

# REVISTA DE LA ACADEMIA COLOMBIANA de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

LA ACADEMIA ES ÓRGANO CONSULTIVO DEL GOBIERNO NACIONAL

VOLUMEN XXX

SEPTIEMBRE DE 2006

NÚMERO 116

DIRECTOR DE ESTA EDICIÓN: SANTIAGO DÍAZ-PIEDRAHITA



## CONTENIDO - CONTENTS

	Pág.		Pág.
<b>Nota Editorial</b> (Editor's Note) .....	317	- Reducción catalítica de NOx sobre soportes carbonosos. Efecto del Potasio y el Co. [NOx reduction catalysis on carbonized sources. Effect of Potassium and Carbon Monoxide]	
<b>Astronomía</b> (Astronomy)		<i>Diana López &amp; Joseph Calo</i> .....	397
- Hipótesis astronómica al misterioso "ruido" escuchado en Santafé de Bogotá el domingo 9 de marzo de 1687 [An astronomical Hypothesis for the mysterious "noise" heard in Santafé de Bogotá sunday 9 march 1687]		- Efecto de la sensibilización en oxidación foto-catalítica [Effect of photooxidation of sensitized solids]	
<i>Freddy Moreno Cárdenas &amp; José Gregorio Portilla Barbosa</i>	321	<i>Edgar A. Páez Mozo</i> .....	407
<b>Botánica</b> (Botany)		- Termodinámica de los procesos irreversibles de un metabolismo [Thermodynamics in the irreversible processes during metabolism]	
- Interesantes novedades en Epeletiinae (Asteraceae Heliantheae) de Colombia [Interesting novelties of Espeletiinae (Asteraceae - Heliantheae) from Colombia]		<i>Edson Robles &amp; Daniel Barraquán</i> .....	419
<i>Santiago Díaz-Piedrahita, Betsy Viviana Rodríguez &amp; Robinson Galindo</i> .....	331	<b>Zoología</b> (Zoology)	
<b>Matemáticas</b> (Mathematics)		- Hormigas Urbanas en el departamento del Valle del Cauca, Colombia [Urban ants in the Department of Valle del Cauca, Colombia]	
- El problema de Cauchy asociado con una ecuación no lineal generalizada de Schrödinger [Cauchy's problem associated with a non.linear generalized Schrödinger equation]		<i>Patricia Chacón de Ulloa, Gloria Isabel Jaramillo &amp; Margarita María Lozano</i> .....	435
<i>Omar Duque &amp; Guillermo Rodríguez-Blanco</i> .....	353	The tadpoles of frogs and toads found in the lowlands of Northern Colombia [Los renacuajos de los sapos y ranas de las tierras bajas del Norte de Colombia]	
- Cálculo eficiente del estimador <i>Jackknife</i> para mínimos cuadrados lineales de rango completo [Efficient calculation of the <i>Jackknife</i> estimator for full rank linear last square problems]		<i>John D. Lynch</i> .....	443
<i>Héctor Jairo Martínez R. &amp; Ana María Sanabria R.</i> .....	361	Actividad enzimática de isoenzimas de l-lactato: Nad <sup>+</sup> oxidoreductasa (LDH; EC. 1.1.1.27) durante el desarrollo embrionario del pez combatiente siamese <i>Betta splendens</i> (Regan, 1909) [Enzymatic activity of L-Lactate: NAD <sup>+</sup> oxide-reductase (LDH; EC. 1.1.1.27) during embrionic development of Siamese Fighting Fish <i>Betta splendens</i> (Regan,1909)]	
<b>Micología</b> (Mycology)		<i>Ronald Maestre-Serrano &amp; Ernesto Pachón-Muñoz</i> .....	459
- <i>Coccidioides immitis</i> Rixford & Gilchrist 1895, y <i>Paracoccidioides brasiliensis</i> (Splendore 1912) Almeida 1930: Dos hongos patógenos restringidos al Continente Americano [ <i>Coccidioides immitis</i> Rixford & Gilchrist 1895, and <i>Paracoccidioides brasiliensis</i> (Splendor 1912) Almeida 1930: Two pathogenic fungi restricted to Continental America]		<b>Vida Académica</b> (Academic Life) .....	465
<i>Ángela Restrepo M.</i> .....	367	<b>Constitución de la Academia</b> [Members of the Academy] .....	478
<b>Química</b> (Chemistry)		<b>Publicaciones de la Academia</b> [Publications of the Academy] .....	480
- Desarrollo de propiedades bactericidas en esmaltes para cerámica sanitaria [Development of bactericidal properties on enamels for sanitary ceramics]			
<i>Pablo Abad Mejía, &amp; Carlos Mario Restrepo R.</i> .....	387		

# HIPÓTESIS ASTRONÓMICA AL MISTERIOSO “RUIDO” ESCUCHADO EN SANTAFÉ DE BOGOTÁ EL DOMINGO 9 DE MARZO DE 1687

por

Freddy Moreno Cárdenas<sup>1</sup> & José Gregorio Portilla Barbosa<sup>2</sup>

## Resumen

**F. Moreno, J. G. Portilla:** Hipótesis astronómica al misterioso “ruido” escuchado en Santafé de Bogotá el domingo 9 de marzo de 1687. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* **30** (116): 321-330. 2006. ISSN 0370-3908.

Crónicas históricas revelan la ocurrencia de un fenómeno sónico en Santafé de Bogotá en la noche del 9 de marzo de 1687 cuya novedad e intensidad despertó y aterrorizó a la población la que en el momento no pudo aportar explicación alguna y cuyo misterio sobre su origen, con el correr de los años, se fue acentuando. En la presente comunicación proponemos la idea de que el fenómeno en cuestión fue producido por la entrada y posterior explosión de un pequeño meteoróide sobre el cielo de la ciudad. Esto se sustenta a partir de las evidencias escritas dejadas por los relatores de la época, su comparación con fenómenos similares sucedidos en diversas regiones del planeta y del hecho de que choques de estos pequeños objetos con la atmósfera terrestre son relativamente frecuentes.

**Palabras clave:** Entrada de meteoroides, tiempo del ruido, fragmentación catastrófica, meteorito, estampido sónico, bola de fuego.

## Abstract

Historical accounts reveal the existence of a strange sonic phenomenon in Santafé de Bogotá on the night of March 9 1687. The intensity and novelty of the event frightened the local population which at the moment could not explain the true nature of the “noise”. As time went by, the riddle of the phenomena has been accentuated. We propose here the theory that the sonic phenomenon was produced by entry and then destruction of a small meteoroid over the sky of the city. Such proposal is supported by the historical accounts, comparisons with other similar sonic phenomena occurring in many places on the Earth and the fact that collisions of these small objects with the terrestrial atmosphere are relatively frequent.

**Key words:** Entry of meteoroids, time of the noise, catastrophic disruption, meteorite, sonic boom, fireball.

## Introducción

La presidencia de Don Gil de Cabrera y D´avalos (1686-1703) fue recibida por un extraño fenómeno sónico, que estremeció y horrorizó a la población de Santafé de Bogotá dejando con ello huellas que perduraron por mucho tiempo en los habitantes sabaneros de posteriores generaciones. Aunque los cronistas e historiadores están de acuerdo

en que el fenómeno no produjo pérdidas humanas ni daños a la infraestructura de la ciudad, se creó un aire anecdótico alrededor del caso —el evento generó pánico en todos los habitantes de la ciudad por su novedad e intensidad, además del hecho de que no fue posible explicar su origen de forma satisfactoria— y marcó en la memoria colectiva aquella época como “el tiempo del ruido”, referencia bien conocida hasta hace poco por la mayoría de los bogotanos (Ibañez, 1991).

<sup>1</sup> Coordinador del Centro de Estudios Astrofísicos (CEAF) del Colegio Gimnasio Campestre, email: ceaf@campestre.edu.co

<sup>2</sup> Observatorio Astronómico Nacional, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, e-mail: jgportillab@unal.edu.co

Puede afirmarse que el suceso creó un auténtico caso de pánico colectivo en los habitantes de Santafé el cual fue documentado por los sacerdotes jesuitas Juan Ribero (1681-1736) y Josefa Cassani (1673-1750). El primero llegó al Nuevo Reino de Granada a principios del siglo XVIII como misionero; estuvo en Santafé, Tunja, Honda y Mirapox. Desde 1730 participó en las misiones del Casanare y el Orinoco, en donde, además de evangelizar a los indígenas de la región, dedicó tiempo para el estudio de las lenguas de los nativos botogés, abícos, achaguas y salivas. Joseph Cassani, a pesar de que nunca estuvo en el Nuevo Reino, transcribió documentos enviados por los jesuitas que sí residieron allí. Como es claro, ninguno de los cronistas fue testigo del fenómeno que nos ocupa; sin embargo, Ribero sí estuvo en Santafé 23 años después y recogió, se presume evidentemente, los relatos de los testigos presenciales del evento y los pormenores del mismo. Se cree que escribió el relato sobre el "ruido" (Ribero, 1736) entre los años 1728 y 1736, es o es, entre 4 y 5 décadas después de acaecido el evento.

Cassani (1741) publicó, pocos años después, una extensa compilación con base en documentos y relaciones que enviaron cronistas en el Nuevo Reino. Sin embargo, la narración que registra con relación al "ruido" es prácticamente la misma que hace Ribero. Hay evidencias que indican que la fuente primaria y más confiable del fenómeno que nos ocupa está contenido en el relato de Ribero y que a su vez éste está basado en la memoria o el registro de personas que fueron testigos presenciales del suceso y que ofrecieron a Ribero la versión de los hechos casi medio siglo después de acaecido el evento. Por demás, el fenómeno no dejó la más mínima huella en el terreno ni ningún otro rastro detectable, por lo que lo único que sabemos de él se apoya por entero en la memoria (o el registro) de los habitantes que vivían por entonces en la ciudad. No hace falta, entonces insistir en la seria limitación que se nos ofrece de entrada: la confiabilidad de los relatos en aproximarnos a lo que realmente acaeció, dadas las circunstancias que acabamos de señalar, resulta afectada por la tendencia de los testigos a exagerar y tergiversar (ver más adelante) un evento completamente inusual y carente de explicación cuyo efecto provocó conmoción y terror en toda la ciudad. Es claro que los relatos de tales testigos, en su mayoría personas de poca o nula instrucción, resultan, con el paso del tiempo, ampliados y deformados. Además, es de suponer que los cronistas llevaron al papel tales relatos fielmente, pero no se descarta que ellos mismos hayan añadido algo de su inventiva para hacer la crónica más pitoresca y literariamente más agradable. Por supuesto, de esto último no tenemos la más mínima evidencia y si de entrada desconfiamos de todo o que las crónicas contienen no llegaremos a ningún lado; pero es preciso tener en cuenta un par o que al parecer no ha sido tomado demasiado en serio por posteriores historiadores e investigadores y es que algo de la información contenida allí puede ser notablemente

exagerada y tergiversada (aunque no sabemos qué) y que la aceptación literal de todo lo allí contenido puede ofrecer pistas erróneas a la correcta solución del problema.

La verdad es que se dispone de muy pocos datos con relación a la naturaleza del ruido. Las crónicas a las que hemos hecho referencia hacen particular énfasis en relatar el peculiar comportamiento de los habitantes frente al inusual fenómeno y su posterior cambio de costumbres y actitudes hacia sus congeneres a los que dio lugar, que ofrecer una descripción pormenorizada que pueda brindar indicios sobre el origen real del ruido. De acuerdo con los relatos, después de un día con "cielo sereno y el aire sin turbación" y "sin que precediese la menor señal de mudanza del tiempo, como a las diez de la noche comenzó un extraño ruido en la tierra, en el aire o en el cielo, pues esto nadie lo supo" y prosiguió por "el espacio de un cuarto de hora" (Ribero) o "más de un cuarto de hora y aun cerca de media hora" (Cassani). El ruido debió ser de muy alta intensidad pues "no hubo persona a quien no espantase y que no le oyesse". El ruido en cuestión se escuchó en toda la ciudad y en "muchas leguas de su contorno", tan intenso "que cuantos le oyeron asombrados y atónitos, no se acuerdan de haber oído cosa igual". Un dato adicional es interesante: "todo el tiempo que duró este rumor se esparció por el aire un pestilencial hedor de azufre, que ofendía al sentido; de ello fueron testigos todos aquellos a quienes bastó el ánimo para estar sobre sí".

Es evidente que la descripción del fenómeno no es muy detallada; pero tal como lo poca información de que se dispone es importante, igualmente valioso es también lo que no aparece consignado. Es permisible entonces que se puedan aventurar algunas conclusiones sencillamente por ausencia de registro, y que, de haberse presentado, casi que con seguridad se hubiesen recordado y por ende anotado. De esto se deduce entonces que el fenómeno no originó en la ciudad y sus alrededores cambios en la atmósfera (no se presentó lluvia, tormenta eléctrica y luces en el cielo), ni movimientos telúricos, ni desprendimientos de rocas, ni actividad volcánica, ni incendio. Adicionalmente, no hubo heridos ni muertos ni daños estructurales a las edificaciones.

### Explicaciones e hipótesis

El cronista a Ribero anotó varias hipótesis que los habitantes de Santafé ofrecieron para explicar el fenómeno. Entre ellas están la invasión de un ejército extranjero cuyos tiros de artillería, a "modo de descarga cerrada" podrían explicar el ruido (hipótesis que fue tomada en un inicio muy seriamente por el Presidente, cuya reacción fue reunir un cuerpo armado y dirigirlo hacia las zonas de la ciudad donde, según algunos, fue más intenso el ruido); otras hipótesis explican el suceso en términos de una creciente de un río caudaloso, o el despoñamiento de rocas por las fallas de los cerros de la ciudad, etc. Sin embargo, Ribero parece conformarse con dar una explicación en términos de

una intervención de potestades infernales, para la cual se basa en el fuerte olor a azufre (asociado a la presencia del mal): "lo más probable o lo más cierto parece haber sido un ejército o legión de demonios" cuyo objetivo no era otro que "horrorizar y amedrentar a los hombres", siendo no más este un acto de advertencia hacia los pecadores: "fue un amago sólo", pues para Ribero la descarga del todopoderoso se hizo sentir de verdad unos pocos meses después, con el terremoto del 20 de octubre de 1687 ocurrido en el Virreinato del Perú, donde las pérdidas en vidas y bienes fueron cuantiosas.

Cassani sugiere una explicación más terrenal. Anotó que tal "como el terremoto es aire oprinido en la tierra, que busca puerta, o boca para salir a su esfera, y como la opresión del aire se hace por su rarefacción, y la rarefacción se causa con el calor, se produce el fuego subterráneo, encendido algún material de azufre en el seno de la tierra, o en la misma ciudad de Santafé, o allí cerca, empezó a rarefacerse el aire, y rarefacto a moverse y de él se originó aquel ruido en las concavidades de la tierra, pues no encontrando las venas por donde averarse, hacía esfuerzo para buscarlas y hallar su salida: y como crepó aquí la rarefacción, como el movimiento no tuvo la suficiente fuerza para romper, ni aún mover la tierra en Santafé, se rarefactó mucho más aire en Lima, Callao y otras circunvecinas lugares, allí revató el estrago...".

El mismo Cassani vagamente discute —y desecha— un origen del fenómeno relacionado de alguna forma con un extraño evento en la atmósfera; anotó: "cierto que las historias, por entusiasmadas cuentan diferentes meteoros, y que se hallan en los libros algunos casos, que han parecido milagros por lo raros, y se lee, que se han oído truenos en tiempos sumamente serenos... y dicen que había nube, cuya raridad, y color era objeto de la vista, pero aún densidad bastante para encerrar dentro de sí aire, que cuando reventaba para salir, ocasionaba ruido. Con esto quedan bastante satisfechos los autores, si bien a mí siempre me ha hecho disonancia; que el aprie o obligue a salir de una dificultad, entrando en otra mayor, era, es conocer mayor viveza al oído, que a la vista; a estos autores los quisiera oír en el caso presente, que no solamente se oyó el ruido, sino que se oía el hedor, o el azufre, y no exhalando este su olor sin fuego, aumenta mucho la dificultad, que no conociendo vista nube, ni divagando fuego, percibiesen sensiblemente el oído y el olfato sus efectos".

El padre **Ramírez (1975)**, eminente geofísico, en su clásico libro *Historia de los terremotos en Colombia*, aunque incluye el fenómeno dentro de su listado de sucesos sísmicos en el siglo XVII, no tiene otra opción que admitir que el ruido no ocasionó movimiento de tierra y clasifica el ruido de 1687 como un "fenómeno atmosférico".

Una hipótesis propuesta recientemente atribuye el ruido a un represamiento y posterior creciente de un río cercano a Santafé. **Espinosa (1994)** propone que en aquella noche el río San Cristóbal (también llamado Fucúa) fue el causante de tal tremor; sin embargo, como reconoce el mismo autor, no se han encontrado documentos probatorios que describan tal creciente ni mucho menos las huellas geológicas que debió haber dejado la creciente. Una debilidad adicional de esta teoría es que el crucial de un río como los que bañar la sabana no puede explicar satisfactoriamente que el ruido fuese sentido a varias leguas a la redonda.

**Ocampo (2001)** aunque cita las crónicas de Ribero, Cassani y el trabajo de Espinosa, termina refiriendo el suceso como una leyenda propia de la época colonial, y por lo tanto envuelta en el misterio y en lo inexplicable<sup>3</sup>.

Una posibilidad, que no ha sido contemplada hasta la fecha y que proponemos aquí, es la que el ruido fue ocasionado por la entrada de un pequeño asteroide o cometa (meteoroides) y su ablación y posible destrucción total en las capas bajas de la atmósfera. Dicho proceso puede generar un estallido sónico (o secuencia de estallidos) de gran intensidad que en algunos casos puede generar movimientos sísmicos. Como mostraremos a continuación, eventos de esta naturaleza no son raros, como lo evidencian, por un lado, el conocimiento cada vez más creciente de la población de pequeños asteroides y cometas cercanos a la Tierra y los múltiples avistamientos y registros de estas entradas, por otro.

### Objetos cercanos a la Tierra

Como es sabido, el espacio interplanetario está poblado por gran cantidad de material remanente de la formación de los cuerpos principales del Sistema Solar (SS). Entre las órbitas de estos cuerpos principales (Sol y planetas mayores) están los asteroides y cometas que poseen tamaños que están por encima de los 10 metros de diámetro. Objetos asteroidales y cometarios con tamaños comprendidos entre 1 mm a 10 metros se denominan meteoroides y su población es bastante numerosa. Todos estos objetos poseen trayectorias que evolucionan en el tiempo, merced principalmente, a la atracción gravitacional de los cuerpos aleaños, y en tiempos tan breves como  $10^7$  años sufrirán una colisión con alguno de los cuerpos principales o, en el mejor de los casos, un fuerte acercamiento a uno de ellos que los conduzca a una eyección del SS. El proceso de colisión del meteoroides con un planeta dotado de atmósfera produce inicialmente un *meteoro* que no es otra cosa que el fenómeno visual asociado al paso energético de dicho meteoroides a través de la atmósfera. Es frecuente encontrar en la literatura los términos *bola de fuego* (fireball) y *bólido*

<sup>3</sup>Incluso Gabriel García Márquez (**García Márquez, 1975**) en su obra de ficción sobre un dictador colombiano, propone una explicación del ruido asociado con el tono general de esta obra.

(bólide). El primer término es reservado para un meteorito muy brillante, generalmente más brillante que 3 ó 4. Si la bola de fuego explota en una chispa terminal, que típicamente se extingue con fragmentación visible, entonces se le llama bólide (Martínez-Frías y Madero, 2004). Un meteoróide, atravesando una atmósfera cada vez más densa, sufre una enorme fuerza de resistencia que genera fricción que a su vez, debido a las altas temperaturas, consume el objeto, originando fragmentación y ablación. En algunas ocasiones el fenómeno es tan intenso que el meteoróide de cierto tamaño se volatiliza casi instantáneamente generando un fenómeno conocido como fragmentación catastrófica cuya liberación simultánea de energía se equipara a la de una pequeña bomba atómica. En otros casos, el material no se consume completamente y lo que queda de él alcanza a llegar hasta la superficie del planeta: se tiene un meteorito.

Un buen número de cometas, tanto activos como extintos, y asteroides (particularmente estos últimos) poseen órbitas heliocéntricas que pueden con el tiempo interceptar la órbita de la Tierra. Este tipo de objetos no pueden permanecer en el SS interior en tiempos que excedan los  $10^7$  años, por las razones que comentamos arriba y, dado que el SS posee una edad de  $4.5 \times 10^9$  años, se desprende que debe existir, por un lado, fuentes que suministren material asteroidal y cometario al SS interior, y por otro, mecanismos que permitan el transporte de dicho material a sectores cercanos a la órbita terrestre. La fuente asteroidal es el principal cinturón de asteroides (Strom et al., 2005), ubicado entre las órbitas de Marte y Júpiter; mientras que la fuente cometaria parece ser el cinturón de Kuiper (Morbidelli, 1999), más allá de Neptuno, aunque algo puede también provenir de la nube de Oort (Levison et al., 2002), a varias decenas de miles de u.a. (unidades astronómicas). Los mecanismos de transporte dinámico parecen ser los siguientes (Tottke et al., 2000): los fragmentos originados por choques de asteroides en el cinturón principal son directamente inyectados o lentamente transportados por efecto efecto Yarkovsky (Farinella y Volkrouhlický, 1999) a sectores de resonancia tanto medias (con los planetas) como seculares, donde las resonancias orbitales son commensurables con las frecuencias naturales del SS. De aquí pueden convertirse en objetos que atraviesan la órbita terrestre por cualquiera de las siguientes fuentes: i) as enóides en resonancia de movimiento medio 3:1 con Júpiter; ii) asteroides en la resonancia secular  $\nu_6$ ; iii) asteroides en órbitas que cruzan Marte adyacentes al cinturón principal y iv) en menor escala asteroides en la resonancia de movimiento medio 5:2 con Júpiter. Todos estos asteroides experimentan modificaciones en sus excentricidades e inclinaciones tanto por perturbaciones resonantes como por encuentros planetarios hasta que alcanzan la región orbital cercana a la Tierra.

Por lo tanto, el sistema Tierra-Luna está propenso a

<sup>4</sup><http://cfa-www.harvard.edu/low/1373/Unusual.html>

recibir el impacto de una población asteroide-cometaria que se conoce con el nombre de objetos cercanos a la Tierra (OCT). Desde el punto de vista de la geometría orbital los OCT son cuerpos con  $q \leq 3$  u.a. y  $Q \geq 0.983$  u.a. (siendo  $q$  y  $Q$  la distancia al perihelio y al afelio, respectivamente). Es conocida las subcategorías de los OCT (Rabinowitz et al., 1991): Apolos ( $a \geq 1.0$  u.a.,  $q \leq 1.0167$  u.a.), Atenas ( $a < 1.0$  u.a.,  $Q \geq 0.983$  u.a.) y Amores ( $1.0167 < q < 1.3$  u.a.), donde  $a$  es el semieje mayor de la órbita. El descubrimiento de estos objetos en términos de menos de un siglo ha sido espectacular, particularmente en los últimos años. El primero de estos objetos (Atena) fue descubierto en 1918. Para mediados de 1982 se conocían 49: 4 Atenas, 30 Apolos y 15 Amores y se descubrían a una tasa de 3 por año (Shoemaker, 1983). A finales del mes de diciembre de 2005 se contaban 3742: 313 Atenas, 1821 Apolos y 1608 Amores y se descubrían a una tasa de 2-3 por día<sup>4</sup>. Este dramático aumento en descubrimientos obedece a un creciente interés de la comunidad astronómica internacional (Carusi et al., 1991; Bowell & Muinonen, 1994) que ha puesto en marcha grupos de trabajo para fomentar estrategias tendientes a detectar y rastrear objetos que potencialmente puedan ocasionar una catástrofe global del tipo que produjo la extinción masiva en la frontera cretácico-terciaria (Alvarez et al., 1980).

Evidentemente estos objetos, con gran diversidad de tamaños, impactan con frecuencia nuestro planeta. De hecho, el material extraterrestre que más choca con el planeta posee tamaños microscópicos. En tal sentido no se habla propiamente de erisiones sino más bien de un proceso de acreción. Se estima que en un año al planeta Tierra ingresa una masa de  $40 = 20 \times 10^6$  kg para un rango de partículas comprendida entre  $10^{-9}$  a  $10^{-4}$  g (Love y Brownlee, 1993), las cuales esencialmente llegan a la superficie terrestre sin alteración. La masa total de meteoróides de todos los tamaños que ingresa a la Tierra es estimada entre  $49 \times 10^6$  y  $56 \times 10^6$  kg/año (Esser y Turekian, 1988), aunque estimaciones más recientes la colocan en el rango de  $170 \times 10^6$  kg/año (Ceplecha, 1992). Cuerpos de mayor tamaño ( $\geq 1$  mm) experimentan una fuerte desaceleración por parte de la atmósfera terrestre con el consiguiente aumento de temperatura y presión que bien puede servir a fragmentar el objeto. Puede entonces ocurrir dos cosas (siempre y cuando el objeto no exceda ~50-100 m de diámetro), dependiendo del tamaño, constitución química y física, ángulo de entrada y velocidad. En primera, si el objeto sobrevive al vuelo hipersónico, cae por gravedad para convertirse en un meteorito o en una lluvia de meteoritos. Cálculos recientes indican que ingresan al planeta del orden de 13700 meteoritos con masas mayores de 100 g, pero de estos normalmente se recuperan sólo 5 ó 6 (Halliday, 2001). La probabilidad de que estos objetos caigan sobre un ser humano es muy baja; sin embargo Lewis (1997), quien realizó una búsqueda

exhaustiva a través de los registros históricos, reporta un listado de eventos (p. 176-182) con un número no despreciable de bajas humanas y animales así como daños a la propiedad. La segunda cosa que puede ocurrir es que el objeto experimente fragmentación catastrófica: explote con violencia en la atmósfera antes de que llegue al suelo. Un caso muy conocido de este tipo es el evento Tunguska, sucedido el 30 de junio de 1908 en Siberia central (Vasilyev, 1998) que consistió inicialmente en un vuelo típico de una bola de fuego con la consecuente explosión a una altura comprendida entre 5-10 km. La energía liberada se estima en el rango de los 15 megatones (1 megatón equivale a  $4.18 \times 10^{15}$  joules); lo suficientemente intensa como para haber arrasado más de 2100 km<sup>2</sup> de bosque y generar diversos fenómenos geofísicos tales que se detectaron a centenares de kilómetros del sitio de la explosión. Integraciones numéricas que simulan la entrada de objetos con decenas de metros de diámetro muestran que explosiones del tipo Tunguska son fuertemente dependientes de la naturaleza cometaria o asteroidal (léase densidad y cohesión) del objeto en cuestión: objetos cometarios explotan por encima de los 20 km de altura, mientras que asteroides metálicos pueden alcanzar el suelo y generar cráter de impacto; Tunguska sería generado por un asteroide rocoso (Chyba et al., 1993). Más adelante se profundizará sobre las explosiones de gran potencia que ocurren en las capas altas de la atmósfera.

Objetos con mayor tamaño no logran ser retenidos por la atmósfera terrestre y producen cráteres de impacto. A mayor tamaño, mayor potencia destructiva. Se estima que un objeto con un diámetro entre 1 y 5 km puede desestabilizar el ecosistema global y amenazar seriamente la continuidad de la civilización humana (Chapman y Morrison, 1994). Pero esto es otro asunto.

#### Interacción entre un meteoróide y la atmósfera

Entre las manifestaciones usuales que se han visto durante la caída de un meteorito o el paso de un meteoróide a través de la atmósfera están la emisión de radiación electromagnética, explosiones y ruidos, nubes de polvo, olores y, por supuesto, la roca, si ésta no se consume durante su paso por la atmósfera y llega finalmente al suelo. En cuanto al sonido producido Sears (1978) los clasifica en tres clases: una explosión inicial o conjunto de explosiones; una serie de explosiones más pequeñas descritas como redobles; y ruidos en forma de silbidos. Las fuertes explosiones percibidas por los observadores en tierra son atribuidas a ondas de choque originadas por la interacción del objeto viajando a velocidad hipersónica a medida que interacciona con la atmósfera terrestre, efecto conocido comúnmente como estampido (*boom*) sónico. Es posible que la explosión original se deba al estampido sónico producido por la masa principal que aún no sufre fragmentación o ablación de forma significativa. Las explosiones subsiguientes en forma de redobles se atribuyen a estampido sónico de los

objetos originados por la fragmentación del cuerpo principal.

La observación inicial que los ruidos y los redobles son escuchados poco después de que se observa la bola de fuego, lo que es de esperarse teniendo en cuenta la diferencia de velocidades existente entre la radiación electromagnética y el sonido. El tercer tipo de sonido (los silbidos) constituye un problema interesante, pues son escuchados simultáneamente con el fenómeno visual de la bola de fuego; la explicación de este fenómeno (llamado ruido electrofónico) aún no se ha logrado de forma satisfactoria.

En algunos casos el estampido o estampidos provenientes de la explosión de un meteoróide es tan fuerte que las ondas de sonido alcanzan a llegar al suelo y se propagan a través de este, generando así un pequeño sismo, los cuales son fáciles de detectar a través de redes de sismómetros.

La emisión de luz que hace tan llamativo desde el punto visual al meteorito es otra manifestación corriente de la interacción del meteoróide con la atmósfera. Es frecuente referirse entonces al meteorito como una bola de fuego (*fireball*) muy luminosa. Siguiendo a Sears (1978) esto se debe a dos procesos: i) emisión de línea de algunos elementos que conforman el meteoróide, tales como el hierro y el sodio y ii) aire ionizado altamente calentado (léase emisión de nitrógeno y oxígeno en diversas etapas de ionización) que ocupa un gran volumen y que es en últimas lo que se detecta visualmente. Sin embargo, la descripción de colores para distintos tipos de eventos presenta una amplia gama cromática: desde amarillo, pasando por verde hasta naranja oscuro y rojo.

Otra manifestación usual es la cola de polvo que se observa siguiendo la bola de fuego. Esto se debe a la fusión y evaporación de la superficie del meteoróide y en ocasiones es descrito como una fina y continua senda de polvo; en otras se ve el rastro que perdura por varios minutos y en otras puede formar nubes oscuras.

Finalmente, la entrada de los meteoroides puede producir en algunos casos olor. Es un rasgo que es común en los reportes antiguos, y sólo ocasionalmente mencionado en relatos recientes. El olor es por lo general descrito como sulfuroso aunque también se menciona como metálico, caca, hollado, etc. Se ha propuesto que el olor es causado por la combustión de sulfuros en el meteorito o por la reacción de aire ionizado para producir ozono.

#### Detección actual de meteoroides en la atmósfera

Hoy en día se han elaborado toda una serie de estrategias tendientes a la detección y monitoreo rutinario que se realiza conjuntamente con fotografías, observaciones por video, datos sísmicos, grabaciones de infrasonidos y observaciones por satélites de alerta temprana que han permitido hacernos una idea más cercana sobre la frecuencia y libe-

ración de energía de meteoroides entrando a la atmósfera (Tagliaferri *et al.*, 1994). Dichas detecciones, en particular con satélites geostacionarios, han permitido conocer más sobre la naturaleza orbital y el tamaño de los responsables de las explosiones que ellos generan. La observación de dos explosiones sobre los cielos de la isla Kosrae (Micronesia) a alturas de 34 y 21 km respectivamente, provenientes de un mismo objeto acaecida el 1 de febrero de 1994 y realizada por satélites con sensores infrarrojos y ópticos, muestran que el responsable fue un meteoroide con una órbita de tipo Apolo que entró a una velocidad de 24-25 km/s y poseía un tamaño entre 4 y 13 m de diámetro. La energía total liberada fue estimada en  $4.8 \times 10^{13}$  joules = 1 kiloton (Tagliaferri *et al.*, 1995), aunque otros lo estiman entre  $1.4 \times 10^{14}$  a  $2.6 \times 10^{14}$  joules = 34 a 630 kilotonnes (McCord *et al.*, 1995).

Una valoración de la tasa de impactos de meteoroides que puedan originar energías del orden del kilotón o más fue presentada por Nemtchinov *et al.* (1997) basados en la detección de explosiones en las capas altas de la atmósfera por parte de satélites, entre los años 1994 y 1996. Ellos estiman que el número de explosiones con energías entre 0.25 a 1 kilotonnes sobre toda la superficie de la Tierra es de 25 por año. Eventos con energías entre 3 y 10 kilotonnes sólo se dan 2 a 3 por año. Una extrapolación de sus datos concluye que un evento con liberación de energía de 1 megatón debe presentarse una vez en 17 ó 40 años. Un reporte que comprende más datos de detección por satélites artificiales extendidos hasta septiembre de 2002 fue presentado por Brown *et al.* (2002a) quienes aseguran que la mayor fuente de objetos que chocan con la Tierra es de naturaleza asteroidal más que cometaria; objetos de origen cometario constituyen una pequeña contribución al flujo de objetos que chocan con la Tierra comprendidos entre 1 y 10 m de diámetro. La muestra extendida de datos permite una nueva estimación de liberación de energía: la Tierra se ve sometida a un impacto anual de un objeto con energía del orden de ~5 kilotonnes e impacta cada mes con objetos que generan 0.3 kilotonnes. Sólo cada 10 años un objeto de ~50 kilotonnes choca con la Tierra.

