinación de CA1 muestra una alta eficiencia (99,1%) de remoción de PNF en una solución acuosa concentrada (250mg L⁻¹), en un tiempo medio de 80 minutos, pues CA2 presenta una remoción menor (50,46%) en 80 minutos de tratamiento. Con esto se puede concluir que CA1 presenta un mejor acomplejamiento y eficiencia en la degradación de PNF.

Palabras claves: *p*-Nitrofenol, degradación fotocatalítica, carbón activado, dióxido de titanio, composito.

A bstract

The Environmental responsibility forces us to look for adequate ways to treat contaminated wastewater by organic compounds and provide alternatives to the generator industries. Therefore, this work is based on the degradation of *p*-Nitrophenol (PNF) applying TiO₂ composites on activated carbon (CA/TiO₂). The photocatalyst was supported on carbon powder (CA1) and carbon in flakes (CA2) which are called composites in order to recover it. The compounds were characterized with IR spectrum and electronic scanning microscope. The degradation of the pollutant was evaluated with a UV-visible spectrophotometer. A UV light ($\lambda = 365$ nm) was used to irradiate the reactor and H₂O₂ was used as an oxidizing agent throughout the whole process time. Once the different trials have been studied using a completely randomized experimental design, it was observed that the combina-

tion of CA1 shows a high efficiency (99.1%) of removal of PNF in a concentrated aqueous solution (250mg.L⁻¹) in an average time of 80 minutes. Thus, CA2 presents a minor removal (50.46%) in an 80 minutes treatment. It might be conclude that CA1 presents a better complexation and efficiency in the PNF degradation.

Keywords: p-Nitrophenol; photocatalytic degradation; Activated carbon; titanium dioxide; composite

Fecha de recepción: 25-08-2018

Fecha de aceptación: 16-10-2018

I. INTRODUCCIÓN

Los nitrofenoles en el agua, constituyen una problemática ambiental causada principalmente por las descargas líquidas de la industria textil, farmacéutica e industria de hierro y acero, como fuentes puntuales y difusas por la degradación de plaguicidas como el paratión y el fluoridifen (1) (2). El compromiso por cuidar el ambiente nos llevar a usar alternativas eficientes tales como los procesos de oxidación avanzada (POAs) para el tratamiento de efluentes con contaminantes emergentes (3). Los tratamientos fotocatalíticos han mostrado ser muy eficientes para degradar diferentes compuestos orgánicos altamente peligrosos (4) (5) (6) (2).

Los POAs son técnicas que utilizan fuentes de luz natural, y/o artificial para irradiar y desencadenar las reacciones degradativas radicalarias, como el radical hidroxilo que mineraliza los contaminantes (7), siendo frecuente en los compuestos orgánicos derivados del benceno (8–10). El TiO₂ es apropiado y de uso común en los POAs, debido a sus características como: alta fotoactividad, inercia química, no toxicidad y bajo costo (11,12) que actúa junto al reactivo foto-fenton como semiconductores de la luz activando la mineralización de los contaminantes, (13).

El dióxido de Titanio así como otros semiconductores se puede soportar sobre materiales como: la ciclodextrina (13) y carbón activado, siempre que no se elimine su actividad catalizadora (14)

y siendo el más eficiente el carbón activado modificado mediante calentamiento con ácido nítrico-urea-N₂ a 800 °C (12). La finalidad de usar estos materiales que inmovilizan el catalizador es recuperar por gravedad el semiconductor que debido a su tamaño nano-métrico requiere procesos industriales de centrifugación para removerlo del seno del efluente tratado, siendo el limitante para su aplicación industrial junto con la manufactura y regeneración del carbón activado (8, 15).

Los compuestos nitroaromáticos, son contaminantes altamente tóxicos que se resisten a tratamientos químicos comunes (1, 16). La Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (USEPA) considera al PNF como uno de los once compuestos contaminantes fenólicos prioritarios. La Comunidad Europea establece, como concentración máxima admisible de fenoles en agua de consumo humano, 0.1µg.L⁻¹ en contenido individual y 0.5µg.L⁻¹ en contenido total (17). El interés de este estudio, es evaluar la degradación de PNF como contaminante de aguas residuales, aplicando procesos combinados de oxidación avanzada tales como TiO₂/H₂O₂/luz UV, donde el TiO₂ se encuentra soportado sobre dos tipos de carbón activado (composito) en escamas y en polvo, con la finalidad de recuperar fácilmente el TiO₂ luego de tratamiento foto-degradativo.

II. MATERIAL Y MÉTODOS

Síntesis de los compositos de TiO₂/CA

titanio del polimorfo de cristal de anastasa fue utilizado para la síntesis de cada uno de los compositos, por tener mejor actividad catalítica en comparación con sus otros polimorfos de cristales de TiO₂ (rutilo y brookita) (18, 14). La acomplejación fue realizada de forma directa sin ayuda de ningún precursor, sometiendo a tratamiento térmico a 400 °C como mecanismo de síntesis. Los compositos se obuvieron mezclando TiO₂ con carbón en pol-

vo (CA1) y carbón en escamas (CA2) y sometidos a un pre-tratamiento para mejorar la actividad catalítica con 500 ml de H_2O_2 (110V) por 18 horas, y secado a 105 °C en una estufa CONTERM por 24 horas (20). Así mismo se sintetizaron CA1 y CA2 sin pre-tratamiento con la finalidad de diferenciar los porcentajes de TiO_2 adheridos a las paredes del soporte.

La síntesis de los compositos se realizó mezclando y agitando TiO_2 a una relación de 1 y 5 % (100 y 160 g), frente al CA, añadido a los diez minutos posteriores, a la suspensión formada con el agua destilada en proporción: de 5ml/g de CA. La suspensión se calentó a temperatura de ebullición del agua hasta conseguir una fase semisólida, la cual se llevó a la estufa de secado por 24 horas a 105 °C, después se la calcinó a 450 °C por 2 horas en una mufla SELECT-HORN-TFT, para activar la fase anatasa del TiO_2 adherido al soporte. Una vez frío el composito se lavó con agua destilada para eliminar el excedente de TiO_2 no adherido al soporte y secado a 105 °C por 24 horas en la estufa (21).

Caracterización fisicoquímica de cada composito de TiO_2 /CA sintetizado

Los compositos fueron analizados en Microscopio Electrónico de Barrido (Jeol Modelo JSM-IT 100). Se realizó un total de 4 análisis de espectrofotometría de dispersión de RX (EDS), con el objetivo de determinar la diferencia de adhesión del TiO_2 en CA1 y CA2 tanto con pretratamiento con sin él. Para las lecturas, las muestras fueron colocadas sobre el porta muestras y fijadas con Copper Tape (cinta conductora que facilita la señal de respuesta del equipo).

De la misma manera, se tomaron las imágenes de la superficie de cada uno de los compositos, para poder comparar su porosidad, forma y estructura. Pues depende de la porosidad y superficie de contacto de CA1 y CA2, la adhesión del TiO_2 sobre las paredes de los mismos.

Evaluación de la actividad foto-catalítica.

Para evaluar los compositos sintetizados como fotocatalizadores, se realizaron pruebas de degradación de fotocátalisis heterogénea en soluciones de PNF preparadas en laboratorio a 250 mg.L-1 de concentración inicial. A través de un diseño experimental completamente aleatorio (DCA) se plantean 44 posibles experimentos combinando tres factores (diferentes compositos, agitación y catalizador) de los cuales se seleccionaron 9 experimen-

tos realizados por triplicado e irradiados todo el tiempo con una fuente de luz UV. La luz UV empleada fue una lámpara de 9 W, la cual se ubicó en la parte superior de un recipiente de 1 litro a una distancia aproximada de 1 cm de la superficie de la solución. El volumen de solución tratada por ensayo fue de 600 ml y la relación de composito empleado fue 2,5 g composito por litro solución. Las soluciones fueron tratadas durante 80 minutos. Se realizaron pruebas con: TiO_2 y carbón activado virgen (escamas y polvo) para evaluar el comportamiento del composito en la oxidación del PNF frente a la acción individual de sus componentes.

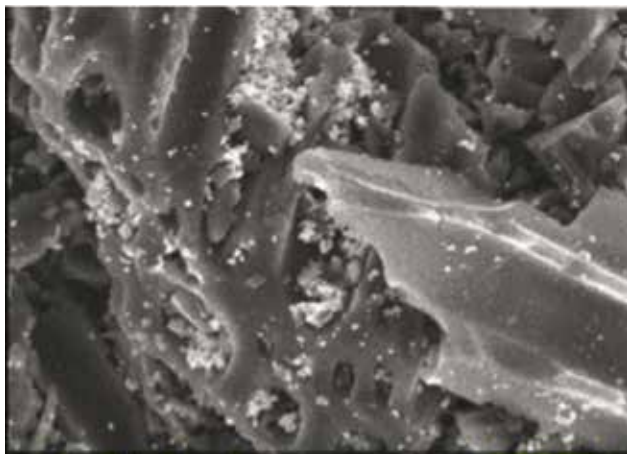
Proceso analítico

Iniciada la fase degradativa, se tomó alícuotas de 9 ml directamente del reactor en periodos de 5, 10, 20, 40 y 80 minutos. Las muestras son centrifugadas en una Centrífuga Hermle (Z200A) a 6000 rpm durante 2 minutos y colocadas inmediatamente en una cámara oscura para evitar el contacto con la luz natural interrumpiendo el proceso foto-oxidativo hasta su respectivo análisis en el Espectrofotómetro UV-Visible (Thermo BioMate 3S) a 400 nm. Para cuantificar la concentración de PNF en las muestras tomadas se usó la recta de calibrado, que relaciona la absorción de una muestra con una concentración conocida de PNF según la ley de Lambert-Beer.

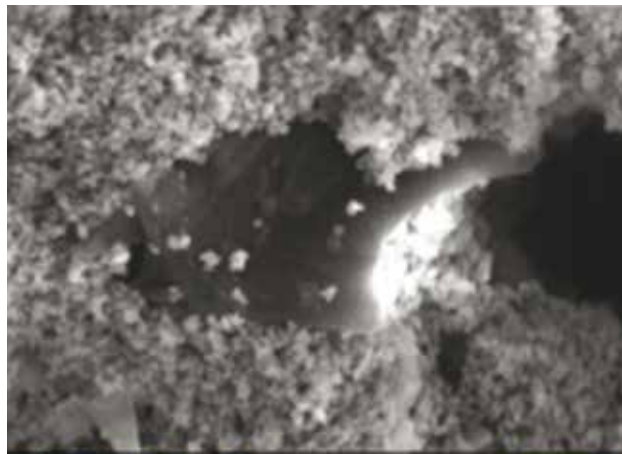
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y caracterización de los compositos de TiO_2 /carbón activado

La composición de los ocho compositos foto-catalizadores está representada en la tabla 1, que indica la mezcla de los soportes de carbón activado en polvo (CA1) y carbón activado en escamas (CA2) con y sin pretratamiento.



a. Composito en polvo (CA1)



b. Composito en escamas (CA2)

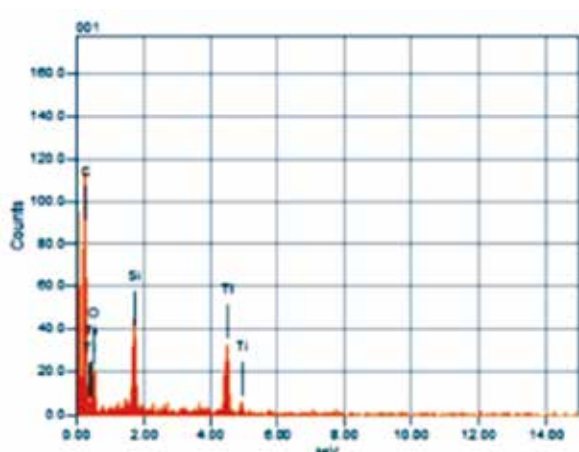
Figura 1. Dióxido de titanio al 5% soportado en carbón activado en polvo y escamas

Las pruebas de caracterización cualitativa mostradas por el microscopio electrónico de barrido (SEM), permitieron validar la adherencia del catalizador a las paredes del carbón activado en polvo y en escama (Fig.1).

No obstante, los análisis de EDS indican que existe una menor concentración de Ti en los compositos sometidos a pretratamiento oxidativo. Por lo tanto se verifica que el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) no ayuda a mejorar el proceso de

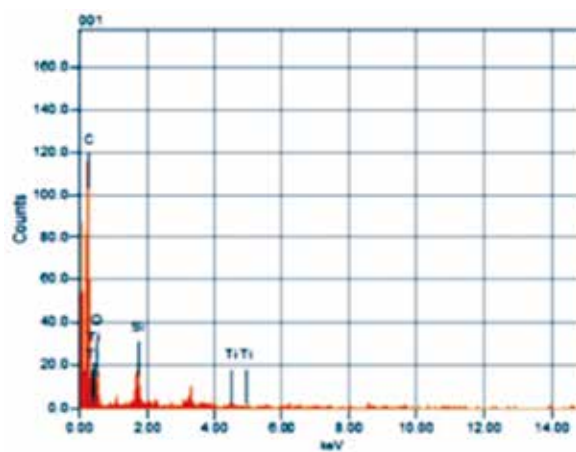
Compositos	TiO ₂ (g)	CA (g)	H ₂ O ₂ (mL)	Nomenclatura
Composito 1	8	160	0	CAESP5%
Composito 2	1,6	160	0	CAESP1%
Composito 3	5	160	0	CAPSP5%
Composito 4	1	160	0	CAOSP1%
Composito 5	8	160	800	CAECP5%
Composito 6	1,6	160	800	CAECP1%
Composito 7	5	100	500	CAPCP5%
Composito 8	1	100	500	CAPCP1%

Tabla 1. Composición porcentual de los compositos sintetizados



Formula	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio	Line
C*	1.14	70.45	0.03	541	0.0055546	K
O*	0.51	23.51	0.03	109	0.0012322	K
Si	0.11	2.84	0.01	350	0.0008424	K
Ti*	0.19	3.00	0.01	358	0.0017181	K
Total	1.95	100.00				

a. Composito en polvo (CA1)



Formula	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio	Line
C	0.88	75.34	0.02	529	0.0054232	K
O*	0.34	23.33	0.03	82	0.0009259	K
Si*	0.03	1.24	0.00	111	0.0002686	K
Ti*	0.00	0.00	0.00	7	0.0000349	K
Total	1.28	100.00				

b. Composito en escamas (CA2)

Figura 2. Análisis EDS de los compositos

Tiempo (min)	Concentración (mg.L ⁻¹)					
	0	5	10	20	40	80
CAPSP5%^a	256,90	27,65	21,53	18,47	16,28	8,81
CAPSP5%^b	256,90	30,01	22,49	21,22	20,46	10,92
CAESP1%^c	256,90	197,29	190,61	184,43	179,36	162,63
CAESP5%^d	256,90	222,28	211,86	208,70	202,99	200,29
CAESP5%^e	256,90	174,61	165,76	155,60	143,77	127,27
C(A) POLVO¹	256,90	11,88	8,53	6,99	4,42	2,72
C(A) ESCAMAS²	256,90	245,60	238,65	233,41	229,58	223,00
C(A) ESCAMAS³	256,90	252,20	245,33	242,95	234,12	168,22
TiO₂⁴	256,90	220,26	206,80	199,87	192,92	182,63

^a Con Agitación - Con Catalizador; ^b Con Agitación-Sin Catalizador; ^c Sin Agitación-Con Catalizador; ^d Sin Agitación-Sin Catalizador; ^e Sin Agitación-Con Catalizador. ¹ Sin Agitación-Con Catalizador; ² Con Agitación - Con Catalizador; ³ Con Agitación-Sin Catalizador; ⁴ Sin Agitación-con Catalizador

Tabla 2. Degradación fotocatalítica de PNF usando compositos en función del tiempo

adherencia del TiO₂ en el carbón activado como lo recomiendan trabajos previos (21).

Actividad foto-catalítica de cada composito en la degradación de PNF

De acuerdo a la figura 3, el comportamiento degradativo del composito CAPSP5%a y CAPSP5%b es similar a la tendencia del carbón activado en polvo virgen, pero la diferencia radica en que el carbón en polvo no degrada, sino que elimina de la solución el PNF adherido en sus paredes. Así mismo CAPSP5%a y CAPSP5%b indica que la adición del agente oxidante no es significativa en la degradación con carbón activado en polvo. Por otro

lado, los compositos con carbón en escamas CAESP5%d y CAESP5%e, muestran una disminución mucho menor de la concentración del contaminante en el tiempo establecido.

Para todos los casos, en los primeros 5 minutos de tratamiento se consiguió la mayor parte de remoción del contaminante, mientras que una vez alcanzado el equilibrio se mantiene una tendencia de degradación constante. En el caso del carbón activado virgen la disminución de la concentración del PNF que se debe al material adsorbente, que retiene

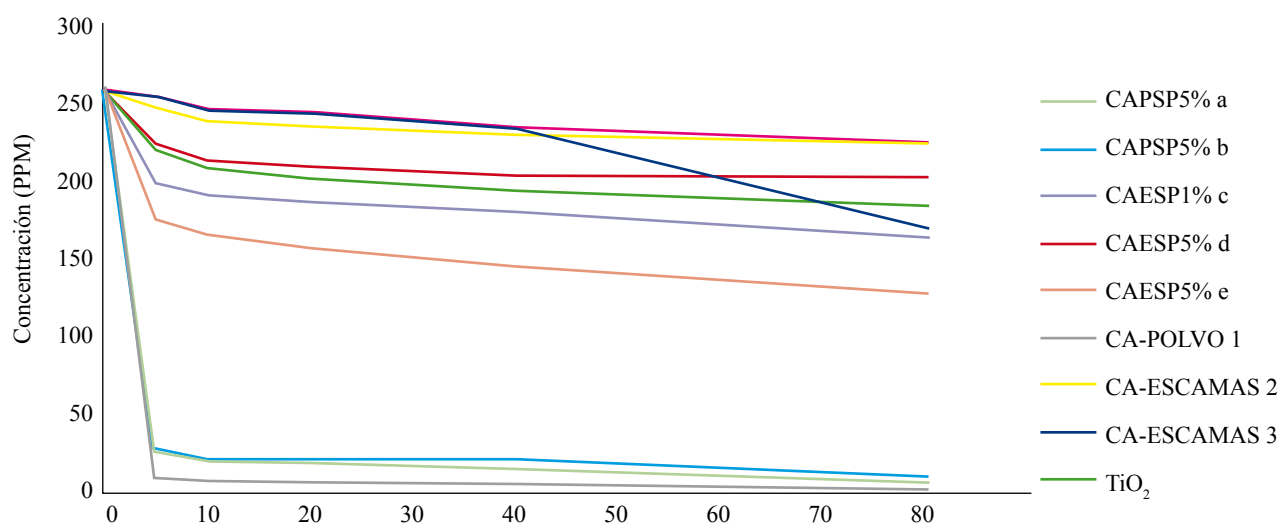
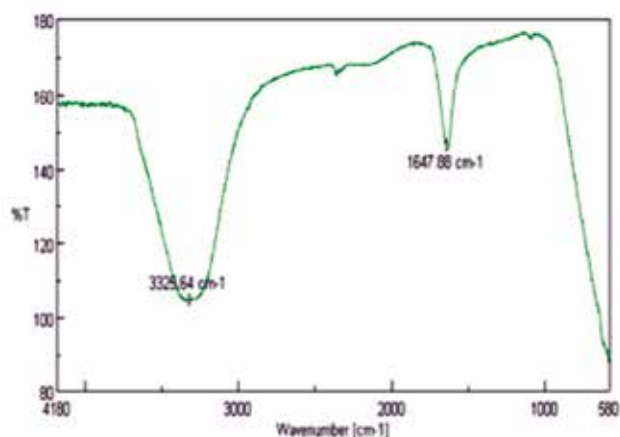
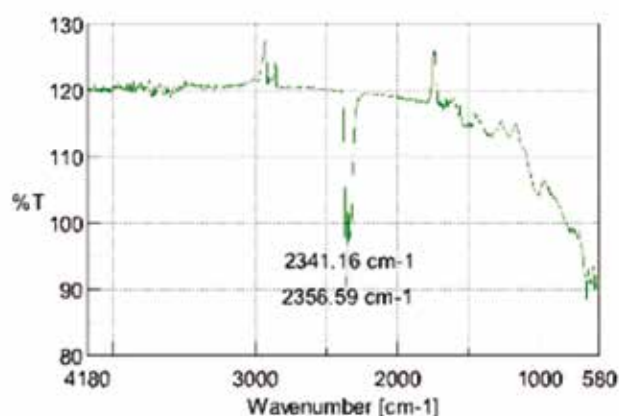


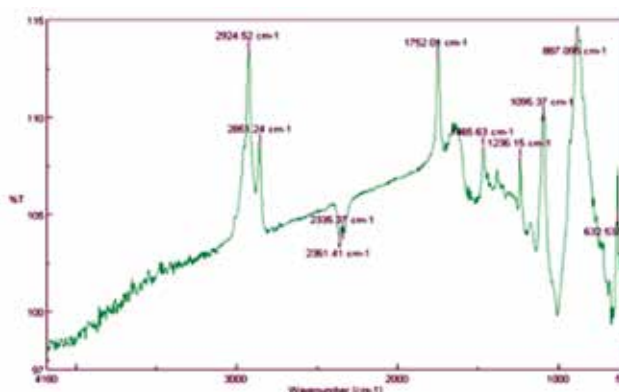
Figura 3. Cinética de degradación del PNF



a. Espectro IR de la Solución Inicial de *p*-Nitrofenol



b. Espectro IR de carbón activado en polvo virgen



c. Espectro IR del compuesto de carbón activo en polvo post tratamiento

Figura 4. Espectros Infra Rojo de los compuestos analizados post tratamiento fotocatalíticos

en su superficie cierta cantidad inicial de PNF hasta saturar sus poros, y no necesariamente hay una degradación fotocatalítica.

La Figura 3 muestra la comparación de las capacidades de remoción de PNF para cada uno de los compuestos.

Con la intención de verificar si el compuesto únicamente adsorbe el contaminante o lo degrada, se hicieron pruebas en el Espectrofotómetro de Infrarrojo, determinando los grupos funcionales presentes en la fase sólida luego del tratamiento. En la Fig. 4, se muestra los picos característicos de la solución de PNF, los cuales son comparados con los análisis del carbón activado virgen y compuesto postratamiento.

El compuesto de carbón en polvo analizado luego del tratamiento fotocatalítico no presenta ningún pico similar al de la solución inicial de PNF (figura 4 a), lo que deja evidencia de que efectivamente el compuesto ha degradado el contaminante y mineralizado en sus respectivos productos de descomposición. Los espectros IR de carbón virgen y del compuesto de carbón activo en polvo postratamiento indican que el carbón activado por su capacidad absorbente retiene el contaminante, condicionado por la posición del grupo -NO_2 en el anillo de benceno(22); y la acción catalítica del TiO_2 adherido a las paredes del soporte y la acción de la luz UV, degradan en su interior el contaminante.

Los resultados del estudio se presentan de acuerdo a 6 factores: agitación, adición de catalizador, tiempo, porcentaje de impregnación de TiO_2 , tipo de carbón activado y pre-tratamiento oxidativo al soporte. Estos factores influyen en la eficiencia de los diferentes ensayos de

degradación. Para cada tipo de composito se realizó las pruebas de degradación a una misma concentración de PNF, donde se comprobó que el CA en polvo, tiene un efecto absorbente muy efectivo en la remoción del PNF y que luego de analizar el composito post tratamiento, el PNF no solo fue retenido sino degradado.

Analizando los resultados de la Figura 3, se aprecia que efectivamente los porcentajes de remoción del PNF de la solución acuosa, presentan una eficiencia en al menos un 99,6% para el caso de los compositos foto-catalizadores, el carbón en polvo virgen presenta un porcentaje de remoción de 99,89%. El composito más óptimo en la degradación del PNF, es CAPSP5% que mantienen mayor adherencia al soporte, al existir más partículas del catalizador consiguiendo la degradación del contaminante en un menor tiempo.

El análisis de degradación del PNF (tabla 2) indica que los valores más eficientes son aquellos cuyo soporte es el carbón activado en polvo, esto debido, a que el carbón activado en polvo posee una gran superficie de contacto en sus poros capaces de retener suficiente catalizador para que este luego interactúe con el contaminante y con ayuda de la luz UV, mineralice el PNF.

IV. CONCLUSIONES

El composito fotocatalizador CA1, sintetizado para la degradación de PNF (250mg.L-1) fue el resultado

de la mezcla fisico-química de carbón activado en polvo con catalizador (dióxido de titanio) al 5% (porcentaje que se adhiere mayoritariamente al carbón activado), con agitación y agente oxidante. Todos estos factores combinados presentan una efectividad del 96,5% de remoción del contaminante PNF en 80 minutos. Alcanzando el equilibrio de degradación dentro de los primeros 5 minutos, en los cuales se logra mineralizar la mayor parte del contaminante, luego del cual la velocidad de reacción no varía significativamente en los 80 minutos de tratamiento. Por su parte el composito CA2 presentó una remoción máxima del 50.5% del PNF en el mismo tiempo de tratamiento. En el estudio de degradación utilizando carbón activado puro se elimina el 98,9% del PNF, pero este solo se elimina por adsorción en los poros del carbón activado hasta saturación, más no degradación del contaminante. El dióxido de titanio puro por su parte elimina el 28,9% mineralizando el PNF.

R eferencias

1. Borrás C, Berzoy C, Mostany J, Scharifker BR. Efecto de la concentración inicial y el potencial de electrodo sobre la cinética de oxidación y la eficiencia de mineralización del p-nitrofenol sobre electrodos de sb-sno 2. 2006;xviii(1).
2. Foo KY, Hameed BH. Decontamination of textile wastewater via TiO₂/activated carbon composite materials. *Adv Colloid Interface Sci* [Internet]. 2010;159(2):130–43. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2010.06.002>
3. Rodriguez-Narvaez OM, Peralta-Hernandez JM, Goonetilleke A, Bandala ER. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2017.
4. Shaoqing Y, Jun H, Jianlong W. Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO₂nanoparticles. *Radiat Phys Chem* [Internet]. 2010;79(10):1039–46. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.05.008>
5. Rodrigues CSD, Soares OSGP, Pinho MT, Pereira MFR, Madeira LM. p-Nitrophenol degradation by heterogeneous Fenton's oxidation over activated carbon-based catalysts. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2017;219:109–22. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.045>
6. Selishchev DS, Kolinko PA, Kozlov D V. Influence of adsorption on the photocatalytic properties of TiO₂/AC composite materials in the acetone and cyclohexane vapor photooxidation reactions. *J Photochem Photobiol A Chem* [Internet]. 2012;229(1):11–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.12.006>

7. Barrera-Díaz C, Cañizares P, Fernández FJ, Natividad R, Rodrigo MA. Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents. *Chem Soc J Mex Chem Soc*. 2014;
8. Byrne C, Subramanian G, Pillai SC. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2017;(July):0–1. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.080>
9. Martins AC, Cazetta AL, Pezoti O, Souza JRB, Zhang T, Pilau EJ, et al. Sol-gel synthesis of new TiO₂/activated carbon photocatalyst and its application for degradation of tetracycline. *Ceram Int* [Internet]. 2017;43(5):4411–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.088>
10. Ouzzine M, Romero-Anaya AJ, Lillo-Ródenas MA, Linares-Solano A. Spherical activated carbon as an enhanced support for TiO₂/AC photocatalysts. *Carbon N Y*. 2014;67:104–18.
11. Asiltürk M, Şener Ş. TiO₂-activated carbon photocatalysts: Preparation, characterization and photocatalytic activities. *Chem Eng J*. 2012;180:354–63.
12. Brienza M, Katsoyiannis IA. Sulfate radical technologies as tertiary treatment for the removal of emerging contaminants from wastewater. *Sustain*. 2017;
13. Liang C, Liu Y, Li K, Wen J, Xing S, Ma Z, et al. Heterogeneous photo-Fenton degradation of organic pollutants with amorphous Fe-Zn-oxide/hydrochar under visible light irradiation. *Sep Purif Technol* [Internet]. 2017;188:105–11. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.027>
14. Zhang J, Huang ZH, Xu Y, Kang FY. Carbon-coated TiO₂ composites for the photocatalytic degradation of low concentration benzene. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater* [Internet]. 2011;26(1):63–70. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805\(11\)60067-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805(11)60067-X)
15. Koyuncu H, Yildiz N, Salgin U, Koroğlu F, Çalimli A. Adsorption of o-, m- and p-nitrophenols onto organically modified bentonites. *J Hazard Mater*. 2011;
16. Zhang CL, Yu YY, Fang Z, Naraginti S, Zhang Y, Yong YC. Recent advances in nitroaromatic pollutants bioreduction by electroactive bacteria. *Process Biochem* [Internet]. 2018;(March):0–1. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2018.04.019>
17. Silva Vargas ME. Preconcentración selectiva de fenoles contaminantes prioritarios y determinación por espectrofotometría uv-visible, cromatografía líquida de alta eficacia y cromatografía de gases/espectrometría de masas. universidad complutense de madrid; 2000.
18. Awfa D, Ateia M, Fujii M, Johnson MS, Yoshimura C. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO₂ composites: A critical review of recent literature. *Water Res*. 2018;
19. Zhang J, Zhou P, Liu J, Yu J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Phys Chem Chem Phys*. 2014;
20. Devi LG, Anitha BG. Exploration of vectorial charge transfer mechanism in TiO₂/SrTiO₃ composite under UV light illumination for the degradation of 4-Nitrophenol: A comparative study with TiO₂ and SrTiO₃. *Surfaces and Interfaces*. 2018;
21. Murillo HA. Obtención de un compuesto de dióxido de titanio y carbono activado a la oxidación fotocatalítica del ión cianuro. 2015;205. Available from: <https://www.google.com.ec/search?q=Extracción+del+titanil+sulfato+del+mineral+ilmenita+y+su+evaluación+en+la+esterificación+del+ácido+oléico.&oq=Extracción+del+titanil+sulfato+del+mineral+ilmenita+y+su+evaluación+en+la+esterificación+del+ácido+oléico.&aqs>
22. Altaher H, Dietrich AM. Characterizing o- and p-nitrophenols adsorption onto innovative activated carbon prepared from date pits. *Water Sci Technol*. 2014;

CONTAMINACIÓN DEL AIRE A FILO DE CALLE EN QUITO, CASO ESTUDIO GUAYAQUIL Y ESPEJO

Air Pollution at Edge of Street in Quito, Case Study Guayaquil and Espejo

^{1,2}David Chuquer Solá*, ¹Santiago Ampudia Vásquez, ¹Carolina Puertas De La Cruz,
¹Leonardo Bustamante Granda, ³Carlos Reina Velasco,
²Francisco Ramírez Cevallos*

¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Pontificia Universidad Católica del Ecuador. Av. 12 de octubre 1076 y Roca, Quito, Ecuador. Código postal 170525.

²Facultad de Arquitectura, Diseño y Arte. Pontificia Universidad Católica del Ecuador. Av. 12 de octubre 1076 y Roca, Quito, Ecuador. Código postal 170525.

³Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Central del Ecuador. Francisco Viteri y Gilberto Sobral s/n, Ciudad Universitaria, Quito, Ecuador. Código postal 170521.

*dchuquer295@puce.edu.ec, dschuquer@uce.edu.ec

R esumen

Se estudió la contaminación del aire a filo de calle en el Centro Histórico de Quito (DMQ) en un punto de alto flujo vehicular mediante el monitoreo continuo de gases y material particulado entre el 5 y 12 de abril de 2018. Se obtuvieron los perfiles horarios de las concentraciones de contaminantes y se pudo explicar su comportamiento. Las mediciones en el estudio no sobrepasaron los límites permisibles nacionales ni internacionales de calidad del aire; sin embargo se observaron picos anómalos en el caso del dióxido de azufre. Se evaluó la correlación cruzada de las series de tiempo entre los datos reportados por estaciones regionales de la Secretaría de Ambiente del DMQ y los datos obtenidos en este estudio, hallándose que el monóxido de carbono presenta una mayor concentración a filo de calle. Al realizar el análisis de componentes principales (ACP) se determinó varios contaminantes correlacionados, lo que corroboran sus ciclos de formación y demuestran la influencia de factores meteorológicos en la contaminación de aire a filo de calle. Finalmente se determinó que las concentraciones de PM₁₀ en aire interior son mayores a lo registrado en aire exterior en el sitio de muestreo.

Palabras claves: contaminación del aire, Quito, contaminantes criterio, ACP, correlacion cruzada.

A bstract

Air pollution at the street edge was studied in the Historical Downtown of Quito (DMQ) at a point of high vehicular flow by continuous gas monitoring and particulate material between April 5 and 12, 2018. Time profiles were obtained of the pollutant concentrations and their behavior was explained. The measurements in the study did not exceed the national and international permissible limits of air quality, however abnormal peaks were observed in the case of sulfur dioxide. The cross-correlation of the time series between the data reported by regional stations of the Secretary of Environment of the DMQ and the data obtained in this study was evaluated, finding that carbon monoxide presents a higher concentration on the street edge. When performing the main components analysis (PCA), several correlated pollutants were determined, which corroborates their formation cycles and de-

monstrates the influence of meteorological factors on air pollution at the street edge. Finally, it was determined that the concentrations of PM_{10} in indoor air are higher than that registered in outdoor air in the sampled point.