Igualmente importante a la observación con satélites es la detección simultánea de los mismos con fotografías, sismómetros y otras técnicas. Brown *et al.* (1996) presenta un estudio de la caída del meteorito de St-Robert (Québec, Canadá) ocurrido el 15 de junio de 1994. Este meteoroide penetró a la atmósfera con una velocidad de 13 km/s detonando a una altura de 36.2 km. Residentes en el área cercana a la caída reportaron escuchar una detonación fuerte y en algunos casos unos 3-4 truenidos precediendo o siguiendo la principal detonación. Múltiples detonaciones fueron escuchadas a distancias de hasta 30 km de la elipse de caída. Se estima un diámetro del objeto entre 0.4 a 0.5 m. Una entrada de meteoritos muy documentada es la caída del lago Tagish, verificada el 18 de enero de 2000, que fue ampliamente observada en Alaska y en los territorios del noroccidente de Canadá. En esta ocasión fue producida por

un meteoroide con un tamaño entre 4 y 6 m de diámetro de tipo Apolo (con distancia afélica bien en el interior del cinturón principal de asteroides) y cuya velocidad de entrada fue cercana a los 16 km/s (Brown *et al.*, 2000). La energía liberada fue estimada en  $2 \times 10^{13}$  joules (5 kilotonnes). De acuerdo con el relato de testigos, la bola de fuego duró unos 15 s, a la que siguió unos pocos minutos después una serie de fuertes detonaciones que alcanzaron a mover el terreno. También se reportaron olores descritos como sulfurosos, tanto en el momento de la observación como poco después incluso hasta distancias como 100 km de la proyección al terreno de la trayectoria de la bola de fuego (Hildebrand *et al.*, 2000). Los sonidos alcanzaron a escucharse a unos 200 km de dicha proyección. Los meteoritos y muestras recogidas (más de 600 fragmentos) alcanzaron a sumar tan sólo 5 kg de una masa de pre-entrada estimada en  $9 \times 10^4$  kg. Sin embargo, las muestras recolectadas muestran que este objeto es de naturaleza poco usual: sus valores de densidad y porosidad están entre los más bajos reportados por meteoritos llegándose a la conclusión que este objeto es un eslabón entre los objetos cometarios y los objetos asteroidales más débiles (Brown *et al.*, 2001). Reportes de detección de dos entradas energéticas de meteoroides tanto por infrasonido como por satélites de alerta temprana, sus estimaciones de liberación de energía y la importancia del monitoreo de estos eventos para efectos de cumplimiento de los tratados de prohibición de ensayos de armas nucleares son presentadas por Brown *et al.* (2002b). Un análisis presentado por Becch (2003) sobre el archivo de Millman, una colección de casi 4000 reportes de meteoros vistos en Canadá entre 1962 y 1989 es muy revelador. Estadísticamente hablando se desprende que de 14 bolas de fuego observadas sólo una de ellas produce algún tipo de sonido. De aquellas bolas de fuego que vienen acompañadas de un estampido sónico, sólo un 13% de los observadores realmente escuchan los estampidos a un nivel lo suficientemente distintivo como para hablar de ellos. También se deduce que más bolas de fuego se registran en la parte final del año, con conteos especialmente altos ocurriendo en los meses de agosto, noviembre y diciembre. Es posible que estos conteos sean una reflexión de la ocurrencia de las Perseidas, Auridas, Leonidas y Gemínidas, todas estas lluvias de meteoros que se sabe poseen alta capacidad de producir bolas de fuego.

Para terminar esta sección mencionamos el estudio realizado por Pack *et al.* (2004) de la explosión de un meteoroide sucedida el 27 de marzo de 2003 sobre los cielos nocturnos de Illinois, Estados Unidos. De hecho, este evento produjo la mayor caída de meteoritos sobre un área demarcadamente poblada registrada en la historia reciente. Su energía fue del orden de 0.34 kilotonnes liberada fundamentalmente entre 34 hasta 18 km de altura lo que hizo iluminar el cielo hasta niveles diurnos y generó grandes estampidos sónicos que fueron escuchados sobre un área extensa. El objeto en cuestión, un meteoroide de unos 1.6 m de diámetro, al igual que todos aquellos meteoroides a los que se les ha logrado

medir velocidades y trayectorias de entrada, junto con sus órbitas de pre-choque, son consistentes con trayectorias de OCT de tipo Apolo.

#### Una selección de registros de entrada de meteoroides

En la literatura sobre meteoritos se puede encontrar innumerables relatos provenientes de muchos testigos a través del tiempo que describen eventos que son notoriamente semejantes en algunos aspectos a los comentados por los cronistas Ríbero y Cassani. En esta sección presentamos una selección de algunos de ellos extraídos en su mayoría de Lewis (1997) y de Sears (1978) – el segundo y el tercero que creemos son importantes aquí para efecto de ilustrar al lector que no está familiarizado con el contenido de dichos reportes.

- Constantinopla, actual Estambul, Turquía (472): “Era una tarde clara y caliente... pero de repente el cielo brilló más que el Sol. Un extraño sí bido parecía provenir de todas partes. Miles miraron hacia arriba en buses del nuevo Sol. Sobre ellos una bola blanca fue creciendo... Los espectadores, cegados por el brillo, quemados por su enorme calor cubrieron sus ojos y gritaron aterrorizadas... de repente un tremendo golpe castigó la ciudad, arrojando a los peatones al suelo, cerró las puertas y destruyó las ventanas... una onda de choque atravesó la ciudad y sus puertos sacudiendo los botes en el agua. Un viento sulfuroso y caliente como una puerta abierta del infierno, el aliento del huracán cósmico... pasó atravesando la ciudad...”
- Barbotan, Francia (24 de julio, 1790): “Al mirar hacia arriba observamos, casi en el cenit, una bola de fuego más grande que el diámetro de la luna llena. Dejaba tras de sí una cola de cerca de 5 ó 6 veces su tamaño y cuyo brillo decrecía gradualmente... dos segundos después se dividió en varias partes de considerable tamaño cayendo en diferentes direcciones, todos esos fragmentos se extinguieron en el aire, y algunos de ellos tomaron un color rojo sangre... cerca de tres o quizás dos minutos y medio después... escuchamos un espantoso trueno, o más bien una explosión como si varias y grandes piezas de artillería hubieran sido disparadas al tiempo... algún tiempo después, cuando esto había cesado, escuchamos un ruido reverberante, el cual parecía rodar sobre las montañas de los Pirineos en forma de eco... al mismo tiempo percibimos un fuerte olor a azufre”.
- Limerick, Irlanda (10 de septiembre, 1813): “...una nube apareció en el este y muy poco después escuché once ruidos distintos pareciendo proceder desde allí, de alguna manera semejante a la descarga continua de artillería pesada. Inmediatamente después de esto siguió un ruido no muy diferente al redoble de un gran

tamboor, al cual le sucedió a un estruendo parecido a la descarga continua de mosquetes en línea. Uno de estas (masas) se observó que descendió, cayó a la tierra y se hundió pie y medio... quedó inmediatamente enterrado... estaba caliente y tenía un olor sulfuroso”.

- Noroeste de Estados Unidos (9 de marzo, 1822): “Dos poderosas explosiones fueron escuchadas desde Portland, Maine, hasta Albany, New York. Las explosiones, que sensiblemente afectaron varias casas, fueron seguidas localmente por un fuerte olor a azufre”.
- Council Bluffs, Iowa, Estados Unidos (38 de noviembre, 1894): “Una gran caída de un meteorito impactó la tierra en la parte suroccidental de la ciudad, alrededor de las 11 p.m... El fenómeno más extraño conectado con esto es que alrededor de dos minutos después de la caída del meteorito hubo un temblor terrible, escasamente menos severo que un terremoto, el cual movió casi todo edificio en la ciudad y despertó a casi todos los habitantes que estaban durmiendo”.
- Sureste de New Jersey, Estados Unidos (23 de abril, 1922): “Una gran bola de fuego a la que le seguía una cola iridiscente como un cometa cruzó el cielo... desapareciendo hacia el este con una gran explosión que fue escuchada por un área de 30 mi lns. Todos insistieron en una iluminación semejante a un relámpago que acompañó su rápido paso a través del cielo y con una detonación terrorífica cuando chocó, haciendo temblar los edificios y retumbar las ventanas... El extraño vistazo dejó salir nubes de gas negro que tanto polucionó la atmósfera que personas en la calle tuvieron que colocarse pañuelos húmedos en sus narices por quince minutos... La explosión fue ensordecedora”.
- Malma, Ohio, Estados Unidos (10 de junio, 1931): “Un golpe terrible sacudió seis condados... y despertó a miles de personas que estaban durmiendo... Un testigo dijo que olió azufre inmediatamente después de la detonación”.
- Calgary, Alberta, Canadá (18 de marzo, 1934): “Un meteorito que se dejó ver aquí por un instante se cree que explotó en algún lugar en Alberta central con una fuerza tal que casas en Trochu, Delburne, Irricana y Bashaw fueron sacudidas y residentes aterrorizados de Bashaw salieron de sus hogares”.

#### El meteoroides del 9 de marzo de 1687

De acuerdo con todo lo que hemos visto hasta ahora, es posible elaborar el siguiente escenario que bien pudo acontecer en la noche del 9 de marzo de 1687 sobre la Sabana de Bogotá. El responsable del ruido fue un meteoroides de tipo OCT, de naturaleza asteroidal o cometaria con un tamaño no superior a los 5 m. Igualmente posible además es que



se hubiese tratado de un cuerpo asociado a un enjambre de meteoros de escasa intensidad llamado Delta Leonidas, cuyo intervalo de máxima actividad está entre el 15 de febrero y el 10 de marzo de cada año; se ha propuesto que el origen de dicho enjambre es el asteroide Pan (4450), el mismo en OCT. Sea cual fuere el caso, el meteoróide penetró en la atmósfera terrestre en el sector nocturno de la Tierra y su violento paso por esta ocasionó su fragmentación sobre lo que es hoy la zona central del departamento de Cundinamarca. Desafortunadamente, el fenómeno luminoso asociado al meteoróide no fue observado, al menos por los habitantes de Santafé. De haberlo sido, la naturaleza del ruido no gozaría del misterio con que pretende vérselo desde entonces. El ingreso del meteoróide ocasionó un primer estallido de gran violencia, y su fragmentación originó una serie de tremores de menor intensidad. Sin embargo, las explosiones no fueron tan fuertes después de todo, comparadas con otros eventos semejantes, pues no hubo movimiento de tierra que hiciera pensar a los lugareños sobre el advenimiento de un terremoto. Los restos volatilizados del objeto se esparcieron por la atmósfera a manera de polvo fino y es posible que una que otra roca hubiese sobrevivido al ingreso y llegara finalmente al suelo. De haber sucedido esto último, y como ocurre casi siempre, los meteoritos pasaron desapercibidos y terminaron haciendo parte del paisaje. Los vapores sulfurosos emanados, junto con la novedad del evento, ocasionó en la pequeña, aislada, iletrada y mujigata población un evento de pánico colectivo que despertó un fervor religioso como único recurso frente a lo desconocido.

## Discusión

Frente al escenario que se acaba de exponer es factible construir varios reparos. El primero de ellos es que las crónicas no hacen referencia alguna al fenómeno luminoso que antecede al estallido sónico en esta clase de eventos. Pero esto en ningún caso invalida el escenario propuesto: o los pobladores de la región ya se encontraban casi en su totalidad en el interior de sus viviendas (la mayoría de ellos durmiendo) o bien la región se encontraba enteramente cubierta por un espeso manto de nubes. Es claro que desconocemos el grado de nubosidad en aquella noche. Es más: desconocemos el patrón de la nubosidad de Bogotá en ese siglo y el siguiente. Sin embargo, las dos anotaciones siguientes pretenden mostrar que, si el estado del tiempo en Santafé no ha cambiado drásticamente en el transcurso de tres siglos, en términos estadísticos la probabilidad de que la ciudad y sus alrededores se encontraba, para el evento que nos ocupa, cubierta por nubes, es de hecho bastante alta. Humboldt (1982), en su paso por el Virreinato de la Nueva Granada unos 115 años después del "ruido" anotó de la región: "...la vegetación se entume eternamente bajo un cielo nebuloso, ningún fruto madura por la falta de Sol, no se ve sino una llanura carente de árboles y de verdor, con un perpetuo napeo o otoñal". La otra anotación es

el actual registro de los parámetros meteorológicos que reporta el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) para el aeropuerto El Dorado<sup>6</sup>. Ahí se consigna que de los meses de febrero a noviembre se presenta una nubosidad de 6 (muy nuboso); diciembre y enero registra 5 (nuboso). Además, de acuerdo con Scars (1978), en los registros de caída de meteoritos la explosión se presenta en un 85 % de los casos, en tanto que el fenómeno luminoso se presenta sólo en un 55%.

También podría objetarse que las crónicas no comentan la existencia de caída de roca o rocas o el descubrimiento en los días siguientes de rocas enterradas en el suelo. Pero es muy usual que ese tipo de entrada de meteoroides se expresen mayoritariamente en fenómenos luminosos y sonoros pero no en caída de meteoritos. Muchos meteoroides se volatilizan completamente en el aire o se fragmentan a tal punto que lo que cae al suelo no es más que una colección de pequeños pedruzcos. Recuérdese lo que se comentó sobre la lista de meteoritos recolectados frente al número de los que se estiman que llegan al suelo.

El reparo más serio que enfrenta nuestra explicación es el tiempo que refieren los cronistas que duró el fenómeno: un cuarto de hora (Ríbero) y hasta de media hora (Cassani). Las sonoras que se escuchan asociadas al paso de un meteoróide por la atmósfera pueden ser una serie de explosiones de gran intensidad, pero todas estas reunidas en conjunto no transcurren en un intervalo de tiempo tan largo como quince minutos. Antes de continuar es importante dejar en claro un asunto: el ruido en cuestión, sostenernos nosotros, no fue continuo. Esto se deduce del relato de Cassani que, suponiendo que no se trate de un embellecido lance literario, indicaría que el "ruido" fue de naturaleza discreta, conformado por una sucesión de al menos tres explosiones. Refiriéndose a la intensidad del ruido comenta: "... al primer golpe dudaron, todos al segundo temieron, al tercero se aterraron y con la perseverancia salieron de sí...".

Cabe entonces preguntarse: ¿por qué los cronistas refieren un tiempo tan desproporcionalmente largo para un suceso que a los sumo duraría no más de un minuto? Una posible respuesta tiene que ver con el grado de confiabilidad del testimonio de personas que fueron objeto de pánico colectivo. En la introducción comentamos que tanto Ríbero como Cassani no fueron testigos del suceso y que sus relatos son el resultado de testimonios de personas que contaron su experiencia casi medio siglo después de transcurrido el evento. Tanto como los cronistas, como sus oriundos e investigadores después de ellos, han asumido de buen grado que las crónicas constituyen un fiel reflejo de lo que aconteció en aquella noche de espanto. Sin embargo, a la luz de lo que se conoce ahora sobre la confiabilidad de relatos de testigos y la fenomenología asociada a la percepción es posible ubrigar dudas sobre algunos aspectos consignados en

<sup>6</sup><http://bart.ideam.gov.co/fin/bogota/tabla.htm>

las crónicas referidas. Estudios psicológicos y sociológicos muestran que muchos testigos se aferran fuertemente a sus recuerdos aun cuando estos dicen mucho de ser confiables o sean falsos (Weingardt, et al., 1994). La percepción es altamente insegura y sujeta permanentemente a error. Y obviamente este efecto se acentúa bajo situaciones de tensión, ambigüedad e incertidumbre. Los investigadores contemporáneos son conscientes que la mente humana no funciona como una cámara de video. Además, los recuerdos no quedan congelados estáticamente en el cerebro para siempre: nuestros recuerdos de los eventos son reconstruidos conforme transcurre el tiempo (Loftus y Ketcham, 1991). Un ejemplo de lo que puede ocasionar una experiencia terrorífica en los testimonios de los testigos es el anecdótico episodio de la radiomisión hecha por la CBS de una adaptación de la novela *La guerra de las mundos* de H.G. Wells la noche del 30 de octubre de 1938 en la ciudad de Nueva York. Como es conocido, tal y como fue puesta al aire dicha radionovela, muchos radioescuchas creyeron que genuinamente se trataba de un ataque extraterrestre lo que desencadenó una situación de pánico colectivo. Lo interesante del asunto es que algunos testigos interrogados después aseguraron ver las llamas de la batalla; otros escucharon (no del radio) los ruidos de las ametralladoras y el extraño estrépito de las máquinas de los conquistadores marcianos (Bartholomew, 1998).

Por supuesto, toda esta digresión sobre la confiabilidad de los testigos y la poca confianza en la percepción no demuestra que los santafereños de finales del siglo XVII adolecieron de todo esto y por ello, con el correr de los años, terminaron exagerando el recuerdo, en particular, la duración del ruido. Nuestra intención ha sido sólo poner de relieve que testimonios de personas cuyo recuerdo de un evento traumático para ellos sucedido 4 ó 5 décadas antes puede estar seriamente deformado, y que no sería muy lícito de los actuales y futuros investigadores aceptar literalmente toda la información que quedó registrada en las crónicas. Somos conscientes además que el penetrante olor a azufre, uno de los pilares básicos de nuestra hipótesis, puede estar carente de esas percepciones ficticias.

Una explicación adicional a la prolongada duración del ruido es que haga referencia no al ruido en sí, sino al tiempo de duración en que los santafereños andaron corriendo como locos de un lugar a otro de la ciudad presas del pánico. Ribero describe el siguiente panorama: "los clamores lúgubres y pizosos de las campanas" de las iglesias (que ya eran muchas para el tamaño de la ciudad), los "inescantes y formidables aullidos de los perros que, conjurados todos cuantos había en la ciudad parece que lloraban", "el continuo y triste alarido que se escuchaba por las calles de niños y mujeres" nos parece a nosotros ya de por sí un ambiente sumamente ruidoso, que haría pensar a cualquiera que el ruido original estaba todavía al lado de sus oídos. Sólo el desplazamiento a las iglesias, que se obligaron a abrir, tranquilizaría al grueso de la población. Es admisible especular

que todo ese ambiente de trastorno difícilmente puede superar media hora y que eso fue lo que los testigos percibieron como duración del ruido.

## Conclusión

La descripción del fenómeno sónico accaduto en la Sabana de Bogotá la noche del 9 de marzo de 1687 realizada por los cronistas de la época Juan Ribero y Joseph Cassan, bien puede acomodarse a la hipótesis de una explosión (y exposiciones subsecuentes) de un meteoróide en las capas bajas de la atmósfera. La intensidad de los estampidos junto con el penetrante olor a azufre son manifestaciones usuales de la caída de meteoritos o explosiones de meteoroides descritos numerosas veces en otros tiempos y en otras partes del planeta. El hecho de que no se hubiera reportado la bola de fuego en el cielo es explicado por la alta probabilidad de encontrarse la región bajo una gran nebulosidad. El dato de que la duración del ruido se extendió por 0.25 a 0.5 horas puede deberse a una notable exageración producto de la tergiversación de los recuerdos de los habitantes con el paso del tiempo o que a estos les pareció que el ruido se extendió por el período de tiempo en que los habitantes estuvieron inmensos en pánico colectivo.

## Agradecimientos

Los autores desear expresar su agradecimiento al Dr. Jaime Benid Villegas por su apoyo y confianza en el desarrollo de este trabajo, al Archivo Histórico Javeriano de Bogotá y a la biblioteca del Instituto Smithsonian de Investigación Tropical de la Ciudad de Panamá, Panamá.

## Bibliografía

- Alvarez, L. et al. 1980. Extra-terrestrial Cause for the Cretaceous-Tertiary Extinction. *Science*, **208** (4448): 1093-1105.
- Bartholomew, R. 1998. The Martian Panic Sixty Years Later. What Have We Learned?. *Skeptical Inquirer*, **22**: 40-43.
- Beech, M. 2003. The Millman Fireball Archive. *J. Roy. Ast. Soc. Can.* **97**: 71-77.
- Bottke, W. et al. 2000. Understanding the Distribution of Near-Earth Asteroids. *Science*, **288**: 2190-2194.
- Bowell, E. & Muinonen, K. 1994. Earth-Crossing Asteroids and Comets: Groundbased Search Strategies. En: *Hazards due to comets & asteroids*. The University of Arizona Press, Tucson, 149-197.
- Brown, P. et al. 1996. The Fall of St-Robert Meteorite. *Meteoritics & Planet. Sci.* **31**: 502-517.
- . 2000. The Fall, Recovery, Orbit, and Composition of the Jagish Lake Meteorite: A New Type of Carbonaceous Chondrite. *Science*, **290**: 330-325.
- . 2001. The Jagish Lake Meteorite Fall. Interpretation of Fireball Physical Characteristics. *Proceedings of the Meteoroids 2001 Conference*, ESA SP-405.

- ... 2002a. The Flux of Small Near Earth Objects Colliding with the Earth. *Nature*, **420**: 291-296.
- ... 2002b. Multi-Station Infrasonic Observations of Two Large Bolides: Signal Interpretation and Implications for Monitoring of Atmospheric Explosions. *Geophys. Res. Lett.*, **29**: 1-4.
- Carusi, A. et al. 1994. Near-Earth Objects: Present Search Programs. En: Hazards due to comets & asteroids. The University of Arizona Press, Tucson, 127-147.
- Cassini, J. 1741. Historia de la Provincia de la Compañía de Jesús de Nuevo Reino de Granada, Madrid.
- Cepilecha, Z. 1992. Influx of Interplanetary Bodies onto Earth. *Astron. Astrophys.*, **263**: 361-366.
- Chapman, C. & D. Morrison. 1994. Impacts on the Earth by Asteroids and Comets: Assessing the Hazard. *Nature*, **367**, 33-40.
- Chyba, C., et al. 1983. The 1908 Tunguska Explosion: Atmospheric Disruption of a Stony Asteroid. *Nature*, **301**, 40-44.
- Espinosa, A. 1984. El ruido de Santafé, 9 de marzo de 1687, y sus posibles causas. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, **19** (73): 293-297.
- Esser, B. & K. Turekian. 1988. Gooden. *Cosmochem. Acta*, **52**: 1383.
- Farinella, P. & Vokrouhlický, D. 1999. Scattering Axis Mobility of Asteroidal Fragments. *Science*, **283**: 1507-1510.
- García Márquez, G. 1975. El Osoño del Patraño. Editorial Oveja Negra, Bogotá.
- Halliday, I. 2001. The present day flux of meteorites to the Earth. En: Accretion of extraterrestrial matter through Earth's history. Kluwer Academic Press, New York, 305-318.
- Hildebrand, A. et al. 2000. The Fireball and Shower Field of the Tagish Lake Meteorite, Feb. January 18, 2000, in Northern British Columbia. *Meteoritics & Planet. Sci.* **35**: A73.
- Humboldt, A. 1962. Alexander Von Humboldt en Colombia, extractos de sus diarios preparados y presentados por la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales y la Academia de Ciencias de la República Democrática Alemana. Publicismo y ediciones, Bogotá.
- Ibañez, J. 1991. Crónicas de Bogotá, Tercer Mundo Editores. Tomo 1. Bogotá.
- Levison, H. et al. 2002. The Mass Disruption of Oort Cloud Comets. *Science*, **296**: 2212-2215.
- Lewis, J. 1997. Ruin of Iron and Ice. Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Massachusetts.
- Lofins, E. & K. Ketchum. 1991. Witness for the Defense: The Accused, the Eyewitness and the Expert Who Put Memory on Trial. St. Martin's Press, New York.
- Love, S. & D. Brownlee. 1983. A Direct Measurement of the Terrestrial Mass Accretion Rate of Cosmic Dust. *Science*, **262**: 550-553.
- Martínez-Pérez, J. & J. Madern. 2004. The Iberian Fireball of 4 January 2001. *Interdisciplinary Science Reviews*, **29**: 135-140.
- McCord et al. 1995. Detection of a Meteoroid Entry into Earth's Atmosphere on February 1, 1994. *J. Geophys. Res.*, **100**: 3245-3249.
- Morbidelli, A. 1999. An Overview on the Kuiper Belt and on the Origin of Jupiter-Family Comets. *Cel. Mech. & Dyn. Astron.* **72**: 129-156.
- Nemtchinov, I. et al. 1997. Assessment of Kinetic Energy of Meteoroids Detected by Satellite-Based Light Sensors. *Icarus*, **130**: 350-374.
- Ocampo, J. 2000. Mitos y leyendas bogotanas. Plaza & James Editores Colombia S.A., Bogotá.
- Pack, D. et al. 2004. Satellite Sensor Detection of a Major Meteor Event in the United States on 27 March 2003: The Park Forest, Illinois Bolide. En: Planetary Defense Conference: Protecting Earth from Asteroids, Orange County, California, Feb. 23-26, AIAA, 21-26.
- Rabinowitz, D. et al. 1994. The Population of Earth-Crossing Asteroids. 16n. Hazards due to comets & asteroids. The University of Arizona Press, Tucson, 385-393.
- Ramírez, J. E. 1975. Historia de los terremotos en Colombia. Seg. Edición. Geogr. A. Cocuzzi, 250 p., Bogotá.
- Ribera, J. 1736. Historia de las misiones de los Llanos de Casare y los Ríos Orinoco y Meta. Imprenta de M. Silvestre y Cía., Bogotá, 1883. Reeditado por la Bibl. Presidencia Col., vol. XXIII, Bogotá, p. 558, 1956.
- Sears, D. W. 1978. The Nature and Origin of Meteorites. Adam Hilger, Bristol.
- Shoemaker, E. 1983. Asteroid and Comet Bombardment of the Earth. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **11**: 461-492.
- Strom, R. et al. 2003. The Origin of Planetary Impactors in the Inner Solar System. *Science*, **309**: 1847-1850.
- Tagliaferri, E. et al. 1991. Detection of Meteoroid Impacts by Optical Sensors in Earth Orbit. En: Hazards due to comets & asteroids. The University of Arizona Press, Tucson, 199-220.
- \_\_\_\_\_. 1995. Analysis of the Marshall Islands Fireball of February 1, 1994. *Earth, Moon and Planets*, **68**: 563-572.
- Vasilyev, N. 1998. The Tunguska Meteorite Problem Today. *Planet. Space Sci.* **46**: 129-150.
- Weingardt, K. et al. 1994. Reports of suggested memories: Do people truly believe them?. En: Adult Eyewitness Testimony: Current Trends and Developments, Cambridge University Press, Cambridge.

Recibido el 20 de enero de 2005

Aceptado para su publicación el 5 de julio de 2006

# INTERESANTES NOVEDADES EN ESPELETIINAE (ASTERACEAE-HELIANTHEAE) DE COLOMBIA

por

Santiago Díaz-Piedrahita<sup>1</sup>, Betsy Viviana Rodríguez<sup>2</sup> & Robinson Galindo-Tarazona<sup>3</sup>

## Resumen

**Díaz-Piedrahita, S., B.V. Rodríguez & Robinson Galindo-Tarazona:** Interesantes novedades en Espeletiinae (Asteraceae-Heliantheae) de Colombia. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (116): 331-352. 2006. ISSN 0370-3908.

Se nominan, describen e ilustran siete especies nuevas de *Espeletia* Mutis ex Humb. & Bonpl, una nueva variedad de *E. curialensis* Cuatrec. y una nueva especie de *Espeletiopsis* Cuatrec. Los nuevos taxones se concentran en la Cordillera Oriental, particularmente en el Parque Nacional Natural de Pisba en territorio del Departamento de Boyacá así: cinco especies en los páramos del municipio de Socotá y tres en el llamado corredor biológico Pisba-Cocuy, páramo de los Venados en el municipio de Chita; la nueva variedad prospera en el flanco oriental de la Serranía del Cocuy en jurisdicción del departamento de Casanare.

**Palabras clave:** *Espeletia*, *Espeletiopsis*, Espeletiinae, Heliantheae, Asteraceae, nuevas especies, Colombia, Botánica sistemática.

## Abstract

Seven new species, and a new variety of *Espeletia* Mutis ex Humb. & Bonpl, are named, described and illustrated. Additionally, one new species of *Espeletiopsis* Cuatrec. is proposed. Eight of these new taxa were recorded in northern Colombia, Cordillera Oriental, Pisba National Natural park; the new variety grows in the high paramos of the eastern flank of Serrania del Cocuy.

**Key words:** *Espeletia*, *Espeletiopsis*, Espeletiinae, Heliantheae, Asteraceae, new species, Colombia, Systematic Botany.

<sup>1</sup> Miembro de número Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Apartado 44763 Bogotá, D.C. Colombia. Correo electrónico: santiagodiaz@etb.net.co

<sup>2</sup> Escuela de Biología, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia. Correo electrónico: betsyviviana@gmail.com

<sup>3</sup> Territorial Norandina, Parques Nacionales Naturales de Colombia. Av. Quebrada Seca, No. 30 – 12, Bucaramanga, Santander. Correo electrónico: rgtgalindo@gmail.com

La subtribu Espeletiinae fue propuesta por **Cuatrecasas** (1976) y dentro de su jurisdicción quedaron incluidos además de *Espeletia* Mutis ex Humb. & Bonpl., como género típico, *Espeletiopsis* Cuatrec., *Tamania* Cuatrec., *Libanothamnus* Ernst, *Carramboa* Cuatrec., *Coespeletia* Cuatrec. y *Ruilopezia* Cuatrec. Con posterioridad, el mismo autor (1995), añadió el género monotípico *Paramiflos* endémico de Colombia. El género *Espeletia* agrupa cerca de 72 especies, de las cuales diez prosperan en los páramos de Venezuela; para Colombia han sido registradas 62 especies distribuidas en su mayoría en los páramos de la Cordillera Oriental. En Ecuador existen dos especies, una que se extiende desde el sur de Colombia al flanco sur del volcán Chiles y al Páramo del Ángel y otra que prospera en el macizo de Llanganates. Para *Espeletiopsis* han sido descritas 27 especies de las cuales 23 prosperan en Colombia, todas circunscritas a los páramos de la Cordillera Oriental, desde el extremo norte del macizo de Sumapaz hasta la frontera con Venezuela. En total la subtribu incluye 154 especies.

Los géneros *Espeletia* y *Espeletiopsis* concentran el mayor número de especies en Colombia; el primero de ellos es a la vez el taxón más numeroso y más representativo, no sólo por su particular fisonomía, sino por incluir casi la mitad de las especies de la subtribu. La aparición de siete nuevas especies y de una nueva variedad de *Espeletia* y de una especie de *Espeletiopsis* no resulta sorprendente si se tiene en cuenta que, su hallazgo responde a la exploración de áreas, hasta el presente pobremente conocidas, o totalmente desconocidas desde el punto de vista florístico. Tal el caso del territorio que abarca el Parque Nacional Natural Pisba y sus alrededores, del llamado corredor biológico Pisba-Cocuy y del extremo oriental del Parque Nacional Natural El Cocuy, en la Serranía del mismo nombre, en jurisdicción de Casanare, donde no se habían realizado herborizaciones o estas se habían limitado a zonas muy reducidas y periféricas. Cabe recordar que en épocas pasadas se registraron incrementos similares en el número de especies merced a las recolecciones de material realizadas en forma sistemática por Humboldt y Bonpland, Linden, Jahn, Chardón, Aristeguieta y L. Ruiz-Terán & M. López-Figueiras en Venezuela y de Cuatrecasas, Antoine Cleef, Díaz-Piedrahita y B.V. Rodríguez en Colombia, colecciones que se reflejan principalmente en "*Chloris Andina*" de **Weddell** (1855), en el trabajo de **Standley** (1915), en la revisión de **Smith & Koch** (1935), en la Flora de Venezuela de **Aristeguieta** (1964), en abundantes publicaciones de **Cuatrecasas**, aparecidas entre 1937 y 1995 bajo los acápites "*Notas a la Flora de Co-*

*lombia*" y "*Miscellaneous notes on neotropical flora*", así como en algunas de **Díaz-Piedrahita** realizadas entre 1970 y 1986, **Díaz-Piedrahita & P. Pedraza** (2001) y **Díaz-Piedrahita & S. Obando** (2004).