Keywords: p-Nitrophenol; photocatalytic degradation; Activated carbon; titanium dioxide; composite

Fecha de recepción: 26-08-2018

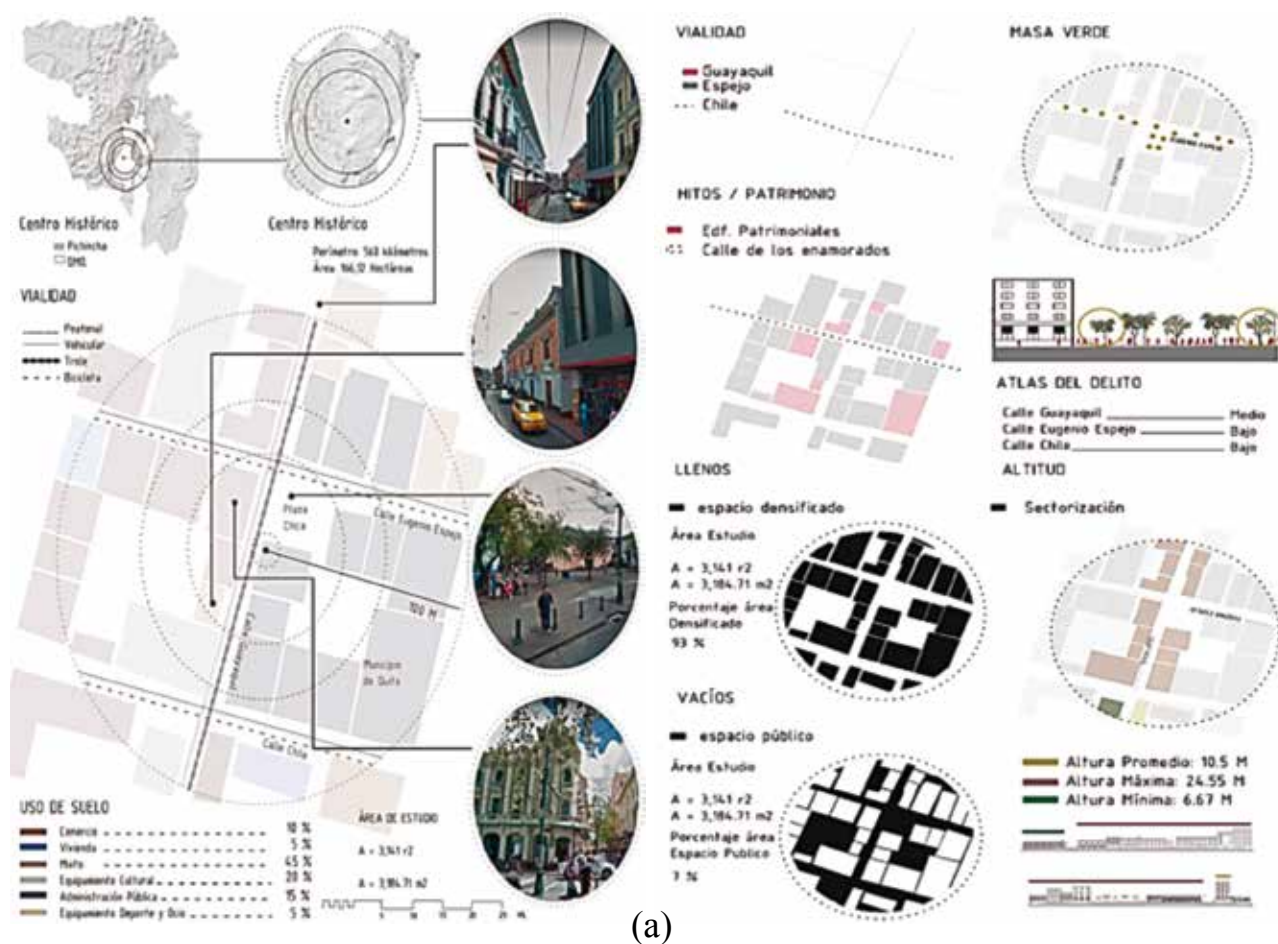
Fecha de aceptación: 03-10-2018

I. INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica es el principal riesgo ambiental para la salud de las personas (1). Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el 92% de personas en el mundo vive en lugares donde no se cumplen los niveles de contaminantes criterio recomendados por esta entidad en lo que se refiere aire ambiente. En el 2012 se estimaron 93 000 muertes en Centro y Sudamérica relacionadas con el decremento en la calidad del aire, siendo las enfermedades más recurrentes el derrame cerebral, las enfermedades coronarias y el cáncer de pulmón. Durante el mismo año se estimó que en el Ecuador se produjeron 2008 muertes relacionadas con la mala calidad del aire debido principalmente a enfermedades coronarias (2), es por ello que el control de la contaminación del aire se ha convertido en un eje principal de la agenda de entidades gubernamentales en el mundo (3). Uno de los problemas más graves es la toxicidad de las partículas la cual ha sido corroborada por diversos estudios a nivel celular los cuales demuestran que afectan profundamente la salud provocando estrés oxidativo en las células, respuestas inmunológicas, inflamación sistémica de órganos respiratorios, daños genómicos del ADN que conlleva a la formación potencial de mutaciones y finalmente tumores(4,5). Las principales fuentes de contaminantes que afectan la calidad del aire son el escape de los autos, la resuspensión de partículas y actividades de cocción de alimentos en locales

comerciales (6). En el Distrito Metropolitano de Quito (DMQ) existen alrededor de 488 000 vehículos (7) que utilizan como combustible gasolina de alto y bajo octanaje (entre 92 y 86 RON) y diésel con un contenido de azufre de 500 ppm (8), que al estar a 2 850 msnm provocan su combustión incompleta favoreciendo la emisión de hidrocarburos aromáticos policíclicos (9). Según reportes de la Secretaria de Ambiente del DMQ, las mayores emisiones de gases y partículas se ubican entre las 7h00 y 10h00 am y entre las 17h00 y 20h00 pm (10).

Sobre la base de la evidencia científica, desde el 2004 la Secretaria de Ambiente del DMQ controla la calidad del aire mediante una Red Automática (RAUTO) con ocho estaciones regionales a lo largo de la ciudad y los valles aledaños con monitores continuos que entregan información horaria de los niveles de contaminantes en la ciudad. Así mismo, dispone de la Red de Monitoreo Pasivo (REMPA) que cuenta con 39 dispositivos para la supervisión de la calidad del aire a filo de calle, cuyos valores indican la concentración promedio de contaminantes en periodos más extensos (días o meses), utilizando estimaciones respecto a la adsorción de contaminantes en los dispositivos. A pesar de la aplicabilidad de los monitores pasivos (11), lamentablemente no permiten obtener perfiles horarios del comportamiento de los contaminantes. La RAUTO ha reportado que en el DMQ durante el 2015 y 2016 se han superado los límites máximos permisibles recomendados por la OMS en materia de partículas PM_{10} , $PM_{2.5}$ y O_3 (12), mientras que la REMPA ha reportado que existen mediciones a filo de calle donde los contaminantes superan los límites permisibles como en la Marín, Necochea, Basílica, Puente del Guambra, Cumbayá, Camal, Carapungo y Centro Histórico (12). Numerosas investigaciones han resaltado la necesidad de realizar estudios de contaminación del aire a filo de calle debido a las diferencias encontradas respecto a los niveles de contaminantes registrados por estaciones de medición regional (13–15), por lo que se hace necesario un estudio profundo a filo de calle con monitores continuos que permitan obtener perfiles horarios del comportamien-



(a)



(b)

Figura 1. a. Descripción del punto de monitoreo Secretaria de Seguridad y Gobernabilidad del DMQ;
b. Puntos de muestreo de calidad del aire

to de los contaminantes atmosféricos ya que aproximadamente el 25% de la población en el DMQ vive en cercanías de vías con alto tráfico vehicular (16).

Dentro de los objetivos del estudio está conocer el estado de la contaminación del aire a filo de calle en el Centro Histórico de Quito, obtener perfiles horarios para las concentraciones de los contaminantes, comparar los valores obtenidos con límites máximos permisibles nacionales e internacionales de calidad del aire y realizar el análisis de componentes principales para identificar las variables que están correlacionadas en la contaminación del aire a filo de calle en el punto de monitoreo. En este caso se presentan resultados del monitoreo realizado en la Secretaría de Seguridad y Gobernabilidad del DMQ, ubicada en el centro histórico de Quito en la calle Espejo, entre Guayaquil y Montúfar como lo indica la figura 1. El trabajo fue presentado como ponencia en el “I Congreso Internacional de Química Ecuador 2018” el 31 de julio de 2018 y se enmarca en el proyecto “Estudio de la contaminación del aire a filo de calle y sus impactos en zonas de alto tráfico de la ciudad de Quito” financiado por la Pontificia Universidad Católica del Ecuador (PUCE), en el que actualmente se están realizando estudios

similares al expuesto en este trabajo en 10 zonas críticas de la ciudad.

II. MATERIAL Y MÉTODOS

Se ejecutó el monitoreo de calidad del aire en la Secretaría de Seguridad y Gobernabilidad del DMQ ubicada en la calle Espejo entre Montúfar y Guayaquil en el Centro Histórico del DMQ en uno de los puntos de mayor congestión vehicular de la ciudad. Algunas características sociales y arquitectónicas de la zona se especifican en la figura 1, siendo una zona de alta densidad poblacional con calles estrechas que puede provocar la acumulación de contaminantes. Se realizaron mediciones de aire ambiente en exteriores, en el balcón del edificio de la Secretaría de Seguridad y Gobernabilidad, punto de coordenadas UTM 777017.04m E, 9975583.79m S, zona 17M. Las mediciones de aire interior se realizaron en el ingreso al edificio, en coordenadas UTM 777109.25m E, 9975589.55m S, zona 17M.

La calidad del aire ambiente fue monitoreada con el AQM60 Environmental Monitor V5.0 de AEROQUAL durante 7 días por 24 horas entre el 5 y 12 de abril de 2018. La calidad del aire interior a nivel del suelo fue monitoreada con el equipo AEROCET 531S de METONE durante el 09 y 10 de abril de 2018 por 12 horas entre las 07h00 y las 19h00. Los parámetros analizados, y los métodos instrumentales se detallan en la tabla 1.

Los datos de partículas (PM_{10E} , PM_1 , $PM_{2.5}$, PM_4 y PM_{10}) fueron reportados en microgramos por metro cúbico ($\mu g/m^3$) corregidos a condiciones de referencia, es decir a 25 grados Celsius ($^{\circ}C$) y 760 milímetros de mercurio

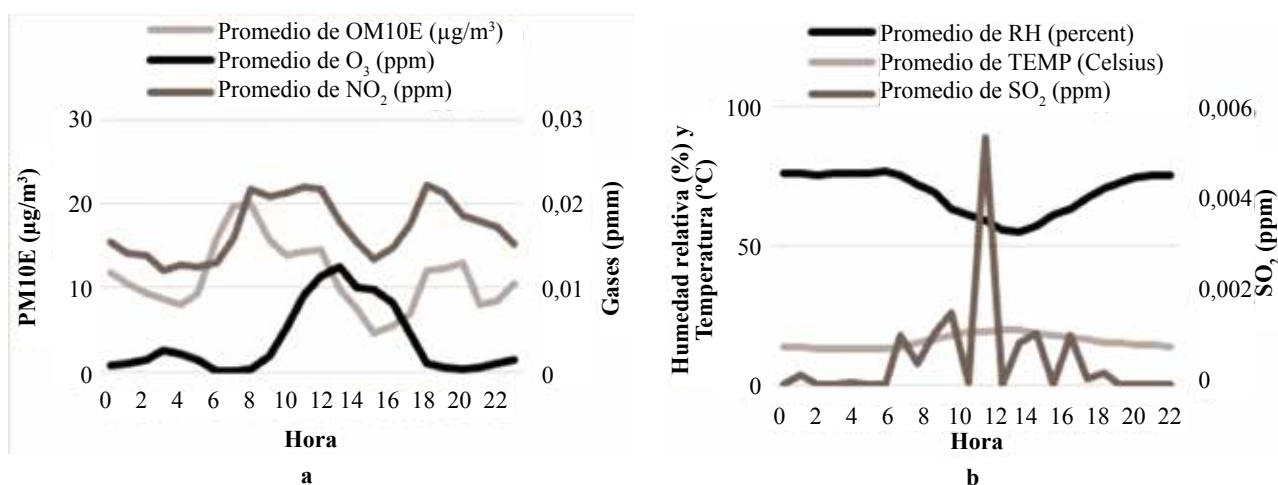


Figura 2. a. Series de tiempo con promedios de una hora para O3, NO₂ y PM10E; b. Series de tiempo con promedios de una hora para SO₂ con RH y TEMP.

Sensor	Método instrumental	Aplicación	Captura de datos
Monóxido de carbono (CO)	Semiconductor sensible a gas (GSS)	Aire exterior	Cada dos minutos
Dióxido de carbono (CO ₂)	Infrarrojo no dispersivo (NDIR)	Aire exterior	Cada dos minutos
Ozono (O ₃)	GSS	Aire exterior	Cada dos minutos
Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	GSS	Aire exterior	Cada dos minutos
Dióxido de Azufre (SO ₂)	GSS	Aire exterior	Cada dos minutos
Partículas con diámetro aerodinámico menor a 10 micrómetros en exteriores (PM10E)	Dispersión de luz	Aire exterior	Cada dos minutos
Velocidad del viento (WS) y dirección del viento (WD)	Sensor ultrasónico	Aire exterior	Cada dos minutos
Temperatura (TEMP)	Sensor bnd-gab de temperatura	Aire exterior	Cada dos minutos
Humedad (RH)	Sensor de film capacitivo	Aire exterior	Cada dos minutos
Partículas en interiores PM1, PM2.5, PM4, PM10 y partículas sedimentables totales (TSP)	Contador de partículas	Aire interior	Cada diez minutos

Tabla 1: Descripción de monitores de calidad de aire y captura de datos

(mmHg) según lo establecido en el Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente del Ecuador (17), mientras que los gases (CO, CO₂, O₃, NO₂, SO₂) se reportaron en partes por millón (ppm). Debido a que la normativa nacional de calidad del aire indica límites permisibles en µg/m³ a condiciones de referencia, para compararlos con los valores medidos en el estudio, se aplicó la siguiente ecuación:

$$\mu\text{g}/\text{m}^3 = 1000 * \text{ppm} * K \quad (1)$$

Donde K es un factor relacionado con la densidad del contaminante a condiciones de 25 °C y 760 mmHg. Los factores son: K_{CO}=1.14; K_{O₃}=1.96; K_{NO₂}=1.88; K_{SO₂}=2.62. Se realizaron series de tiempo con promedios de una hora de los datos adquiridos por los equipos detallados anteriormente. El análisis de componentes principales (ACP) se realizó con el complemento de Excel, XLSTAT® que genera un círculo de correlación de las variables analizadas. La comparación de las series de tiempo obtenidas en los monitoreos realizados en este estudio con los datos reportados por la Secretaría de Ambiente del DMQ (estación regional Centro Histórico para los parámetros NO₂, CO, O₃ y SO₂) se realizó aplicando la correlación cruzada con el paquete estadístico Rstudio® Version 0.99.903, obteniéndose los gráficos que relacionan la función de autocorrelación con el número

de retrasos de cada una de las series de tiempo evaluadas (18).

III. RESULTADOS

En las figuras 2 y 3 se detallan las series de tiempo de los contaminantes analizados y su comparación en diferentes contextos como el ámbito meteorológico o su correlación con otros contaminantes criterio. La figura 4 detalla los resultados del análisis de componentes principales.

IV. DISCUSIÓN

Análisis de series de tiempo

La figura 2a indica el comportamiento del NO₂, O₃ y PM_{10E} durante el día en promedios de una hora tomando en cuenta las mediciones de los siete días de monitoreo (entre el 5 y 12 de abril de 2018). Los patrones observados son recurrentes en varias zonas de Quito (19).

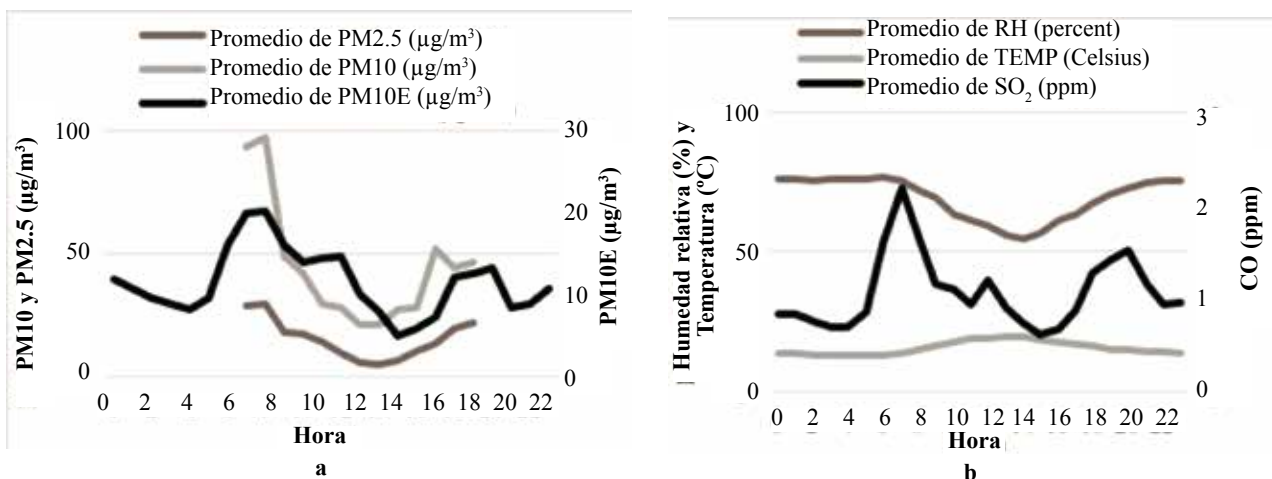


Figura 3. Series de tiempo con valores de una hora para: a. material particulado en exteriores $\text{PM}_{10\text{E}}$ e interiores PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$; b. CO y la influencia de TEMP y RH.

El $\text{PM}_{10\text{E}}$ registra picos máximos entre las 6h00 y 8h00, debido principalmente al alto tráfico vehicular de la mañana y las bajas temperaturas que no permiten la adecuada dispersión de los contaminantes. A medida que avanza el día y la altura de la capa de mezcla atmosférica aumenta (incluso superando los 2000 metros sobre el nivel del suelo), las concentraciones de los contaminantes disminuyen (20). Entre las 18h00 y 20h00 se registra nuevamente un pico por el aumento del tráfico vehicular en la zona.

El comportamiento de las partículas durante el día en parte se debe a que el aumento de la humedad relativa en las primeras horas de la mañana y en la tarde provoca una disminución en la eficiencia de combustión de motores favoreciendo el aumento de emisión de partículas (21) lo cual es corroborado por un aumento en las concentraciones de CO y NO_2 en las horas pico. Se ha evidenciado que la composición química de las partículas en zonas en las que existe mayor tráfico vehicular contienen mayor cantidad de metales pesados como Pb, As, y Zn respecto a zonas con bajo flujo vehicular (16).

La intensa actividad antropogénica, acompañada por la alta radiación solar de la ciudad (máxima a las 13h00)

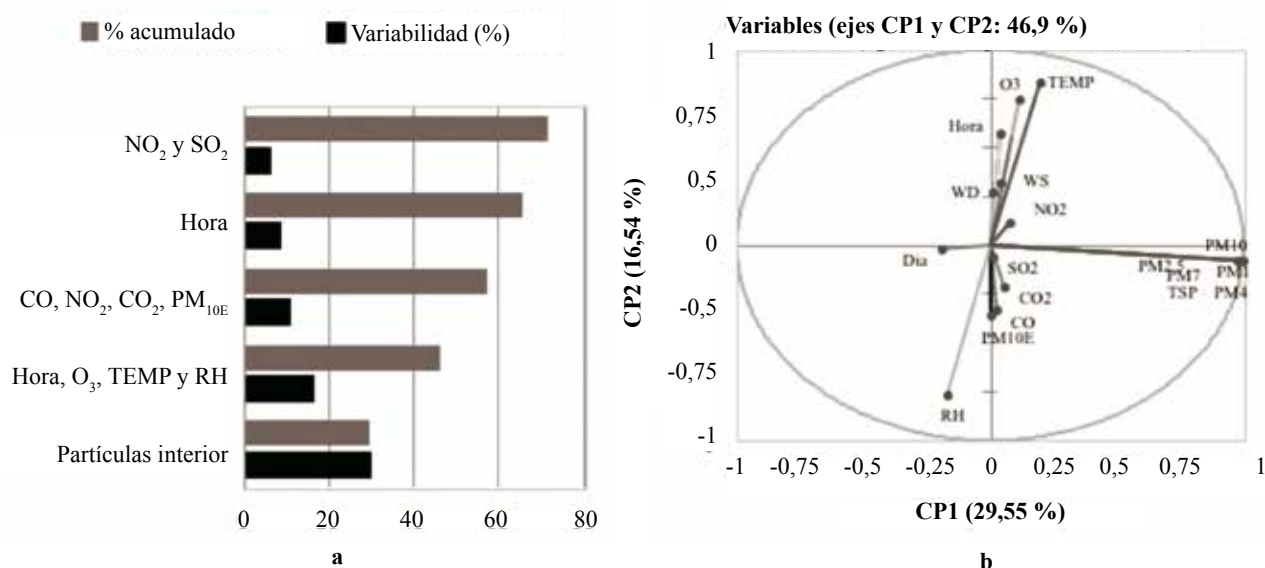


Figura 4. a. Contribución de las componentes principales a la variabilidad total de los datos; b. Circulo de correlación de variables medidas

provoca condiciones químicas que favorecen la formación O_3 que registra un pico máximo a las 13h00, mientras que el NO_2 registra picos máximos entre las 8 y 12 del mañana y a las 18h00. Es notorio que los niveles de NO_2 permanecen estables durante el periodo de máxima actividad antropogénica (7h00 a 19h00) excepto durante los picos de O_3 por su reducción a monóxido de nitrógeno. En la figura 2b, se observa que el SO_2 es un parámetro dependiente de los niveles de humedad relativa en el ambiente debido a su alta constante de Henry respecto a los otros contaminantes criterio (22). El SO_2 aumenta su concentración considerablemente en periodos del día cuando la humedad disminuye y la temperatura aumenta, es decir entre las 10h00 y 15h00.

En el caso del CO , se observan picos de concentración a las 7h00 y 20h00, periodo en el que se registra la mayor actividad vehicular como se observa en la figura 3b similar a lo que ocurre con el PM_{10E} . Parámetros meteorológicos como la humedad relativa y la temperatura no influyen drásticamente en los niveles de este contaminante.

Comparación con límites permisibles

Durante el monitoreo se registraron picos de concentración que exceden el valor numérico de los límites permisibles de las normas nacionales e internacionales vigentes, sin embargo al realizar los promedios temporales no se registraron incumplimientos de la normativa respecto a los límites permisibles establecidos en el Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA) Libro VI anexo 4 ni los límites recomendados para calidad del aire establecidos por la OMS (17,23).

Correlación cruzada

Se compararon mediante correlación cruzada las series de tiempo de los parámetros CO , NO_2 , SO_2 y O_3 entre la estación regional "Centro Histórico" y la estación a filo de calle instalada en este estudio. Los resultados sugieren que las concentraciones de CO registradas a filo de calle son superiores y con comportamientos similares a lo reportado por la estación Centro Histórico de la Secretaría de Ambiente. Para el caso del O_3 y NO_2 , los valores medidos en este estudio son similares a la estación de monitoreo regional (Centro Histórico), mientras que el SO_2 es un parámetro netamente dependiente del punto de monitoreo en estudio. No se pudo comparar los niveles de partículas PM_{10E} con los niveles reportados por una estación regional debido a que no existen datos reportados

por la Secretaría de Ambiente del DMQ para estaciones cercanas.

Comparación aire interior y exterior

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos ha indicado que las intersecciones señalizadas de tráfico y carreteras son sitios donde usualmente existen concentraciones de contaminantes atmosféricos superiores respecto a lo registrado en estaciones regionales. Las emisiones son principalmente de los escapes de vehículos (24) pudiendo existir ingreso de estos contaminantes a los interiores vía ventilación e infiltración (25). La intrusión de contaminantes afecta tanto a residencias como oficinas y entidades educativas (8). Estudios sobre la afectación que sufren niños que viven en las cercanías de vías con alto tráfico en Quito (< 100 m) confirman un decremento en su salud cardiovascular (16,26). Con este antecedente, se comparó la concentración de partículas en exteriores e interiores en el punto de monitoreo estudiado cuyos comportamientos son muy similares entre sí como se observa en la figura 3a; sin embargo las concentraciones de partículas en interiores son mayores a las registradas en exteriores. Estos resultados son consistente a lo publicado por Raysoni (8).

ACP

Finalmente se realizó el ACP de las variables analizadas. La figura 4a muestra los pesos de cada uno de las componentes principales (CP) en la variabilidad total de los datos, observándose que los primeras dos CP explican el 46,09% de la variabilidad. La primera CP aborda las partículas medidas en interiores y la segunda CP la variabilidad de los datos a través del día, los niveles de ozono, la humedad y la temperatura. Respecto al círculo de correlación descrita en la figura 4b, podemos determinar la formación de grupos de variables que se com-

portan de manera similar. Un grupo de variables correlacionadas es el formado por las partículas medidas en aire interior. Otro grupo de variables correlacionadas son los contaminantes primarios CO, CO₂ y PM_{10E} los cuales están inversamente correlacionados con los niveles de O₃ y TEMP.

V. CONCLUSIONES

El estudio permitió conocer el comportamiento de varios contaminantes criterio en un punto de alto tráfico del DMQ. Pudieron obtenerse los perfiles horarios de los contaminantes en el periodo de análisis e identificar la influencia de factores meteorológicos en los niveles de los contaminantes y sus correlaciones. Se determinó que los niveles registrados en el punto de monitoreo no sobrepasaron los máximos permisibles establecidos

por la legislación ecuatoriana de calidad del aire ni los lineamientos de la OMS; sin embargo, se encontró que a filo de calle existen niveles superiores de CO respecto a lo reportados por las estaciones regionales. Adicionalmente, mediante mediciones realizadas en ambientes interiores se pudo encontrar que existen mayores concentraciones de partículas respecto al aire exterior. Actualmente estudios similares al desarrollado en este trabajo se están realizando en diez zonas críticas de la ciudad lo que va a permitir tener un panorama integral de las condiciones de calidad de aire ambiente e interior en zonas afectadas por las vías de alto tráfico vehicular.

VI. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Pontificia Universidad Católica del Ecuador por el financiamiento a través del proyecto O13024. Adicionalmente los autores agradecen a la Dra. Astrid Aguirre de la Secretaría de Seguridad y Gobernabilidad del DMQ por las gestiones para el acceso a los puntos de monitoreo.

R eferencias

1. Prüss-Ustün, A., Wolf, J., Corvalan, C., Bos, R., Neira, M. Preventing disease through healthy environments: a global assessment of the burden of disease from environmental risks [Internet]. 2da ed. Geneva: World Health Organization; 2016 [citado 21 de agosto de 2018]. Disponible en: http://www.who.int/quantifying_ehimpacts/publications/preventing-disease/en/
2. WHO. Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease [Internet]. Geneva: WHO; 2016. 1-131 p. Disponible en: <http://www.who.int/phe/publications/air-pollution-global-assessment/en/>
3. 52 Consejo Directivo de OPS. Plan Estratégico de la Organización Panamericana de la Salud 2014-2019. «En pro de la salud: Desarrollo sostenible y equidad» [Internet]. Washington: OPS; 2013 oct [citado 21 de agosto de 2018] p. 1-162. Report No.: OD345. Disponible en: <http://apps.who.int/iris/handle/10665/165204>
4. Steiner S, Bisig C, Petri-Fink A, Rothen-Rutishauser B. Diesel exhaust: current knowledge of adverse effects and underlying cellular mechanisms. Archives of Toxicology. 1 de julio de 2016;90(7):1541-53.
5. Cevallos VM, Díaz V, Sirois CM. Particulate matter air pollution from the city of Quito, Ecuador, activates inflammatory signaling pathways in vitro. Innate Immunity. 2017;23(4):392-400.
6. Lee BP, Li YJ, Yu JZ, Louie PKK, Chan CK. Characteristics of submicron particulate matter at the urban roadside in downtown Hong Kong—Overview of 4 months of continuous high-resolution aerosol mass spectrometer measurements. J Geophys Res Atmos. 18 de junio de 2015;120(14):7040-58.
7. Romero, Daniel. De 488 mil vehículos, 400 mil se matricularon en el 2016 en Quito. El Comercio [Internet]. 12 de enero de 2017 [citado 21 de agosto de 2018]; Disponible en: <https://www.elcomercio.com/actualidad/quito-vehiculos-matriculacion-tramites.html>

8. Raysoni AU, Armijos RX, Weigel MM, Montoya T, Eschanique P, Racines M, et al. Assessment of indoor and outdoor PM species at schools and residences in a high-altitude Ecuadorian urban center. *Environ Pollut.* julio de 2016;214:668-79.
9. Brachtel MV, Durant JL, Perez CP, Oviedo J, Sempertegui F, Naumova EN, et al. Spatial and temporal variations and mobile source emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons in Quito, Ecuador. *Environ Pollut.* 1 de febrero de 2009;157(2):528-36.
10. Secretaria de Ambiente del DMQ. Informe final Inventario de emisiones de contaminantes criterio 2011 [Internet]. Quito: Secretaria de Ambiente del DMQ; 2014 [citado 21 de agosto de 2018] p. 1-53. Report No.: 5to. Disponible en: <http://www.quitoambiente.gob.ec/ambiente/index.php/informes#inventario-de-emisiones-2011>
11. Rosario L, Pietro M, Francesco SP. Comparative Analyses of Urban Air Quality Monitoring Systems: Passive Sampling and Continuous Monitoring Stations. *Energy Procedia.* 1 de noviembre de 2016;101:321-8.
12. Diaz Suarez Valeria. Informe de la calidad de aire - 2016 [Internet]. Quito: Municipio del DMQ; 2017 may p. 1-55. Report No.: IAMQ/17. Disponible en: http://www.quitoambiente.gob.ec/ambiente/images/Secretaria_Ambiente/red_monitoreo/informacion/ICA2016.pdf
13. Moore A, Figliozzi M, Monsere C. Air Quality at Bus Stops. *Transp Res Rec.* 9 de octubre de 2012;2270:76-86.
14. Wang X (Richard), Oliver Gao H. Exposure to fine particle mass and number concentrations in urban transportation environments of New York City. *Transp Res D.* 1 de julio de 2011;16(5):384-91.
15. Gulliver J, Briggs DJ. Personal exposure to particulate air pollution in transport microenvironments. *Atmos Environ.* 1 de enero de 2004;38(1):1-8.
16. Raysoni AU, Armijos RX, Weigel MM, Echanique P, Racines M, Pingitore NE, et al. Evaluation of Sources and Patterns of Elemental Composition of PM_{2.5} at Three Low-Income Neighborhood Schools and Residences in Quito, Ecuador. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [Internet]. 2017;14(7). Disponible en: <http://www.mdpi.com/1660-4601/14/7/674>
17. Ministerio del Ambiente del Ecuador. Norma de calidad del aire ambiente o nivel de inmisión, Libro VI Anexo 4. Registro Oficial jun 7, 2011 p. 8-15.
18. Venables, W.N., Ripley, B.D. *Modern Applied Statistics with S.* 4th ed. New York: Springer-Verlag New York; 2002. 1-498 p. (Statistics and Computing).
19. Cazorla M. Análisis de los datos horarios de radiación solar y abundancia de ozono del Distrito Metropolitano de Quito del 2007 al 2012. *Aci.* 2013;5(2):c67-78.
20. Cazorla M. Air quality over a populated Andean region: Insights from measurements of ozone, NO, and boundary layer depths. *Atmos Pollut Res.* 1 de enero de 2016;7(1):66-74.
21. Zalakeviciute R, López-Villada J, Rybarczyk Y. Contrasted Effects of Relative Humidity and Precipitation on Urban PM_{2.5} Pollution in High Elevation Urban Areas. *Sustainability* [Internet]. 2018;10(6). Disponible en: <http://www.mdpi.com/2071-1050/10/6/2064>
22. Sander R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmos Chem Phys.* 2015;15(8):4399-4981.
23. WHO. Air quality guidelines. Global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide [Internet]. third revision. Copenhagen: Publications WHO Regional Office for Europe; 2006 [citado 7 de septiembre de 2018]. 484 p. Disponible en: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/78638/E90038.pdf
24. Goel A, Kumar P. A review of fundamental drivers governing the emissions, dispersion and exposure to vehicle-emitted nanoparticles at signalised traffic intersections. *Atmos Environ.* 1 de noviembre de 2014;97:316-31.
25. Ai ZT, Mak CM. A study of interunit dispersion around multistory buildings with single-sided ventilation under different wind directions. *Atmos Environ.* 1 de mayo de 2014;88:1-13.

26. Armijos RX, Weigel MM, Myers OB, Li W-W, Racines M, Berwick M. Residential Exposure to Urban Traffic Is Associated with Increased Carotid Intima-Media Thickness in Children. *J Environ Public Health*. 2015;2015:11.

MÉTODO BOOTSTRAP PARA HIPÓTESIS CONCERNIENTES A LA DIFERENCIA DE MEDIAS PARA MUESTRAS PAREADAS: APLICACIONES

Bootstrap Method for Hypotheses Concerning the Difference of Means for Paired Samples: Applications

¹Antonio Meneses* ²Lourdes Zuñiga, ²Carlos Santos, ²Silvia Haro,
²Nancy Chariguamán ²Luis Vera

¹Universidad Nacional de Chimborazo, Riobamba, Ecuador

²Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador

* ameneses@unach.edu.ec

Resumen

En este trabajo se propone un método flexible para calcular un intervalo de confianza con réplicas Bootstrap para la diferencia de medias de dos muestras pareadas sin necesidad de normalidad, en el ámbito de la teoría de hipótesis. La hipótesis nula se rechaza si el intervalo de confianza no contiene el 0, caso contrario se acepta. Dos aplicaciones se realizan con las variables: producción mensual de leche y producción promedio mensual de leche, de vacas alimentadas solo con forraje y con forraje más ensilaje de maíz. También se realiza un estudio de simulación con muestras normales que se obtienen resultados similares con el método comúnmente utilizado de la t-Student y el método propuesto Bootstrap.

Palabras claves: método bootstrap, diferencias-medias, muestras pareadas.

Abstract

In this paper, we propose a flexible method to calculate a confidence interval with bootstrap replicas for the mean difference of two paired samples without the need of normality, in the field of hypothesis theory. The null hypothesis is rejected if the confidence interval does not contain the 0, otherwise it is accepted. Two applications are made with the variables: monthly milk production and average monthly milk production, from cows fed only with forage and with forage plus corn silage. A simulation study is also carried out with normal samples, obtaining similar results with the commonly used method of t-Student and the proposed Bootstrap method.

Keywords: bootstrap method, differences-means, paired samples.