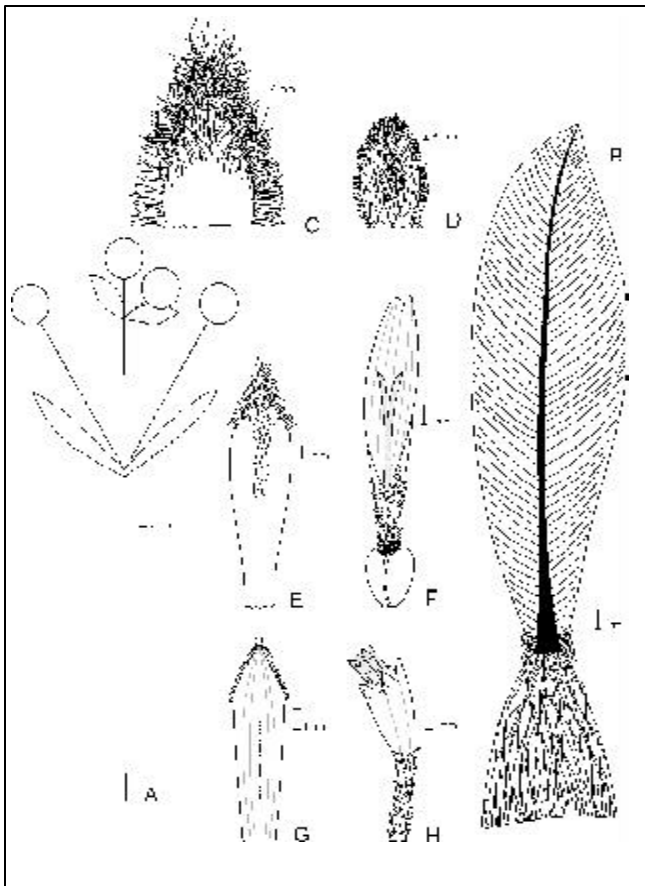
Las especies de *Espeletia* y *Espeletiopsis* en condiciones naturales forman grandes poblaciones, pero es un hecho comprobado que resultan excesivamente frágiles a los cambios y alteraciones producidas en su entorno, y que la apertura de vías, las quemas, el desmonte, la formación de potreros, el pastoreo de reses y el establecimiento de cultivos en los páramos con los consecuentes movimientos de tierra y la aplicación de cal constituyen factores de peligro para su existencia y pueden llevar a su extinción. La aparición de novedades en áreas poco conocidas o mal herborizadas pone de presente, una vez más, una riqueza florística enorme y aun mal conocida que requiere más atención; de una parte resulta necesario intensificar los trabajos de recolección, especialmente en zonas en peligro; de otra, el hecho de aparecer estas novedades dentro de un Parque Nacional muestra la utilidad de tales reservas como áreas naturales de protección y de conservación. Aspiramos a que el hallazgo de las novedades que se describen a continuación sirva para reafirmar la necesidad de intensificar los estudios sistemáticos y estimule la elaboración de revisiones taxonómicas. Igualmente anhelamos se mantengan las políticas de conservación, ojala complementadas con campañas de educación, especialmente entre los pobladores de las vecindades de las áreas protegidas, única forma de arraigar una conciencia conservacionista para beneficio de todos.

**1. *Espeletia pisbana* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza sp. nov.** Figs. 1, 4A-B

*Espeletia annemariana* Cuatrec. affinis a qua imprimis differt foliis minoribus (24.5-33 cm. long. vs. 40-50 cm. lat.), ramis floriferis majoribus sed cum paucis capitulis (3-5 vs. 13-19 [5]) et tubi tantum in floribus ligularum quantum in flosculis hermaphroditorum omnino longae-papillosus.

**Typus:** COLOMBIA, **BOYACÁ:** **Parque Nacional Natural Pisba.** Municipio de Socotá, Vereda Pueblo Viejo, ruta libertadora, sector La Australia, sitio el Alto del Almorzadero. 3.406 m de altitud, N 6°09'57.229'' E 72°46'11.615''. 16 jun 2005. *B.V. Rodríguez-Cabeza & L. Velasco 1389*, Holotypus COL (514485), Isotypi COL (514486), UIS y por repartir).

"Caulirrósula de 1,50 m de altura, hasta 2 m. Hojas: juveniles verdes con indumento gris-blanco; adul-



**Figura 1.** *Espeletia pisbana* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza **A.** Esquema de la rama florífera; **B.** Perfil foliar; **C.** Filaria exterior vista por el envés; **D.** Filaria interior vista por el envés; **E.** Palea de las flores liguladas; **F.** Flor femenina ligulada; **G.** Palea de los flósculos hermafroditas; **H.** Flósculo hermafrodita. Diseño digital de Betsy Viviana Rodríguez-C., elaborado con base en el ejemplar tipo (B.V. Rodríguez & L. Velasco 1389 COL).

tas verde oscuro con indumento gris que se va perdiendo con la madurez. Venas central y secundarias del envés verde claro con indumento gris-crema. Vaina: envés indumento largo café-brillante y blanco; haz verde limón en ápice, lo demás blanco. Capítulos: amarillos, diámetro 3,5-4 cm., liguladas 0,7-1 cm. long.. Inflorescencia: 52-62,5 cm. de long., 18 por roseta, con 3-4 capítulos, pedúnculo indumento gris-blanco. Brácteas de inflorescencia y capítulo verde claro con indumento gris blanco poco denso. Observaciones: Pajonal-Chuscal-Frailejonal: *Calamagrostis* sp. (paja ratón), *Chusquea tesellata* Munro, *Rhynchospora* BVR-1393, *Puya* sp., y con arbustivos dispersos de *Hypericum juniperinum* Kunth, *Hypericum* BVR-1392, *Hypericum* BVR-1390, *Gaultheria anastomosans* (L.f.) Kunth, Asteraceae BVR-1394 y Melastomataceae BVR-

1395. Ladera con suelo algo rocoso, encharcado, cubierto de *Sphagnum* sp., líquenes y musgo. Abundante. La mayoría en preantésis.”

**Etimología.** El epíteto alude al Páramo de Pisba y al Parque Nacional Natural del mismo nombre en cuyo territorio existen abundantes poblaciones de esta especie.

Tallo erecto arrossetado de hasta de 2.50 m. de altura. Vaina foliar de 8-11.5 cm. long. x 4-9 cm. lat., ovada, dorsalmente cubierta con indumento largo seríceo blanco marfil lustroso, más denso hacia el ápice; pseudopécíolos 2-5 cm. long. x 1.5-3 cm. lat. (en la parte media), ocultos en la base por el indumento de la vaina; lámina foliar de 24.5-37 cm. long. x 6.5-9.7 cm. lat., angosto elíptica, de coriáceo-papirácea a coriácea, cubierta en ambas superficies por indumento denso velloso, blanco-grisáceo en las hojas inmaduras y gris oscuro en las bien desarrolladas; sobre este aparece un estrato de indumento largo flocoso blanco brillante que se va perdiendo con la madurez; base atenuada, margen lisa, ligeramente revoluta, ápice agudo; nervio medio ensanchado hacia la base, cubierto por denso indumento velloso, largo flocoso y gris-amarillento, impreso por la haz y prominente por el envés, nervios secundarios 14-21 por decímetro, conspicuos por el envés y divergiendo en ángulo de 55°-80°.

Ramas floríferas 6-18 coetáneas, de 32-62.5 cm. de largo total, cubiertas con indumento blanco, denso, velloso lanoso al que se sobrepone un estrato flocoso de pelos largos; porción vegetativa de 22.5-39 cm. long., desnuda; brácteas florales de 6-14 cm. long. x 1.2-1.7 cm. lat., angosto lineales, agudas en el ápice; porción reproductiva rematada por una cima con 3-5 capítulos; pedúnculos florales de 6.5-19 cm. de longitud.

Capítulos de 2-4 cm. de diámetro; involucre hemisférico, filarias 8-9, dispuestas en 2-3 series, ovadas, las exteriores de 24-45 mm. long. x 13-23 mm. lat., las intermedias de 20-32 mm. long. x 12-19 mm. lat., cara abaxial cubierta por indumento largo y denso seríceo, cara adaxial con el tercio basal glabro y el resto de la superficie cubierta de largo indumento seríceo que aumenta en densidad hacia el ápice, ápice agudo; las interiores de 14-30 mm. long. x 7-16 mm. lat., con la cara abaxial cubierta de indumento largo seríceo o con una lista longitudinal de tricomas que se ensancha hacia el ápice, quedando a cada lado un área glabra, cara adaxial glabra, margen con tricomas de 2 mm. long., ápice agudo; paleas de las lígulas de 10-16 mm. long. x 2-9 mm. lat., angosto elípticas o angosto

obovadas, externamente con una lista longitudinal de tricomas pluricelulares que se ensancha y hace más densa hacia el ápice, quedando a cada lado un área glabra, margen con tricomas de 0.2 mm. long. hacia el ápice, ápice agudo; paleas de los flósculos de 9-13 mm. long. x 1.2-3 mm. lat., angosto obovadas o angosto elípticas, agudas en el ápice, abaxialmente largo vellosas en el ápice y con 7 nervios longitudinales; flores radiales liguladas 69-126 por capítulo, de 10.3-14.5 mm. long., amarillas, dispuestas en 5-7 series; porción tubular de 3-4 mm. long., cubierta de tricomas pluricelulares largos que se hacen más densos hacia la base; limbo de 2-2.5 mm. lat., angosto-oblongo, ápice con 2-3 dientes de 0.4-1 mm. long., triangular-ovados, apicalmente agudos; pistilo 6-9 mm. long., estigma bifido, ramas estigmáticas 2-2.8 mm. long.; flósculos 240-597 por capítulo, de 8.8-9.7 mm. long., infundibuliformes y amarillos; porción tubular de 3.8-5.5 mm. long., exteriormente con tricomas pluricelulares que se hacen más densos hacia el extremo superior; lóbulos de la corola de 0.8 mm. long., ovado triangulares y con ápice agudo; estambres exsertos, filamentos 3-4 mm. long., adnatos a la porción tubular de la corola, anteras singenésicas de 2.5-3.3 mm. long., con apéndice apical angosto ovado de 0.5-0.8 mm. long.; pistilo de 6.5-11 mm. long. Aquenios de 3-4 mm. long. x 2-2.2 mm. lat. obovados, trígono, glabros y con tres costillas prominentes.

**Comentarios:** Esta especie se desarrolla en turberas muy húmedas cubiertas de musgo, en asociaciones del tipo chuscal-frailejón con *Chusquea tesellata* Munro de hasta 2 m, *Calamagrostis effusa* (Kunth) Steud., *Calamagrostis* sp. ("paja ratón"), *Rhynchospora* sp. y *Halenia asclepiadea* (Kunth.) G. Don. En el sector La Australia, además de las especies mencionadas se observaron algunos arbustos de *Diplostephium rosmarinifolium* (Benth.) Wedd., *Ageratina* sp., *Gaultheria anastomosans* (L.f.) Kunth, *Hypericum cardonae* Cuatrec., *Hypericum juniperinum* Kunth e *Hypericum lycopodioides* Triana & Planch.

Se observaron poblaciones en buen estado de conservación y sin vestigios de quemadas ni apertura de potreros, algunas de ellas con más de 300 individuos y con abundancia de plantas juveniles y rebrotes; no obstante, es importante mantener los controles ambientales y realizar charlas educativas con los habitantes de la región para evitar daños y alteraciones que las afecten.

*Espeletia pisbana* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza es afín a *Espeletia annemariana* Cuatrec., especie propia del Alto de Mogotes, en la carretera Vado Hondo-La-

branza Grande, Boyacá; puede distinguirse por las hojas más cortas (24.5-33 cm.) y con 14 a 21 nervios secundarios por decímetro, en tanto que *E. annemariana* tiene hojas más largas (40-50 cm.) y con solo 9-13 nervios secundarios por decímetro. En cuanto a los caracteres florales *E. pisbana* posee ramas floríferas con porción vegetativa más larga (22.5-39 cm. vs. 12-23 cm.) y menor número de capítulos, lígulas con tubo más largo (3-4 mm. vs. 0.8-1.3 mm.), cubierto completamente de tricomas pluricelulares largos, flósculos con tubo más largo y completamente papiloso (3.8-5.5 mm. vs. 2.3-2.8 mm.) y lóbulos de la corola glabros.

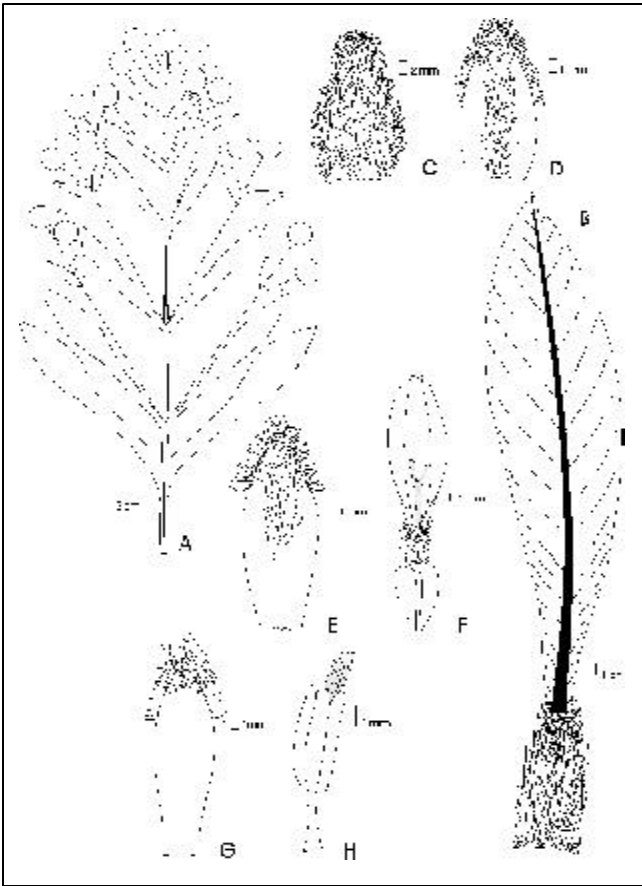
**Material adicional examinado:** COLOMBIA, BOYACÁ: Parque Nacional Natural Pisba. Municipio de Socotá, Vereda Chipa Viejo, ruta libertadora, sector El Santuario. 3414 m. N 6°08'49.963" E 72°45'33.672", 16 jun 2005. B.V. Rodríguez-Cabeza & L. Velasco 1402 (COL, UIS); Municipio de Socotá, Vereda La Romaza, sector de la laguna del Verde. 3490 m. N 06°06'37.0" W 072°44'23". 21 oct 2005. B.V. Rodríguez-Cabeza, L. Velasco & E. Benítez 1495 (COL, UIS); Municipio de Socotá, Vereda La Romaza, sector de la laguna del Verde. 3500 m de altitud. N 06°09'42.5" W 072°44'19.6". 21 oct de 2005. B.V. Rodríguez-Cabeza, L. Velasco & E. Benítez 1496 (COL, UIS).

**2. *Espeletia soroca* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza sp. nov.** Figs. 2, 4C-D

*Espeletiae curialensi* Cuatrec. affinis a qua imprimis differt, caulirosula breve (usque ad 3 m. vs. 7-10 m. alta), rami floriferi brevibus et pauci capituliferis (usque ad 55 cm. vs. 80-90 cm. long.), foliis ramealibus sterilibus in 1-2 vs. 4-5 paribus dispositis, filariae floribus foeminarum ligulatae et flosculorum hermaphroditorum in capitulo plurimi. Character praesertim: bractee involucrorum sursum dentatae.

**Typus:** COLOMBIA, BOYACÁ: Municipio de Chita, Vereda Minas, páramo de Los Venados, carretera hacia Sácama, km. 86, desvío a Chita. 3200 m de altitud. N 06°02'26.1" W 72°24'45.5". 23 oct 2005. B.V. Rodríguez-Cabeza & L. Velasco 150, Holotypus COL (514489), Isotypi COL (514490), UIS y por repartir.

"Caulirosula de 1m de altura, hasta 3m. Hojas: Haz verde oscuro con indumento amarillo-dorado corto y blanco largo, que es denso en las juveniles y caedizo en las adultas. Envés indumento blanquecino corto y largo. Vena central y secundarias verde limón con indumento amarillo clarito. Vaina: Haz blanco con ápice verde limón. Envés con



**Figura 2.** *Espeletia soroca* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza sp. nov. **A.** Esquema de la rama florífera; **B.** Perfil foliar; **C.** Filaria exterior vista por el envés; **D.** Filaria interior vista por el envés; **E.** Palea de las flores liguladas; **F.** Flor femenina ligulada; **G.** Palea de los flósculos hermafroditas; **H.** Flósculo hermafrodita. Diseño digital de Betsy Viviana Rodríguez-C., elaborado con base el ejemplar tipo (B. V. Rodríguez et al. 1509 COL).

largo indumento crema brillante. Inflorescencia: 57cm. de longitud, 16 por roseta, con 14 capítulos. Porción vegetativa con pedúnculo verde limón y denso indumento blanco. Porción reproductiva con pedúnculo y pedicelos vinotinto cubiertos de corto indumento verde y largo blanco. Brácteas de la inflorescencia y capítulos semejantes a las hojas pero con más largo indumento blanco. Capítulos: 2cm. de diámetro. Liguladas 0,6cm. de longitud. Observaciones: Chuscal-Frailejonal, con *Chusquea*, Poaceae BVR-1507 y arbustos muy dispersos de Asteraceae BVR-1506 y *Tibouchina grossa* (L.f.) Cogn. Suelo húmedo, cubierto de musgo que forma esponjas donde uno se hunde al caminar. Población de 10 individuos. En el borde de la carretera no se observan más individuos. Nombre vulgar: Soroco”.

**Etimología.** El epíteto es tomado del nombre vulgar “soroco” dado a esta y a otras especies de *Espeletia* en la región. Tal nombre también es asignado a las personas leídas o inactivas.

Tallo erecto arrosado hasta de 3 m de altura. Vaina foliar de 7.5-9 cm. long x 4.5-5.8 cm. lat., rectangular-oblonga, dorsalmente cubierta con indumento largo seríceo marrón muy claro y brillante; pseudopecíolo de 4-6 cm. long. x 1.8-2.2 cm. lat., en la parte media; lámina foliar de 31-42 cm. long. x 8-8.8 cm. lat., oblongo elíptica, papirácea, cubierta con indumento denso veloso ferrugíneo a amarillo dorado en la haz, ferrugíneo a blanco-cinéreo en el envés, en ambas caras se sobrepone un indumento largo flocoso blanco que se va perdiendo con la madurez, base atenuada, margen lisa, ligeramente revoluta, ápice agudo; nervio medio ensanchado hacia la base, cubierto por indumento denso veloso amarillo muy pálido y largo flocoso blanco, impreso por la haz y prominente por el envés, nervios secundarios en ángulo de 40° a 65°, 4-8 por decímetro, conspicuos por el envés.

Ramas floríferas 16 coetáneas, de 49-55 cm. long., cubiertas con indumento largo veloso a lanoso y largo flocoso; porción vegetativa de 11-28 cm. long., con indumento marrón claro lustroso a blanco; brácteas estériles 1-2 pares, de 17-29 cm. long. x 3-4 cm. lat., con lámina similar a la de las hojas rosulares; brácteas florales decrecientes hacia el ápice, de 3-19 cm. long. x 1-3.5 cm. lat., con lámina similar a las hojas rosulares y ápice agudo; porción reproductiva una panícula con 8-16 capítulos; pedúnculos florales de 6-17 cm. long., con 1-3 capítulos, indumento blanco, los terminales dispuestos alternamente.

Capítulos de cerca de 2 cm. de diámetro. Involucro hemisférico; filarias 25, dispuestas en 4 series, las exteriores de 22-24 mm. long. x 10-12 mm. lat., las intermedias de 12-18 mm. long. x 5-10 mm. lat., ovadas y con la porción apical dentada; cara exterior cubierta completamente por indumento largo seríceo y la cara interior denso seríceo hacia el ápice en las externas y glabra en las intermedias; las interiores de 10-11.2 mm. long. x 5.4-8 mm. lat., ovadas, cara abaxial con una lista longitudinal de tricomas que se ensancha hacia el ápice, quedando a cada lado un área glabra, cara adaxial glabra, margen con tricomas de 1 mm. long., dentadas en la mitad superior; paleas de los flósculos de 8-9 mm. long. x 2-3 mm. lat., angosto elípticas, externamente largo seríceas en el ápice, con muchos nervios longitudinales y ápice agudo; paleas de las lígulas de 9-11 mm. long. x 3-4.5 mm. lat., angosto elípticas,



externamente con una lista longitudinal de escasos tricomas que se ensancha y hace más densa hacia el ápice quedando a cada lado un área glabra, ápice agudo. Flores radiales liguladas ca. 58 por capítulo, dispuestas en 4 series, de 9-10 mm. long., amarillas, porción tubular de 2 mm. long., con tricomas largos y dispersos que se extienden a la base del limbo; limbo 3 mm. lat., oblongo, ápice con dos dientes redondeados; pistilo 6.5-7 mm. long., estigma bifido, ramas estigmáticas de 2-3.5 mm. long., flósculos ca. 192 por capítulo, infundibuliformes y amarillos, corola de 7.5-8 mm. long.; porción tubular de 2.5 mm. long., glabra; lóbulos de la corola de 1-1.5 mm. long., triangular ovados y con ápice agudo; estambres más largos que la corola, filamentos 3.2-4 mm. long., adnatos a la porción tubular de la corola, anteras singenésicas de 2.5 mm. long., con apéndice apical angosto-ovado de 0.5 mm. long.; pistilo 7.5-9.2 mm. long. Aquenios de 3.2 mm. long. x 2 mm. lat., obovados, trígonos, glabros y con tres cotillas prominentes.

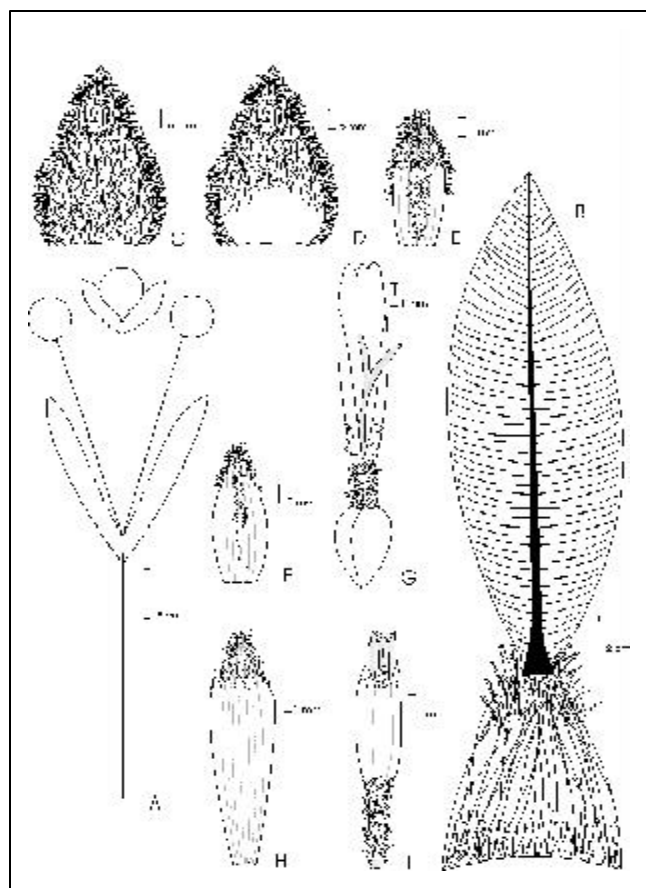
**Comentarios:** Esta especie crece sobre suelos muy húmedos cubiertos de musgos y turberas de *Sphagnum* sp. y se asocia con chuscales hasta de 80 cm. de altura, dominados por *Chusquea* sp. y *Cortaderia* sp. y con algunos arbustos de *Diplostephium* sp. y *Tibouchina grossa* (L.f.) Cogn. Hasta ahora se conoce por una población de escasos 10 individuos, razón por la cual es importante realizar exploraciones detalladas en sitios cercanos para establecer su estado de conservación y su distribución en la zona. En el lugar de muestreo se observaron quemados y potreros abiertos por lo que se recomienda establecer medidas urgentes de conservación para evitar su desaparición.

Este interesante y curioso frailejón es afín a *Espeletia curialensis* Cuatrec., especie conocida de los páramo ubicados entre Chita y Sácama y en el Parque Nacional Natural El Cocuy, sector El Playón. Se caracteriza por tener tallos de hasta 3 m. de altura, inflorescencias cortas (49-55 cm. long.) con 1-2 pares de brácteas y pocos capítulos (8-16), en tanto que *E. curialensis* puede alcanzar los 10 m. de altura y posee inflorescencias largas (80-90 cm. long.) con 4-5 pares de brácteas estériles y muchos capítulos. De otra parte, en *E. soroca* los capítulos tienen mayor número de flores liguladas (58 vs. 42-53), flósculos (192 vs. 126-156) y filarias, (25 vs. 11-12) y las flores liguladas y del disco son más cortas. Además es una de las poquísimas especies de *Espeletia* que presenta las filarias dentadas en el ápice, carácter que las distingue de la gran mayoría de sus congéneres.

### 3. *Espeletia formosa* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza sp. nov. Figs. 3, 4E-F

*Espeletiae pisbanae* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza, affinis a qua imprimis differt coloris indumentorum (virido-aureo vs. incano) bracteis involucrorum copiosibus (23 vs. 8-9), flosculis in capitulo ipsis copiosibus (618 vs. 240-597), bracteis axillaribus majoribus (16-18 cm. vs. 6-14 cm. long.) et pedicellis longioribus (17-25 vs. 6.5-19 cm.). Character praesertim: interiores bractee involucrorum, paleae florum foeminarum et paleae flosculorum hermaphroditum sursum dentatae.

**TYPUS:** COLOMBIA, BOYACÁ: Parque Nacional Natural Pisba. Municipio de Socotá, Vereda Chi-



**Figura 3.** *Espeletia formosa* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza sp. nov. A. Esquema de la rama florífera; B. Perfil foliar; C. Filaria externa vista por el envés; D. Filaria externa vista por la haz; E. Filaria interna vista por el envés; F. Palea de las flores liguladas; G. Flor femenina ligulada; H. Palea de los flósculos hermafroditas; I. Flósculo hermafrodita. Diseño digital de Betsy Viviana Rodríguez-C., elaborado con base en el ejemplar tipo (B.V. Rodríguez et al. 1407 COL).

pa viejo, ruta libertadora, sector El Santuario. 3414m de altitud. N 6°08'49.963'' E 72°45'33.672''. 16 jun 2005. B.V. Rodríguez-Cabeza & L. Velasco 1407, Holotypus COL (514488), Isotypi COL (514492), UIS y por repartir.

“Caulirrosula de 1,80m de altura, hasta 2,50m de altura. Hojas: Juveniles indumento gris-blanco, que se torna verde y cae en las adultas. Vaina: envés indumento largo café claro; haz verde limón en ápice, lo demás blanco-verdoso. Capítulos: amarillos, diámetro 4cm. long., liguladas 0.5-0.7cm.. Inflorescencia: 51-59cm. de long., 15 por roseta, con 3 capítulos. Pedúnculo, brácteas del capítulo e inflorescencia indumento gris-blanco. Observaciones: Chuscal-Frailejona: *Chusquea tesellata* Munro, *Rhynchospora* sp. BVR-1393. Suelo en pendiente cubierto de musgo y *Halenia asclepiadea* (Kunth) G. Don. Población con más de 80 individuos mezclados con *Espeletia* BVR-1402 y *Espeletia* BVR-1403.”

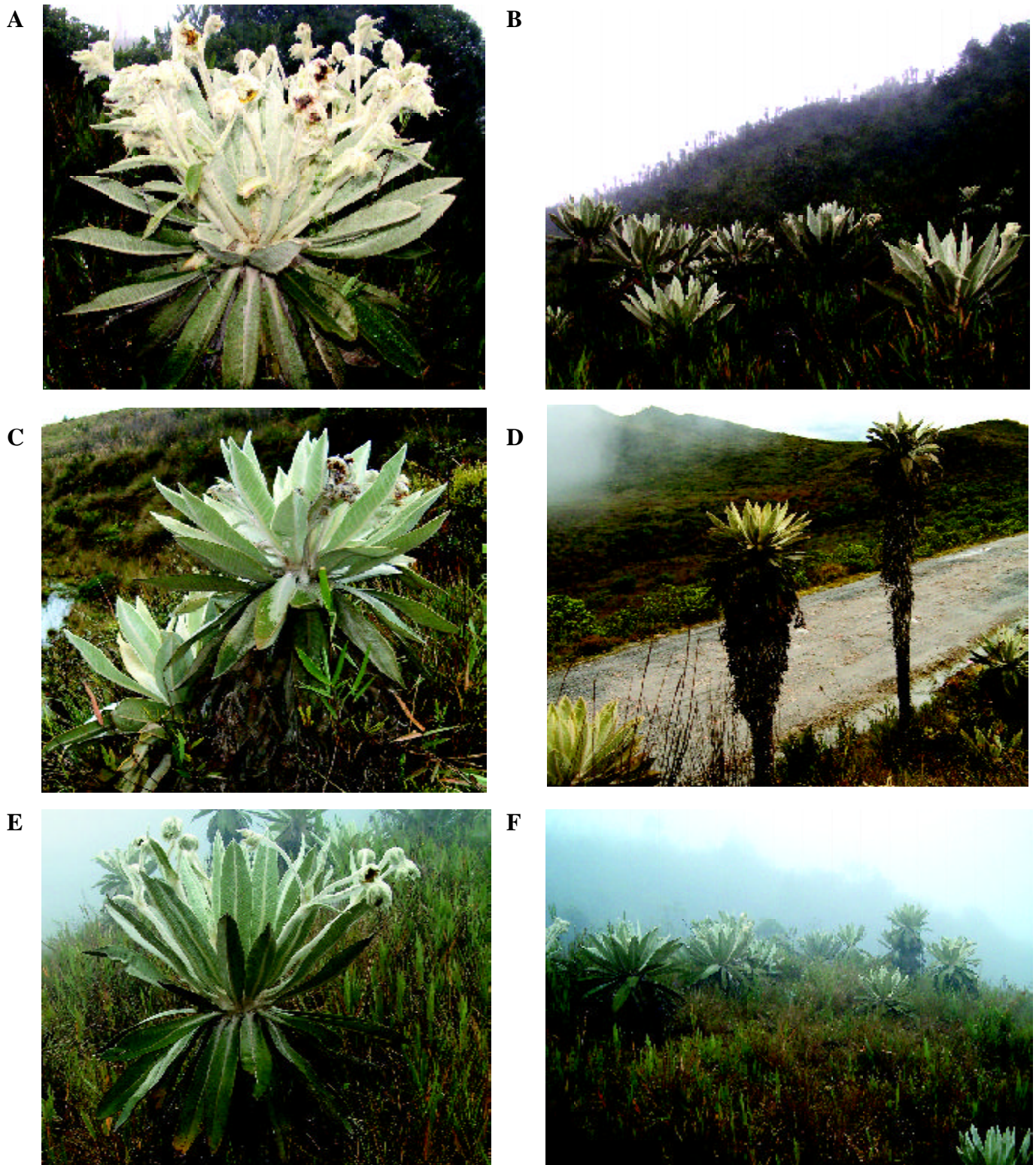
**Etimología.** El epíteto alude al elegante porte de las rosetas.

Tallo erecto arrosado de hasta 2.50 m de altura. Hojas con vaina de 8-10 cm. long. x 7-8.5 cm. lat., ancho ovada, dorsalmente cubierta con indumento largo, seríceo, blanco marfil, muy denso hacia el ápice; pseudopécíolos de 1-1.5 cm. long. x 1.7-2.4 cm. lat. (en su parte media), cubiertos densamente por el indumento de la vaina; lámina foliar de 29-33 cm. long. x 8.3-9.5 cm. lat., angosto-elíptica, coriácea, cubierta en ambas superficies con un estrato de indumento denso veloso, gris claro con tinte rosado y otro estrato denso, largo flocoso, blanco en las juveniles, que pasa a gris humo y se hace caduco con la maduración hasta casi desaparecer en las adultas, margen entera, ápice agudo; nervio principal ensanchado hacia la base, cubierto por denso indumento veloso y largo flocoso blanco, impreso por la haz y prominente por el envés, nervios secundarios 17-20 por decímetro y que divergen en ángulo de 75° a 80° cerca de la base y de 50° a 63° hacia el ápice, conspicuos por el envés.

Ramas floríferas 15 coetáneas, de 51-59 cm. de longitud, cubiertas con indumento largo y denso veloso a lanoso; porción vegetativa ebracteada de 29-31 cm. de largo, con indumento blanco; brácteas florales de 16-18 cm. long. x 2-2.5 cm. lat., angosto lineales, con lámina similar a las hojas de la roseta; porción reproductiva una cima con tres capítulos; pedúnculos florales de 17-25 cm. long., cubiertos de indumento blanco.