Fecha de recepción: 08-06-2018

Fecha de aceptación: 24-10-2018

I. INTRODUCCIÓN

Los métodos paramétricos comunes para la diferencia de medias en el contexto de la teoría de hipótesis tienen condiciones fuertes que deben cumplir las variables, una

de ellas es la normalidad (3). El método que se propone es muy flexible en cuanto a que las variables sean normales o no. Este método basado en Bootstrap (1,2), principalmente se centra en calcular un

intervalo de confianza para la diferencia de medias de dos muestras pareadas de acuerdo a lo siguiente:

Primero, se realiza la parte teórica propuesta en forma de algoritmo con 9 pasos en los que se detalla claramente la manera de calcular el intervalo de confianza Bootstrap para la diferencia de medias de dos muestras pareadas.

Segundo, se presentan los lineamientos para seleccionar la hipótesis nula, notación para las hipótesis (3). También se plantea de manera sistemática la prueba de hipótesis en cinco pasos haciendo énfasis en el método Bootstrap propuesto. Tercero, se realizan los resultados y las discusiones al aplicar los cinco pasos de la prueba de hipótesis usando el intervalo de confianza Bootstrap al 95% para la diferencia de medias de dos muestras pareadas. También se realiza un estudio de simulación con muestras normales mediante la función *rnorm* del *software* R (6), obteniendo resultados similares con el método comúnmente utilizado de la t-Student y el método propuesto Bootstrap.

Por último, se dan las conclusiones del trabajo.

Intervalo de confianza Bootstrap en hipótesis concernientes para la diferencia de medias en muestras pareadas.

El método Bootstrap es un procedimiento estadístico que sirve para aproximar la distribución en el muestreo (normalmente de un estadístico). Para ello se procede mediante remuestreo, es decir, obteniendo muestras mediante algún procedimiento aleatorio que utilice la muestra original (2). sobre la base de los aspectos generales de este método y sin dejar de lado la hipótesis nula, se calcula el intervalo de confianza para la diferencia de medias de dos muestras pareadas usando los pasos del siguiente algoritmo:

1. Dada la muestra pareada:

$$(X, Y) = \{(X_1, Y_1), \dots, (X_n, Y_n)\}$$

crear la muestra de diferencias:

$$D = \{X_1 - \bar{X} - Y_1 + \bar{Y}, \dots, X_n - \bar{X} - Y_n + \bar{Y}\}$$

2. Para cada $i = 1, 2, \dots, n$ arrojar

$$U_i \sim U(0, 1) \text{ y hacer } D_i^* = D_{[nU_i] + 1}$$

3. Obtener $\bar{D}^* = \frac{1}{n} \sum D_i^*$

$$S_{D^*}^2 = \frac{1}{n-1} \sum (D_i^* - \bar{D}^*)^2$$

4. Calcular el estadístico bootstrap:

$$R^* = \frac{\bar{D}^*}{\frac{S_{D^*}}{\sqrt{n}}}$$

5. Repetir B veces los pasos 2, 3 y 4 para obtener las B réplicas bootstrap de R^* . Luego ordenar de forma creciente estas réplicas del modo que:

$$R_1^* \leq R_2^* \leq \dots \leq R_B^*$$

6. Calcular los puntos críticos, inferior y superior al nivel de significancia α :

$$p.c.inf = R_{\left[B \frac{\alpha}{2}\right]}^*$$

$$p.c.sup = R_{\left[B(1 - \frac{\alpha}{2})\right]}^*$$

7. Calcular los límites inferior y superior del intervalo de confianza para el nivel de significancia α (ver detalles en el numeral 4 de la prueba de hipótesis):

lim.inf =

$$\bar{DIF} - p.c.sup \sqrt{\frac{S_{DIF}^2}{n}}$$

Lim.sup =

$$\bar{DIF} - p.c.inf \sqrt{\frac{S_{DIF}^2}{n}}$$

Donde $DIF = X - Y$, $\overline{DIF} = \overline{X} - \overline{Y}$, S_{DIF}^2 es la desviación típica muestral, $[[\cdot]]$ la función parte entera y $U(0,1)$ es la distribución uniforme en el intervalo $(0, 1)$.

Hipótesis nulas y prueba de hipótesis para diferencia de medias en muestras pareadas (3)

• Lineamiento para seleccionar la hipótesis nula:

Cuando la meta de un experimento sea establecer una afirmación, la negación de la afirmación debería tomarse como la hipótesis nula. La afirmación se convierte en la hipótesis alternativa.

Notación para las hipótesis:

H_0 : hipótesis nula

H_1 : hipótesis alternativa.

• Prueba de hipótesis:

Para tratar sistemáticamente los problemas de pruebas de hipótesis, será útil proceder como se bosqueja en los siguientes cinco pasos (3):

1. Formular una hipótesis nula (H_0) y una hipótesis alternativa (H_1) adecuada que se acepte cuando deba rechazarse la hipótesis nula. Estadísticamente se procede a considerar la muestra de las diferencias:

$$DIF = X - Y$$

Esta colección de diferencias se trata como una muestra aleatoria de tamaño n de una población que tiene media μ_{DIF} . Donde $\mu_{DIF}=0$ se interpreta como indicador de que las medias de las dos variables son las mismas (hipótesis nula), así como $\mu_{DIF} \neq 0$ como indicador de que la media de la variable X es diferente que la media de la variable Y (hipótesis alternativa).

2. Especificar el nivel de significancia α .

3. Construir un criterio para poner a prueba la hipótesis nula contra la alternativa dada.

4. A partir de los datos, calcular el intervalo de confianza con el algoritmo Bootstrap propuesto basado en la razón:

$$R = \frac{\overline{DIF} - \mu_{DIF}}{\frac{S_{DIF}}{\sqrt{n}}}$$

donde los límites del intervalo de confianza para μ_{DIF} esta dado:

$$R_{inf} < \frac{\overline{DIF} - \mu_{DIF}}{\frac{S_{DIF}}{\sqrt{n}}} < R_{sup}$$

R_{inf} y R_{sup} son estimados con el algoritmo Bootstrap propuesto obteniendo:

$$p.c.inf. < \frac{\overline{DIF} - \mu_{DIF}}{\frac{S_{DIF}}{\sqrt{n}}} < p.c.sup$$

A continuación despejando μ_{DIF} sus límites del intervalo de confianza de son:

Límite inferior:

$$\overline{DIF} - p.c.sup \frac{S_{DIF}}{\sqrt{n}}$$

Límite superior:

$$\overline{DIF} - p.c.inf \frac{S_{DIF}}{\sqrt{n}}$$

5. Decidir si hay que rechazar la hipótesis nula o fallar en rechazarla, al verificar que el cero no pertenece o pertenece al intervalo de confianza de μ_{DIF} respectivamente.

II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fuente de datos:

El desarrollo del trabajo se realiza con dos variables: producción mensual de leche y producción promedio mensual de leche, en vacas alimentadas solo con forraje y con forraje más ensilaje de maíz en los meses de julio y agosto respectivamente. Estas muestras son tomadas en la Estación Experimental Tunshi, Facultad de Ciencias Pecuarias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador.

Aplicaciones de inferencias concernientes a la diferencia de medias en prueba de hipótesis para muestras pareadas

- Diferencia de medias entre las muestras pareadas:

X: producción de leche en litros de 20 vacas alimentadas solo con forraje en el mes de julio de 2017.

Y: producción de leche en litros de 20 vacas alimentadas con forraje más ensilaje de maíz en el mes de agosto de 2017.

Prueba de hipótesis:

1. $H_0: \mu_{DIF} = 0$ (No existe diferencia significativa entre las medias de las variables X e Y)
 $H_1: \mu_{DIF} \neq 0$ (Sí existe diferencia significativa entre las medias de las variables X e Y)

2. Nivel de significancia $\alpha = 0,05$

3. El criterio de aceptar la hipótesis nula es cuando el 0 pertenece al intervalo de confianza Bootstrap, caso contrario la hipótesis nula es rechazada.

4. El intervalo de confianza Bootstrap al 95% es calculado siguiendo los pasos del algoritmo del método Bootstrap propuesto (con 1000 réplicas):

5. Decisión: en la Figura 3 se observa que el intervalo de confianza bootstrap no contiene el 0, por lo que la hipótesis nula se rechaza, es decir que las medias de las variables X e Y son significativamente diferentes al 95% de confianza. También se observa que el intervalo de confianza contiene únicamente valores positivos, que significa que la media de producción de leche en vacas alimentadas solo con forraje es significativamente mayor a la media de producción de leche en vacas alimentadas con forraje más ensilaje de maíz.



Figura 1: Unidad Académica y de Investigación en Bovinos Lecheros de la Estación Experimental Tunshi (foto tomada por el Ingeniero Carlos Santos, especialista pecuario de la Unidad).

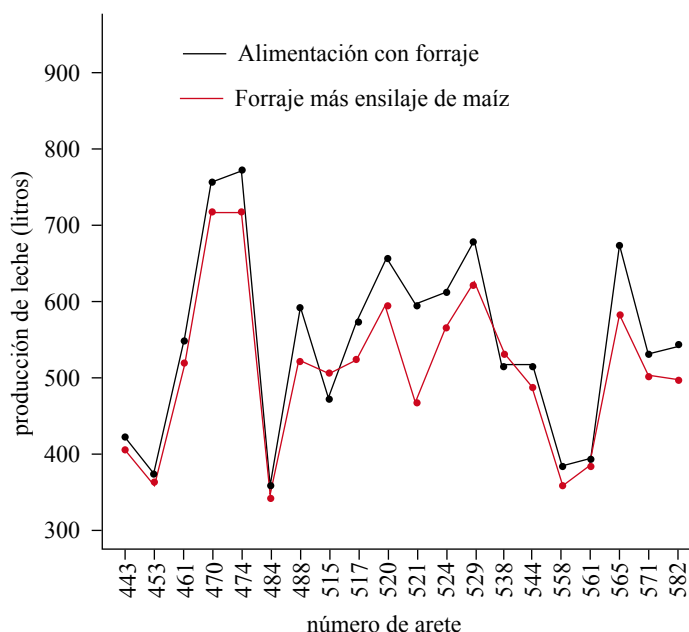


Figura 2: producción de leche de 20 vacas alimentadas con forraje en el mes de julio y con forraje más ensilaje de maíz en el mes de agosto.

- Diferencia de medias entre las muestras pareadas:

V: producción promedio de leche en litros de 20 vacas alimentadas solo con forraje en el mes de julio de 2017.

W: producción promedio de leche en litros de 20 vacas alimentadas con forraje más ensilaje de maíz en el mes de agosto de 2017.

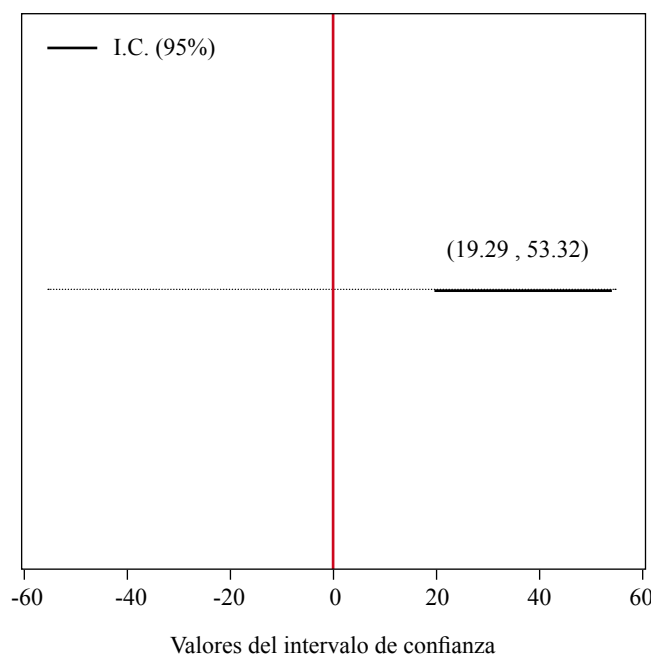


Figura 3: Intervalo de confianza bootstrap al 95% para la diferencia de medias de las variables, X e Y.

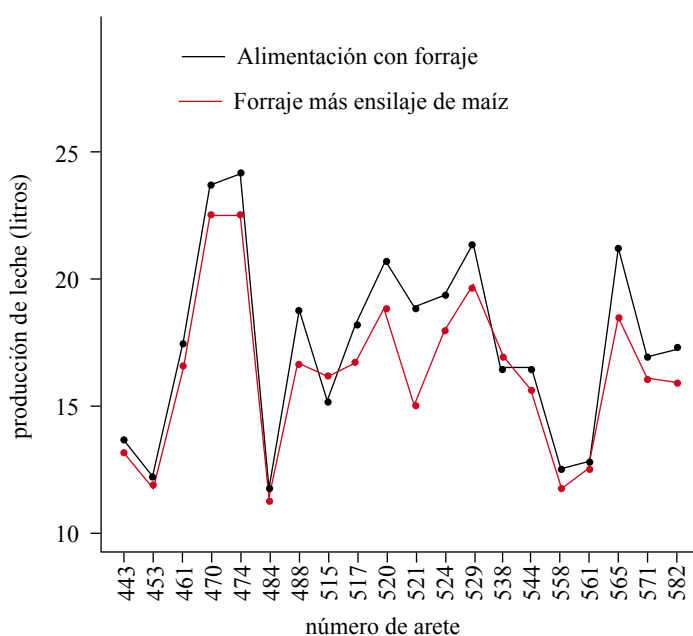


Figura 4: producción promedio de leche de 20 vacas alimentadas con forraje en el mes de julio y con forraje más ensilaje de maíz en el mes de agosto.

Prueba de hipótesis:

$H_0: \mu_{DIF} = 0$ (No existe diferencia significativa entre las medias de las variables V y W)

$H_1: \mu_{DIF} \neq 0$ (Sí existe diferencia significativa entre las medias de las variables V y W).

2. Nivel de significancia $\alpha = 0,05$

3. El criterio de aceptar la hipótesis nula es cuando el 0 pertenece al intervalo de confianza Bootstrap, caso contrario la hipótesis nula es rechazada.

4. El intervalo de confianza Bootstrap al 95% es calculado siguiendo los pasos del algoritmo del método Bootstrap propuesto (con 1000 réplicas):

5. Decisión: En la Figura 5 se observa que el intervalo de confianza Bootstrap no contiene el 0, por lo que la hipótesis nula se rechaza, es decir que las medias de las variables pareadas V y W son significativamente diferentes al 95% de confianza. También se observa que el intervalo de confianza contiene únicamente valores positivos, que significa que la media de producción promedio de leche en vacas alimentadas solo con forraje es significativamente mayor a la media de producción promedio de leche en vacas alimentadas con forraje más ensilaje de maíz.

Estudio de simulación del método propuesto

Sin pérdida de generalidad, la aplicación del método propuesto se realiza en muestras simuladas de dos normales, con el propósito de comparar con el método tradicional de la t-Student en muestras pareadas (4,5).

En la Tabla 1 se observa que los resultados del método propuesto y del método tradicional de la t-Student son similares.

La columna Sim. se refiere a 10 veces la simulación de dos muestras normales de tamaño 20, medias, 546 y 509 y desviaciones típicas de 124 y 107. Estas medidas son calculadas de las muestras pareadas de la primera aplicación del método propuesto sobre la producción de leche. Las columnas t-Student y Bootstrap contienen intervalos de confianza al 95% del estadístico de la media de las diferencias de variables simuladas, ($\overline{DIF}$); para la t-Student se calcula el intervalo de la siguiente manera:

$$\overline{DIF} \pm 1,96 \frac{S_{DIF}}{\sqrt{20}}$$

donde 1.96 es el cuantil de la normal estándar al 97.5% y S_{DIF} es la desviación típica de la variable aleatoria DIF (3).

El intervalo de confianza Bootstrap es calculado con el algoritmo propuesto.

Al comentar al inicio del estudio de simulación que los dos métodos tienen resultados similares se refiere a que los intervalos de las simulaciones de 1 al 9 contienen el 0, y en la simulación 10 no contiene el cero, esto significa que en las primeras 9 las diferencias de las medias de las muestras no son significativas al 95% de confianza, mientras que en la 10 la diferencia es significativa.

III. CONCLUSIONES

Al finalizar esta investigación de hipótesis inferencial sobre la diferencia de medias para muestras pareadas se concluye:

- El método Bootstrap propuesto es flexible al obviar las condiciones de normalidad y también los tamaños de las muestras pareadas en hipótesis concernientes a la diferencia de sus medias. Esto es una ventaja muy importante para ampliar el campo de aplicación.

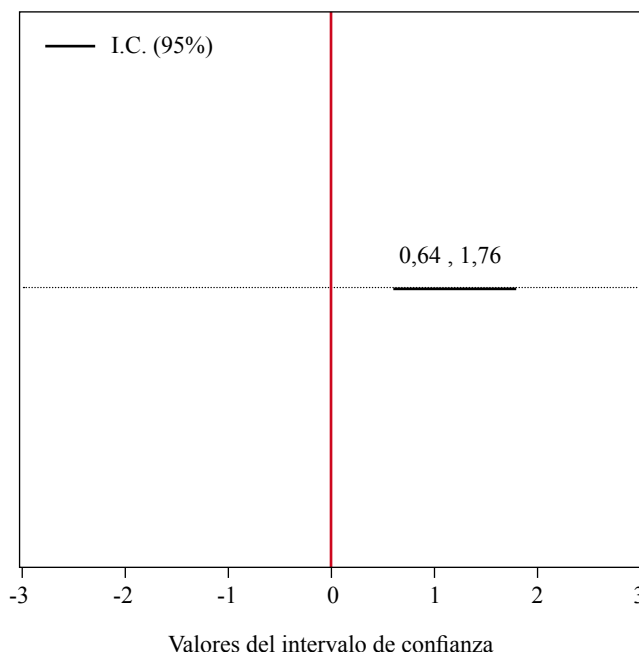


Figura 5. Intervalo de confianza bootstrap al 95% para la diferencia de medias de las variables, V y W.

Sim.	t-Student	Bootstrap
Dos muestras normales	Intervalo de confianza al 95 %	Intervalo de confianza al 95 %
1	[-14 , 138]	[- 4 , 150]
2	[-27 , 150]	[- 38 , 134]
3	[- 57 , 79]	[- 50 , 95]
4	[- 16 , 119]	[- 12 , 114]
5	[- 120 , 36]	[- 117 , 34]
6	[- 38 , 149]	[- 33 , 166]
7	[- 3 , 167]	[- 6 , 171]
8	[- 87 , 76]	[- 88 , 74]
9	[- 80 , 75]	[- 84 , 76]
10	[45 , 177]	[40 , 174]

Tabla 1. intervalos de confianza al 95% para el estadístico ($\overline{DIF}$) por t-Student y el método bootstrap propuesto

- El método Bootstrap propuesto es una alternativa confiable científicamente para calcular el intervalo de confianza en diferencia de medias para muestras pareadas, y con este rechazar o aceptar la hipótesis nula de forma estadísticamente significativa.

Todos los cálculos de este trabajo se realizaron con herramientas del *software* estadístico R (6).

IV. AGRADECIMIENTOS

A los directivos de la Estación Experimental Tunshi, Facultad de Ciencias Pecuarias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador. Y a la SENESCYT.

R eferencias

1. Davison AC, Hinkley DV. Bootstrap Methods and their Application. Cambridge University Press; 1997.
2. Efron B, Tibshirani R. Bootstrap methods for standard errors, confidence intervals, and other measures of statistical accuracy. Statistical Science 1; 1986.
3. Johnson R. Probabilidad y estadística para ingenieros. Vol 1. 8a ed. México: Pearson educación; 2012.
4. Patrick R. 1982. An extension of Shapiro and Wilk's W test for normality to large samples. Applied Statistics, 31, 115–124.
5. Patrick, R. 1982. Algorithm AS 181: The W test for Normality. Applied Statistics, 31, 176–180.
6. Rizzo M.L. Statistical Computing with R. Chapman&Hall/CRC; 2008.
7. Wasserman L. All of Statistics. A Concise Course in Statistical Inference. Springer; 2006.

MÉTODOS DE CLASIFICACIÓN EN MINERÍA DE DATOS METEOROLÓGICOS

Methods of Classification in Mining of Meteorological Data

¹Silvia Haro Rivera*, ¹Lourdes Zúñiga Lema, ²Antonio Meneses Freire,
¹Luis Vera Rojas, ¹Amalia Escudero Villa

¹Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba. Ecuador

²Universidad Nacional de Chimborazo, Riobamba, Ecuador

*s_haro@esPOCH.edu.ec

R esumen

Uno de los objetivos de la minería de datos es la clasificación, la cual tiene como fin clasificar una variable dentro de una de las categorías de una clase. En este trabajo se consideraron variables meteorológicas de la estación Cumandá. Con el objetivo de determinar el modelo adecuado al conjunto de datos, se aplicaron los modelos de clasificación: Naive Bayes, CN2 Rule Induction, K-NN, Tree y Random Forest; así como también los métodos que modifican los parámetros asociados al clasificador: Cross validation, Random sampling, Leave one out y Test on train data. Mediante el software Orange Canvas se calcularon las medidas de rendimiento, Classification Accuracy, Precisión Global y Sensibilidad. Se concluyó que los clasificadores Naive Bayes, CN2 Rule Induction y K-NN presentaron valores superiores al 75% de instancias correctamente clasificadas. El árbol de decisión y el Bosque Aleatorio superaron el 80%. En cuanto a los métodos que permiten modificar los parámetros asociados al clasificador se determinó que Validación Cruzada, presentó mejores resultados en todas las aplicaciones. La mayor precisión se alcanza en el clasificador bosque aleatorio, con un 83.9% aplicando validación cruzada, seguido por el muestreo aleatorio simple con un porcentaje del 83.1% de verdaderos positivos entre los casos clasificados como positivos.

Palabras claves: métodos de clasificación, minería de datos, datos meteorológicos.

A bstract

One of the collectively of data mining is classification, which aims to classify a variable within one of the categories of a class. In this work, meteorological variables of the Cumandá station were considered. In order to determine the appropriate model for the data set, the Naive Bayes, CN2 Rule Induction, K-NN, Tree and Random Forest classification models, as well as Cross validation, Random sampling, Leave one out and Test on train data, that modify the parameters associated with the classifier, were applied. Orange Performance software was used to calculate performance measures, Classification Accuracy, Global Accuracy and Sensitivity. It was concluded that the classifiers Naive Bayes, CN2 Rule Induction and K-NN presented values higher than 75% of correctly classified instances. The decision tree and the Random Forest exceeded 80%. Regarding the methods that allow to modify the parameters associated to the classifier, it was determined that Cross-validation presented better results in all the applications. The highest precision is reached in the classifier random forest with 83.9% applying cross-validation, followed by simple random sampling with 83.1% of true positives among the cases classified as positive.

Keywords: classification methods, data mining, meteorological data.

I. INTRODUCCIÓN

La minería de datos como herramienta estratégica es clave para explotar el conocimiento de los datos, su objetivo es analizarlos desde todas las perspectivas estratégicas, con el fin de transformar la información y el conocimiento. Mediante la minería de datos se puede: ordenar, clasificar, filtrar y resumir todas las relaciones que un dato puede tener dentro de la información, está centrada no solo en extraer conocimiento sino en encontrar las relaciones o correlaciones que la información; vista desde diferentes (1) ámbitos, tiene con otros datos aparentemente no conectados y, generalmente, recogidos en enormes bases de datos relacionales. La minería de datos en variables meteorológicas tiene una gran aplicación e interés en la actualidad; pues, brinda alternativas diferentes a los métodos tradicionales de análisis y permite estimar variables diversas en casos específicos (2). En este trabajo, primero se realiza un enfoque teórico de cinco clasificadores en minería de datos: Naive Bayes, CN2 Rule Induction, K-NN, Tree y Random Forest; así como, los parámetros para evaluar el rendimiento de cada uno de estos y los métodos que permiten modificar al clasificador. Segundo, mediante el *software* Orange Canvas se realiza la aplicación; y tercero, se analizan los resultados y emiten conclusiones.

Clasificadores

La clasificación en minería de datos es una técnica supervisada, donde generalmente se tiene un atributo llamado clase y se busca determinar si los atributos pertenecen o no a un determinado concepto (3).

La clasificación, es la habilidad para adquirir una función que mapee (clasifique) un elemento de dato a una de entre varias clases predefinidas. Un objeto se describe a través de un conjunto de características (variables o atributos) $X \rightarrow \{X_1, X_2, \dots, X_n\}$. El objetivo de la tarea de clasificación es clasificar el objeto dentro de una de las categorías de la clase $C = \{C_1, \dots, C_k\}$

$$f: X_1 \times X_2 \times \dots \times X_n \rightarrow C$$

Las características o variables elegidas dependen del problema de clasificación. Para el estudio se consideraron los siguientes clasificadores:

Naive Bayes

La clasificación mediante el algoritmo Bayesiano ofrece la solución óptima de la probabilidad de pertenencia de cada muestra a todas las clases. De acuerdo a la teoría general de la probabilidad de Bayes, dado x el objetivo es asignar x a alguna de las clases existentes. Supóngase que las clases son $S_1, S_2, \dots, S_c$; para cada una de ellas se puede estimar la función de densidad de probabilidad, por lo que para la observación x se trata de determinar la probabilidad *a posteriori* de que dicha muestra pertenezca a la clase S_j , misma que se puede calcular por: Donde (m_j, C_j) es la función de densidad

$$P(S_j | x) = \frac{P(x | m_j, C_j)P(S_j)}{\sum_{j=1}^c P(x | m_j, C_j)}$$

de probabilidad para la clase S_j (4).

CN2 Rule Induction

El algoritmo CN2 es una técnica de clasificación diseñada para la inducción eficiente de reglas sencillas y comprensibles de forma “si entonces”, este modelo funciona solo para clasificar. La búsqueda de reglas puede ser por:

- Medida de evaluación, selecciona una regla heurística para evaluar las hipótesis encontradas; puede darse por: entropía (medida de la imprevisibilidad del contenido), mediante la precisión de Laplace o por una precisión relativa ponderada.
- Ancho del haz, recuerda la mejor regla encontrada hasta el momento y monitorea un número fijo de alternativas.

K-NN o Nearest Neighbours (Vecinos más cercanos)

El método K-NN emplea la clasificación supervisada estimando la distancia de cierto número de muestras (K vecinos)

a la muestra que se pretende clasificar, determinando su pertinencia a la clase de la que encuentre más vecinos etiquetados, considerando el criterio de mínima distancia. Esta técnica es válida solo para datos numéricos, no para clasificadores de textos (5). Dado un conjunto de muestras $X = \{x_1, x_2, \dots, x_n\} \in \mathbb{R}^p$ con función de distancia d , se tiene:

1. Vecino más cercano: localizar la muestra x_l en X más cercana a x_k , con $1 \leq k \leq N$ y $k \neq l$.
2. Rango r : dado un umbral r y n punto x_k , no considerará los puntos x_l que satisfacen $0 \leq d(x_k, x_l) = d_{kl} \leq r$.

Tree (Árboles de decisión)

Es una técnica de clasificación supervisada (6), permite determinar la decisión que se debe tomar siguiendo las condiciones que se cumplen desde la raíz hasta alguna de sus hojas (7). El árbol de decisión se construye partiendo el conjunto de datos en dos o más subconjuntos de observaciones, después estos subconjuntos se vuelven a particionar empleando el mismo algoritmo. La raíz del árbol es el conjunto de datos inicial, los subconjuntos y subsubconjuntos conforman las ramas del árbol. El conjunto en el que se realiza una partición se llama nodo y permite bifurcar en función de los atributos y sus valores. Las hojas del árbol proporcionan predicciones. Los algoritmos más utilizados son: ID3, C4.5 y CART (8)

Random Forest (Bosque aleatorio)

Es una combinación de árboles predictivos, el cual trabaja con una colección de árboles incorrelacionados y los promedia; de modo que cada árbol depende de los valores de un vector aleatorio de la muestra de manera independiente y con la misma distribución de todos los árboles en el bosque (6). Random Forest o “Selvas Aleatorias” es una técnica predictiva en la cual todos los clasificadores

del método del consenso (Bagging) son árboles de decisión. Cada modelo genera una predicción y se selecciona por la mayor cantidad de votos (8).

Evaluación de los clasificadores

Para evaluar los clasificadores se consideraron los siguientes parámetros (9):

Classification accuracy (CA): Determina la proporción de ejemplos correctamente clasificados.

Precisión y exactitud: La primera se refiere a la dispersión del conjunto de valores obtenidos de mediciones repetidas de una magnitud. Cuanto menor es la dispersión mayor la precisión; y la segunda, se refiere a cuán cerca del valor real se encuentra el valor medido. En términos estadísticos, la exactitud está relacionada con el sesgo de una estimación. Cuanto menor es el sesgo más exacta es una estimación. Estos indicadores de precisión se pueden calcular por:

$$Precisión = \frac{tp}{tp + fp}$$

$$Exactitud = \frac{tp + tn}{tp + tn + fn + fp}$$

Recall (sensibilidad o exhaustividad): es la proporción de verdaderos positivos entre todos los casos positivos en los casos. Si su resultado es uno entonces se han encontrado verdaderos positivos en la base de datos, por lo que no existiría ruido ni silencio informativo. Por el contrario si su valor es cero los datos no poseen relevancia alguna. Se calcula por:

$$Recall = \frac{tp}{tp + fn}$$

Matriz de confusión

La matriz de confusión permite la visualización del desempeño de un algoritmo que se emplea en aprendizaje supervisado. Las columnas representan el número de predicciones de cada clase, mientras que cada fila representa las instancias en la clase real (9). A continuación se muestra la matriz de confusión para el caso donde se tienen dos clases.

		Predicción	
		Negativo	Positivo
Valor Real	Negativo	VN (verdadero negativo)	FP (falso positivo)
	Positivo	FN (falso negativo)	VP (verdadero positivo)

Tabla 1. Matriz de confusión, dos clases

Métodos para modificar los parámetros

Los métodos utilizados para modificar los parámetros asociados al clasificador fueron:

Cross validation: validación cruzada es una técnica utilizada para evaluar los resultados de un análisis estadístico y garantizar que son independientes de la partición entre datos de entrenamiento y prueba (10). En Orange Canvas el algoritmo divide al conjunto de datos en pliegues (generalmente entre 5 o 10). El algoritmo se prueba manteniendo ejemplos de un pliegue a la vez, el modelo se induce de otros pliegues y se clasifican ejemplos del pliegue retenido. Esto se repite para todos los pliegues.

Random sampling (muestreo aleatorio simple): divide aleatoriamente los datos en el entrenamiento y el conjunto de pruebas en la proporción fijada por el usuario, se repite el proceso durante el número especificado de veces.

Leave one out: es similar al cross validation pero tiene una instancia a la vez, induce el modelo de todos los demás y luego clasifica las instancias presentadas. Este método es muy estable, fiable pero lento.

VARIABLE	DESCRIPCIÓN
DÍA	Día
MES	Mes
AÑO	Año
HORA	Hora
TEMP	Temperatura
HUMREL	Humedad relativa
PREBARO	Presión Barométrica
RADIFU	Radiación difusa
RSG	Radiación solar global
TEPSU	Temperatura del suelo
VV	Velocidad de viento

Tabla 2. Variables de estudio

Test on train data: utiliza todo el conjunto de datos para el entrenamiento y luego para la prueba; este método siempre da resultados erróneos.

Test on test data: este test permite introducir otro conjunto de datos con ejemplos de prueba (desde otro archivo o seleccionados en otro enlace).

II. METODOLOGÍA

Los datos empleados en este trabajo corresponden a registros por día y hora (00:00 a 23:00) durante los 12 meses del año 2015. El fichero de datos contiene 92 136 observaciones y las variables se detallan en la tabla 2.

Se generó la variable categórica ESCALA considerando intervalos de tiempo con las siguientes restricciones:

- Escala-I: horas comprendidas entre la 01:00 y 06:00
- Escala-II: horas comprendidas entre la 07:00 y 12:00
- Escala-III: horas comprendidas entre las 13:00 y 18:00
- Escala-IV: horas comprendidas entre las 19:00 y 00:00

El objetivo del análisis es aplicar las técnicas de clasificación en la base de datos descrita, mediante el programa Orange Canvas y determinar los factores que caracterizan los grupos horarios propuestos. Los pasos aplicados fueron los siguientes:

1. Carga del fichero en el *software* Orange Canvas
2. Selección de la variable objetivo de estudio ESCALA
3. Aplicación de los métodos de clasificación
4. Evaluación de los métodos de clasificación

Clasificador	Test de prueba	C.A. (%)	Precisión	Recall (5)
Naive Bayes	Cross validation	78,0	74,3	72,2
	Random sampling	77,8	75,0	77,8
	Leave one out	77,9	75,2	72,1
	Test on train data	75,3	77,9	72,3
CN2 Rule Induccion	Leave one out	78,2	73,2	80,2
	Test on train data	100	100	100
K-NN	Cross validation	78,6	81,0	79,7
	Random sampling	77,9	80,6	79,6
	Leave one out	78,5	80,8	80,0
	Test on train data	100	100	100
Tree	Cross validation	82,1	80,3	78,4
	Random sampling	81,7	80,0	78,8
	Leave one out	82,3	80,2	78,0
	Test on train data	96,2	96,4	94,7
Random Forest	Cross validation	84,7	83,9	81,1
	Random sampling	84,7	83,1	81,9
	Leave one out	84,9	83,9	82,4
	Test on train data	97,6	97,4	96,5

Tabla 3. Resultados de los clasificadores.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3; donde se pueden observar los porcentajes obtenidos en los tres parámetros de evaluación de cada uno de los clasificadores empleados y para cada prueba.

En la tabla 4, se muestra las matrices de confusión de los clasificadores: Naive Bayes (NB), K-NN, Random Forest (RF) y Tree, (T); para el caso particular donde el parámetro que modificó al clasificador fue Cross validation.

La matriz de confusión (Tabla 4) muestra que, para el modelo Naive Bayes de

los 2094 datos del grupo escala-I; 1678 se clasificaron correctamente, 398 se han clasificado en escala-II y 18 en escala-IV. Además; 1511 de escala-II, 1726 de escala-III y 1617 de escala IV también se han clasificado correctamente dentro de sus respectivos grupos con igual número de datos. En el clasificador K-NN, se puede observar que el mayor porcentaje de datos correctamente agrupados en su grupo corresponde a escala-I con un valor del 84.1% y el menor es de escala IV con el 68.7%. En Random Forest (RF), el mayor número de datos correctamente clasificado en su grupo es escala-III; y en el modelo Tree (T), fue escala-III, seguido por escala-I.