Capítulos de cerca de 4 cm. de diámetro. Involucro hemisférico; filarias 23, dispuestas en 5 series, las exteriores e intermedias ovadas y con ápice agudo, superficie externa cubiertas por indumento denso y largo seríceo, cara interna con tricomas largos en los 2/3 superiores, más densos hacia el ápice; las más externas de 37-47 mm. long. x 20-30 mm. lat., las intermedias de 18-30 mm. long. x 7-15 mm. lat., las interiores de 14-17 mm. long. x 5.5-7 mm. lat., elípticas, cara abaxial con una lista longitudinal de tricomas que se ensancha y hace más densa hacia el ápice, quedando a cada lado un área glabra, cara adaxial glabra, margen dentada en la mitad superior y con tricomas de 0.1 mm. long.; paleas de los flósculos de 10-12 mm. long. x 2.5-3 mm. lat., angosto-obovadas, con 7 nervios longitudinales, ápice abruptamente triangular y margen dentada, externamente con indumento seríceo en el ápice; paleas de las ligulas de 12-14 x 3-5 mm., angosto-elípticas, externamente con una lista longitudinal de tricomas, muy escasos en la mitad inferior, quedando a cada lado un área glabra, margen, dentada y corto velosa en el tercio terminal. Flores radiales liguladas ca. 106 por capítulo, 11.5-13.5 mm. de longitud total, amarillas y dispuestas en 6 series; tubo 2-2.5 mm. long., cubierto con largos tricomas pluricelulares que se extienden hacia la base del limbo; limbo 2-2.5 mm. de ancho, angostamente oblongo, ápice con tres dientes de 0.4 mm. long., ovados y apicalmente redondeados; pistilo 6.5-8 mm. long., estigma bífido, ramas estigmáticas 2-2.5 mm. long. Flósculos infundibuliformes, amarillos, ca. 618 por capítulo, de 8.5-9.5 mm. long., tubo 3-3.5 mm. long., cubierto de tricomas pluricelulares largos; lóbulos de la corola 1 mm. long., triangular ovados y con ápice agudo; estambres exsertos, filamentos 4-4.6 mm. long., adnatos a la porción tubular de la corola, anteras singenésicas de 3.3-3.5 mm. long., apéndice apical angosto-ovado de 0.5 mm. long.; pistilo 9-10 mm. long. Aquenios de 3.5 x 2-2.5 mm., obovados, trígono, glabros y con tres costas prominentes.

**Comentarios:** Esta especie crece sobre pendientes con suelo húmedo, cubierto de musgo y *Halenia gentianoides* Wedd, en asociaciones del tipo chuscal-frailejona con *Chusquea tesellata* Munro y *Rhynchospora* sp. Entremezcladas con esta población se observan frailejones de *Espeletia pisbana* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza y *Espeletia episcopalis* Rodríguez-Cabeza & S. Díaz. En la localidad típica se observo una población con más de 80 individuos, en buen estado de conservación y sin muestras de intervención. No obstante, es importante mantener el control ambiental y realizar charlas educativas con las personas que utilizan los ca-



**Figura 4.** A-B *Espeletia pisbana* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza; A. Detalle de una planta, B. Aspecto de la población. C-D *Espeletia soroca* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza; C. Detalle de una planta, D. Aspecto de la población; E-F. *Espeletia formosa* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza; E. Detalle de una planta F. Aspecto de la población

minos de la región para desplazarse desde el sector de los Osos hacia el municipio de Socotá, evitando así cualquier daño sobre la misma.

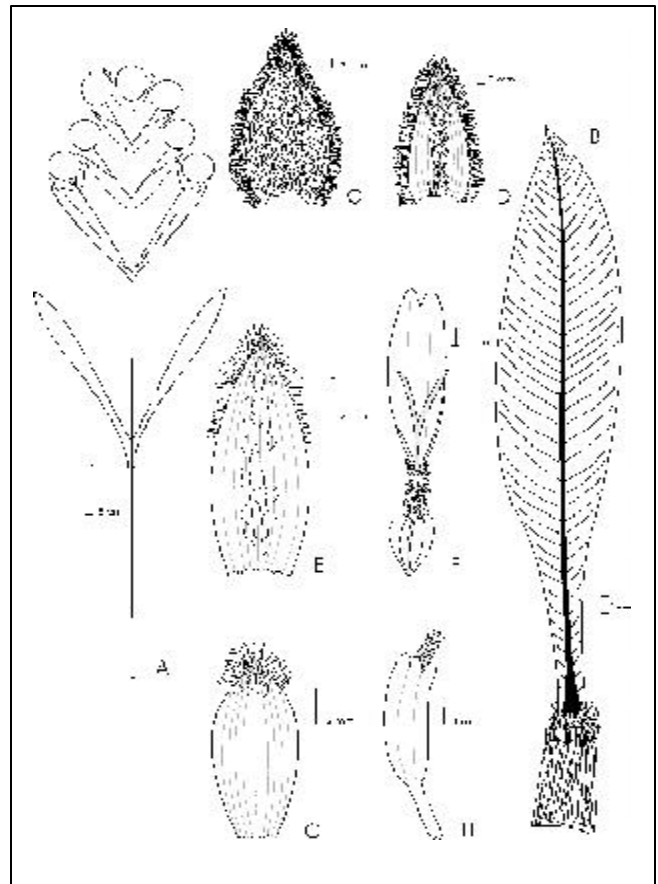
*Espeletia formosa* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza muestra afinidad con *Espeletia pisbana* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza, especie recolectada en el Parque Nacional Natural Pisba en los sectores laguna del Verde, La Australia, Alto del Almorzadero y El Santuario; aparte del tono verde amarillento de sus rosetas que contrasta con el blanco incano de *E. pisbana*, se diferencia por presentar mayor número de filarias (23 vs. 8-9); adicionalmente en ángulo de divergencia de los nervios secundarios es mayor ( $75^{\circ}$ - $80^{\circ}$  vs.  $55^{\circ}$ - $80^{\circ}$ ), las brácteas florales también son mayores (16-18 cm. long. x 2-2.5 cm. lat. vs. 6-14 cm. long. x 1.2-1.7 cm. lat.), los pedicelos son más largos (17-25 cm. vs. 6.5-19 cm.), el tubo de las flores liguladas más corto (2-2.5 mm. vs. 3-4 mm.) y los capítulos contienen mayor número de flósculos (618 vs. 240-597). Adicionalmente, las filarias internas y las paleas que subtienden las flores liguladas y los flósculos presentan dientes en la mitad superior, un carácter bastante particular en el género y que la acerca a *E. soroca* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza, una de las dos especies que presentan dientes en la porción apical de las filarias.

Por la disposición de las ramas florales y el tipo de hojas, *Espeletia formosa* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza también muestra afinidad con *E. incana* Cuatrec., especie propia de la vertiente nor-oeste del páramo de la Rusia (Santander); aparte del color del indumento puede ser distinguida por presentar hojas más anchas (8.3-9.5 cm. long. vs. 5-8 cm. lat.), vainas foliares mayores (8-8.5 cm. long. x 7.5-7.7 cm. lat. vs. 6 cm. long. x 4-6 cm. lat.), ramas floríferas (51-59 vs. 15-35), pedicelos (22.5 cm. vs. 2.5-6 cm.) y brácteas florales más largas (17-18 cm. vs. 3-7 cm.), capítulos de mayor diámetro (4 cm. vs. 2.5-3.5 cm.) y filarias más largas y numerosas (23 vs. 9-15).

**4. *Espeletia pulcherrima* Rodríguez-Cabeza & S. Díaz sp. nov.** Figs. 5, 8A-B

*Espeletiae oswaldianae* S. Díaz affinis, a qua imprimis differt foliis minoribus (usque ad 43 cm. vs. 60 cm. long.), ramis floriferis brevioribus cum duobus bracteis sterilibus vs. seni, adde quod tubis flosculorum glabris.

**TYPUS:** COLOMBIA, BOYACÁ: Municipio de Chita, Vereda Minas, páramo de Los Venados, carretera hacia Sácama, km 86, desvío a Chita. 3300 m de



**Figura 5. *Espeletia pulcherrima* Rodríguez-Cabeza & S. Díaz sp. nov.** A. Esquema de la rama florífera; B. Perfil foliar; C. Filaria exterior vista por el envés; D. Filaria interior vista por el envés; E. Palea de las flores liguladas; F. Flor femenina ligulada; G. Palea de los flósculos hermafroditas; H. Flósculo hermafrodita. Diseño digital de Betsy Viviana Rodríguez-C., elaborado con base en el ejemplar tipo (B. V. Rodríguez et al. 1520 COL).

altitud. N  $06^{\circ}03'0,65''$  W  $72^{\circ}25'40,7''$ . 23 oct 2005. B.V. Rodríguez-Cabeza & L. Velasco 1520 Holotypus COL (514491), Isotypus, UIS.

“Caulirrésula de 2.30 m de altura. Hojas: Verde oscuro con indumento amarillo dorado e indumento largo gris en juveniles; este es corto o ausente en adultas. Vaina: Haz blanco con ápice verde limón. Envés verde limón con largo indumento café claro brillante. Inflorescencia: 63 cm. de longitud, 14 por roseta. Pedúnculos y pedicelos verde claro con indumento largo blanco. Brácteas semejantes a hojas. Capitulo: 2cm. de diámetro (2,8 con liguladas). Liguladas 0,8cm. de longitud. Brácteas verde limón con indumento corto, verde y largo y escaso blanco. Observaciones: Arbustal-Frailejónal, con arbustos de 2,50m de Melastomataceae BVR-1517, Ericaceae

BVR-1516, *Moninna* BVR-1518 y Asteraceae BVR-1519. También *Chusquea* sp. Suelo pendiente, negro cubierto de musgo. Población con 100 individuos en el punto de muestreo y aproximadamente 200 en pequeñas poblaciones a lo largo del recorrido. Afectados seriamente por quemas.”

**Etimología.** El epíteto alude al bello porte de los estípites y de las rosetas que los coronan.

Tallo erecto arrosado de hasta 2.30 m de altura; vainas foliares de 7.5-8 cm. long. x 3.5-5 cm. lat., ovadas, dorsalmente cubierta con indumento largo seríceo marrón muy claro y brillante; pseudopécíolos de 7-11 cm. long. x 1.5-2.1 cm. lat. en la parte media; lámina foliar de 36-43 cm. long. x 6.5-9 cm. lat., angosto oblonga a elíptica, papirácea, con un denso estrato de indumento veloso que va de ferrugíneo a amarillo dorado en la haz y blanco grisáceo a gris ceniciento en el envés, sobre el cual yace otro estrato de indumento caduco largo flocoso, blanco en la haz y blanco grisáceo en el envés y que se pierde progresivamente con la madurez, base atenuada, margen entera y ligeramente revoluta, ápice acuminado; nervio principal ensanchado hacia la base, cubierto por indumento denso veloso y largo flocoso blanco grisáceo, impreso por la haz y ligeramente prominente por el envés, nervios secundarios 5-11 por decímetro, conspicuos por el envés y divergentes en un ángulo de 40° a 65°.

Ramas floríferas 14 coetáneas, de 56-63 cm. de longitud, cubiertas por indumento largo seríceo e indumento largo flocoso; porción vegetativa de 37-41 cm. long, cubierta de indumento blanquecino y con un par de brácteas estériles de 14-22 cm. long. x 2-2.5 cm. lat., ubicadas generalmente en la mitad de la porción vegetativa y con lámina similar a la de las hojas de la roseta; brácteas florales decrecientes hacia el ápice, de 5-13.5 cm. long. x 1-2 cm. lat., angosto lineales, con indumento similar al de las hojas de la roseta y ápice agudo; porción reproductiva, un racimo con 7 capítulos; pedúnculos florales de 3-12 cm. long., cubiertos de indumento blanco con un ligero tinte rosado. Capítulos de ca. 2 cm. diam. (2.8 cm. con las lígulas extendidas); involucro hemisférico, filarias 8, dispuestas en 3 series, las exteriores de 21-24 mm. long. x 11-15 mm. lat., ovadas, con la cara externa cubierta completamente por indumento seríceo, la cara interna con indumento seríceo en el tercio superior, con 12 nervios longitudinales y el ápice ligeramente acuminado; las interiores de 16-19 mm. long. x 7-8.5 mm. lat., ovadas, cara externa con una lista longitudinal de tricomas que se ensancha y hace

más densa hacia el ápice, dejando a cada lado un área glabra, cara interna con escasos tricomas hacia el ápice y con 6-10 nervios longitudinales, margen con tricomas de 2-3 mm. long., ápice agudo; paleas de los flósculos de 10 mm. long. x 3.5-4 mm. lat., angosto elípticas, externamente con indumento corto seríceo hacia el ápice, con 10 nervios longitudinales y el ápice agudo; paleas de las lígulas de 11-13.8 mm. long. x 3.5-7 mm. lat., angosto elípticas a elípticas, externamente con una lista longitudinal de tricomas que se ensancha y hace más densa hacia el ápice, quedando a cada lado un área glabra, con 7 nervios longitudinales, margen en la mitad superior con tricomas de 0.5 mm. long., ápice agudo; flores radiales liguladas, amarillas, ca. 43 por capítulo, dispuestas en 4 series, de 10-13.3 mm. long., tubo de 2-2.8 mm. long., con tricomas pluricelulares dispersos que se extienden hacia la base del limbo; limbo 3-3.2 mm. lat., angostamente oblongo, ápice con dos dientes de 1.2 mm. long., anchos y apicalmente redondeados; pistilo 7-8 mm. long., estigma bífido, ramas estigmáticas de 2-3.5 mm. long. Flósculos ca. 131 por capítulo, de 8.2-8.8 mm. long., infundibuliformes y amarillos; tubo de 2.5-2.8 mm. long., glabro; lóbulos de la corola de 1 mm. long., ovados y con ápice ligeramente acuminado; estambres exsertos, filamentos de 3.5-4 mm. long., adnatos a la porción tubular, anteras singinésicas de 3.5-3.8 mm. long., apéndice apical ovado de 0.5-0.8 mm. long.; pistilo de 9.5-10 mm. long. Aquenios 3.5 mm. long x 2.5-2.6 mm. lat., obovados, trígono, glabros, con tres costillas prominentes.

**Comentarios:** Esta especie crece sobre pendientes con suelo negro cubierto de musgo, formando asociaciones del tipo arbustal-frailejona hasta de 2.50 m de altura con especies como *Gaultheria anastomosans* (L.f.) Kunth, *Monnina aestuans* (L.f.) DC. y *Pentacalia vaccinioides* (Kunth) Cuatrec. Se observó una población con más de 100 individuos; a lo largo de la carretera aparecen pequeños grupos que en total reúnen unos 200 individuos; sin embargo, se encuentra seriamente afectada por las quemas, la apertura de potreros y la cercanía de la carretera, factores que impiden el desarrollo de nuevos individuos; se recomienda establecer medidas de conservación inmediatas, para evitar la desaparición de las citadas poblaciones.

A primera vista, esta especie puede ser confundida con *Espeletia oswaldiana* S. Díaz., especie conocida de los alrededores de Vadohondo al lado de la carretera que conduce de Sogamoso a Pajarito

(Boyacá). Se diferencia por presentar hojas de menor tamaño (37-43 x 6.5-9 cm. vs. 60 x 14 cm.), ramas floríferas más cortas (56-60 cm.) y con un único par de brácteas vegetativas (en contraste con las ramas floríferas largas (90 cm.) y con 3 pares de hojas bracteiformes), capítulos con mayor número de flósculos (131 vs. 109), tubo de los flósculos hermafroditas glabro, paleas más grandes y aquenios obovados vs. angosto-obovados.

**5. *Espeletia episcopalis* Rodríguez-Cabeza & S. Díaz sp. nov.** Figs. 6, 8C-D

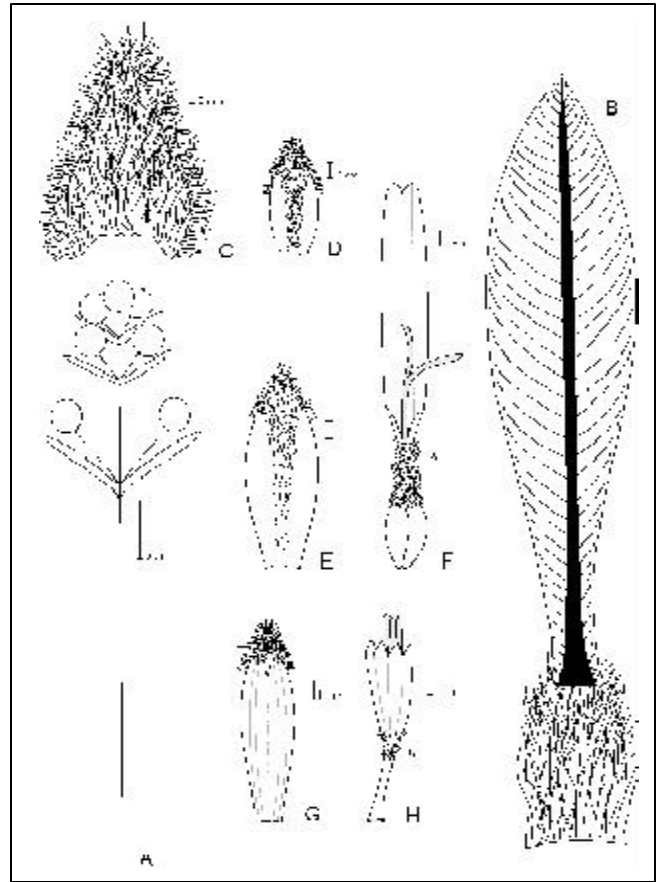
*Espeletia rositae* Cuatrec. similia sed in foliis angosto-ellipticis minoribus, axibus inflorescentiarum ebracteatis et brevioribus (44-47 vs. 60-90 cm. long.), adde quod floribus ligulatis numerosioribus (188 vs. 62) distincta.

**Typus:** COLOMBIA, BOYACÁ: Municipio de Socotá, Vereda Comeza Hoyada, sector río Arzobispo, parte alta, Los Corazones, alrededores de las lagunas Larga y Peña Negra. 3700 m de altitud. N05°55'47" W 72°35'51". 21 Oct. 2005. *Rodríguez-Cabeza, L. Velasco, E. Benitez* 1498. Holotypus COL (514487), Isotypus UIS.

“Caulirrósula de 1m de altura, hasta 2,50m. Hojas: Verde oscuro con indumento gris-verdoso en jóvenes y gris oscuro en las adultas. Venas, principal y secundarias verde oscuro con indumento amarillo opaco. Vaina: Haz blanco con ápice verde oscuro e indumento largo café oscuro. Envés indumento largo café-amarillo brillante. Inflorescencia: 46 cm. de longitud, 12 por roseta, con 7 capítulos. Pedúnculo indumento afelpado amarillo claro y largo blanco. Brácteas verde limón con indumento largo amarillo claro y blanco. Pedicelos indumento afelpado amarillo claro. Capítulos: 2-2,5 cm. de diámetro. Liguladas 1cm. de longitud. Brácteas indumento amarillo dorado. Observaciones: Chuscal-Frailejona, con *Chusquea* sp. de 70cm. de altura, *Calamagrostis* BVR-1494, *Puya* sp., *Halenia* BVR-1499, *Bartsia* BVR-1500. Abundante en el sector. Muchos juveniles.”

**Etimología.** El epíteto alude al río Arzobispo en cuyas márgenes prospera esta especie.

Tallo erecto arrossetado de hasta 2.50 m de altura. Hojas con vainas de 7-8.5 cm. long. x 4.5-6 cm. lat., ovadas, dorsalmente cubiertas con indumento seríceo denso y largo amarillo dorado; pseudopecíolos de 3-5 cm. long. x 2-3 cm. lat. en su porción media; lámina foliar de 26-30 cm. long. x 6-8.5 cm. lat., angosto



**Figura 6.** *Espeletia episcopalis* Rodríguez-Cabeza & S. Díaz sp. nov. **A.** Esquema de la rama florífera; **B.** Perfil foliar; **C.** Filaria exterior vista por el envés; **D.** Filaria interna vista por el envés; **E.** Palea de las flores liguladas; **F.** Flor femenina ligulada; **G.** Palea de los flósculos hermafroditas; **H.** Flósculo hermafrodita. Diseño digital de Betsy Viviana Rodríguez-C., elaborado con base en el ejemplar tipo (B. V. Rodríguez et al. 1498 COL).

elíptica, papiráceo-coriácea, cubierta en ambas superficies por un estrato de indumento veloso sobre el cual yace otro largo flocoso que va de áureo a ferrugíneo, en las juveniles el indumento largo flocoso es blanco y más denso; base atenuada, margen lisa, ligeramente revoluta, ápice agudo; nervio principal ensanchado hacia la base, cubierto por indumento veloso entre áureo y ferrugíneo y largo flocoso blanco, impreso por la haz, engrosado y prominente por el envés, nervios secundarios 10 -11 por decímetro, conspicuos por el envés y divergentes en ángulo de 50° a 62°.

Ramas floríferas 12-14 coetáneas, de 34-50 cm. long., cubiertas por estratos de indumento denso veloso áureo a ferrugíneo y largo flocoso blanco; porción vegetativa de 25-34 cm. long., ebracteada; brácteas

florales decrecientes hacia el ápice, de 4-10 cm. long. x 1.5-2 cm. lat., triangular ovadas, similares en consistencia e indumento a las hojas de la roseta; porción reproductiva un racimo con 7 capítulos; pedúnculos florales de 2-7 cm. long. Capítulos de 2-3 cm. diam., involucro hemisférico; filarias 17-18, dispuestas en 4-5 series, las exteriores de 25-33 mm. long. x 14-18 mm. lat., las intermedias de 14-25 mm. long. x 7-18 mm. lat., ovadas, con la cara externa completamente cubierta de indumento seríceo largo y denso, cara interna con tricomas largos en el cuarto terminal y ápice agudo; las interiores de 13-21 mm. long. x 5-7 mm. lat., elípticas, con la cara exterior cubierta por una lista longitudinal de tricomas que se ensancha y hace más denso hacia el tercio apical, quedando a cada lado un área glabra, cara interna glabra, margen con tricomas de 4 mm. long. en la mitad superior, ápice agudo. Paleas de los flósculos de 8.5-10 mm. long. x 2.5-3 mm. lat., angosto elípticas, externamente con indumento seríceo en el ápice, con 5 nervios longitudinales, margen con tricomas de 0.3 mm. long. en la porción apical, ápice agudo; paleas de las lígulas de 11-12.5 mm. long. x 3-5 mm. lat., angosto elípticas a elípticas, externamente con una lista longitudinal de tricomas que se ensancha y hace más densa hacia el ápice, quedando a cada lado un área glabra, margen con tricomas de 0.5 mm. long. hacia el ápice, ápice agudo. Flores liguladas ca. 59 por capítulo, de 15-19.8 mm. long., amarillas, dispuestas en 4 series; tubo 2-3.8 mm. long., cubierto completamente por tricomas largos pluricelulares que se hacen más densos hacia la base; limbo de 2.5-2.8 mm. lat., angostamente oblongo, ápice con dos dientes de 1 mm. long., ancho-ovados, apicalmente redondeados; pistilo 10.5 mm. long., estigma bífido, ramas estigmáticas de 3 mm. long. Flósculos ca. 184 por capítulo, de 9.5-10 mm. long., infundibuliformes y amarillos; tubo de 3.5-4 mm. long., con escasos y cortos pelos pluricelulares en el ápice; lóbulos de la corola 1 mm. long., triangulares y con ápice agudo; estambres exsertos, filamentos 4-5 mm. long., adnatos a la porción tubular de la corola, anteras singinésicas de 2.6 mm. long., con apéndice apical angosto ovado de 0.3-0.5 mm. long.; pistilo 9-10 mm. long. Aquenios de 3 mm. long. x 2 mm. lat., anchamente obovados, trígono, glabros y con tres costillas prominentes.

**Comentarios:** Esta especie prospera en las veredas La Romaza sector Cañaverál, Comeza Hoyada sector Los Corazones-parte alta del río Arzobispo y Chipa Viejo sector El Santuario, en el municipio de Socotá, en la franja comprendida entre los 3414 y 3700 m. de altitud. Crece sobre suelos húmedos a muy húmedos,

densamente cubiertos por almohadillas de musgo y *Sphagnum* sp., en asociaciones del tipo chuscal-frailejónal con especies como *Chusquea tesellata* de hasta 70 cm. de altura, *Calamagrostis effusa* (Kunth) Steud., *Rhynchospora* sp., *Puya* sp. y *Halenia gentianoides* Wedd o en asociaciones del tipo arbustal-frailejónal de hasta 3 m de altura, con especies como *Oreopanax* sp., *Ageratina* sp. *Weinmannia* sp., *Gaultheria anastomosans* (L.f.) Kunth, *Vaccinium floribundum* Kunth, *Escallonia myrtilloides* L.f., *Hypericum cardonae* Cuatrec., *Hypericum juniperinum* Kunth, *Hypericum lycopodioides* Triana & Planch., *Miconia ferruginea* (Desv.) DC. y *Tibouchina grossa* (L.f.) Cogn.

Las poblaciones conocidas están conformadas por más de 400 individuos, con abundantes plantas juveniles y rebrotes; se encuentran en buen estado de conservación por crecer en zonas alejadas y sin intervención humana; no obstante, para evitar alteraciones y daños en el sector de El Santuario, es importante mantener el control y realizar charlas educativas con las personas que utilizan la ruta libertadora para desplazarse desde el sector El Oso hacia el municipio de Socotá.

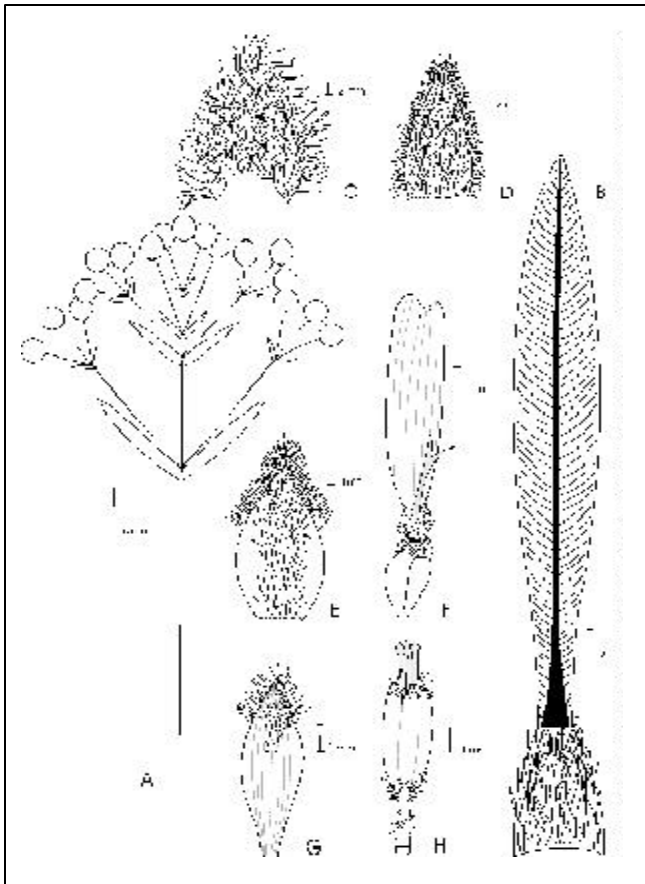
*Espeletia episcopalis*. Rodríguez-Cabeza & S. Díaz muestra su mayor afinidad con *Espeletia rositae* Cuatrec., especie conocida de los páramos de Güinas y Santa Rosita (Boyacá), Vetás (Santander), El Almorzadero y El Romeral (N. de Santander); se diferencia de esta última, entre otros caracteres, por presentar limbo foliar más corto (26-30 cm. long. vs. 35-40 cm. long.), lámina angosto-elíptica con pseudopecíolo poco diferenciado y nervios secundarios conspicuos por el envés, en contraste con la lámina lanceolada con pecíolo diferenciado de 7 mm. lat. y sin nervios notorios. Adicionalmente, las inflorescencias son más cortas (44-47 vs. 60-90) y carecen de brácteas vegetativas; el capítulo presenta mayor número de filarias (17 vs. 9) y de flores liguladas (188 vs. 62) en tanto que las paleas, los flósculos, las lígulas y los aquenios son más cortos.

**Material examinado:** COLOMBIA, **BOYACA:** **Parque Nacional Natural Pisba.** Municipio de Socotá, Vereda Chipa Viejo, ruta libertadora, sector El Santuario. 3414 m de altitud. N 6°08'49.963'' E 72°45'33.672'', 23 oct 2005. B.V. Rodríguez-Cabeza & L. Velasco 1403; Municipio de Socotá, Vereda La Romaza, cuenca del río Chicamocha, sector Cañaverál, Laguna El Verde. 3607 m. N 6°06'08.087'' E 72°44'02.223''. 17 jun 2005. B.V. Rodríguez-Cabeza & L. Velasco 1415.

**6. *Espeletia ariana* Rodríguez-Cabeza & S. Díaz sp. nov.** Figs. 7, 8C-D

*Espeletiae brachyaxianthae* subsp. *pescanae* S. Díaz affinis a qua imprimis differt ramis floriferis longioribus (63-67 cm. vs. 28-35 cm.), bracteis floriferis et pedicellis ipsis longioribus, capitulis copiosibus (17 vs. 5-9) aliter cum floribus feminei ligularum in quinque series dispositis.

**Typus:** COLOMBIA, **BOYACÁ:** Municipio de Socotá, Vereda Comezabao, sector Pantano Hondo, lado izquierdo arriba de la quebrada Pantano Hondo, 3600 m de altitud. N 05° 55' 34,1" W 072° 37' 19". 19 oct 2005. B.V. Rodríguez-Cabeza, L. Velasco & E. Benítez 1454 Holotypus COL (514484), Isotypus, UIS.



**Figura 7.** *Espeletia ariana* Rodríguez-Cabeza & S. Díaz A. Esquema de la rama florífera; B. Perfil foliar; C. Filaria exterior vista por el envés; D. Filaria interior vista por el envés; E. Palea de las flores liguladas; F. Flor femenina ligulada; G. Palea de los flósculos hermafroditas; H. Flósculo hermafrodita. Diseño digital de Betsy Viviana Rodríguez-C., elaborado con base en el ejemplar tipo (B. V. Rodríguez et al. 1454 COL).