El árbol de decisión (tree) se generó con cuatro niveles de profundidad y se muestra en la figura 1.

		PREDICCIÓN															
		escala-I				escala-II				escala-III				escala-IV			
		NB	K-NN	RF	T	NB	K-NN	RF	T	NB	K-NN	RF	T	NB	K-NN	RF	T
Valor actual	escala-I	1678	1761	1813	1744	398	332	276	339	0	0	0	0	18	1	5	11
	escala-II	443	379	356	410	1511	1669	1669	1642	132	18	21	19	8	28	18	23
	escala-III	0	0	0	0	41	13	14	21	1776	1718	1844	1772	327	363	236	301
	escala-IV	124	75	9	16	57	46	35	42	296	535	311	315	1617	1438	1739	1721

Tabla 4. Matriz de confusión: Naive Bayes, K-NN, Random Forest y Tree. Cross validation

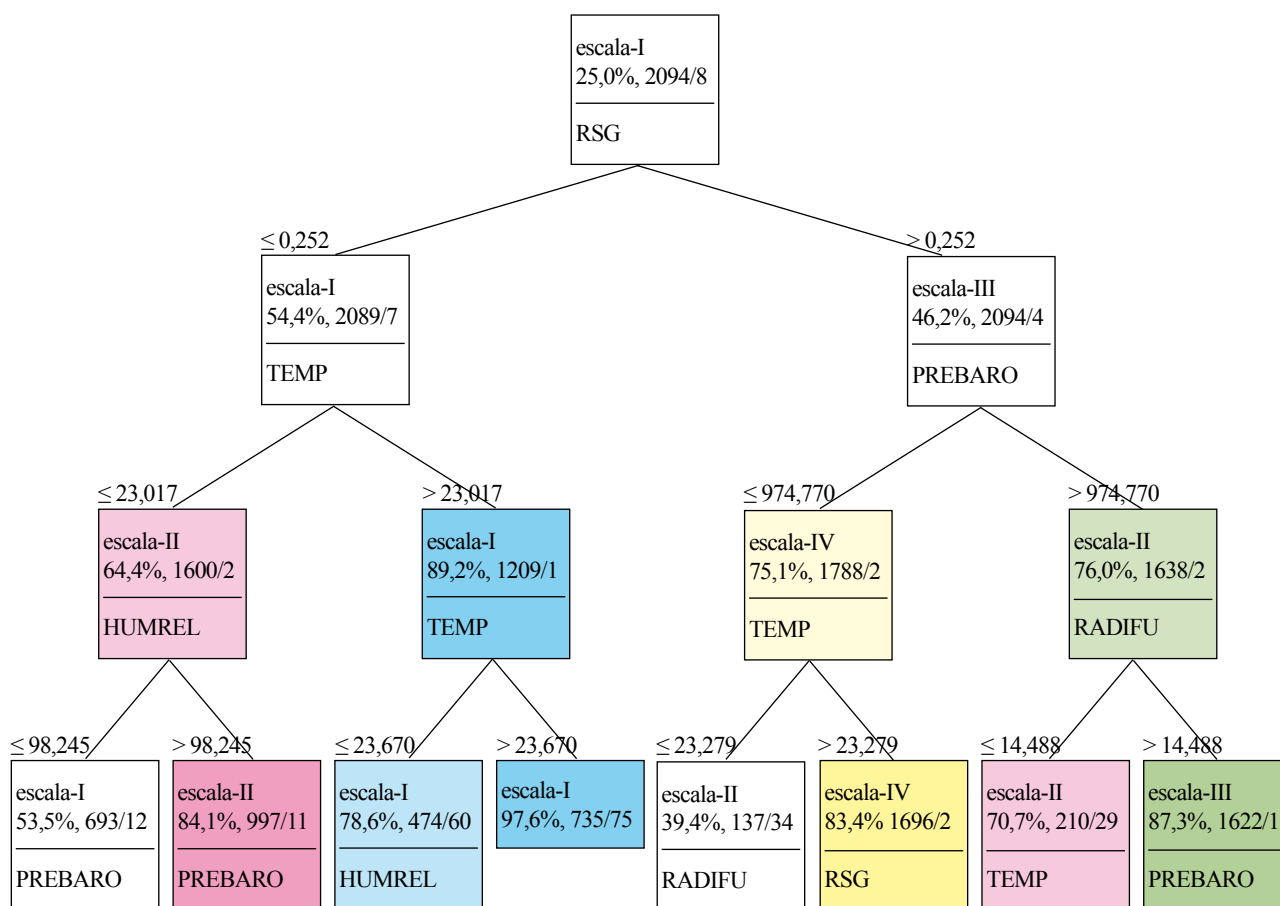


Figura 1: Árbol de decisión

De acuerdo al árbol obtenido se puede establecer que: si la radiación solar global (RSG) es mayor que 0.252 entonces predice la presión barométrica (PRESIBARO) dentro de la escala III; esto es, en el horario de 13:00 a 18:00. De similar forma, si la radiación solar global es menor o igual que 0.252 predice la temperatura (TEMP), en el horario de 01:00 a 06:00 (escala-I). De igual manera se puede interpretar las ramas inferiores del árbol.

IV. CONCLUSIONES

De la tabla 2 podemos concluir que los clasificadores Naive Bayes, CN2 Rule Induction y K-NN presentan valores superiores al 75% de instancias correctamente clasificadas. El árbol de decisión (Tree) y el bosque aleatorio (Random forest) superaron el 80%. En cuanto a los métodos que permiten modificar los parámetros asociados al clasificador se pudo determinar que validación cruzada (Cross validation), es el que presenta mejores resultados en todas las aplicaciones. La mayor precisión se presentó en el bosque aleatorio. Los resul-

tados del test on train data en los clasificadores CN2 Rule Induction y K-NN son del 100%, pero no son confiables pues emplean todo el conjunto de datos para el entrenamiento y luego para la prueba. La mayor precisión se alcanza en el clasificador bosque aleatorio, con un 83.9% aplicando validación cruzada, seguido por el muestreo aleatorio simple con un porcentaje del 83.1% de verdaderos positivos entre los casos clasificados como positivos. En el mismo caso se determinó que la proporción de verdaderos positivos entre todos los casos positivos en los casos (sensibilidad) es mayor en el mismo clasificador. Se pudo evidenciar que los resultados en los clasificadores mediante los diferentes métodos no varían en proporciones significativas.

V. AGRADECIMIENTO

Al Centro de Investigaciones de Energía
Alternativa y Ambiente de la Espoch,
Facultad de Ciencias.

R eferencias

1. Hernández E, Duque N, Cadavid J. Big Data: una exploración de investigaciones, tecnologías y casos de aplicación. TecnoLógicas. 2017.
2. Duque N, Orozco M. Minería de Datos para el Análisis de Datos Meteorológicos. Tendencias en Ingeniería de Software e Inteligencia Artificial. ;: p. 105-114.
3. Segrera S, Moreno M, Miguel L. Aplicación de la minería de datos en la evaluación de la aptitud física de las tierras para el cultivo de la caña de azúcar. III Taller Nacional de Minería de Datos y Aprendizaje. 2005;; p. 349-358.
4. Sandoval Z, Prieto F. Caracterización de café cereza empleando técnicas de visión artificial. Facultad Nacional de Agronomía-Medellín. 2007;; p. 4105-4127.
5. Pascual D, Pla F, Sánchez S. Algoritmos de Agrupameinto. Revista Facultad de Ingeniería. 2008;; p. 163-175.
6. Medina R, Ñique C. Bosques Aleatorios como extensión de los árboles de clasificación con los programas R y Python. Interfases. 2017;; p. 165-189.
7. Robles Y, Sotolongo A. Integración de los algoritmos de minería de datos 1R, PRISM E ID3 A POSTGRESQL. Gestión de Tecnología y Sistemas de Información. 2013;; p. 389-406.
8. Ochoa L, Paredes K, Araya C. Evaluación de Técnicas de Minería de Datos para la Predicción del Rendimiento Académico. Global Partnerships for Development and Engineering Education. 2017.
9. Graham W. Data Mining with Rattle and R New York, USA: Springer; 2011.
10. Orozco E, García DA. Métodos de clasificación para identificar lesiones en piel a partir de espectros de reflexión difusa. Revista Ingeniería Biomédica. 2010;; p. 34-40.

INSTRUCCIONES A LOS AUTORES

Temática y difusión

PERFILES (ISSN 1390-5740) es una revista científica publicada por la Facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (Riobamba, Ecuador) con una periodicidad semestral, cuya misión es difundir la información científico-tecnológica relacionada con las áreas del conocimiento predominantes en nuestra institución y ramas afines.

El principal objetivo de la revista es la publicación de artículos originales o de revisión, comunicaciones breves, informes técnicos, normas, especificaciones, cartas al editor, comunicaciones a congresos y, en definitiva, otros contenidos que resulten de interés para la comunidad científica.

Áreas temáticas

Física
Química
Matemática
Estadística aplicada
Energías alternativas
Ciencias ambientales
Biotecnología
Fitofarmacia
Enfermedades infecciosas
Nutrición y bromatología

Presentación y estructura de los manuscritos

Página web

La revista PERFILES dispone de página web, donde se encuentran disponibles todos los formatos referidos en el presente texto:

http://iner.esPOCH.edu.ec/Revista_Cientifica/Index.html

Política de autoría y exclusividad

Los artículos deben ir acompañados de un documento firmado por todos los coautores, o en su defecto mediante firma de representación del autor principal, donde se incluya:

- Declaración de autoría firmada por autor principal y coautores que han intervenido en la planificación, ejecución, obtención de datos, interpretación de resultados, así como en su redacción y revisión. Nombre, apellidos, dirección, teléfono, fax y correo electrónico del autor de contacto —en el apartado autores del cuerpo del manuscrito se diferenciará

mediante el símbolo * precediendo al nombre—, y nombre, apellidos y correo electrónico de los coautores.

- Consentimiento del autor principal y coautores sobre el carácter original los contenidos del artículo, y de no incurrir en delito de plagio.
- Consentimiento informado de que el grupo editorial de la revista PERFILES se reserva los derechos de autor —*Copyright*— de los manuscritos recibidos y aceptados para su publicación.

El mencionado formato se encuentra disponible en la página web de la revista Perfiles bajo el título DECLARACIONES UNIFICADAS.

Normas generales sobre la estructura del artículo

Los manuscritos serán enviados *online* en formato DOC o DOCX de Microsoft Word®. Se utilizarán páginas tamaño A4 con formato por defecto de márgenes —2,5 superior e inferior y 3 derecho e izquierdo—. Interlineado: 1,5 líneas (doble espacio). Tipo de fuente: Times New Roman, tamaño 12 para el texto general y 14 negrita para títulos y subtítulos contenidos en el texto. Los contenidos adicionales —tablas, figuras, gráficos— se enviarán en un documento independiente identificados como Tabla1., Tabla 2., Figura 1., Gráfico 1., etc. Al final de dicho documento se incluirán las leyendas identificadas del mismo modo para que quede clara su equivalencia con las tablas, figuras y gráficos adjuntos. La extensión de cada artículo deberá estar entre 5 y 10 páginas.

La primera página debe contener:

1. **Título completo del artículo.** Deberá ser claro y conciso —máximo 18 pa-

labras—. El título será representativo del contenido del manuscrito. Tipo de fuente Times New Roman tamaño 16 (negrita). Máximo 20 palabras.

2. **Nombres completos de autor y otros coautores.** Los nombres de los autores se escribirán en minúsculas con la primera letra en mayúscula. Los nombres y apellidos compuestos se unirán mediante un guión (Ej. Jesús-Javier). Cada autor irá precedido de un número en superíndice que se identificará con la institución de pertenencia o correspondiente afiliación. Tipo de fuente Times New Roman tamaño 14.
3. **Resumen o *abstract* en español e inglés.** De 150 a 200 palabras. Resumirá el marco teórico que justifica el trabajo realizado, objetivos bien definidos, métodos empleados, resultados y principales conclusiones.
4. **Palabras clave.** Máximo seis palabras que definan los puntos más importantes del trabajo.

Elementos principales del manuscrito

Introducción. Su función es identificar el marco teórico del tema tratado, que será contextualizado con el fenómeno investigado para determinar los objetivos generales y específicos del trabajo. No debe contener excesivas referencias bibliográficas ni abreviaturas.

Material y métodos. Este apartado debe informar de toda la metodología y materiales experimentales utilizados. Al mismo tiempo, permitirá que el ensayo sea reproducible en las mismas condiciones que las indicadas por los autores. Si se ha recurrido a procedimientos diseñados y publicados por otros autores, deberán citarse dichas publicaciones.

Resultados. Contiene toda la información relativa a los hallazgos obtenidos, una vez aplicados los métodos estadísti-

cos (en caso de necesidad). Puede incorporar tablas, diagramas o cualquier otro elemento adicional que amplíe y/o facilite la presentación de los resultados.

Discusión. Análisis en profundidad de los datos obtenidos, comparándolos con los de otros autores. En este apartado se deben debatir los resultados más novedosos e importantes, su contribución, aplicabilidad, etc.

Conclusiones. Respuestas claras, directas y concisas a las preguntas u objetivos iniciales del estudio. Puede incluir propuestas de nuevas líneas de investigación basadas en los resultados discutidos o nuevas hipótesis, siempre que estén bien sustentadas por los resultados.

Agradecimientos. Personas o instituciones que han contribuido de alguna forma en la investigación o redacción del texto, ya sea mediante financiación, aportación de conocimientos o actividad investigadora.

Conflicto de intereses. Indicar si existen intereses particulares por parte de los autores o de la entidad científica que pudiesen afectar directa o indirectamente a los resultados.

Referencias bibliográficas. Tanto en el texto —citas— como en la bibliografía, la referenciación debe cumplir con los estándares del Comité Internacional de Directores de Revistas Médicas (CIDRM) o Estilo Vancouver. La incorporación de bibliografía gris o contenidos de dudosa procedencia o calidad científica (en especial de origen web) será considerada un error grave y motivo de rechazo de la propuesta de publicación. Las publicaciones utilizadas en la bibliografía deberán pertenecer a revistas indexadas con su correspondiente identificador: DOI (Digital Object Identifier), ISBN (International Standard Book Number) o ISSN (International Standard Serial Number).

Para facilitar la revisión de estos elementos por parte de los autores hemos puesto a su disposición una tabla con los PUNTOS DE CONTROL AUTORES más importantes o *checklist*.

Estilo Vancouver. Resumen

Dada la política de referenciación de la revista PERFILES, a continuación solo se explican aquellas referencias permitidas por la revista.

Referenciación de las citas dentro del texto

Las referencias deben ir numeradas por orden de aparición con números arábigos y entre paréntesis.

Ejemplo: El principal efecto de los IMAO es la inhibición de la monoamino oxidasa (1), una enzima implicada en la degradación de neurotransmisores (2)...

Si en la misma cita se incluyen más de una referencia, estas irán juntas entre paréntesis y separadas por comas. Si estas referencias son consecutivas se pueden unir la primera y última mediante un guion, prescindiendo de las centrales. Ejemplo: El principal efecto de los IMAO es la inhibición de la monoamino oxidasa (1,4,7), una enzima implicada en la degradación de neurotransmisores (2-5,7)...

Ciertas revistas pueden pedirnos que las citas vayan sin paréntesis, y en superíndice. Las demás especificaciones vistas se mantienen tal cual han sido explicadas.

Ejemplo: El principal efecto de los IMAO es la inhibición de la monoamino oxidasa ^{1,4,7}, una enzima implicada en la degradación de neurotransmisores ^{2-5,7}...

En la revista PERFILES no se aplica este segundo modelo basado en el superíndice. Los autores de la revista PERFILES pueden decidir si desean firmar sus publicaciones con uno o dos apellidos, siempre que, en el segundo caso, estos vayan unidos mediante guion: Morales-López M, Yuste-Brioso E.

Redacción de las referencias bibliográficas

En el apartado bibliografía o referencias los artículos empleados aparecerán en el mismo orden que en el texto principal y precedidos de un número arábigo que indicará dicho orden de aparición.

Ejemplo: El principal efecto de los IMAO es la inhibición de la monoamino oxidasa (1), una enzima implicada en la degradación de neurotransmisores (2)...

En el ejemplo que venimos utilizando la bibliografía se escribiría:

1. Cáceres-Morales JM, 2003.....
2. Chozas G, Prieto-Rodríguez F, 2000....

Libros

Autor/es (en orden de aparición). Título. Volumen. Edición. Lugar de publicación: Editorial; año.

Ejemplo: Morales F, Francis RD, Moreira J. Guía práctica de diagnóstico de laboratorio. Vol 2. 13.^a ed. Madrid: McGraw Hill; 2006

Capítulos de libros

Autor/es del capítulo (en orden de aparición). Título del capítulo. En: Director/ coordinador/ editor literario del libro.