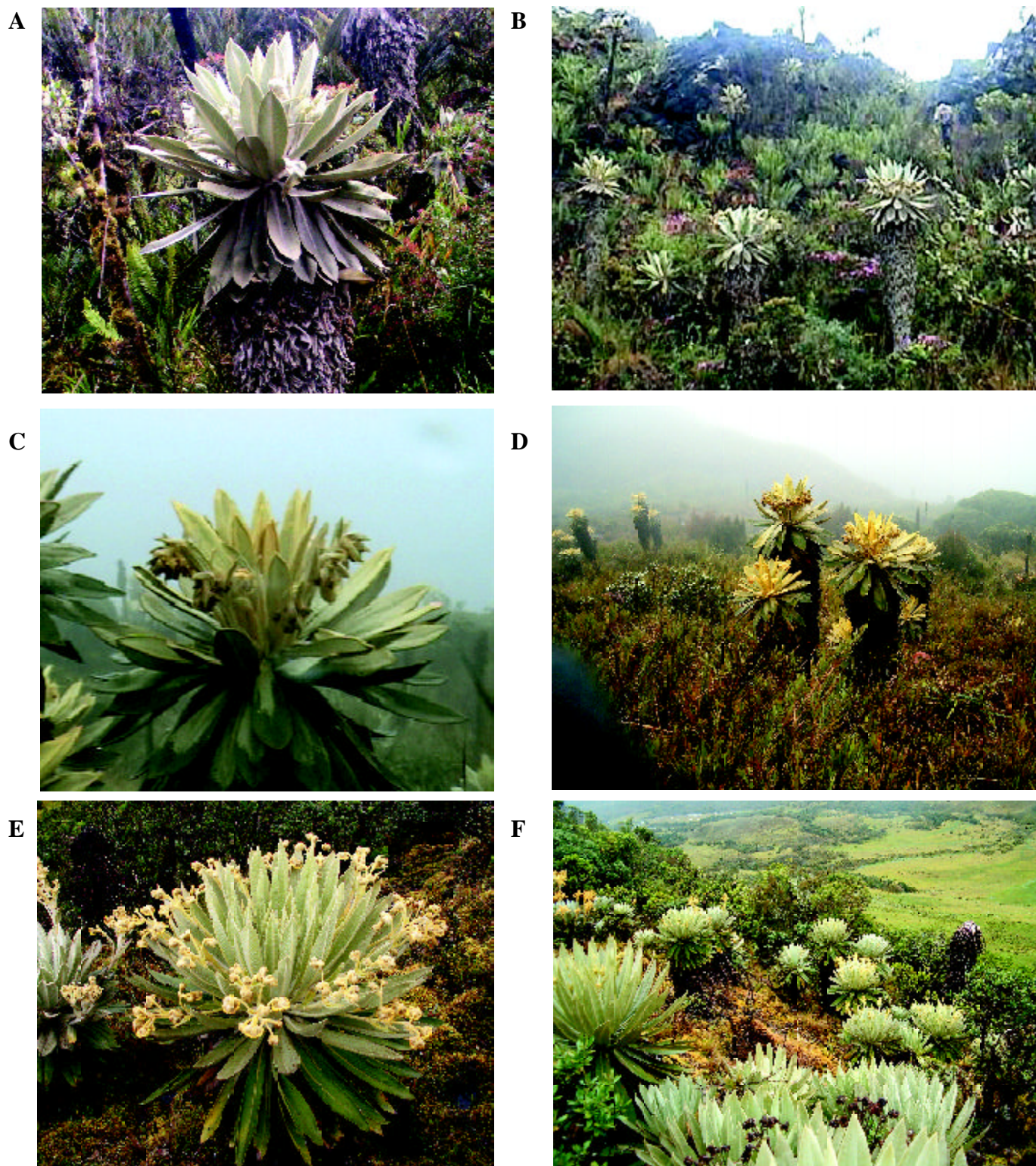
“Caulirrósula de 1.60 m de altura, hasta 2m. Hojas: Juveniles verde oscuro con indumento largo blanco-grisáceo en haz y envés. Adultas verde oscuro con indumento corto grisáceo. Vena principal y secundarias del envés amarillo claro. Vaina: Haz blanco-amarillo claro. Envés con largo indumento blanco. Inflorescencia: 47 por roseta. Pedúnculos y pedicelos verde claro con indumento largo blanco. Brácteas inferiores igual a las hojas, las superiores en haz verde intenso con poco indumento, en envés indumento largo blanco-brillante. Capítulos: 1,5-2 cm. de diámetro (con flores liguladas 3cm.). Liguladas 0,7cm. de long.. Brácteas verde oscuro con indumento largo verde-oliva. Observaciones: Chuscal-frailejona con *Chusquea* de hasta 1,60 m de altura, *Espeletia* BVR-1473, Rosaceae BVR-1455, *Chusquea* BVR-1456, Cyperaceae BVR-1457, *Diplostephium* BVR-1458, Asteraceae BVR-1460 e *Hypericum mexicanum*. Suelo pendiente, turboso, húmedo pero no encharcado, cubierto de musgo y *Sphagnum*. Población con más de 100 individuos en la zona, pocos juveniles y rebrotes. No obstante en zonas aledañas se observan grandes poblaciones que se extienden desde los 3300m.”

**Etimología.** Especie dedicada al montañista Roberto Ariano Limnander de Nieuwenhove, entusiasta defensor de los páramos de la Sierra Nevada del Cocuy y de Güicán.

Tallo erecto arrosetado de hasta 2 m de altura. Hojas con vaina de 6.5-8 cm. long. x 5.5-7 cm. lat., ancho ovada, dorsalmente cubierta con indumento largo seríceo blanco muy brillante y denso hacia el ápice; pseudopecíolo 5-7 cm. long. x 1.8-2.5 cm. lat. en su parte media; lámina foliar de 33.5-37.5 cm. long. x 5-5.5 cm. lat., angosto elíptica, papiraceo-coriácea, cubierta en ambas superficies con indumento veloso cinéreo que se torna oscuro en las hojas adultas y ferrugíneo en el ápice de las hojas juveniles y con indumento largo flocoso denso en las juveniles y que se va perdiendo en las adultas, base atenuada, margen lisa, ligeramente revoluta, ápice agudo; nervio principal ensanchado hacia la base, cubierto por indumento veloso y largo flocoso blanco grisáceo, impreso por la haz y prominente por el envés, nervios secundarios 12-17 por decímetro, conspicuos por el envés y divergentes en ángulo de 55° a 65°.

Ramas floríferas de 63-67 cm. long., cubiertas con indumento largo veloso y flocoso; porción vegetativa ebracteada de 36-39 cm. long., cubierta de indumento blanco; brácteas floríferas decrecientes hacia el ápice, de 3.5-13 cm. long. x 0.6-1.6 cm. lat., lineales y con





**Figura 8.** A-B *Espeletia pulcherrima* Rodríguez-Cabeza & S. Díaz; A. Detalle de una planta, B. Aspecto de la población.  
 C-D *Espeletia episcopalis* Rodríguez-Cabeza & S. Díaz; C. Detalle de una planta, D. Aspecto de la población.  
 E-F *Espeletia ariana* Rodríguez-Cabeza & S. Díaz; E. Detalle de una planta, F. Aspecto de la población.

el ápice ligeramente acuminado; porción reproductiva una panícula corimbiforme con 17 capítulos; pedúnculos florales de 6-16.5 cm. long.; brácteas y pedúnculos cubiertos de indumento vellosa áureo y largo flocoso blanco nítido.

Capítulos de 1.5-2 cm. de diámetro (3 cm. con lígulas extendidas); involucre hemisférico; filarias 5, dispuestas en 2 series, las exteriores de 12 mm. long. x 8 mm. lat., las interiores de 11-12 mm. long. x 5.5-7 mm. lat., ovado-trianguulares, cara externa cubierta completamente por indumento largo vellosa, cara interna con tricomas largos en la porción apical, con 3-9 nervios longitudinales y ápice agudo; paleas de los flósculos de 7-7.5 mm. long. x 2.2-2.8 mm. lat., obovadas, externamente largo seríceas en el ápice, con 7 nervios longitudinales y ápice ligeramente acuminado; paleas de las lígulas de 7,5-10 mm. long. x 2.5-5 mm. lat., ovadas, externamente con una lista longitudinal de tricomas que se hace más densa hacia el ápice quedando a cada lado un área glabra, margen con tricomas de 1 mm. long. en su mitad superior, ápice ligeramente acuminado; flores liguladas ca. 67 por capítulo, 10-11.3 mm. long., amarillas y dispuestas en 5 series; tubo de 1-1.3 mm. long., con tricomas pluricelulares largos y capitados; limbo de 2-2.5 mm. lat., angosto-oblongo, ápice con 2-3 dientes de 0.6 mm. long., ancho-ovados y apicalmente redondeados; pistilo 4.4-5.5 mm. long., estigma bifido, ramas estigmáticas de 0.6 mm. long.; flósculos ca. 192 por capítulo, 6.2-6.7 mm. long., infundibuliformes y amarillos; tubo de 2-2.2 mm. long., con tricomas pluricelulares mas densos hacia el extremo superior y escasos hacia la base; lóbulos de la corola 1 mm. long., triangular-ovados, con ápice agudo y con abundantes tricomas de 0.6 mm. long.; estambres exsertos, filamentos 3.5-3.8 mm. long., adnatos a la porción tubular de la corola, antera singinésicas de 2.5-2.6 mm. long., apéndice apical ovado-agudo de 0.4-0.5 mm. long.; pistilo de 8 mm. long. Aquenios de 2.2-3 mm. long. x 1.3-1.5 mm. lat., con puntitos negros dispersos, obovados, trígonos, glabros y con tres costillas prominentes.

**Comentarios:** Esta especie crece sobre pendientes con suelo turboso, de húmedo a muy húmedo, cubierto de musgos, *Sphagnum* sp. y *Lachemilla hispidula* (Perry.) Rothm., asociada a extensos chuscales-frailejonales con *Chusquea tesellata* Munro de hasta 1.70 m de altura, *Rhynchospora* sp., *Espeletia lopezii* Cuatrec. y arbustos pequeños y dispersos de *Diplostephium rosmarinifolia* (Benth.) Wedd., *Ageratina* sp. e *Hypericum mexicanum* L. Se observo una población

con más de 100 individuos pero con escasez de plantas juveniles y rebrotes; no obstante, se encuentran poblaciones con más de 200 individuos, en buen estado de conservación y sin vestigios de intervención o huellas de quemas; a pesar de ello se recomienda supervisar continuamente este sector y realizar charlas educativas con las personas que habitan en la región.

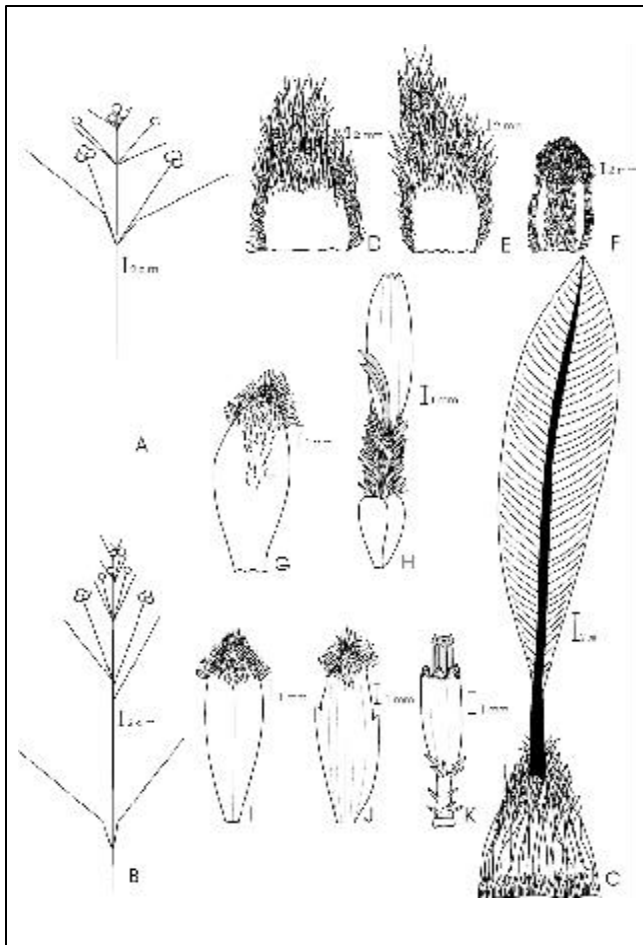
Esta hermosa especie, a primera vista, puede ser confundida con *E. brachyaxiantha* subsp. *pescana* Díaz, especie propia del páramo de La Cortadera, municipio de Pesca, Boyacá, ya que los capítulos y la estructura de la inflorescencia son similares; sin embargo, se diferencia por las inflorescencias más largas (63-67 cm. vs. 28-35 cm.) con brácteas florales y pedicelos más largos; mayor número de capítulos (17 vs. 5-9); menor número de filarias (5 vs. 6-7) y lígulas dispuestas en más series (5 vs. 3).

**7. *Espeletia mutabilis* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza  
sp. nov.** Figs. 9, 12 A-B.

*Espeletae rositae* Cuatrec. affinis a qua imprimis differt foliis longae petiolatis, ramis floriferis brevioribus plurimi capitulatis; tubis florum foeminei ligulorum pilis longiusculis acutis multicellularibus indutis. Character praesertim: bractee involucrorum et paleae, tantum in florum foeminarum cum in flosculorum hermaphroditorum sursum dentatae; pedunculi paniculorum oppositis vel suboppositis dispositis.

**Typus.** COLOMBIA, BOYACÁ: Municipio de Socha, Vereda El Mortiñal (parte alta), sector El Alizal, sitio El Frailejonal, finca de la Alcaldía. Altitud: 3700 m. Julio 28 de 2006. *Betsy Viviana Rodríguez & Pedro Velasco 1675*, Holotypus COL (514494) Isotypus COL (514493), UIS y por repartir.

“Caulirrósula de 2,50 m. de altura, hasta 7 m. Hojas verde oscuro con indumento largo seríceo gris-blancuecino que se va perdiendo en la haz de las adultas. Venas central y secundarias conspicuas por el envés, verde limón y con indumento denso blanco. Vaina: haz blanco-amarillento muy claro, ápice verde cubierto con largo indumento crema. Envés con largo indumento dorado a cobrizo en la base y dorado-cobrizo y crema lustroso en el ápice, el indumento es denso en base y ápice, escaso o ausente en la parte media de la vaina. Pedúnculos y pedicelos con denso indumento afelpado-lanoso blanco. Brácteas similares a las hojas de la roseta pero con el indumento más denso. Capítulo 2 cm. de diámetro, lígulas amarillas con lígula de 6 cm.



**Figura 9.** *Espeletia mutabilis* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza sp. nov. **A.** Esquema de una rama florífera sin brácteas estériles; **B.** Esquema de una rama florífera con un par de brácteas estériles. **C.** Perfil foliar mostrando la nerviación; **D.** Filaria exterior vista por el envés; **E.** Filaria intermedia; **F.** Filaria interior vista por el envés; **G.** Palea de las flores liguladas; **H.** Flor femenina ligulada; **I-J.** Paleas de los flósculos hermafroditas; **K.** Flósculo hermafrodita. Diseño digital de Betsy Viviana Rodríguez-C., elaborado con base en el ejemplar tipo (B. V. Rodríguez et al. 1675 COL).

de longitud, duritas a doblarlas pero no coriáceas.  
Nom.bre vulgar: Frailejón”.

**Etimología.** El epíteto alude al aparente carácter cambiante de esta especie que presenta ramas floríferas desnudas o con un par de brácteas estériles, tendencia a formar ramas alternas y filarias y paleas ligeramente asimétricas y con dientes irregulares en la porción apical.

Tallo erecto de hasta 7 m. de altura, coronado por una roseta de hojas. Vainas foliares de 9.5-11.5 cm. long. x 7.5-9.5 cm. lat., anchamente ovadas, dorsalmente cubiertas de indumento largo, seríceo,

blanco marfil con tinte marrón claro, lustroso, más denso hacia el ápice, denso y fácilmente desprendible en la base; pecíolos de 5.5 cm. long. x 0.7-1 cm. lat. (en su parte media); lámina foliar angosto elíptica de 48.0-54.5 cm. long. x 6.7-8.6 cm. lat., papirácea, cubierta en ambas superficies por indumento veloso denso, blanco grisáceo en las hojas inmaduras y gris oscuro en las bien desarrolladas sobre el cual aparece un estrato de indumento largo flocoso blanco lustroso que se va tornando grisáceo y caedizo con la madurez, base atenuada, margen lisa y ligeramente resoluta, ápice agudo, nervio medio ensanchado hacia la base, cubierto por denso indumento veloso blanco marfil sobre el cual yace un estrato de indumento flocoso blanco, impreso por la haz, prominente y engrosado por el envés, nervios secundarios 14-16 por decímetro, conspicuos por el envés y divergiendo en ángulo de 45°-70°.

Ramas floríferas 6 coetáneas, de 46-60 cm. de largo total, cubiertas con indumento denso blanco, largo veloso y lanoso; porción vegetativa de 20-27 cm. long., desnuda o con un par de brácteas vegetativas de 20-21 cm. long. x 2.3-2.7 cm. lat., semejantes en textura e indumento a las hojas de la roseta; brácteas florales de 4.5-2.2 cm. long. x 1-2.5 cm. lat., las inferiores angosto-lineales, largamente pecioladas, las superiores ovadas y sésiles, cubiertas de indumento veloso blanco marfil a dorado y con tinte naranja, agudas en el ápice; porción reproductiva un racimo con 10-16 capítulos; pedúnculos florales de 4-25.5 cm. long, por concaulescencia ligeramente alternos o subopuestos; capítulos de 2 cm. de diámetro, involucreo hemisférico, filarias 12, dispuestas en tres series, ovadas, las exteriores de 25-30 mm. long. x 14-16 mm. lat., las intermedias de 20 mm. long. x 10-13 mm. lat., cara externa cubierta de indumento seríceo largo y denso, pelos ligeramente crispados, cara interna con la mitad inferior glabra, el resto de la superficie cubierta de indumento seríceo largo, ápice de redondeado a agudo, irregularmente dentado, las interiores de 14-19 mm. long. x 7-9 mm. lat., anchamente ovadas y ensanchadas hacia el ápice, cara abaxial con una lista longitudinal de tricomas que se ensancha y hace más densa hacia el ápice quedando a lado y lado un área glabra, cara adaxial con escasos tricomas de 1 mm. long., la margen en la mitad superior con tricomas de ca. 2 mm., porción apical ligeramente dentada; paleas de las lígulas de 9-13 mm. long. x 2.8.5 mm. lat., angosto-ovadas u obovadas externamente, en la mitad superior con una lista longitudinal de tricomas que se ensancha y hace más densa hacia el ápice, quedando a cada lado un área glabra, margen con tricomas de ca. 1 mm. de longitud,

ápice agudo; paleas de los flósculos de 8.2-8.5 mm. long. x 2.0-2.3 mm. lat., angosto obovadas, agudas en el ápice, con margen entera o irregularmente dentada en la mitad superior, abaxialmente con indumento largo veloso hacia el ápice y con cinco nervios longitudinales casi imperceptibles; flores radiales liguladas ca. 105 por capítulo, de 9.3-10.5 mm. long., amarillas, dispuestas en seis series, porción tubular de 2.5-3.0 mm. long. cubierta completamente por tricomas pluricelulares puntiagudos de hasta 2 mm. long. que se hacen más densos hacia la base, limbo de 2.0-2.5 mm. lat., angosto-oblongo, ápice con 3-4 dientes de 0.3 mm. long., ovados y apicalmente redondeados, pistilo de 5.0-5.6 mm. long., estigma bifido, ramas estigmáticas de 2.0-2.8 mm. long; flósculos hermafroditas ca. 339 por capítulo, de 6.0-7.6 mm. long., infundibuliformes, amarillos, porción tubular de 2.5-2.6 mm. long. con tricomas que se hacen más densos hacia el extremo superior, lóbulos de 0.5 mm. long. ovado-trianguulares, agudos en el ápice y con tricomas cortos que alternan con pequeñas papilas; estambres exsertos, filamentos de 3.5 mm. long., adnatos a la porción tubular, anteras singénicas de 2.0-2.5 mm. long., apéndice apical angosto-ovado de 0.5 mm. long., pistilo de 8.0-8.2 mm. long., aquenios de 3.0-3.5 mm. long. x 2.0 mm. lat., obovados, trígono, glabros y con tres costillas prominentes.

*Espeletia mutabilis* Rodríguez-Cabeza & S. Díaz es afín a *E. rositae* Cuatrec., especie de la cual se diferencia entre otros caracteres por las hojas largamente pecioladas, las ramas floríferas más cortas y con mayor número de capítulos y las flores liguladas con tubo densamente piloso (pelos pluricelulares agudos). Otros caracteres diferenciales son la tendencia a la asimetría y la presencia de dientes irregulares en la porción apical de las filarias y de las páleas así como a la formación de un par de brácteas estériles en las ramas floríferas y la concaulescencia que resulta en ramificaciones subopuestas o ligeramente alternas en las ramas floríferas.

Esta especie se desarrolla en asociaciones del tipo pajonal-frailejónal de hasta 1 m. de altura con ciperáceas, *Cortaderia* sp. y *Calamagrostis effusa* (Kunth) Steud., sobre suelos muy húmedos con abundante escorrentía de agua. La población donde se realizaron las recolecciones presenta más de 200 individuos en excelente estado de conservación y sin vestigios de intervención humana; el área de la especie se extiende hasta la Laguna de Socha por el Pico de la Mosca a través de varias poblaciones cuyos individuos crecen

en forma bastante apretada, al punto de impedir el paso entre ellos. Las poblaciones conviven con otras de *E. lopezii* Cuatrec y de *E. boyacensis* Cuatrec.

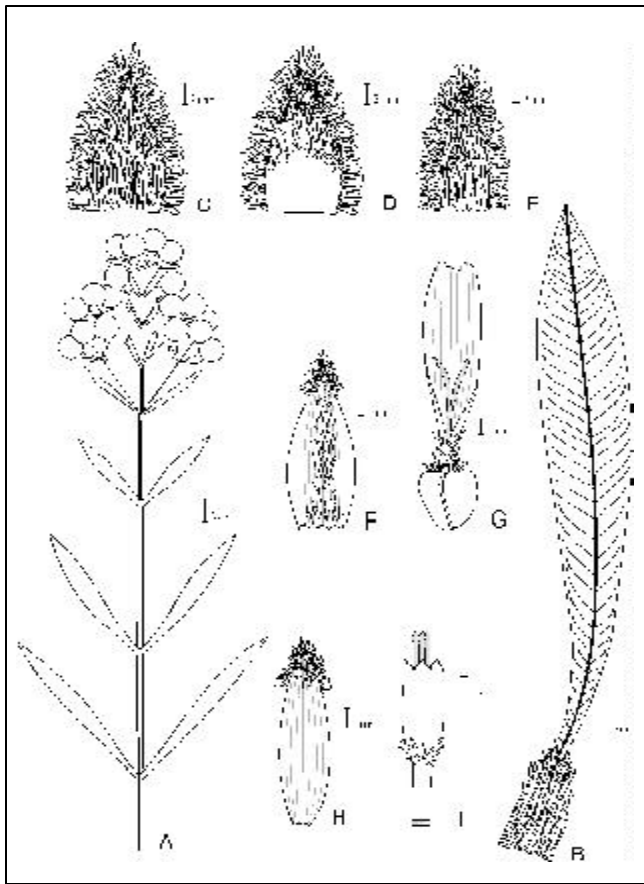
Al igual que unas pocas especies del género como *Espeletia rositae*, *E. barclayana*, *E. pycnophylla* y *E. frontinoensis*, *E. mutabilis* puede presentar la porción vegetativa de las ramas floríferas desnuda o con un par de brácteas estériles, tendencia regresiva que se manifiesta a veces en una misma planta donde aparecen las dos condiciones en ramas diferentes; además, es notoria la asimetría en algunas ramificaciones de las panículas, que muestran tendencia hacia una condición alterna o subopuesta generada por concaulescencia; adicionalmente algunas de las filarias y páleas muestran también una tendencia hacia la asimetría. De otra parte, en esta especie como ocurre con otras propias de la región (*E. soroca* y *E. formosa*) aparece una característica particular como es la de presentar las filarias y las paleas con dientes apicales ligeramente asimétricos. Estas características merecen un estudio detallado, dado que se repiten consistentemente y en poblaciones abundantes que aparentemente no han sufrido ninguna perturbación ni muestran vestigios de quemaduras u otra clase de alteraciones.

**8. *Espeletia curialensis* var. *exigua* Rodríguez-Cabeza & S. Díaz var. nov.** Figs. 10, 12 C-D

Varietatis typica similis sed habitu brevior, foliis et ramis floriferis ipsis minoribus et capitulis paucioribus differt.

**TYPUS:** COLOMBIA, CASANARE: **Parque Nacional Natural El Cocuy**, Municipio de La Salina, sector El Ahogadero, 3200m de altitud. N 3°18'49.583" W 72°23'36.726". 12 dic 2005. B.V. Rodríguez-Cabeza, J.M. Valderrama & O.E. López 1537 Holotypus COL (514482), Isotypi COL (514483), UIS.

“Caulirrosula de 1,50m de altura, hasta 3m Hojas: Haz verde oscuro con indumento crispado blanco-grisáceo corto y largo que se va perdiendo en las adultas. Envés verde claro con indumento aracnoideo blanco grisáceo. Vena central y secundarias en haz y envés verde limón con indumento crispado gris-blanco. Vaina: Haz blanco con ápice verde limón, envés indumento largo blanco. Inflorescencia: 60cm. de longitud, 8 por roseta, 16-19 capítulos. Brácteas de la porción vegetativa semejantes a las hojas, de la porción reproductiva verdes con base y vena central vinotinto las inferiores, vinotinto las superiores. Pedúnculo y pedicelos vinotinto con indumento largo blanco. Capítulos: 1.5cm. de diá-



**Figura 10.** *Espeletia curialensis* var. *exigua* Rodríguez-Cabeza & S. Díaz var. nov. **A.** Esquema de la rama florífera; **B.** Perfil foliar; **C.** Filaria exterior vista por el envés; **D.** Filaria exterior vista por la haz; **E.** Filaria interior vista por el envés; **F.** Palea de las flores liguladas; **G.** Flor femenina ligulada; **H.** Palea de los flósculos hermafroditas; **I.** Flósculo hermafrodita. Diseño digital de Betsy Viviana Rodríguez-C., elaborado con base en el ejemplar tipo (B.V. Rodríguez et al. 1537 COL).

metro (2cm. con liguladas), liguladas amarillas que se van tornando vinotinto con la madurez, 0,8cm. de longitud. Brácteas verdes que se van tornando vinotinto, con indumento largo y crispado verde oliva oscuro. Observaciones: Arbustal-Frailejónal de hasta 2m. de altura, con *Gaultheria anastomosans* (L.f.) Kunth, *Vaccinium floribundum* Kunth, Asteraceae BVR-1532, Melastomataceae BVR-1535, NN BVR-1530. Suelo en pendiente, húmedo no encharcado cubierto de musgo y con rocas grandes. Población con abundantes individuos distribuidos entre los 3.000 y 3.200m. Se observan a lado y lado de la quebrada el Ahogadero. Muchos juveniles.”

**Etimología.** El nombre de la variedad hace referencia al tamaño pequeño de la planta, a sus hojas y

ramas floríferas menores y con un menor número de capítulos.

Tallo erecto arrossetado hasta de 3 m. de altura. Hojas con vaina de 5-6 cm. long. x 3- 3.2 cm. lat., rectangular-ovada, dorsalmente cubiertas por indumento seríceo denso y largo, blanco lustroso; pseudopécíolo de 3.5-5 cm. long. x 0.6-0.8 cm. lat., en su parte media; lámina foliar de 29-35 cm. long. x 4.5-5.3 cm. lat., angosto elíptica, papirácea, cubierta en ambas superficies con indumento corto veloso ceniciento a marrón e indumento largo flocoso blanco, más denso en el envés y caduco con la madurez; margen lisa, ligeramente revoluta especialmente en la mitad superior; ápice agudo; nervio medio ensanchado hacia la base, cubierto con indumento largo flocoso blanco-grisáceo, impreso por la haz, engrosado y prominente por el envés; nervios secundarios 11-14 por decímetro, conspicuos por el envés y con ángulo de divergencia de 50° a 68°.

Ramas floríferas 8 coetáneas, de 56-62 cm. long., con corteza vinotinto cubierta por indumento largo veloso y flocoso blanco lustroso; porción vegetativa de 42-45 cm. long. con 3-4 pares de brácteas estériles decusadas, decrecientes hacia el ápice, de 10-20 cm. long. x 1.5-2.2 cm. lat., con lámina similar a las hojas de la roseta; brácteas floríferas decrecientes hacia el ápice, de 2.4-9 cm. long. x 0.3-1.3 cm. lat., en vivo con vaina y vena central vinotinto en los pares inferiores y lámina vinotinto en los pares superiores, lámina similar a las hojas de la roseta pero con indumento largo flocoso más denso; porción reproductiva una panícula con 16-19 capítulos; pedúnculos florales de 3-8 cm. long., con 1-3 capítulos. Capítulos de ca. 1.5 cm. diam. (2 cm. con las flores liguladas extendidas); involucre hemisférico; filarias 7, dispuestas en dos series, las externas de 16-17 mm. long. x 8-11 mm. lat., las internas de 14-15 mm. long. x 7-8 mm. lat., ovadas, la cara externa completamente cubierta por indumento denso seríceo, cara interna en las exteriores con indumento seríceo en la mitad superior, en las interiores glabrescente, ápice acuminado; paleas de los flósculos de 8-8.5 mm. long. x 2-2.2 mm. lat., angosto elípticas, externamente con indumento corto y seríceo en el ápice, con 7 nervios longitudinales y ápice agudo; paleas de las lígulas de 10-11 mm. long. x 3.5-5 mm. lat., ovadas, externamente con una lista longitudinal de indumento seríceo que se ensancha hacia la base y el ápice, quedando a cada lado un área glabra, con 7 nervios longitudinales y ápice agudo; flores liguladas ca. 41 por capítulo, 12.1-13 mm. long, dispuestas en 5

series, amarillas cuando juveniles y purpurinas al madurar; tubo de 2.1-2.5 mm. long., con largos tricomas pluricelulares agudos, más abundantes en la porción basal y que se extienden a la base del limbo; limbo 3 mm. de ancho, angosto oblongo, ápice con 2-3 dientes de 0.5 mm. long., ovados y apicalmente obtusos; pistilo de 6-6.5 mm. long., estigma bífido, ramas estigmáticas 3 mm. long.; flósculos ca. 148 por capítulo, de 8 mm. long., infundibuliformes y amarillos; tubo de 3 mm. long. con tricomas pluricelulares agudos concentrados hacia el ápice; lóbulos de la corola de 1 mm. long., ovados, glabros y con ápice agudo; estambres exsertos, filamentos de 3.5 mm. long., adnatos a la porción tubular de la corola, anteras singinésicas de 2.6 mm. long., apéndice apical angosto ovado de 0.6 mm., long; pistilo de 10.5 mm. long. Aquenios de 3.5 mm. long. x 3-3.5 mm. lat., ancho obovados, trígono, glabros y con tres costillas prominentes.

**Comentarios:** Esta nueva variedad es conocida hasta ahora en el departamento de Boyacá, Parque Nacional Natural El Cocuy, municipio La Salina, sector El Ahogadero, entre los 3.000 y 3200 m. de altitud, localidad que coincide con el extremo nordeste del área de distribución de la especie. Crece sobre pendientes con suelo húmedo cubierto de musgo, en extensas asociaciones del tipo arbustal-frailejónal con *Gaultheria anastomosans*, *Vaccinium floribundum* Kunth y *Ageratina* sp. En el sitio de muestreo se observó una población con más de 300 individuos con abundantes juveniles y rebrotes, en buen estado de conservación, sin trazas de quemadas, apertura de potreros u otro tipo de intervención; sin embargo, se recomienda realizar charlas educativas con las personas que habitan en cercanías de este sector complementadas con recorridos de control y vigilancia, con el objetivo de evitar cualquier daño sobre esta población.

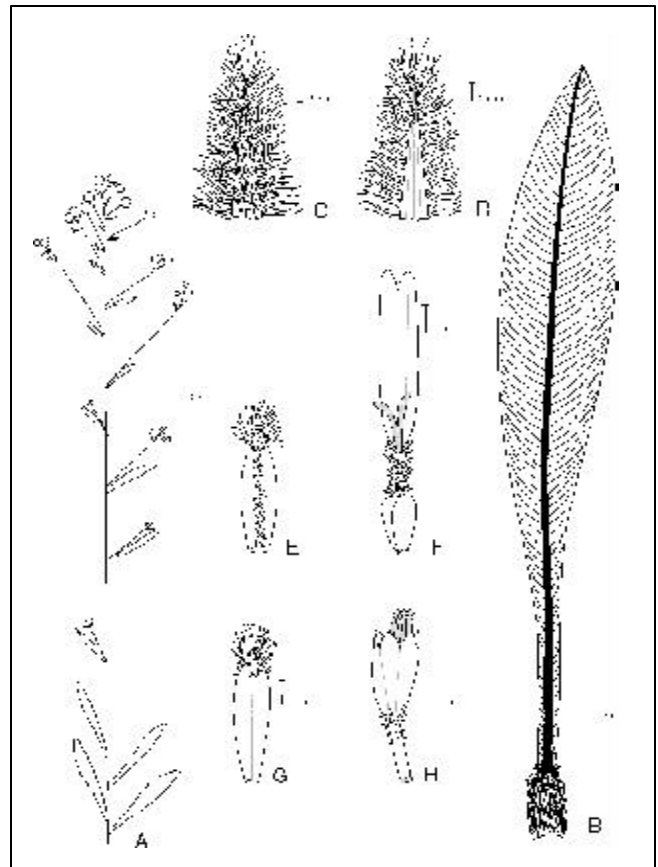
Dada la consistencia de las hojas, el tipo de indumento que cubre la lámina foliar y las brácteas florales, la estructura de la inflorescencia y algunas características del capítulo, este frailejón se relaciona íntimamente con *Espeletia curialensis* Cuatrec., especie registrada en los páramos ubicados entre Chita y Sácama y en el Parque Nacional Natural El Cocuy; no obstante, con base en el menor tamaño de la planta, las hojas, menores, la menor longitud de las ramas floríferas, el menor número de capítulos, la presencia de pelos pluricelulares agudos en la porción superior del tubo de los flósculos y los aquenios ancho-obovados, se propone como una nueva variedad.

**10. *Espeletiaopsis betancurii* Rodríguez-Cabeza, S Díaz & R. Galindo-T. sp. nov.** Figs. 11, 12 C-D

*Espeletiaopsis colombiana* (Cuatrec.) Cuatrec. affinis a qua imprimis differt foliis majoribus, ramis floriferis aequae longioribus (97-127.5 cm. vs. 40-60 cm.) et pluri bracteatae (4-5 vs. 2-3 bracteis sterilibus), adde quod capitulis, filariis et paleis flosculorum ipsis majoribus; denique corollae tubus flosculorum sursum pilosulo.