Título del libro. Volumen. Edición. Lugar de publicación: Editorial; año. p. Página inicial de capítulo-página final de capítulo. Ejemplo: Robert T, Hobbs DG. Alteraciones clínicas más comunes en la encefalopatía espongiforme bovina. En: Furiase R, Falconi HM, editores. Enfermedades bovinas frecuentes. Vol 3. 14.^a ed. México: McGraw-Hill; 2010. p. 203-245.

Artículos de revistas

Autor/es del artículo (un máximo de seis autores en orden de aparición, a partir del sexto autor se escribe "et ál.")

Título del artículo. Abreviatura de la revista. Año; Volumen (sin Vol., solo el número): páginas.

Ejemplo 1: Romero C, Barón SD, Morales M, Pazmiño JR, Figueroa B, Fernández F, et al. Estudio epidemiológico de la leishmaniosis en el sur de Almería. J Parasitol. 2012; 3: 14-18.

Si los autores son menos de seis se escriben todos.

Ejemplo 2: Romero C, Barón SD, Morales M. Estudio epidemiológico de la leishmaniosis en el sur de Almería. J Parasitol. 2012; 3: 14-18.

Si el autor es una organización escribiremos el nombre de la organización en el lugar donde aparece el autor/es.

Ejemplo: Organización Mundial de la Salud. Estudio epidemiológico de la leishmaniosis en el sur de Almería. J Parasitol. 2012; 3: 14-18.

Cuando lo que citamos es el suplemento de un volumen de una revista se indica después del volumen:

Ejemplo: Romero C, Barón SD, Morales M, Pazmiño JR, Figueroa B, Fernández F, et al. Estudio epidemiológico de la leishmaniosis en el sur de Almería. J Parasitol. 2012; 3 Supl 1: 14-18.

Si estamos citando una revista que no

tiene número ni volúmenes se indica el año: páginas.

Ejemplo: Romero C, Barón SD, Morales M, Pazmiño JR, Figueroa B, Fernández F, et al. Estudio epidemiológico de la leishmaniosis en el sur de Almería. J Parasitol. 2012: 14-18.

Artículos de revistas disponibles en internet

Debe indicarse entre corchetes después del nombre de la revista [internet] y después del año [fecha de consulta]. Al final se indica "Disponible en: URL"

Ejemplo: Morales M, Pazmiño JR. Estudio epidemiológico de la leishmaniosis en el sur de Almería. J Parasitol [Internet]. 2012 [citado 14 enero 2004]; 3: 14-18. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/...>

Libros o monografías disponibles en internet

Autor/es. Título. [Internet]. Edición. Lugar de publicación: Editorial; fecha de publicación. [fecha de última actualización; fecha de consulta]. Disponible en: URL.

Ejemplo: Morales M. Instituciones públicas y su dirección. [Internet]. 53.^a ed. Barcelona: Alba Editorial; 2006 [actualizado 12 enero 2010; citado 14 enero 2014]. Disponible en: <http://www.albaeditorial.com/science/book/pii/...>

Página web de una sede oficial

Sede Web [Internet]. Lugar de publicación: Editor; Fecha de comienzo [fecha de última actualización; fecha de consulta]. Páginas [o pantallas aproximadas]. Disponible en: URL.

Ejemplo: Portal andaluz de economía [Página principal en Internet]. Andalucía: Moreira F; 2007 [actualizada en febrero de 2011; acceso 16 febrero 2011]. [aprox. 3 pantallas]. Disponible en: <http://www.mnec.gob.es/>

Programas informáticos

Autor/es. Título [programa informático en "tipo de soporte"]. Versión del producto. Lugar: Empresa que lo ha fabricado o programado; año.

Ejemplo: Núñez R. Gestión integral de auditorías internas [programa informático en CD-ROM]. Versión 4.0. Quito: Núñez Entertainment; 1995.

Base de datos

Autor/es. Título [base de datos en "tipo de soporte"]. Edición. Lugar: Empresa que lo ha fabricado o programado; año.

Ejemplo: Núñez R. Datos generales sobre demografía ecuatoriana [base de datos en CD-ROM]. 3.^a Ed. Quito: Núñez Databases; 1995.

Actas de congresos o eventos:

Editor/es. Título del trabajo. Título del congreso; fecha del congreso; lugar del congreso. Lugar de publicación: editor; fecha.

Ejemplo: Hoffern G, Longer TG, editores. Papel de las células hepáticas en el estudio de los tumores. X Congreso Ibérico del Cáncer; 2004 Sep 12-18; Madrid. Barcelona: Springer; 2005.

Ponencias en congresos

Autor/es. Título del trabajo. En: Editor/es. Título de la obra. Título del congreso; fecha del congreso; lugar del congreso. Lugar de la publicación: editor; fecha. Páginas.

Ejemplo: Hoffern G, Longer TG. Papel de las células hepáticas en el estudio de la leishmaniosis. En: Morales M, Morillas F, editores. Parasitosis más frecuentes en la Península Ibérica. X Congreso Ibérico de Parasitología; 2004 Sep 12-18; Granada. Madrid: Springer; 2005. p. 236-240.

Tesis doctorales (tesis de posgrado o PhD.)

Excepcionalmente se admitirán tesis de posgrado con contenidos de gran relevancia sobre los temas tratados y resultados o conclusiones de tal originalidad que no puedan encontrarse entre los artículos disponibles en la web o medios físicos.

Autor/es. Título de la tesis [tesis doctoral]. Lugar de publicación: editor; fecha.

Ejemplo: Fernández-Ruiz L. Estudio de la actividad antimicrobiana de aceites esenciales [tesis doctoral]. Riobamba: Espoch; 2008.

Informes de patentes

Autor/es, inventor/es; titular de la patente, asignado. Título de la patente. País de expedición de la patente código del país número de la patente. Fecha de publicación.

Ejemplo: Morales-Martínez J, Navarro f, inventores; Navarro Research SL, asignado. Producto antimicrobiano obtenido del aceite esencial de *Thymus vulgaris*. Spanish patent ES 2536941. 2009 Mar 3.

Otros tipos de publicaciones aceptadas

Artículos de revisión.

La estructura de las revisiones se adaptará a los contenidos y temática abordados, no siguiendo la estructura de los artículos originales (comentada en el anterior apartado). El número de referencias debe ser muy superior al de los artículos originales (entre 60 y 100 citas), de modo que todos los temas desarrollados tengan suficiente fundamento bibliográfico como para justificar los datos presentados. La extensión de este tipo de documentos se situará entre 10 y 20 páginas.

Comunicaciones o artículos breves, comunicaciones a congresos o seminarios.

La estructura de este tipo de manuscritos será igual o similar a la de los artículos originales, diferenciándose solo en la extensión de los trabajos: máximo tres páginas. En el caso de los informes técnicos podrán llegar a cinco páginas, y su estructura podrá variar de la del artículo original en función de los contenidos. En este tipo de publicaciones, el material adicional (tablas, artículos, gráficos, etc.) estará limitado a cuatro elementos.

Cartas al editor.

Estos textos se caracterizarán por contener información puntual de interés general relacionada con las líneas temáticas de la revista o con la propia comunidad científica, así como reflexiones o correcciones de algún artículo publicado en volúmenes anteriores. El número máximo de páginas para estos trabajos será de 1,5 a 2.

Selección, revisión y corrección de los manuscritos.

Criterios de evaluación inicial

Los manuscritos recibidos serán sometidos a una valoración inicial por parte del equipo editorial atendiendo a los siguientes criterios:

- **Orden de recepción.** Los artículos serán incorporados al proceso de validación en estricto orden de entrada.

Esta premisa se respetará a menos que su contenido o relevancia justifiquen el ingreso inmediato.

- **Originalidad.** Las producciones científicas con alto grado de originalidad tendrán prioridad. Un trabajo será considerado original cuando favorezca la ampliación del conocimiento en campos no cubiertos por trabajos anteriores.
- **Extensión de su aplicación.** Las publicaciones con resultados de utilidad e impacto internacional prevalecerán sobre aquellas cuyo contenido sea aplicable en regiones concretas o más restringidas.
- **Grado de aplicación.** Los artículos cuyas conclusiones permitan solucionar de forma directa problemas actuales y/o proporcionen mejoras en la calidad de vida predominarán sobre los que aporten contenidos más abstractos o menos productivos para la colectividad.
- **Metodología.** Se valorará que la metodología experimental del artículo cumpla con los requisitos mínimos exigidos por la comunidad científica.
- **Redacción.** Los textos que cumplan con los estándares de calidad en redacción científica serán seleccionados antes que aquellos que comporten observaciones y/o solicitudes de reedición por parte del Comité Editorial.

Recomendaciones de redacción

- **La sintaxis utilizada debe ser concisa y directa.** Evitar giros y redundancia de información. No utilizar complementos estéticos de la escritura más propios del arte literario que de la comunicación científica.
- **Apropiada estructura y organización de contenidos.** La lectura debe seguir una secuencia lógica y comprensible.

- **Uso y redacción correcta de la unidades de medida.** En lo posible, deben utilizarse unidades del Sistema Internacional (SI). En aquellos casos en los que el trabajo demande la utilización de otros sistemas alternativos -anglosajón, imperial, cegesimal, etc.- se recomienda que los resultados incluyan la equivalencia en el SI.
- **No abusar del uso de abreviaturas.** Las abreviaturas deberán identificarse entre paréntesis () junto al término original, la primera vez que aparezcan en el texto. Evitar el uso de abreviaturas en el título.
- Las referencias se ajustarán a las normas establecidas por el Comité Editorial de la revista PERFILES (estilo Vancouver). Citar en la medida de lo posible artículos publicados en revistas —impresas o en formato digital— y evitar la referenciación directa de páginas web o cualquier bibliografía de dudosa calidad o procedencia.
- **Correcciones de contenido.** Implican la realización de modificaciones relevantes en el texto antes de que el manuscrito continúe con el proceso editorial, en caso de ser aceptadas por el autor. El revisor deberá justificar dichas modificaciones mediante un escrito dirigido al Comité Editorial.
- **Correcciones mayores.** Cuando la cantidad de observaciones indicadas es tal que el artículo es devuelto en su totalidad sin posibilidad de edición. Queda a juicio del autor la decisión de reescribir el documento antes de volver a presentarlo.

Sobre la revisión

Desde el grupo editorial de la revista PERFILES queremos destacar la importancia de principios como la calidad de expresión, propiedad intelectual y rigor científico. Estos elementos son requisitos indispensables en una actividad profesional que evoluciona y se actualiza de forma constante. Para mantener estos estándares de calidad, hemos establecido varias etapas de intervención o examen de los manuscritos recibidos:

1. Verificación inicial de que el trabajo cumple con todos los puntos de control establecidos por el cuerpo editorial.
2. Análisis de similitudes con textos ya existentes como medida de vigilancia antiplagio.
3. Revisión preliminar de los contenidos del texto.
4. Si el Consejo Editorial presenta una valoración positiva el proceso de edición continúa. En caso negativo se informará al autor sobre los motivos de tales conclusiones.
5. Envío a dos revisores designados por el Comité Editorial de forma anónima —revisión por pares—. Los revisores expondrán un juicio profesional, crítico y constructivo sobre los aspectos valorados que será notificado al/los autor/es en caso de necesidad. Los revisores serán miembros externos seleccionados sobre la base de su conocimiento sobre la temática revisada.
6. Exploración definitiva por parte del editor general orientada a cuestiones puntuales de la presentación como son la gramática, ortografía, abreviaturas, signos, símbolos, unidades, etc.

Estos elementos deberán ser verificados de forma detallada por el/los autor/es de las publicaciones antes de su presentación al Comité Editorial de la revista PERFILES.

Niveles de corrección

El equipo editorial de la revista PERFILES considera tres niveles de edición y/o correcciones en los contenidos:

- **Correcciones mínimas.** Son pequeños errores que pueden solucionarse de forma rápida y sencilla, y que no interfieren de forma significativa con el proceso de edición.

Revista PERFILES.
Panamericana Sur, km 1 ½. Epoch, Facultad de Ciencias.
Riobamba, Ecuador
Telf.: (593) (03) 2998200 ext. 161
Correo electrónico: revistaperfiles@epoch.edu.ec
Dirección web: <http://ceaa.epoch.edu.ec:8080/revista.perfiles/>

Colaboradores en este número

Cristina Muñoz Shugulí, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.

Cristian Patiño Vidal, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.

Eduardo Muñoz Jácome, Facultad de Recursos Naturales, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador.

Aida Miranda, Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador.

Diego Vinueza, Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador.

Karen Acosta, Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador.

Cecilia Toaquiza, Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador.

Estela Mendez, Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador.

Fabian Arias, Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador.

Oscar-A. Cevallos, Universidad Nacional de Chimborazo, Facultad de Ingeniería, Carrera de Ingeniería Civil, Riobamba, Ecuador.

Carolina Almache, Universidad Nacional de Chimborazo, Facultad de Ingeniería, Carrera de Ingeniería Civil, Riobamba, Ecuador.

Darío Tapia, Universidad Nacional de Chimborazo, Facultad de Ingeniería, Carrera de Ingeniería Civil, Riobamba, Ecuador.

Mabel Parada, Facultad de Ciencias/Escuela de Ingeniería Química, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador.

Mónica Andrade, Facultad de Ciencias/Escuela de Ingeniería Química, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador.

Francisco Carreras, Facultad de Ingeniería, Escuela Básica, Universidad de los Andes.

Jaime Béjar Suárez, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador.

Benito Mendoza Trujillo, Laboratorio de Servicios Ambientales, Universidad Nacional de Chimborazo, Riobamba, Ecuador.

César Gallegos Londoño, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Mecánica, Escuela de Ingeniería de Mantenimiento, Riobamba-Ecuador.

Edisson Calderón Freire, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Mecánica, Escuela de Ingeniería de Mantenimiento, Riobamba-Ecuador.

Mayra Viscaíno Cuzco, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Mecánica, Escuela de Ingeniería de Mantenimiento, Riobamba-Ecuador.

Sergio Villacres Parra, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Mecánica, Escuela de Ingeniería de Mantenimiento, Riobamba-Ecuador.

Miguel Osorio Rivera, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, extensión Morona Santiago, Morona Santiago-Ecuador.

Teresita Mejía Reinoso, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, extensión Morona Santiago, Morona Santiago-Ecuador.

Ángel Flores Orozco, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, extensión Morona Santiago, Morona Santiago-Ecuador.

Diana Villa Uvidia, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, extensión Morona Santiago, Morona Santiago-Ecuador.

Norma Toledo Castillo, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, extensión Morona Santiago, Morona Santiago-Ecuador.

Segundo Vaca Zambrano, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, extensión Morona Santiago, Morona Santiago-Ecuador.

Luis Suárez Ávila, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, extensión Morona Santiago, Morona Santiago-Ecuador.

Isabel Peñafiel Moncayo, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, extensión Morona Santiago, Morona Santiago-Ecuador.

Silvia Salazar Huaraca, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, extensión Morona Santiago, Morona Santiago-Ecuador.

Jorge Espinoza Sandoval, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, extensión Morona Santiago, Morona Santiago-Ecuador.

Benito Mendoza Trujillo, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, extensión Morona Santiago, Morona Santiago-Ecuador.

Gloria García Heredia, Hospital IESS, Latacunga-Cotopaxi.

Ana Albuja Landi, Seguridad Alimentaria Grupo de Investigación y Desarrollo, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias y Leishmaniosis y otras Parasitosis en el Ecuador, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias.

Sandra Escobar Arrieta, Seguridad Alimentaria Grupo de Investigación y Desarrollo, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias y Leishmaniosis y otras Parasitosis en el Ecuador, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias.

Luis Guevara Iñiguez, Leishmaniosis y otras Parasitosis en el Ecuador, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias.

Félix Andueza Leal, Universidad Central del Ecuador.

Pamela Yugcha Pilamunga, Seguridad Alimentaria Grupo de Investigación y Desarrollo, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias.

Paola Arguello Hernández, Seguridad Alimentaria Grupo de Investigación y Desarrollo, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias.

Leonardo Medina Ñuste, Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador.

Marco Bravo Montenegro, Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador.

Alex Gavilanes Montoya, Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador.

Andrés Beltrán Dávalos, Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador y Centro de Energía Alternativas y Ambiente, Grupo de Investigación para el Desarrollo Ambiental y Cambio Climático, Riobamba-Ecuador.

Carlos Medina Serrano, Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador.

David Chuquer Solá, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito, Ecuador y Facultad de Arquitectura, Diseño y Arte. Pontificia Universidad Católica del Ecuador. Quito, Ecuador.

Santiago Ampudia Vásquez, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito, Ecuador.

Carolina Puertas de la Cruz, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito, Ecuador.

Leonardo Bustamante Granda, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito, Ecuador.

Carlos Reina Velasco, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Central del Ecuador. Quito, Ecuador.

Francisco Ramírez Cevallos, Facultad de Arquitectura, Diseño y Arte. Pontificia Universidad Católica del Ecuador. Quito, Ecuador.

Antonio Meneses, Universidad Nacional de Chimborazo.

Lourdes Zuñiga, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo

Carlos Santos, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo

Silvia Haro, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Nancy Chariguamán, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo

Luis Vera, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo

Silvia Haro Rivera, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador.

Lourdes Zúñiga Lema, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador

Antonio Meneses Freire, Universidad Nacional de Chimborazo, Riobamba-Ecuador

Luis Vera Rojas, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador.

Amalia Escudero Villa, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador.