**TYPUS:** COLOMBIA, BOYACÁ: Municipio de Chita, Vereda Minas, páramo de Los Venados, carretera hacia Sácama, km. 86 desvío a Chita. 3200 m. de altitud. N 6°03'15.8" W 72°26'20.0". 23 oct 2005. B.V. Rodríguez-Cabeza, L. Velasco 1515, Holotypus COL (514481), Isotypus UIS.

“Caulirrósula sésil. Hojas: verde oscuro. Haz con corto indumento incoloro o gris brillante, el último



**Figura 11.** *Espeletiaopsis betancurii* Rodríguez-Cabeza, S. Díaz & R. Galindo-T. sp. nov. **A.** Esquema de la rama florífera; **B.** Perfil foliar; **C.** Filaria exterior vista por el envés; **D.** Filaria exterior vista por la haz; **E.** Palea de las flores radiales; **F.** Flor femenina ligulada; **G.** Palea de los flósculos hermafroditas; **H.** Flósculo hermafrodita. Diseño digital de Betsy Viviana Rodríguez-C., elaborado con base en el ejemplar tipo (B.V. Rodríguez et al. 1515 COL).

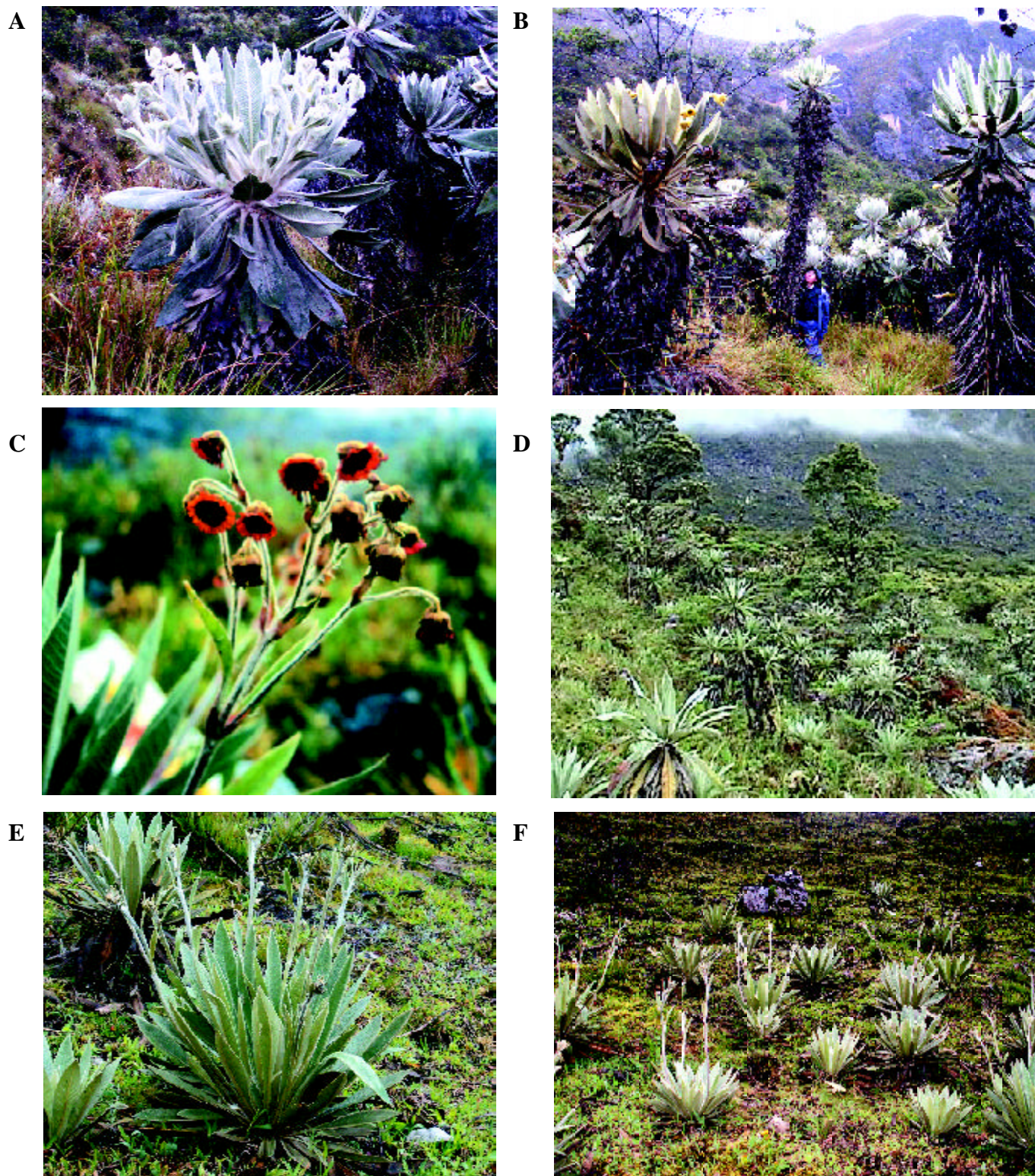


Figura 12. A-B *Espeletia mutabilis* S. Díaz & Rodríguez-Cabeza; A. Detalle de una planta, B. Aspecto de la población. C-D *Espeletia curialensis* var. *exigua* Rodríguez-Cabeza & S. Díaz; C. Detalle de una rama florífera, D. Aspecto de la población; E-F *Espeletia betancurii* Rodríguez-Cabeza, S. Díaz & R. Galindo-T.; E. Detalle de una planta, F. Aspecto de la población.

muy denso en la vena central. Envés indumento verde claro, venas central y secundarias indumento blanco. Vena principal amarillo-verdoso claro. Vaina: Haz blanco. Envés indumento café claro brillante. Inflorescencia: 127 cm. de longitud, 5 por roseta, con 25 capítulos. Pedúnculo de la porción vegetativa haz verde claro, envés vinotinto, con indumento corto argenteado. Pedúnculos y pedicelos de la porción reproductiva café con corto indumento verde oliva oscuro y largo gris. Capítulos: 2 cm. de diámetro (3 cm. con liguladas). Liguladas 1 cm. de longitud. Brácteas indumento café-verde-oliva brillante. Observaciones: Chuscal-Pajonal-Frailejónal. con *Chusquea*, *Calamagrostis* BVR-1494, *Orthrosanthus chimboracensis* (Kunth) Baker y arbustos dispersos de Asteraceae BVR-1519 y *Gaultheria anastomosans* (L.f.) Kunth. Población con más de 200 individuos en la zona. Afectados por la quema y la ganadería.”

**Etimología.** Especie dedicada al profesor Julio Betancur, Curador del Herbario Nacional Colombiano COL.

Planta arrossetada con tallo subterráneo. Hojas con vaina de ca. 3.5 cm. long. x 2 cm. lat., dorsalmente cubierta por abundante indumento largo y denso, seríceo espadíceo; pseudopecíolos de 10-12 cm. long. x 1-1.1 cm. lat. en su parte media; lámina foliar de 39.5-42.5 cm. long. x 5.5-6.5 cm. lat., angosto elíptica, cartaceo-coriácea, cubierta en ambas superficies con indumento seríceo denso, fúlvido y largo e indumento flocoso blanco marfil lustroso, base atenuada, margen lisa, ligeramente revoluta en las adultas, ápice agudo; nervio medio ensanchado hacia la base, cubierto de indumento blanco marfil brillante, denso, largo y flocoso, impreso por la haz, engrosado y prominente por el envés (principalmente hacia la base), nervios secundarios 13 a 18 por decímetro, conspicuos por el envés, con ángulo de divergencia de 50° a 65°.

Ramas floríferas 5 coetáneas, de 97-127.5 cm. long., cubierta por indumento denso, seríceo, amarillo dorado e indumento largo, denso, flocoso y blanco; porción vegetativa de 19-40 cm. long.; brácteas vegetativas 2-3 alternas, decrecientes hacia el ápice y de 18-21 cm. long. x 2-2.8 cm. lat.; brácteas florales decrecientes hacia el ápice, de 2.5-14 cm. long. x 0.4-1.8 cm. lat., con lámina similar a las hojas de la roseta; porción reproductiva, un racimo alargado con 17-29 capítulos; pedúnculos florales de 3-27.5 cm. long. con 1-3 cabezuelas. Capítulos de 2-3 cm. diam.; involucro hemisférico; filarias 16, dispuestas en dos series, las exteriores de 12-17 mm. long. x 2.8-3 mm. lat., las interiores de 7-12 mm. long. x 2 mm. lat., angosto triangulares, cara externa cubierta

por indumento seríceo, pelos pluricelulares de 4 mm. long., superficie interna con escaso indumento hacia el ápice; ápice agudo; paleas de los flósculos de 6.5-7 mm. long. x 1.5-2 mm. lat., angosto elípticas, externamente vellosas hacia el ápice, con pelos de 1 mm. long., ápice agudo; paleas de las lígulas de 6-7.5 mm. long. x 1.5 mm. lat., angosto elípticas a angosto ovadas, externamente con una lista longitudinal de tricomas que se ensancha hacia la base y forma un largo mechón apical de 0.8 mm., quedando a cada lado un área glabra, ápice agudo; flores radiales liguladas ca. 102 por capítulo, de 9-10 mm. long., amarillas; tubo 2 mm. long., con tricomas largos y abundantes; limbo de 1.5 mm. lat., angostamente oblongo, ápice con dos dientes de 0.5 mm. long., ovados y apicalmente obtusos; pistilo 4 mm. long., estigma bífido, ramas estigmáticas de 2 mm. long.; flósculos ca. 160 por capítulo, de 6.8-7 mm. long., infundibuliformes y amarillos; tubo de 2.8-3 mm. long., con algunos tricomas pluricelulares hacia el ápice; lóbulos de la corola 1 mm. long., ovados y con ápice obtuso; estambres exsertos, filamentos de 2.8-3.2 mm., adnatos a la porción tubular, anteras singenésicas de 2.1 mm. long. con apéndice apical triangular ovado de 0.3 mm. long.; pistilo de 7.5-8 mm. long. Aquenios de 2.3-2.5 mm. long. x 1 mm. lat., obovados, trígono, glabros y con tres costillas prominentes.

**Comentarios:** Esta especie prospera en el llamado corredor biológico El Cocuy-Pisba, municipio de Chita, en el sector del páramo de Los Venados, sobre los 3200 m. de altitud. Crece sobre suelo seco y en asociaciones del tipo pajonal-frailejónal con *Calamagrostis effusa* (Kunth) Steud., *Orthrosanthus chimboracensis* (Kunth) Baker, *Chusquea* sp. y arbustos dispersos de *Pentacalia vaccinioides* (Kunth) Cuatrec. y *Gaultheria anastomosans* (L.f.) Kunth. En el sitio de muestreo se observó una población con más de 200 individuos, la mayoría afectados por el pisoteo de vacas, la ampliación de potreros y por quemas recientes; por lo anterior se recomienda buscar nuevas poblaciones en las zonas aledañas y establecer medidas de conservación para evitar su desaparición.

A primera vista esta especie puede ser confundida con *Espeletiopsis colombiana* (Cuatrec.) Cuatrec., muy abundante en los páramos del Parque Nacional Natural El Cocuy; no obstante, *Espeletiopsis betancurii* Rodríguez-Cabeza, S Díaz & R. Galindo-T. se diferencia por presentar hojas más largas y anchas, inflorescencias más largas (97-127.5 cm. vs. 40-60 cm.) con 4-5 brácteas vegetativas (vs. 2-3), brácteas reproductivas más cortas que las ramas floríferas y pedúnculos sin bractéolas lineales. Por otra



parte, los capítulos, las filarias y las paleas de los flósculos son mayores y las primeras se presentan en menor número (16 vs. 30). Finalmente a diferencia de *E. colombiana*, el tubo de los flósculos presenta tricomas entre su extremo superior y la base de la porción ensanchada de la corola.

### Agradecimientos

El presente trabajo se deriva de una tesis de grado titulada "Composición y distribución de la subtribu Espeletiinae (Asteraceae) en los parques nacionales naturales Tamá, Pisba y El Cocuy, Cordillera Oriental Colombia". Los autores agradecen la colaboración recibida en desarrollo del mismo. A la Dirección Territorial Norandina de Parques Nacionales Naturales de Colombia y de manera especial a su director Fabio Villamizar Durán, a Fabio Muñoz Blanco, Roberto Ariano, Víctor R. Buitrago, Joaquín M. Valderrama, Jorge R. Carvajal y Mario Reyes, funcionarios del Parque El Cocuy, Luis H. Meneses, Luis A. Velasco y Pedro J. Velasco del Parque Pisba, Harold Moreno, Henry Saúl Meneses, Julio César Contreras, Ivonne Patricia Uribe y César Alirio Leal del Parque Tamá por las facilidades logísticas y apoyo permanente en el trabajo de campo. A los guardabosques Omar E. López, Emiro Benítez y Luis A. González por su cooperación. A Beatriz Helena Rey Cáceres por el apoyo recibido. Igualmente agradecen al Instituto de Ciencias Naturales de la Universidad Nacional, a los curadores del Herbario Nacional Colombiano, en especial a Julio Betancur, José Luis Fernández Alonso y David Rivera, a la Escuela de Biología de la Universidad Industrial de Santander y al proyecto GEF Andes por el apoyo económico.

### Bibliografía citada

- Aristeguieta, L.** 1964. Compositae en Flora de Venezuela, **10**(1): 407-462. Mérida.
- Cuatrecasas, J.** 1940. Notas a la Flora de Colombia I. Rev. Acad. Col. Cienc. **3**(11): 247-250
- \_\_\_\_\_ 1940. Notas a la Flora de Colombia II. Rev. Acad. Col. Cienc. **3**(12): 425-438.
- \_\_\_\_\_ 1941. Notas a la Flora de Colombia III. Rev. Acad. Col. Cienc. **4**(14): 158-169.
- \_\_\_\_\_ 1941a. Notas a la Flora de Colombia IV. Rev. Acad. Col. Cienc. **4**(15-16): 337-348.
- \_\_\_\_\_ 1942. Notas a la Flora de Colombia IV. Rev. Acad. Col. Cienc. **5**(17): 16-39.
- \_\_\_\_\_ 1945. Frailejones nuevos de Venezuela. Ciencia. México. **6**: 261-267.
- \_\_\_\_\_ 1956. Estudios sobre plantas andinas, VII. Mutisia **16**: 1- 8.
- \_\_\_\_\_ 1972. Miscellaneous notes on neotropical flora, II. Phytologia **23**(4): 350-363.
- \_\_\_\_\_ 1973. Miscellaneous notes on neotropical flora, IV. Phytologia **27**(1): 41-51.
- \_\_\_\_\_ 1975. Miscellaneous notes on neotropical flora, VI. Phytologia **29**(4): 369-385.
- \_\_\_\_\_ 1975a. Miscellaneous notes on neotropical flora, VII. Phytologia **31**(4): 317-363.
- \_\_\_\_\_ 1975b. Miscellaneous notes on neotropical flora, VIII. Phytologia **32**(4): 312-326.
- \_\_\_\_\_ 1976. A new subtribe in the Heliantheae (Compositae) Espeletiinae. Phytologia **35**(1): 43-61.
- \_\_\_\_\_ 1977. Miscellaneous notes on neotropical flora, IX. Phytologia **38**(1): 7-22.
- \_\_\_\_\_ 1978. Miscellaneous notes on neotropical flora, X. Phytologia **40**(1): 25-36.
- \_\_\_\_\_ 1980. Miscellaneous notes on neotropical flora, XII. Phytologia **47**(1): 1-12.
- \_\_\_\_\_ 1995. A new genus of the Compositae: *Paramiflos* (Espeletiinae) from Colombia. Proceedings of the Biological Society of Washington **108**(4): 748-750.
- Díaz-Piedrahita, S.** 1970. Un nuevo frailejón de la Cordillera Oriental de Colombia. Mutisia **32**:1-5.
- \_\_\_\_\_ 1972. Aportes a la Flora de Colombia-Estudios en Compuestas I. Mutisia **37**: 1-10.
- \_\_\_\_\_ 1975. Aportes a la Flora de Colombia II. Caldasia **11**(53): 19-25.
- \_\_\_\_\_ 1979. Aportes a la Flora de Colombia-Estudios en Compuestas III. Caldasia **12**(59): 379-381.
- \_\_\_\_\_ 1983. Aportes a la Flora de Colombia-Estudios en Compuestas IV. Mutisia **53**: 1-4.
- \_\_\_\_\_ 1986. Aportes a la Flora de Colombia-Estudios en Compuestas VI, Caldasia **15**(71-75): 35-39.
- \_\_\_\_\_ & **P. Pedraza** 2001. Dos nuevas especies de *Espeletia* (Asteraceae, Heliantheae) de Colombia. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **25**(94): 11-15.
- \_\_\_\_\_ & **S. Obando**. 2004. Una especie nueva de *Espeletia* (Asteraceae, Heliantheae) de Colombia. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **28**(108): 323-326.
- Smith, A.C. & M. F. Koch**, 1935. The genus *Espeletia*: a study in phylogenetic taxonomy. Brittonia **1**(7): 479-530.
- Standley, P. C.** 1915. The genus *Espeletia*. Am. Journ. Bot. **2**: 468-485.
- Weddell, H.A.** 1855. Essai d'une Flore de la Région Alpine des Cordillères de l'Amérique du Sud. 322 pp. 42 pl. Bertrand, Paris.

Recibido el 18 de mayo de 2006

Aceptado para su publicación el 27 de julio de 2006

# EL PROBLEMA DE CAUCHY ASOCIADO CON UNA ECUACIÓN NO LINEAL GENERALIZADA DE SCHRÖDINGER

por

Omar Duque & Guillermo Rodríguez-Blanco<sup>1</sup>

## Resumen

**Duque, Omar & Guillermo Rodríguez-Blanco:** El problema de Cauchy asociado a una ecuación no lineal generalizada de Schrödinger. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (116): 353–360, 2006. ISSN 0370-3908.

Se estudia el buen planteamiento local en espacios de Sobolev  $H^s(\mathbb{R})$ , con  $s > 1/2$ , del problema de valor inicial asociado a una ecuación no lineal generalizada de Schrödinger y se muestra el buen planteamiento global (bajo ciertas condiciones de los parámetros) en  $H^s(\mathbb{R})$  para  $s = 2$  y  $s = 1$ . Además se obtiene un criterio de *blow up* cuando el dato inicial  $\phi$  está en el espacio  $F_1(\mathbb{R}) = H^1(\mathbb{R}) \cap L_1^2(\mathbb{R})$ .

**Palabras clave:** Ecuación no lineal generalizada de Schrödinger, problema de valor inicial, buen planteamiento local y global, espacios de Sobolev  $H^s(\mathbb{R})$ .

## Abstract

In this paper we establish the local wellposedness for non linear generalized Schrödinger equation in the Sobolev spaces  $H^s(\mathbb{R})$ , with  $s > 1/2$ . Also, we obtain global wellposedness in  $H^s(\mathbb{R})$  for  $s = 1, 2$ . In addition, a blow up result is established if the initial data belongs to  $F_1(\mathbb{R}) = H^1(\mathbb{R}) \cap L_1^2(\mathbb{R})$ .

**Key words:** Non linear generalized Schrödinger equation, initial value problems, local and global wellposedness, Sobolev spaces.

---

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. Email: [oduqueg@unal.edu.co](mailto:oduqueg@unal.edu.co), [grodriguezbl@unal.edu.co](mailto:grodriguezbl@unal.edu.co)  
AMS Classification 2000: Primary: 49K20, 35Q55. Secondary: 37L50, 37L05, 37K10.

1. **Introducción**

En este trabajo estamos interesados en estudiar el problema de Cauchy asociado al problema de valor inicial

$$\begin{cases} i\partial_t u + D\partial_x^2 u + P\partial_x^4 u + B|u|^2 u + K|u|^4 u = 0 ; \\ u(0) = \phi \end{cases} \quad x \in \mathbb{R}, t \in \mathbb{R} \tag{1}$$

donde  $D, P, B, K$  son parámetros reales con  $D^2 + P^2 \neq 0$  y  $\phi \in H^s(\mathbb{R})$ . Más precisamente, estudiamos el buen planteamiento tanto local como global del problema (1) en los espacios de Sobolev  $H^s(\mathbb{R})$ . La ecuación diferencial parcial (E.D.P.) de (1) modela fenómenos físicos que se presentan en óptica no lineal y en teoría de ondas; mayores detalles a este respecto pueden encontrarse por ejemplo en [4] y en las referencias dadas allí.

Los siguientes funcionales:

$$I(u(t)) = \|u(t)\|_0^2 = \|\phi\|_0^2 \tag{2}$$

y

$$\begin{aligned} E(u(t)) = & \|\partial_x u(t)\|_0^2 - P \|\partial_x^2 u(t)\|_0^2 - \frac{B}{2} \|u(t)\|_{L^4}^4 \\ & - \frac{K}{3} \|u(t)\|_{L^6}^6 ; \end{aligned} \tag{3}$$

son conservados por el flujo generado por (1) y serán de utilidad para obtener estimativas apriori para las normas  $\|u\|_s$  con  $s = 1, 2$ .

Observe que la E.D.P. en (1) es una generalización de cuarto orden de la E.D.P.

$$i\partial_t u = \partial_x^2 u + \lambda |u|^{p-1} u ; \quad \lambda = -1, 1 \tag{4}$$

conocida como la ecuación no lineal de Schrödinger. El buen plantemiento tanto local como global de (4) en espacios de Sobolev  $H^s(\mathbb{R})$  ha sido ampliamente estudiado, vea por ejemplo: [2], [8], [9], [12], [15], para mayor información. El caso  $p = 5$ , conocido como caso crítico, ha sido de interés, porque sus soluciones explotan en tiempo finito, dicho fenómeno es conocido como *blow up*, véase, por ejemplo, [1], [2], [3], [13], [14] para más información a este respecto. Los primeros resultados de *blow up* para (4) fueron obtenidos por Glassey [10], como consecuencia de la siguiente identidad para la varianza

$$\frac{d^2}{dt^2} V = E(\phi)$$

donde

$$V(t) = \int_{\mathbb{R}} x^2 |u|^2 dx$$

y

$$E(\phi) = \|\partial_x \phi\|_0^2 - \frac{2\lambda}{p+1} \|\phi\|_{L^{p+1}}^{p+1}.$$

Dicho resultado despertó el interés y nuevos criterios de *blow up* fueron obtenidos a partir del estudio de la estabilidad orbital de (4). Para más información a este respecto véase [1].

En este trabajo, probaremos que (1):

1. Está localmente bien planteado en  $H^s(\mathbb{R})$  si  $s > 1/2$ .
2. Está globalmente bien planteado en  $H^2(\mathbb{R})$  si  $P \neq 0$ .
3. Está globalmente bien planteado en  $H^1(\mathbb{R})$  si  $P = 0$  y  $DK \leq 0$ .
4. Está globalmente bien planteado en  $H^1(\mathbb{R})$  si  $P = 0, DK > 0$  y  $\|\phi\|_0$  es suficientemente pequeña.
5. Si  $\phi \in F_1(\mathbb{R}), P = 0, DK > 0, BD \leq 0, \|\phi\|_0 \geq C$  (donde  $C$  es una constante positiva (18)) y alguna de las siguientes situaciones ocurre:
  - (a)  $E(\phi) = 0$  y  $D \operatorname{Im} \int_{\mathbb{R}} x \bar{\phi} \partial_x \phi dx < 0$ , o,
  - (b)  $DE(\phi) < 0$ , o,
  - (c)  $DE(\phi) > 0$  y

$$D \operatorname{Im} \int_{\mathbb{R}} x \bar{\phi} \partial_x \phi dx < -\sqrt{DE(\phi)} \|x\phi\|_0$$

entonces, la solución local de (1) explota en tiempo finito.

Nuestros resultados de *blow up* para (1) son semejantes a los obtenidos por Glassey [10], salvo que la fórmula de la segunda derivada de la varianza  $V(t)$ , es más complicada. Sería desable hacer un estudio más profundo del *blow up* para (1) con  $P = 0$ . Con esto en mente creemos que el estudio de la estabilidad orbital podría ser de utilidad como ocurrió en (4), para obtener criterios adicionales de *blow up* para (1) con  $P = 0$ .

Antes de comenzar el desarrollo del trabajo, fijaremos la notación que será usada:

1.  $S(\mathbb{R})$  es el espacio de Schwartz.
2.  $S'(\mathbb{R})$  es el espacio de las distribuciones temperadas.
3.  $\hat{u}$  es la transformada de Fourier de  $u \in S'(\mathbb{R})$ .

4.  $H^s(\mathbb{R}) = \left\{ u \in S'(\mathbb{R}) : (1 + \xi^2)^{s/2} \widehat{u} \in L^2(\mathbb{R}) \right\}$   
 con  $s \in \mathbb{R}$ , es el espacio de Sobolev de orden  $s$ ,  
 dotado de la norma

$$\|u\|_s = \left( \int_{\mathbb{R}} (1 + \xi^2)^s |\widehat{u}(\xi)|^2 d\xi \right)^{1/2},$$

inducida por el producto interno

$$\langle u, v \rangle_s = \int_{\mathbb{R}} (1 + \xi^2)^s \widehat{u}(\xi) \overline{\widehat{v}(\xi)} d\xi.$$

Información adicional sobre estos espacios puede ser consultada en [5], [11], [7].

5.  $C([0, T] : H^s(\mathbb{R}))$  es el espacio de las funciones continuas  $u : [0, T] \rightarrow H^s(\mathbb{R})$ , dotado con la norma usual  $\|u\|_{s, \infty} = \sup_{[0, T]} \|u(t)\|_s$ .
6. Para  $s, r \in \mathbb{R}$ ,

$$F_{s,r}(\mathbb{R}) = H^s(\mathbb{R}) \cap L^2 \left( (1 + x^2)^r dx \right)$$

dotado con la norma usual

$$\|u\|_{F_{s,r}} = \|u\|_s + \left\| (1 + x^2)^r u \right\|_0.$$

En el caso  $r = s$  escribiremos  $F_r(\mathbb{R})$  en lugar de  $F_{r,r}(\mathbb{R})$ .

7.

$$A = P\partial_x^4 + D\partial_x^2, \quad (5)$$

$$F(u) = i \left[ B|u|^2 u + K|u|^4 u \right]. \quad (6)$$

8. Por comodidad escribiremos el problema (1) en la forma

$$\begin{cases} \partial_t u = iAu + F(u) \\ u(0) = \phi \in H^s(\mathbb{R}), \quad s > 1/2. \end{cases} \quad (7)$$

9.

$$\exp[itA]\phi = \left\{ \exp[itQ(\xi)] \widehat{\phi}(\xi) \right\}^\vee$$

donde,  $Q(\xi) = D(i\xi)^2 + P(i\xi)^4$  y  $\vee$  es la transformada inversa de Fourier, es el grupo generado por  $iA$ , con  $A$  como en (5).

## 2. El problema local

Comenzaremos nuestra labor con la siguiente proposición:

**Proposición 1.** Si  $u, v \in C([0, T] : H^s(\mathbb{R}))$  con  $s > \frac{1}{2}$  entonces,

$$\|F(u(t)) - F(v(t))\|_s \leq (\|u(t)\|_s^4 + \|v(t)\|_s^4 + \|u(t)\|_s^2 + \|v(t)\|_s^2) \|u(t) - v(t)\|_s$$

para alguna constante  $C = C(B, K, s) > 0$ . Además,

$$\|F(u) - F(v)\|_{s, \infty} \leq k \|u - v\|_{s, \infty}, \quad (8)$$

donde  $k = C \left( \|u\|_{s, \infty}^4 + \|v\|_{s, \infty}^4 + \|u\|_{s, \infty}^2 + \|v\|_{s, \infty}^2 \right)$ .

*Demostración.* Que  $H^s(\mathbb{R})$ , con  $s > \frac{1}{2}$ , sea un álgebra de Banach, la desigualdad de Young (28), las identidades

$$|f|^2 f - |g|^2 g = |f|^2 (f - g) + \bar{f}g(f - g) + g^2 (\bar{f} - \bar{g})$$

y

$$\begin{aligned} |f|^4 f - |g|^4 g &= |f|^4 (f - g) \\ &+ |f|^2 g \bar{f} (f - g) + |f|^2 g^2 (\bar{f} - \bar{g}) \\ &+ |g|^2 g \bar{f} (f - g) + |g|^2 g^2 (\bar{f} - \bar{g}), \end{aligned}$$

implican el resultado.  $\square$

**Proposición 2.** Si  $s > \frac{1}{2}$  entonces (1) es equivalente a la ecuación integral

$$u(t) = \exp[itA]\phi + \int_0^t \exp[(t - \tau)iA] F(u(\tau)) d\tau \quad (9)$$

en el siguiente sentido: Si  $u \in C([0, T] : H^s(\mathbb{R}))$  satisface (1) entonces satisface (9) y si  $u \in C([0, T] : H^s(\mathbb{R}))$  satisface (9) entonces,

$$\lim_{h \rightarrow 0} \left\| \frac{u(t+h) - u(t)}{h} - iAu(t) - F(u(t)) \right\|_{s-4} = 0.$$

*Demostración.* Este resultado es consecuencia del método de variación de parámetros, del lema de Sobolev y del teorema de la convergencia dominada de Lebesgue. Los detalles de la prueba son semejantes a los expuestos en [11] para la ecuación de Schrödinger.  $\square$

**Teorema 3.** El problema de valor inicial (1) está localmente bien planteado en  $H^s(\mathbb{R})$  para  $s > 1/2$ .

*Demostración.* La idea de la prueba es aplicar el teorema del punto fijo de Banach para resolver la ecuación integral (9). Con este fin, para  $M > 0$  consideramos el espacio métrico completo

$$\mathbb{X}_M(T) = \{u \in C([0, T] : H^s(\mathbb{R})) : \|u(t) - \exp[itA]\phi\|_s \leq M, \forall t \in [0, T]\},$$

con la métrica  $d_\infty(u, v) = \|u - v\|_{s, \infty}$ .

Como consecuencia de la proposición 1, existe

$$T_0 = \min \left\{ \frac{M}{C_1}, \frac{1}{C_2 + 1} \right\} > 0,$$

donde

$$C_1 = C_s (M + \|\phi\|_s)^3 \left(1 + (M + \|\phi\|_s)^2\right),$$

$$C_2 = 2C_s \left(1 + (M + \|\phi\|_s)^2\right) (M + \|\phi\|_s)^2$$

y  $C_s$  es una constante positiva que depende de  $B$ ,  $K$  y  $s$ ; tal que si  $0 < T \leq T_0$  entonces,

$$Au(t) = \exp[itA]\phi + \int_0^t \exp[i(t-\tau)A]F(u(\tau))d\tau$$

es una contracción en  $\mathbb{X}_M(T)$ , (mayores detalles sobre este hecho pueden encontrarse en [6]). Por lo tanto, el Teorema de Punto Fijo Banach y la proposición 2 nos permiten concluir que (1) admite una única solución en  $\mathbb{X}_M(T)$ .

Ahora, si  $u, v \in C([0, T]: H^s(\mathbb{R}))$  son soluciones de (1) con datos iniciales  $\phi$  y  $\psi$  respectivamente, la ecuación integral (9) implica que:

$$\begin{aligned} &\|u(t) - v(t)\|_s \\ &\leq \|\phi - \psi\|_s + \int_0^t \|F(u(\tau)) - F(v(\tau))\|_s d\tau \end{aligned}$$

y por la proposición 1 tenemos que

$$\|u(t) - v(t)\|_s \leq \|\phi - \psi\|_s + \int_0^t k \|u(\tau) - v(\tau)\|_s d\tau,$$

donde  $k = C \left(\|u\|_{s,\infty}^2 + \|v\|_{s,\infty}^2 + \|u\|_{s,\infty}^4 + \|v\|_{s,\infty}^4\right)$ . Luego

$$\|u(t) - v(t)\|_s \leq \|\phi - \psi\|_s \exp[kT], \quad (10)$$

que es una consecuencia de la desigualdad de Gronwall (25), nos da la unicidad de las soluciones de (1) en  $C([0, T]: H^s(\mathbb{R}))$  y una dependencia continua débil. La dependencia continua, es consecuencia de (10) y de la continuidad de  $T_0$  como función de  $\|\phi\|_s$ . En efecto, si  $\{\phi_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  es una sucesión en  $H^s(\mathbb{R})$  que converge a  $\phi$  en  $H^s(\mathbb{R})$  y  $T^*$  satisface  $0 < T^* < T_0(\|\phi\|_s)$  entonces existe  $N \in \mathbb{N}$  tal que  $n > N$  implica que la solución  $u_n$  de (1) con dato inicial  $\phi_n$ , pertenece a  $C([0, T^*]: H^s(\mathbb{R}))$ . Por lo tanto, eligiendo  $T = \min\{T_1, \dots, T_N, T^*\}$ , donde  $T_j$  con  $j = 1, \dots, N$  es el tiempo de existencia de la solución de (1) con dato inicial  $\phi_j$ , obtenemos que  $u_n \in C([0, T]: H^s(\mathbb{R}))$  para todo  $n \in \mathbb{N}$ . En consecuencia, si  $u \in C([0, T]: H^s(\mathbb{R}))$  es la solución de (1), tenemos que

$$\|u_n(t) - u(t)\|_s \leq \|\phi_n - \phi\|_s \exp[k_n T]$$

donde  $k_n = C \left(\|u_n\|_{s,\infty}^2 + \|u\|_{s,\infty}^2 + \|u_n\|_{s,\infty}^4 + \|u\|_{s,\infty}^4\right)$  para todo  $n \in \mathbb{N}$  y  $t \in [0, T]$ . Puesto que,  $\|u_n(t) - \exp[itA]\phi_n\|_s \leq M$  para  $t \in [0, T]$ , entonces  $\|u_n(t)\|_s \leq M + \|\phi_n\|_s$ . Como  $\phi_n \rightarrow \phi$  en  $H^s(\mathbb{R})$

entonces existe  $C > 0$  tal que  $\|u_n(t)\|_s \leq M + C$  para  $t \in [0, T]$  y todo  $n \in \mathbb{N}$ . Así que, existe  $E > 0$  tal que  $\|u_n\|_{s,\infty}^2 + \|u_n\|_{s,\infty}^4 \leq E$ , para todo  $n$  y  $C^* = C \left(\|u\|_{s,\infty}^2 + \|u\|_{s,\infty}^4 + E\right) \geq k_n$  para todo  $n \in \mathbb{N}$ . Por lo tanto,

$$\|u_n - u\|_{s,\infty} \leq \|\phi_n - \phi\|_s \exp[C^*T],$$

y

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|u_n - u\|_{s,\infty} = 0. \quad \square$$

□

**Teorema 4.** *El problema de valor inicial*

$$\begin{cases} i\partial_t u + D\partial_x^2 u + B|u|^2 u + K|u|^4 u = 0 \\ u(0) = \phi \in F_r(\mathbb{R}), \end{cases} \quad (11)$$

está localmente bien planteado en  $F_r(\mathbb{R})$  para  $r \in \mathbb{Z}^+$ . Es decir, (1) con  $P = 0$  está localmente bien planteado en  $F_r(\mathbb{R})$ .

*Demostración.* La prueba es similar a la del teorema 3, con ligeras modificaciones, entre ellas la desigualdad

$$\begin{aligned} \|F(u) - F(v)\|_{F_r,\infty} &= \sup_{t \in [0, T]} \|F(u(t)) - F(v(t))\|_{F_r} \\ &\leq C \sup_{t \in [0, T]} \|u(t) - v(t)\|_{F_r} \\ &= C \|u - v\|_{F_r,\infty} \end{aligned} \quad (12)$$

donde

$$C = C_r \left(\|u\|_{F_r,\infty}^2 + \|v\|_{F_r,\infty}^2 + \|u\|_{F_r,\infty}^4 + \|v\|_{F_r,\infty}^4\right) > 0$$

para  $u, v \in C([0, T]: F_r(\mathbb{R}))$  con  $r \in \mathbb{Z}^+$ , y la equivalencia del problema (11) con la ecuación integral

$$\begin{aligned} u(t) &= \exp[itD\partial_x^2]\phi + \\ &\int_0^t \exp[i(t-\tau)D\partial_x^2]F(u(\tau))d\tau, \end{aligned} \quad (13)$$

en el siguiente sentido: Si  $u \in C([0, T]: F_r(\mathbb{R}))$  satisface (11) entonces satisface la (13) y si  $u \in C([0, T]: F_r(\mathbb{R}))$  satisface (13) entonces  $u$  satisface (11) en el siguiente sentido,

$$\lim_{h \rightarrow 0} \left\| \frac{u(t+h) - u(t)}{h} - iAu(t) - F(u(t)) \right\|_{r-2} = 0.$$

Detalles adicionales de esta prueba pueden encontrarse en [6]. □

### 3. El problema global

Para establecer los resultados globales es suficiente mostrar que la solución local  $u \in C([0, T] : H^s(\mathbb{R}))$  de (1) es uniformemente acotada en  $[0, T]$  y esto se logra usando la dependencia continua, las desigualdades de Gagliardo-Nirenberg (26) y las leyes de conservación (2) y (3), las cuales se obtienen multiplicando la E.D.P. (1) por  $\bar{u}$  y  $\partial_t \bar{u}$  respectivamente, tomando parte real e imaginaria respectivamente, integrando por partes y usando un argumento de densidad (vea [6]).

**Teorema 5.** Si  $P \neq 0$  entonces (1) es un problema globalmente bien planteado en  $H^2(\mathbb{R})$ .

*Demostración.* Al considerar la ley de conservación (3) obtenemos

$$\begin{aligned} \|\partial_x^2 u(t)\|_0^2 &= \frac{D}{P} \|\partial_x u(t)\|_0^2 - \frac{B}{2P} \|u(t)\|_{L^4}^4 - \\ &\quad \frac{K}{3P} \|u(t)\|_{L^6}^6 - \frac{E(\phi)}{P}. \end{aligned} \tag{14}$$

La desigualdad de Gagliardo-Nirenberg (26) junto con la desigualdad de Young (28) implican que:

$$\begin{aligned} \|\partial_x u\|_0^2 &< C_1 \|\partial_x^2 u\|_0 \|u\|_0 = C_1 \|\partial_x^2 u\|_0 \|\phi\|_0 \\ &\leq \frac{C_1}{2} \left( \varepsilon^2 \|\partial_x^2 u\|_0^2 + \frac{\|\phi\|_0^2}{\varepsilon^2} \right), \\ \|u\|_{L^4}^4 &< C_2 \|\partial_x u\|_0 \|u\|_0^3 = C_2 \|\partial_x u\|_0 \|\phi\|_0^3 \\ &\leq \frac{C_2}{2} \left( \|\partial_x u\|_0^2 + \|\phi\|_0^6 \right), \\ \|u\|_{L^6}^6 &< C_3 \|\partial_x u\|_0^2 \|u\|_0^4 = C_3 \|\partial_x u\|_0^2 \|\phi\|_0^4, \end{aligned} \tag{15}$$

donde  $C_1, C_2, C_3$  son constantes positivas. Combinando (14) y las desigualdades (15) obtenemos que

$$\|\partial_x^2 u(t)\|_0^2 \leq \alpha + \beta \varepsilon^2 \|\partial_x^2 u(t)\|_0^2 + \frac{\beta \|\phi\|_0^2}{\varepsilon^2},$$

donde

$$\begin{aligned} \alpha &= \left| \frac{B}{P} \right| \frac{C_2}{4} \|\phi\|_0^6 - \frac{E(\phi)}{P}, \\ \beta &= \left| \frac{D}{P} \right| \frac{C_1}{2} + \left| \frac{B}{P} \right| \frac{C_1 C_2}{8} + \left| \frac{K}{P} \right| \frac{C_1 C_3}{6} \|\phi\|_0^4, \end{aligned}$$

es decir,

$$\|\partial_x^2 u(t)\|_0^2 (1 - \beta \varepsilon^2) \leq \frac{\beta \|\phi\|_0^2}{\varepsilon^2}.$$

Elijiendo  $\varepsilon$  tal que  $1 - \beta \varepsilon^2 = 1/2$  tenemos que

$$\|\partial_x^2 u(t)\|_0^2 \leq M \|\phi\|_0^2 \tag{16}$$

donde  $M = \frac{2\beta}{\varepsilon^2}$ . La cantidad conservada (2) y (16) implican que, existe  $C > 0$ , tal que,

$$\|u(t)\|_2^2 \leq C \|\phi\|_0^2,$$

para todo  $t \in [0, T]$ . Es decir,  $\|u(t)\|_2$  está uniformemente acotada en  $[0, T]$  y por lo tanto,  $u$  puede ser extendida de manera única a  $[0, \infty)$ .  $\square$

**Teorema 6.** El problema (1) con  $P = 0$  está globalmente bien planteado en  $H^1(\mathbb{R})$  si:

1.  $DK \leq 0$ ,

o

2.  $DK > 0$  y  $\|\phi\|_0$  es suficientemente pequeña.

*Demostración.* La cantidad conservada (3) implica que

$$\|\partial_x u(t)\|_0^2 = \frac{E(\phi)}{D} + \frac{B}{2D} \|u(t)\|_{L^4}^4 + \frac{K}{3D} \|u(t)\|_{L^6}^6$$

luego,

$$\|\partial_x u(t)\|_0^2 \leq \frac{E(\phi)}{D} + \frac{|B|}{2|D|} \|u(t)\|_{L^4}^4 + \frac{K}{3D} \|u(t)\|_{L^6}^6$$

Usando (15) tenemos que

$$\begin{aligned} \|\partial_x u(t)\|_0^2 &\leq \frac{E(\phi)}{D} + \frac{|B| C_2}{4|D|} \left( \varepsilon^2 \|\partial_x u\|_0^2 + \frac{\|\phi\|_0^6}{\varepsilon^2} \right) \\ &\quad + \frac{K}{3D} \|u(t)\|_{L^6}^6 \end{aligned}$$

y eligiendo  $\varepsilon$  de manera que  $1 - \frac{|B| C_2}{4|D|} \varepsilon^2 = \frac{1}{2}$  tenemos

$$\begin{aligned} \|\partial_x u(t)\|_0^2 &\leq \frac{2E(\phi)}{D} + \frac{|B|^2 C_2^2}{4|D|^2} \|\phi\|_0^6 \\ &\quad + \frac{2K}{3D} \|u(t)\|_{L^6}^6. \end{aligned} \tag{17}$$

En el caso,  $DK \leq 0$ , de (17) se deduce que  $\|\partial_x u(t)\|_0^2$  está uniformemente acotada en  $[0, T]$ , pues

$$\|\partial_x u(t)\|_0^2 \leq \frac{2E(\phi)}{D} + \frac{|B|^2 C_2^2}{4|D|^2} \|\phi\|_0^6.$$

En el caso,  $DK > 0$  usamos (15) nuevamente para obtener:

$$\begin{aligned} \|\partial_x u(t)\|_0^2 &\leq \frac{2E(\phi)}{D} + \frac{|B|^2 C_2^2}{4|D|^2} \|\phi\|_0^6 \\ &\quad + \frac{2K C_3}{3D} \|\partial_x u\|_0^2 \|\phi\|_0^4, \end{aligned}$$

de modo que  $\|\partial_x u(t)\|_0^2$  está uniformemente acotada en  $[0, T]$  si

$$0 < \|\phi\|_0 < \left(\frac{3D}{2KC_3}\right)^{1/4} = C. \tag{18}$$

Por lo tanto, en ambos casos tenemos que  $\|u(t)\|_1^2 = \|\phi\|_0^2 + \|\partial_x u(t)\|_0^2 \leq \|\phi\|_0^2 + C(\phi)$  para  $t \in [0, T]$ , donde  $C(\phi) = \frac{2E(\phi)}{D} + \frac{|B|^2 C_2^2}{4|D|^2} \|\phi\|_0^6$ .  $\square$

#### 4. Criterio de blow up

El criterio de *blow up*, es consecuencia del resultado local con dato inicial en  $F_1(\mathbb{R})$ , de las leyes de conservación (19) y (20), de las pseudo leyes de conservación (21), (22) y de la desigualdad de Heisenberg (27).

**Proposición 7.** Si  $u \in C([0, T] : H^1(\mathbb{R}))$ , es la solución local de (1) con  $s = 1$  y  $P = 0$ , entonces  $u$  satisface las siguientes leyes de conservación: Para todo  $t \in [0, T]$

$$I(u(t)) = \|u(t)\|_0^2 = \|\phi\|_0^2 \tag{19}$$

y

$$E(u(t)) = D \|\partial_x u(t)\|_0^2 - \frac{B}{2} \|u(t)\|_{L^4}^4 - \frac{K}{3} \|u(t)\|_{L^6}^6$$

$$E(u(0)) = E(\phi). \tag{20}$$

*Demostración.* En el caso  $\phi \in H^2(\mathbb{R})$ , (19) se obtiene multiplicando la E.D.P. de (1) por  $\bar{u}$  tomando parte real e integrando por partes, y (20) se obtiene multiplicando la E.D.P. de (1) por  $\partial_t \bar{u}$ , tomando parte imaginaria e integrando por partes. Y por densidad, junto con la dependencia continua, se obtienen las fórmulas para el caso  $\phi \in H^1(\mathbb{R})$ .  $\square$

**Proposición 8.** Si  $u \in C([0, T] : F_r(\mathbb{R}))$  es la solución local de (1) con  $\phi \in F_r(\mathbb{R})$ , donde  $r \in \mathbb{Z}^+$ , entonces

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathbb{R}} x^2 |u(t)|^2 dx = 4D \int_{\mathbb{R}} x \overline{u(t)} \partial_x u(t) dx \tag{21}$$

y

$$\frac{d^2}{dt^2} \int_{\mathbb{R}} x^2 |u(t)|^2 dx = 4D \left\{ 2D \|\partial_x u(t)\|_0 - \frac{B}{2} \|u(t)\|_{L^4(\mathbb{R})}^4 - \frac{2K}{3} \|u(t)\|_{L^6(\mathbb{R})}^6 \right\} \tag{22}$$

$$= 4D \left\{ 2E(\phi) + \frac{B}{2} \|u(t)\|_{L^4(\mathbb{R})}^4 \right\}$$

para  $t \in [0, T]$ .

*Demostración.* En el caso,  $r \geq 2$  la fórmula (21), se obtiene de multiplicar la E.D.P. de (1) por  $2\bar{u}$ , de tomar la parte imaginaria e integrar por partes. La fórmula (22) se obtiene de multiplicar el conjugado complejo de la E.D.P. de (1) por  $2x\partial_x u$ , de tomar la parte real e integrar por partes. Usando un argumento de densidad junto con la dependencia continua se obtienen las fórmulas en el caso  $r = 1$ . Mayores detalles pueden verse en [6].  $\square$

**Teorema 9.** Si  $u \in C([0, T] : F_1(\mathbb{R}))$  es la solución local del problema (1) con  $\phi \in F_1(\mathbb{R})$ ,  $P = 0$ ,  $DK > 0$ ,  $BD \leq 0$  y  $C \leq \|\phi\|_0$ , donde  $C$  es como en (18) y alguna de las siguientes situaciones ocurre:

- (a)  $E(\phi) = 0$  y  $D \operatorname{Im} \int_{\mathbb{R}} x \bar{\phi} \partial_x \phi dx < 0$ , o,
- (b)  $DE(\phi) < 0$ , o,
- (c)  $DE(\phi) > 0$  y

$$D \operatorname{Im} \int_{\mathbb{R}} x \bar{\phi} \partial_x \phi dx < -\sqrt{DE(\phi)} \|x\phi\|_0,$$

entonces existe  $T^* \in \mathbb{R}^+$  tal que  $\lim_{t \rightarrow T^*} \|\partial_x u(t)\|_0 = \infty$ .

*Demostración.* Supongamos que el problema (1), con las condiciones dadas, es global en  $F_1(\mathbb{R})$ . Integrando dos veces (22) entre 0 y  $t$  tenemos

$$\|xu(t)\|_0^2 = 4DE(\phi)t^2 + 4Dt \operatorname{Im} \int_{\mathbb{R}} x \bar{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} dx$$

$$+ 2BD \int_0^t \int_{\mathbb{R}} \|u(\tau)\|_{L^4}^4 d\tau ds + \|x\phi\|_0^2$$

por lo tanto

$$\|xu(t)\|_0^2 \leq 4DE(\phi)t^2 + 4Dt \operatorname{Im} \int_{\mathbb{R}} x \bar{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} dx + \|x\phi\|_0^2.$$

Las condiciones (a), (b) y (c) aseguran la existencia de  $T^* \in \mathbb{R}^+$  tal que

$$4DE(\phi)T^{*2} + 4DT^* \operatorname{Im} \int_{\mathbb{R}} x \bar{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} dx + \|x\phi\|_0^2 = 0$$

luego

$$\lim_{t \rightarrow T^*} \|xu(t)\|_0^2 = 0.$$

La desigualdad de Heisenberg (27) junto con (2) implican que

$$\|\phi\|_0 = \|u(t)\|_0 \leq 2 \|xu(t)\|_0 \|\partial_x u(t)\|_0 \tag{23}$$

y tomando límite cuando  $t \rightarrow T^*$  en (23) obtenemos que  $\|\phi\|_0 = 0$ , lo cual es imposible.  $\square$

5. Apéndice

**Teorema 10** (Lema de inmersión de Sobolev). Si

$$s > \frac{1}{2} + k,$$

donde  $k$  es un entero no negativo, entonces  $H^s(\mathbb{R})$  está contenido continuamente en el espacio  $C_\infty^k(\mathbb{R})$  de funciones con  $k$  derivadas continuas tales que  $\lim_{|x| \rightarrow \infty} \partial_x^n u(x) = 0$  para  $n = 0, \dots, k$ . La inclusión continua significa que existe  $C_s > 0$  tal que

$$\|u\|_{C_\infty^k} = \sum_{n=0}^k \|\partial_x^n u\|_\infty \leq C_s \|u\|_s. \tag{24}$$

*Demostración.* Véanse [14] y las referencias dadas allí.  $\square$

**Teorema 11** (Desigualdad de Gronwall). Sean  $k \in L^1([a, b])$  con  $k \geq 0$  y  $f, g \in C([a, b] : \mathbb{R})$  tales que  $f(t) \leq g(t) + \int_a^t k(s) f(s) ds$  para  $a \leq t \leq b$ . Entonces

$$f(t) \leq g(t) + \int_a^t k(s) \exp \left[ \int_s^t k(r) dr \right] g(s) ds$$

para  $a \leq t \leq b$ . Además, si  $g$  es constante entonces

$$f(t) \leq g \exp \left[ \int_a^t k(r) dr \right]. \tag{25}$$

*Demostración.* Véanse [11] y las referencias dadas allí.  $\square$

**Teorema 12** (Desigualdad de Gagliardo-Nirenberg). Si  $u \in H^k(\mathbb{R})$  donde  $k$  es un entero positivo, entonces existe  $C > 0$  tal que

$$\|\partial_x^n u\|_{L^p} \leq C \|\partial_x^m u\|_{L^q}^\theta \|u\|_{L^r}^{1-\theta} \tag{26}$$

donde  $n < m \leq k$ ,  $C = C(n, m, p, q, r)$ ,  $\theta \in \left[ \frac{n}{m}, 1 \right]$  y

$$\frac{1}{p} - n = \theta \left( \frac{1}{q} - m \right) + (1 - \theta) \frac{1}{r}.$$

*Demostración.* Véanse [14] y las referencias dadas allí.  $\square$

**Teorema 13** (Desigualdad de Heisenberg). Si  $u \in F_1(\mathbb{R})$  entonces

$$\|u\|_0^2 \leq 2 \|xu\|_0 \|\partial_x u\|_0. \tag{27}$$

*Demostración.* Véase [11].  $\square$

**Teorema 14** (Desigualdad de Young). Si  $x, y \geq 0$ ,  $p, q > 1$  y  $\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$  entonces

$$xy \leq \frac{x^p}{p} + \frac{y^q}{q}. \tag{28}$$

*Demostración* Véase [11].

Algunas de las propiedades importantes de  $F_{s,r}(\mathbb{R})$  son las siguientes:

**Teorema 15.**  $F_{s,r}(\mathbb{R})$  es un álgebra de Banach con respecto al producto de funciones para todo  $r \in \mathbb{R}$  si  $s > \frac{1}{2}$ , es decir, existe  $C_{s,r} > 0$  tal que si  $u, v \in F_{s,r}(\mathbb{R})$  entonces  $uv \in F_{s,r}(\mathbb{R})$  y

$$\|uv\|_{F_{s,r}} \leq C_{s,r} \|u\|_{F_{s,r}} \|v\|_{F_{s,r}}. \tag{29}$$

*Demostración.* Véase [11].  $\square$

**Teorema 16.** Si  $u \in F_{r,r}(\mathbb{R}) = F_r(\mathbb{R})$  entonces para todo par de enteros no negativos  $m$  y  $n$  tales que  $0 \leq n + m \leq r$  existe una constante positiva  $C_{n,m}$  tal que

$$\|x^n \partial_x^m u\|_0 \leq C_{n,m} \|u\|_{F_r}. \tag{30}$$

*Demostración.* Véase [11].  $\square$

**Teorema 17.** Si  $u \in F_{r,r}(\mathbb{R}) = F_r(\mathbb{R})$  con  $r \in \mathbb{Z}^+$ , entonces  $\hat{u} \in F_r(\mathbb{R})$  y

$$\|\hat{u}\|_{F_r} = \|u\|_{F_r}. \tag{31}$$

*Demostración.* Véase [11].  $\square$

REFERENCIAS

- [1] **J. Bourgain & W. Wang.** Construction of blowup solutions for the nonlinear Schrödinger equation with critical Nonlinearity, Ann. Scuola Norm. Pisa Cl. Sci. **25** (4) (1997), 197–215.
- [2] **T. Cazenave.** An introduction to nonlinear Schrödinger equations. Tercera edición. Instituto de Matematica-UFRJ, 1996.
- [3] **T. Cazenave & F. B. Weissler,** The Cauchy problem for the critical nonlinear Schrödinger equation in  $H^s$ , Nonlinear Analysis Theory and Applications **14** (10) (1990), 807–836.
- [4] **T. Davydova & Y. Zaliznyak.** Schrödinger ordinary solitons and chirped solitons: fourth-order dispersive effects and cubic-quintic nonlinearity, Physica D **156** (2001) 260–282.
- [5] **J. Duoandikoetxea.** Análisis de Fourier, Addison Wesley/Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 1995.



- [6] **O. Duque.** *El problema de Cauchy asociado a una ecuación no lineal generalizada de Schrödinger*, Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá 2005.
- [7] **G. Folland.** *Introduction to Partial Differential Equations*, Princeton University Press/University of Tokyo Press, Princeton, New Jersey, 1976.
- [8] **J. Ginibre & G. Velo.** *On a class of nonlinear Schrödinger equations. I. The Cauchy problem, general case.* J. Funct. Anal. **32** (1979), 1–32.
- [9] **J. Ginibre & G. Velo. G.** *On a class of nonlinear Schrödinger equations. II. Scattering theory, general case.* J. Funct. Anal. **32** (1979), 33-71.
- [10] **R. Glassey.** *On the blowing up of solutions to the Caychy Problem for nonlinear Schrödinger equations.* J. Math. Phys. **18** (9) (1977), 1794–1797.
- [11] **R. Iório, Jr. & V. Iório.** *Fourier Analysis and Partial Differential Equations*, Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- [12] **C. Kenig, G. Ponce & L. Vega.** *On the IVP for the nonlinear Schrödinger equations.* American Mathematical Society. Contemp. Math. **189** (1995), 353-367.
- [13] **G. Ponce.** *Introducción a las ecuaciones en derivadas parciales de evolución.* I Escuela de Verano en Geometría Diferencial, Ecuaciones Diferenciales Parciales y Análisis Numérico. Universidad del Valle, Cali (Colombia), 1993.
- [14] **G. Ponce & F. Linares.** *Introduction to Nonlinear Dispersive Equations.* Prepublication, 2003.
- [15] **C. Sulem & P. Sulem.** *The nonlinear Schrödinger equation.* Applied Mathematical Sciences **139**, Springer-Verlag, New York, 1999.

Recibido el 9 de septiembre de 2005

Aceptado para su publicación en enero de 2006

# CÁLCULO EFICIENTE DEL ESTIMADOR *JACKKNIFE* PARA MÍNIMOS CUADRADOS LINEALES DE RANGO COMPLETO

por

Héctor Jairo Martínez R.<sup>1</sup> & Ana María Sanabria R.<sup>2</sup>

## Resumen

**Martínez R., Héctor Jairo & Ana María Sanabria R.:** Cálculo eficiente del estimador *jackknife* para mínimos lineales de rango completo. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (116): 361–365, 2006. ISSN 0370-3908.

En este artículo extendemos, al problema de mínimos cuadrados lineales de rango completo, el resultado presentado por **Martínez & Sanabria** [3], en el cual se reduce el costo del algoritmo estándar para calcular el estimador *jackknife* para mínimos cuadrados lineales cuando, además del problema principal, todos los subproblemas involucrados son de rango completo.

**Palabras clave:** Estimador *jackknife*, mínimos cuadrados lineales, rango completo.

## Abstract

In this article, we extend to the full rank linear least square problem a **Martínez & Sanabria** result [3], which reduces the cost of the standard algorithm to compute the *jackknife* estimator for the linear least square problem when, beside the initial problem, all the involved subproblems are full rank.

**Key words:** *Jackknife* estimator, Linear least square problem, Full rank.

---

<sup>1</sup>Profesor Titular, Depto. de Matemáticas, Universidad del Valle, A.A. 25360. Email: hector@univalle.edu.co

<sup>2</sup>Profesor Asociado, Depto. de Matemáticas, Universidad del Valle, A.A. 25360. Email: anamasan@univalle.edu.co

AMS Classification 2000: Primary: . Secondary: .

## 1. Introducción.

En las dos últimas décadas, los estimadores basados en técnicas de re-muestreo han ganado importancia debido a las facilidades computacionales de los nuevos tiempos. Pero, como paralelamente ha aumentado la dimensión de los problemas a resolver, las facilidades computacionales no eximen de la necesidad de buscar algoritmos más eficientes para los cálculos. En [3], usando convenientemente propiedades básicas del álgebra lineal, se propone un algoritmo mucho más eficiente que el algoritmo estándar para el cálculo del *estimador jackknife para mínimos cuadrados lineales* (EJMCL), el cual funciona cuando el problema de estimación inicial y los subproblemas involucrados son de rango completo.

En este artículo, proponemos una modificación al algoritmo anterior, de tal manera que conserve la eficiencia sin requerir condición alguna sobre los subproblemas involucrados en la estimación *jackknife*. Para lograr este propósito, inicialmente, recordamos la definición del estimador *jackknife* para el problema de mínimos cuadrados lineales de rango completo, luego presentamos el algoritmo estándar para el cálculo del EJMCL y los aportes, para mejorar dicho algoritmo, hechos por **Martínez y Sanabria**. Posteriormente, presentamos una nueva caracterización de la o las soluciones de los subproblemas de mínimos cuadrados (no necesariamente de rango completo), requeridas para el cálculo del EJMCL. Finalmente, con base en el resultado anterior, proponemos la modificación al algoritmo planteada anteriormente, la cual es el objetivo central de este artículo.

## 2. Estimador *jackknife* para mínimos cuadrados lineales (EJMCL).

Como se planteó en [3], dado un parámetro  $\theta$  y un estimador  $T = t_m(Y_1, \dots, Y_m)$  de este parámetro, se puede construir otro estimador, utilizando la técnica de *jackknife*, la cual consiste en corregir el estimador inicial con base en el promedio de los  $m$  estimadores que se obtienen al aplicar el procedimiento inicial de estimación a cada una de las submuestras que resultan al eliminar una observación de la muestra inicial.

Formalmente, dada  $Y_1, Y_2, \dots, Y_m$ , una muestra aleatoria de una población caracterizada por un parámetro  $\theta$  y  $T = t_m(Y_1, \dots, Y_m)$  un estimador de  $\theta$ , se calculan los estimadores

$$T_i = t_{m-1}(Y_1, \dots, Y_{i-1}, Y_{i+1}, \dots, Y_m),$$

para  $i = 1, \dots, m$ , y luego se calcula el estimador

$$\begin{aligned} T_J &= \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (mT - (m-1)T_i) \\ &= mT - (m-1) \sum_{i=1}^m \frac{T_i}{m} \\ &= T + (m-1) \left( T - \sum_{i=1}^m \frac{T_i}{m} \right), \end{aligned} \quad (1)$$

llamado estimador *jackknife* [1].

En particular, dado el conjunto de observaciones  $(a_i^T, \alpha_i)$ , donde  $a_i \in \mathbb{R}^n$ ,  $m \geq n$  y  $\alpha_i \in \mathbb{R}$ , el problema de estimar  $x$  tal que  $\alpha_i = a_i^T x$ , para  $i = 1, \dots, m$ , por el método de los mínimos cuadrados, se reduce a encontrar  $\hat{x}$  tal que

$$\|A\hat{x} - y\|_2 = \min_{x \in \mathbb{R}^n} \|Ax - y\|_2,$$

donde  $A = [a_1, \dots, a_m]^T$  y  $y = (\alpha_1, \dots, \alpha_m)^T$ , lo cual se conoce como el *problema de mínimos cuadrados lineales* (PMCL). Un PMCL es de *rango completo* si las columnas de  $A$  forman un conjunto de vectores linealmente independientes; en caso contrario, se dirá de *rango deficiente*.

Así, el estimador *jackknife* para mínimos cuadrados lineales es

$$x_J = m\hat{x} - (m-1) \sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_i}{m},$$

donde  $\hat{x}_i$  es tal que

$$\|A_i \hat{x}_i - y_i\|_2 = \min_{x \in \mathbb{R}^n} \|A_i x - y_i\|_2,$$

con

$$A_i = [a_1, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_m]^T$$

y

$$y_i = (\alpha_1, \dots, \alpha_{i-1}, \alpha_{i+1}, \dots, \alpha_m)^T.$$

## 3. Algoritmos para calcular el EJMCL.

Por lo descrito en la sección anterior, el algoritmo para calcular el EJMCL de un PMCL de rango completo se divide en tres pasos:

ALGORITMO ESTÁNDAR.

0. Dados  $A \in \mathbb{R}^{m \times n}$  de rango completo,  $y \in \mathbb{R}^m$ ,
1. Resolver  $\min_{x \in \mathbb{R}^n} \|Ax - y\|_2$ ,  
SALIDA:  $\hat{x}$ .

2. Para  $i = 1, \dots, m$

$$\text{Resolver } \min_{x \in \mathbb{R}^n} \|A_i x - y_i\|_2^2,$$

SALIDA:  $\hat{x}_i$ .

3. Calcular  $x_J = m\hat{x} - (m-1) \sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_i}{m}$ .

SALIDA:  $x_J$ .

Si las matrices  $A$  y  $A_i$ , para  $i = 1, \dots, m$  son todas de rango completo, los problemas de los pasos 1 y 2 se reducen a encontrar las soluciones únicas de las ecuaciones

$$A^T A x = A^T y \quad \text{y} \quad A_i^T A_i x = A_i^T y_i \quad \text{para } i = 1, \dots, m.$$

En otras palabras, a calcular

$$\hat{x} = (A^T A)^{-1} A^T y \quad \text{y} \quad \hat{x}_i = (A_i^T A_i)^{-1} A_i^T y_i$$

para  $i = 1, \dots, m$ , respectivamente [2].

En [3], bajo estos supuestos, los autores proponen un algoritmo que reduce el costo de los cálculos de  $\hat{x}_i$ , una vez  $\hat{x}$  está calculado.

ALGORITMO MODIFICADO 1.

Para  $i = 1, \dots, m$ .

{ Resolver  $A_i^T A_i x = A_i^T y_i$ . }

- Resolver  $S z_i = a_i$ .

- Calcular  $\delta_i = a_i^T z_i$ .

- Calcular  $\sigma_i = 1 - \delta_i$ .

- Calcular  $\beta_i = z_i^T d - \alpha_i \delta_i$ .

- Calcular  $\hat{x}_i = \hat{x} + \left( \frac{\beta_i}{\sigma_i} - \alpha_i \right) z_i$ .

SALIDA:  $\hat{x}_i$ .

Para este efecto, con base en ciertas relaciones entre las matrices y los vectores involucrados y la propiedad de matrices inversas dada por **Shermann, Morrison & Woodbury** [2], **Martínez & Sanabria** obtuvieron el siguiente resultado [3].

**Teorema 1.** [3] Dadas las matrices

$$A = [a_1, \dots, a_m]^T \in \mathbb{R}^{m \times n},$$

$$A_i = [a_1, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_m]^T \in \mathbb{R}^{(m-1) \times n},$$

de rango completo y los vectores  $y = (\alpha_1, \dots, \alpha_m)^T \in \mathbb{R}^m$ ,  $y_i = (\alpha_1, \dots, \alpha_{i-1}, \alpha_{i+1}, \dots, \alpha_m)^T \in \mathbb{R}^{(m-1)}$ , la solución de  $A_i^T A_i x = A_i^T y_i$  está dada por

$$\hat{x}_i = \hat{x} + \left( \frac{z_i^T d_i}{\sigma_i} - \alpha_i \right) z_i,$$

donde  $\hat{x}$  es la solución de  $A^T A x = A^T y$ ,  $z_i$  es la solución de  $A^T A z = a_i$ ,  $\sigma_i = 1 - a_i^T z_i$  y  $d_i = A_i^T y_i$ .

Desafortunadamente, el algoritmo mencionado sólo se puede implementar si tanto la matriz  $A$ , como las matrices  $A_i$  son de rango completo ( $\sigma_i \neq 0$ ). No basta con que  $A$  sea de rango completo, puesto que esto no implica que las matrices  $A_i$  lo sean, como se puede ver en el siguiente ejemplo.

Si

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & -1 & -2 \\ 3 & 3 & 3 & 1 \end{pmatrix},$$

es fácil ver que las matrices  $A$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_5$  y  $A_6$  son de rango completo, pero  $A_3$  y  $A_4$  no lo son.

Nos propusimos entonces, encontrar una caracterización de la o las soluciones de  $A_i^T A_i x = A_i^T y_i$ , basada en la solución de  $A^T A x = A^T y$ , independientemente de si  $A_i$  es o no de rango completo, para modificar el algoritmo anterior manteniendo su eficiencia en el cálculo del estimador jackknife.

#### 4. Caracterización de la o las soluciones de $A_i^T A_i x = A_i^T y_i$ .

**Lema.** Dadas la matriz  $A = [a_1, \dots, a_m]^T \in \mathbb{R}^{m \times n}$  de rango completo y la solución  $\hat{x}$  de  $A^T A x = A^T y$ , donde  $y = (\alpha_1, \dots, \alpha_m)^T \in \mathbb{R}^m$ , si  $\sigma_i = 1 - a_i^T z_i = 0$ , entonces  $a_i^T \hat{x} - \alpha_i = 0$ , donde  $z_i$  es la solución de  $A^T A z = a_i$ .

*Demostración.* Si

$$A_i = [a_1, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_m]^T \in \mathbb{R}^{(m-1) \times n},$$

$$y_i = (\alpha_1, \dots, \alpha_{i-1}, \alpha_{i+1}, \dots, \alpha_m)^T \in \mathbb{R}^{(m-1)},$$

$$d_i = A_i^T y_i, \quad S = A^T A, \quad S_i = A_i^T A_i \quad \text{y} \quad S_i \hat{x}_i = d_i,$$

tenemos que, como  $d = A^T y = d_i + \alpha_i a_i$  y  $S = S_i + a_i a_i^T$  (véanse los lemas 1 y 2 en [3]),

$$\begin{aligned} a_i^T \hat{x} - \alpha_i &= a_i^T S^{-1} (d_i + \alpha_i a_i) - \alpha_i \\ &= a_i^T S^{-1} d_i + \alpha_i a_i^T S^{-1} a_i - \alpha_i \\ &= z_i^T d_i + \alpha_i (z_i^T a_i - 1) \\ &= z_i^T S_i \hat{x}_i + \alpha_i (z_i^T a_i - 1) \\ &= z_i^T (S - a_i a_i^T) \hat{x}_i + \alpha_i (z_i^T a_i - 1) \\ &= z_i^T S \hat{x}_i - z_i^T a_i a_i^T \hat{x}_i + \alpha_i (z_i^T a_i - 1) \\ &= a_i^T \hat{x}_i - z_i^T a_i a_i^T \hat{x}_i + \alpha_i (z_i^T a_i - 1) \\ &= (1 - z_i^T a_i) a_i^T \hat{x}_i + \alpha_i (z_i^T a_i - 1) \\ &= (1 - z_i^T a_i) (a_i^T \hat{x}_i - \alpha_i), \end{aligned}$$

de donde resulta obvio que si  $\sigma_i = 1 - z_i^T a_i = 0$ , entonces  $a_i^T \hat{x} - \alpha_i = 0$ .  $\square$

En [3] se demuestra que si  $\sigma_i = 1 - a_i^T z_i \neq 0$ , entonces  $A_i$  es de rango completo y, por el teorema 1,

$$\hat{x}_i = \hat{x} + \left( \frac{z_i^T d_i}{\sigma_i} - \alpha_i \right) z_i.$$

Veamos que en caso de que  $\sigma_i = 0$ , utilizando el lema anterior, podemos determinar algunas soluciones de  $A_i^T A_i x = A_i^T y_i$ .

**Teorema 2.** *Bajo las mismas condiciones del lema anterior, si  $\sigma_i = 1 - a_i^T z_i = 0$ , se tiene que  $\hat{x}_i = \hat{x} + \gamma z_i$  es solución de  $A_i^T A_i x = A_i^T y_i$ , para todo  $\gamma \in \mathbb{R}$ .*

*Demostración.* Sea  $\gamma \in \mathbb{R}$ ,

$$\begin{aligned} S_i(\hat{x} + \gamma z_i) &= (S - a_i a_i^T)(\hat{x} + \gamma z_i) \\ &= S\hat{x} + \gamma S z_i - a_i a_i^T \hat{x} - \gamma a_i a_i^T z_i \\ &= d + \gamma a_i - a_i a_i^T \hat{x} - \gamma a_i a_i^T z_i \\ &= d + \gamma a_i (1 - a_i^T z_i) - a_i a_i^T \hat{x}. \end{aligned}$$

Usando la hipótesis  $\sigma_i = 0$ , por el lema anterior,  $a_i^T \hat{x} = \alpha_i$  y por lo tanto  $S_i(\hat{x} + \gamma z_i) = d - a_i \alpha_i = d_i$ .  $\square$

Para completar la caracterización de las soluciones de  $S_i x = d_i$ , obtuvimos el siguiente resultado.

**Teorema 3.** *Bajo los supuestos del teorema 2, si  $\hat{x}_i$  es una solución de  $S_i x = d_i$ , entonces  $\hat{x}_i = \hat{x} + \gamma_i z_i$  para algún  $\gamma_i \in \mathbb{R}$ . Además, si  $\sigma_i \neq 0$ ,  $\gamma_i = \frac{z_i^T d_i}{\sigma_i} - \alpha_i$  y si  $\sigma_i = 0$ ,  $\gamma_i$  es cualquier número real.*

*Demostración.*

$$\begin{aligned} S_i \hat{x}_i &= d_i \\ (S - a_i a_i^T) \hat{x}_i &= d_i \\ S \hat{x}_i - a_i a_i^T \hat{x}_i &= (d - \alpha_i a_i) \\ S \hat{x}_i &= d - \alpha_i a_i + a_i a_i^T \hat{x}_i \\ &= d - \alpha_i a_i + \beta_i a_i \\ &= d + (\beta_i - \alpha_i) a_i. \end{aligned}$$

Así que

$$\begin{aligned} \hat{x}_i &= S^{-1}(d + \gamma_i a_i) \\ &= S^{-1}d + \gamma_i S^{-1} a_i \\ &= \hat{x} + \gamma_i z_i. \end{aligned}$$

Si  $\sigma_i \neq 0$ ,  $S_i$  es invertible, por lo tanto  $\hat{x}_i$  es único y por el teorema 1,  $\gamma_i = \frac{z_i^T d_i}{\sigma_i} - \alpha_i$ . Si  $\sigma_i = 0$ , por el teorema 2,  $\gamma_i$  es cualquier número real.  $\square$

## 5. Algoritmo modificado y mejorado para calcular el EJMCL.

El anterior resultado, nos permite implementar una ligera modificación del algoritmo propuesto en [3] para ser eficientes en el cálculo del estimador jackknife para mínimos cuadrados lineales con la condición única de que  $A$  sea de rango completo. El algoritmo modificado y mejorado para calcular  $\hat{x}_i$  aparece a continuación.

ALGORITMO MODIFICADO 2.

Para  $i = 1, \dots, m$ .

{ Resolver  $A_i^T A_i x = A_i^T y_i$ . }

- Resolver  $S z_i = a_i$ .

- Calcular  $\delta_i = a_i^T z_i$ .

- Calcular  $\sigma_i = 1 - \delta_i$ .

Si  $\sigma_i \neq 0$ ,

{ Solución única }

$\beta_i = z_i^T d - \alpha_i \delta_i$ .

$\gamma_i = \frac{\beta_i}{\sigma_i} - \alpha_i$ .

Si no,

{ Escoja una de las infinitas soluciones }

$\gamma_i = 0$ .

end si

$\hat{x}_i = \hat{x} + \gamma_i z_i$ .

end para

SALIDA:  $\hat{x}_i$ .

Al comparar este algoritmo con el propuesto en la sección 7 de [3] (algoritmo modificado 1), podemos concluir que la diferencia aparece por la posibilidad abierta que existe de que  $\sigma_i = 0$  (subproblema de rango deficiente), en cuyo caso el subproblema  $i$  tiene infinitas soluciones. En este caso, sugerimos tomar como solución la misma del problema inicial ( $\gamma_i = 0 \Rightarrow \hat{x}_i = \hat{x}$ ).

En consecuencia, como se demostró en [3], este algoritmo reduce el costo de solución de los subproblemas aunque no sean de rango completo; más precisamente, reduce de

$$m \left[ \frac{n^2(m-1)}{2} + n(m-1) + \frac{n^3}{6} \right]$$

a  $m[3n + n^2]$  el número de *flops* requeridos para el cálculo del estimador *jackknife* de mínimos cuadrados lineales (EJMCL) para un modelo lineal de rango completo, siendo  $n$  el número de parámetros a estimar y  $m$  el tamaño de la muestra.

Es más, como se mostró en las conclusiones de [3], si no se necesitan los EMCL de cada una de las submuestras, se puede obtener el EJMCL sin calcular los EMCL,

mediante la expresión (véase la sección 9 de [3])

$$x_J = \hat{x} + \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \gamma_i z_i ,$$

con la ventaja adicional de saber que algunos  $\gamma_i$  son cero, lo cual simplifica la sumatoria de la expresión anterior.

## 6. Conclusiones

En este artículo se ha caracterizado completamente el conjunto solución de los subproblemas de mínimos cuadrados lineales que resultan en el cálculo del estimador jackknife de mínimos cuadrados lineales bajo el supuesto de que el problema inicial es de rango completo.

Este resultado permite mejorar el algoritmo propuesto en [3] para calcular el mencionado estimador, sin requerir que los problemas involucrados sean de rango completo, manteniendo la misma eficiencia de cómputo.

Al igual que en [3], este resultado permite hacer cálculos más eficientes siempre que el algoritmo que se utilice

para resolver los diferentes subproblemas de mínimos cuadrados lineales que el estimador jackknife requiere resolver sea el mismo que se utilice para resolver el problema de mínimos cuadrados lineales inicial.

Queda como un reto, para nosotros y nuestros lectores, el estudio de las soluciones de los subproblemas de mínimos cuadrados lineales para el caso de rango inicial deficiente

## Referencias

- [1] **R. Behar & M. Yepes.** *Sobre algunas técnicas de remuestreo: El método de jackknife.* *Heurística* **5** (6) (1991), 49-58.
- [2] **J. E. Dennis & R. B. Schnabel.** *Numerical Methods for Unconstrained Optimization and Nonlinear Equations.* Prentice Hall, Engelwood Cliffs NJ, 1983.
- [3] **H. J. Martínez & A. M. Sanabria.** *Cálculo eficiente del estimador jackknife para mínimos cuadrados lineales bajo condiciones de unicidad.* *Matemáticas: Enseñanza Universitaria*, **8** (1-2) (2000), 29-43.

Recibido el 10 de noviembre de 2005

Aceptado para su publicación en mayo de 2006

**COCCIDIOIDES IMMITIS RIXFORD ET GILCHRIST  
1895, Y PARACOCCIDIOIDES BRASILIENSIS  
(SPLENDORE 1912) ALMEIDA 1930:  
DOS HONGOS PATÓGENOS RESTRINGIDOS  
AL CONTINENTE AMERICANO**

por

**Ángela Restrepo M.\***

**Resumen**

**Restrepo M., A.:** *Coccidioides immitis* rixford et gilchrist 1895, y *Paracoccidioides brasiliensis* (splendore 1912) almeida 1930: dos hongos patógenos restringidos al Continente Americano. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (116): 367-386, 2006. ISSN 0370-3908.

Se establece una comparación entre la coccidioidomicosis y la paracoccidioidomicosis, afecciones que se informan solamente en el continente americano y que son causadas por los hongos dimórficos, *Coccidioides immitis* y *Paracoccidioides brasiliensis*, se anotan las semejanzas en las presentaciones clínicas de ambas micosis contrastando las diferencias morfológicas y de reproducción de los agentes, así como sus divergentes aspectos eco-epidemiológicos. Se destacan las notables diferencias en las zonas endémicas, señalando que la coccidioidomicosis ocurre únicamente en áreas desérticas del Nuevo Mundo, mientras que la paracoccidioidomicosis, inexistente en América del Norte, se distribuye irregularmente entre México y Argentina con una marcada predilección por zonas boscosas y ricas en corrientes de agua.

**Palabras clave:** Coccidioidomicosis, paracoccidioidomicosis, *Coccidioides immitis*, *Paracoccidioides brasiliensis*, ecoepidemiología.

**Abstract**

Two fungal diseases restricted to the American Continent, coccidioidomycosis and paracoccidioidomycosis, which are caused by the dimorphic fungi *Coccidioides immitis* and *Paracoccidioides brasiliensis*, are analyzed comparatively. Their clinical resemblances, the contrasting

\* PhD. Miembro de Número ACCEFYN, capítulo de Antioquia. Anteriormente Asesora Científica, Corporación para Investigaciones Biológicas (CIB), Medellín, Colombia. Dirección: Carrera 32 N° 9 Sur-237, Medellín, Colombia. Teléfono: (4) 313-1008, Correo electrónico: angelaes@geo.net.co

morphology and reproductive capacities of the etiologic agents, as well as their ecoepidemiologic differences, are discussed. The notorious contrasts between the corresponding endemic areas are stressed as coccidioidomycosis is restricted to the deserts of North, Central and South America while paracoccidioidomycosis excludes North America but is amply distributed from Mexico to Argentina, with marked predilection for forested areas with abundant water courses.

**Key words:** Coccidioidomycosis, paracoccidioidomycosis, *Coccidioides immitis*, *Paracoccidioides brasiliensis*, ecoepidemiology.

## 1. Introducción

Un buen número de los hongos causantes de enfermedad en el hombre, las llamadas micosis, están presentes en el continente Americano. Dos de ellas, la coccidioidomicosis y la paracoccidioidomicosis están restringidas geográficamente a ciertas regiones de tal continente por ser allí donde sus respectivos agentes etiológicos *Coccidioides immitis*, Rixford et Gilchrist 1895, y *Paracoccidioides brasiliensis*, (Splendore 1912) Almeida 1930, encuentran las condiciones ambientales, los requerimientos climáticos, y de otra naturaleza, necesarios para su crecimiento y supervivencia (Emmons, Binford & Utz, 1963; Rippon, 1988; Lacaz, 1994). Estos hongos suelen causar afección primaria respiratoria resultante de la inhalación de sus estructuras asexuadas infecciosas, las conidias, las cuales son removidas de su hábitat natural, generalmente el suelo, por la actividad del hombre y, a veces, también, por fuerzas naturales creadoras de aerosoles (lluvias, tornados, terremotos) (Deresinski, 1980; Restrepo, 2003).

Las dos enfermedades anteriores son endémicas por lo que se presentan regularmente en las mismas regiones (Emmons, Binford & Utz, 1963; Rippon, 1988; Hajjeh & Warnock, 2003). Si bien existen informes sobre estas micosis en zonas no endémicas, ello obedece a la migración de personas inicialmente infectadas en regiones endémicas y quienes, años más tarde, manifiestan síntomas y signos de una cualquiera de las micosis estando ya por fuera de tales regiones. Lo anterior es debido a que *C. immitis* y *P. brasiliensis* tienen la capacidad de entrar en latencia por muchos años para luego reactivar su crecimiento afectando al hospedero (Emmons, 1963; Wanke & Londero, 1994; Restrepo, 2000).

Al momento de su descubrimiento inicial, los hongos causantes de la coccidioidomicosis y la paracoccidioidomicosis fueron considerados como si fueran el mismo, lo que explica, parcialmente, los nombres similares con los que se designan tales entidades (de Almeida, 1930; Emmons, Binford & Utz, 1963; Rippon 1988; Lacaz, 1994; Hajjeh & Warnock, 2003).

## 2. Reseña histórica

### 2.1. Coccidioidomicosis

En enero de 1888, el interno Alejandro Posadas atendía en las Clínicas del Hospital Universitario de Buenos Aires, Argentina, al paciente Domingo Ecurra, hombre de 32 años, procedente de la Pampa Central, colindante con la región del Chaco, en el nordeste argentino y quien era miembro de la caballería montada.

La consulta era motivada por la presencia de lesiones progresivas en la piel (cara y miembros), de un año de evolución y que estaban acompañadas de pérdida de peso, marcada adinamia, así como de aumento de los ganglios linfáticos periféricos y de problemas pulmonares. Con un posible diagnóstico clínico de micosis fungoides (patología caracterizada por tumoraciones en piel), Posadas procedió a examinar al microscopio una biopsia tomada de una de las lesiones observando allí células esféricas de tamaño diverso, con membrana externa aparentemente doble y contenido granular. Pensó que, probablemente, era un protozoo capaz de provocar tumores y así lo informó en una publicación hecha unos años más tarde (Posadas, 1892). Las terapias de Posadas fueron infructuosas falleciendo el paciente cinco años más tarde, tras grandes sufrimientos.

En los años siguientes, Posadas llevó a cabo numerosos y valiosos estudios experimentales con este protozoo y creyó hasta su propia muerte, ocurrida diez años más tarde, en la etiología parasitaria de la enfermedad que describiera originalmente (Fiese, 1958).

Unos años más tarde, en julio de 1893, esta vez en el Hospital de la Ciudad y del Condado de San Francisco, California, Estados Unidos, el Dr. C. N. Ellingwood examinaba al paciente Joas Furtado-Silveira, emigrante procedente de las Islas Azores y residente en la zona del Valle de San Joaquín del Estado de California, donde se dedicaba a la agricultura. La consulta se hacía por múltiples lesiones de piel, de tipo tumoral y progresivas, de cinco años de evolución. El paciente presentaba, además, lesiones oculares y nasales, todas las cuales progresaron hasta causarle la muerte dos años más tarde.



Una biopsia tomada de una de las lesiones y que fuera examinada por Rixford (Cooper Medical College) y Gilchrist (John Hopkins University), reveló microorganismos similares al “protozoario” descrito por Posadas en Argentina. Microscópicamente, las células eran redondeadas, de variado tamaño y provistas de pared gruesa; algunas tenían en el citoplasma, unos cuerpos más pequeños; tales células fueron denominadas posteriormente “esférulas” y los cuerpos internos “endosporos”. El microorganismo parecía pertenecer a la clase Sporozoa, género *Coccidia*.

Posteriormente y con la ayuda del protozoólogo Stiles, se acuñó el nombre de *Coccidioides immitis* para este microorganismo (Rixford & Gilchrist, 1896; Fiese, 1958).

En 1900 Ophüls y Moffit descubrieron que los cultivos de material de autopsia procedentes de otro caso fatal debido al mismo “protozoario” daban lugar, repetidamente, al crecimiento de un moho (Ophüls & Moffit, 1900) y que éste, al ser inoculado en cobayos, producía lesiones en las que se distinguían las mismas esférulas presentes en los tejidos de los pacientes. Ellos describieron minuciosamente la morfología del moho en cultivos a temperatura ambiente, anotando unas formas rectangulares cuyo número aumentaba con el envejecimiento del mismo y que correspondían a esporas asexuadas denominadas artroconidias. La variación existente entre los aspectos del hongo en el tejido y en el cultivo, reveló la existencia de dos formas diferentes para el mismo microorganismo, fenómeno llamado dimorfismo (Ophüls, 1905).

Hasta 1931, la coccidioidomicosis era considerada como enfermedad rara y siempre fatal. No obstante, este concepto cambiaría debido a un accidente de laboratorio protagonizado por un estudiante de medicina quien abrió, sin ninguna precaución, un cultivo de *C. immitis* que llevaba varios meses de incubación, inhalando, al así hacerlo, las partículas infecciosas del hongo (artroconidias), evento que le produjo una enfermedad aguda. Pese a los temores de todos, su enfermedad fue autolimitada manifestándose solo por afección pulmonar (neumonía) y erupción cutánea (eritema nudoso). Dickson, el jefe del laboratorio en cuestión, había observado síntomas idénticos en otros enfermos con un proceso agudo, no fatal, conocido como “la fiebre del Valle de San Joaquín” (Dickson, 1937), la que, posteriormente, demostró ser una forma relativamente benigna de coccidioidomicosis. Fue así como el espectro de esta micosis se amplió abarcando desde enfermedad grave y fatal, hasta infección benigna, autolimitada.

No pasaría mucho tiempo antes de comprobar la existencia de brotes y de epidemias causadas por exposición a las artroconidias de *C. immitis* (Davies, 1942). Gracias a estudios posteriores realizados por Smith y colaboradores quienes aplicaron pruebas intradérmicas con un producto derivado de cultivos del hongo en su forma miceliar (coccidioidina), se demostró que la infección inaparente (subclínica) era frecuente en residentes de áreas endémicas puesto que era grande el número de personas que reaccionaban a tal producto indicando así que previamente habían entrado en contacto con el hongo (Smith *et al.*, 1946). Una década más tarde, se demostraría que más de la mitad de la población del Valle de San Joaquín reconocía la coccidioidina, atestiguando una exposición anterior al hongo (Edwards & Palmer, 1957).

## 2.2. Paracoccidioidomicosis (Blastomicosis Suramericana, Enfermedad de Lutz-Splendore-de Almeida)

En marzo de 1908, 15 años después de la descripción del primer caso de coccidioidomicosis por Posadas, el Dr. Adolpho Lutz del Instituto de Bacteriología de la Universidad de São Paulo, Brasil, instituto que hoy lleva su nombre, examinaba al paciente G.S., emigrante español residente en Río de Janeiro, trabajador de ferretería. La consulta se hacía por severas lesiones de la mucosa oral, de tipo ulcerativo, de 5-6 meses de evolución, así como por hipertrofia de los ganglios linfáticos regionales. Casi simultáneamente con éste primer caso, Lutz observó otro paciente, con una patología muy similar a la del anterior. En estos pacientes las lesiones avanzaron en forma progresiva falleciendo ambos posteriormente (Lutz, 1908).

Lutz intentó hacer el diagnóstico estudiando microscópicamente biopsias del tejido afectado, en las cuales observó estructuras redondeadas, de pared gruesa y con vacuolas intra-citoplásmicas, anotando que algunas de estas estructuras eran de mayor tamaño que la mayoría y aparecían rodeadas de células más pequeñas. Como Lutz había asistido al laboratorio de Posadas, pensó que se trataba del mismo agente pero sin decidirse, denominó el suyo como “pseudococcidio” (Lutz, 1908). A pesar de que en su publicación, se menciona el aislamiento de un moho y la reproducción de la enfermedad en cobayos inoculados con éste, tal aislamiento no se conservó para ser validado y, adicionalmente, no le fue posible recuperar el hongo de otros pacientes (Lutz, 1908).

En su publicación inicial, Lutz (1908) anotaba la existencia de diferencias microscópicas entre el “protozoario” descrito por Posadas y el microorganismo observado por él, comentando que no encontraba esférulas pero si, es-

estructuras redondeadas con esporulación múltiple. Algunos años después, **Splendore** (1912) describió en forma precisa el aspecto microscópico del microorganismo cultivándolo en sus dos formas: micelio a temperatura ambiente y levadura a temperatura del cuerpo humano. Aunque introdujo un nuevo género – posteriormente declarado nulo – la contribución de Splendore fue destacada ya que no solo estableció el carácter dimórfico del hongo sino que sus descripciones microscópicas del mismo, así como también las clínicas, fueron precisas según las recolecciones de otros autores (**Negroni**, 1966; **Lacaz**, 1994).

La forma levadura llamaba la atención especialmente por la presencia de células grandes rodeadas de numerosas células hijas (blastoconidias) que semejaban un timón de barco. Debido a la presencia de vacuolas transparentes intracitoplásmicas, cuando las levaduras eran grandes y no tenían gemas, se parecían a las esférulas de *C. immitis* y de ahí la confusión inicial (**Negroni**, 1966; **Lacaz**, 1994).

A pesar de las diferencias entre los agentes etiológicos anotados por Lutz y Splendore, algunas publicaciones de la época, seguían denominando la enfermedad del Brasil como coccidioidomycosis (**Negroni**, 1966, **Lacaz**, 1994). Fue solo en 1930 que este error histórico quedó resuelto cuando el profesor Floriano de Almeida, tras cuidadosos estudios, aclaró la confusión existente entre las dos enfermedades al recuperar el hongo (fase miceliar) de varios pacientes brasileños y compararlos con cultivos de *C. immitis* obtenidos de Norte América, logrando así diferenciarlos definitivamente. Retuvo, eso sí, una cierta conexión entre los dos al designar al hongo brasileño *Paracoccidioides brasiliensis* y paracoccidioidomycosis a la enfermedad por éste producida (**Almeida**, 1930).

Prontamente se empezaron a informar casos de la enfermedad brasileña en otros países latinoamericanos, incluyendo Argentina, Venezuela, Paraguay, Uruguay, Ecuador y México (**Negroni**, 1966). En Colombia, los primeros casos fueron publicados tan solo en 1950 (**Méndez Lemaitre**, 1950). Hasta 1940, esta micosis era considerada fatal pero se sospechaba la existencia de formas subclínicas, las que fueron constatadas por **MacKinnon et al.** (1953) con la aplicación de pruebas intradérmicas (paracoccidioidina) y más tarde, con radiografías del tórax y búsqueda de anticuerpos anti-*P. brasiliensis* por Lacaz y colaboradores (**Lacaz**, 1959). La presencia de infección subclínica fue demostrada en Colombia gracias a estudios epidemiológicos con paracoccidioidina, los que revelaron que 9% al 12% de personas sanas residentes en

diversas regiones del país reaccionaban a la prueba (**Restrepo et al.**, 1968).

Desde el comienzo, la forma levadura y especialmente el “timón de barco” caracterizó a *P. brasiliensis* (**Lutz**, 1908; **Splendore**, 1912); por el contrario, el aspecto de su forma miceliar recibió poca atención dada su escasa esporulación en los medios de cultivo usuales (**Neves & Bogliolo**, 1951). No obstante, con el correr del tiempo, el grupo de Micología de la Corporación para Investigaciones Biológicas en Medellín, aprendió a trabajar con el moho, llegando a caracterizar sus esporas asexuadas, conidias de diversas formas (**Bustamante et al.** 1985; **Restrepo et al.**, 1986), a separarlas del micelio que les daba origen para trabajarlas como unidades independientes (**Restrepo et al.**, 1986) para demostrar que ellas eran capaces de convertirse en levadura bajo el efecto de la temperatura (**Restrepo BI et al.**, 1986) y, además, de producir enfermedad progresiva en animales de experimentación (**McEwen et al.**, 1987; **Cock et al.**, 2000). En consecuencia y salvo algunas diferencias que se anotarán posteriormente, las conidias de *P. brasiliensis* cumplen una función similar a la de las artroconidias de *C. immitis* puesto que son estructuras infecciosas (**Galgiani**, 1999; **Brummer et al.**, 1993).

### 3. Características morfológicas de *Coccidioides immitis* y *Paracoccidioides brasiliensis*

#### 3.1. *C. immitis* y *C. posadasii*

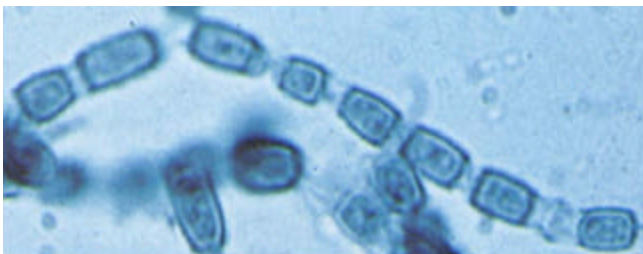
La posición taxonómica del género *Coccidioides* no ha sido definida aun, por lo que suele ser clasificado en la división Eumycota, sub-división Deuteromycotina, haciendo parte de los hongos que carecen de una forma sexual conocida, o sea, de un teleomorfo (**Baker et al.**, 1943). No obstante, recientes estudios moleculares basados en el ADN ribosomal de 18S han revelado que *C. immitis* pertenece al phylum Ascomycotina, orden Onygenales, lo que indica que debe tener un teleomorfo correspondiente a un ascocarpo (estructura sexual en forma de saco o canasta) que posee ascus (esporas sexuales encerradas en el ascocarpo) (**Bowman et al.**, 1996).

Se trata de un hongo dimórfico que en el suelo y en cultivos a temperatura ambiente, y aun a 37°C bajo condiciones normales de laboratorio, se desarrolla como un moho mientras que en los tejidos y bajo condiciones especiales de cultivo (medios líquidos a 40°C), da lugar a las estructuras llamadas esférulas. El moho crece con rapidez (3-5 días) y produce colonias algodonosas, las que desarrollan elementos tubulares, o hifas, provistas de

septos que limitan y dan lugar a estructuras cilíndricas pequeñas (2-4,5  $\mu\text{m}$ ), las artroconidias, que son livianas y altamente infecciosas (Figura 1). En los cultivos especiales a 40°C, el moho empieza a desarrollar su ciclo parasitario cuando las artroconidias adoptan un forma redondeada, aumentan de tamaño y su pared celular se hace más gruesa; internamente, en el citoplasma, ocurren particiones sucesivas de los núcleos, proceso éste que culmina con la producción de un gran número—hasta 800—de ellas. La esférula termina por romperse, liberando su contenido. Al quedar libres, las endosporas conservan el potencial para convertirse en una nueva esférula (Huppert & Sun, 1980; Ampel, 2003). En los tejidos del hospedero también se encuentran las esférulas, cuyo tamaño oscila entre 20 y 60  $\mu\text{m}$ , y contienen endosporas más pequeñas (2-5  $\mu\text{m}$ ) y en gran número (Fig. 2).

En su forma de micelio, *C. immitis* es altamente infeccioso y la inhalación de unas pocas artroconidias (Fig. 3) suele dar lugar a un proceso pulmonar activo, tanto en el hombre como en algunos animales. Los residentes del área endémica suelen infectarse tempranamente pero casi siempre lo hacen en forma subclínica (Galgiani, 1999). Por el contrario, los inmigrantes que entran a dicha área experimentan trastornos más severos (MMWR, 1996); igualmente severa es la micosis en personas que experimentaron una infección inaparente en áreas endémicas pero que años después desarrollan la enfermedad en regiones libres de la coccidioidomicosis, donde, debido a su rareza, son diagnosticadas tardíamente (Chaturvedi et al., 2000). Los brotes y las epidemias son frecuentes y pueden comprometer a muchas personas, como se detallará más adelante (Schneider et al., 1977; Utz et al., 2004; Cairns et al., 2000).

Estudios filogenéticos recientes han permitido definir dos especies dentro del género *Coccidioides*, *C. immitis* y *C. posadasii*. La primera especie se encuentra en las áreas



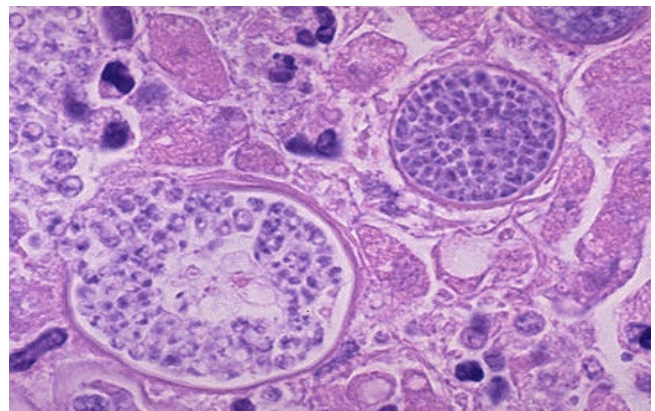
**Figura 1.** Artroconidias de *Coccidioides immitis* de un cultivo en forma miceliar (preparación con azul de lactofenol). Fragmentación del micelio (M) en esporas (artroconidias) rectangulares. Preparación con Azul de Lactofenol, 1200 X

endémicas de Norte y Centro América, mientras que la segunda, originaria de Texas, emigró a América Latina (Fisher et al., 2001). Se ha postulado que en épocas prehistóricas (aproximadamente 14.000 años), la migración de individuos infectados que llevaban consigo las esférulas, permitió que, a su muerte, éstas se convirtieran en la fase miceliar estableciéndose en suelos propicios de las regiones mencionadas (Fisher et al., 2001).

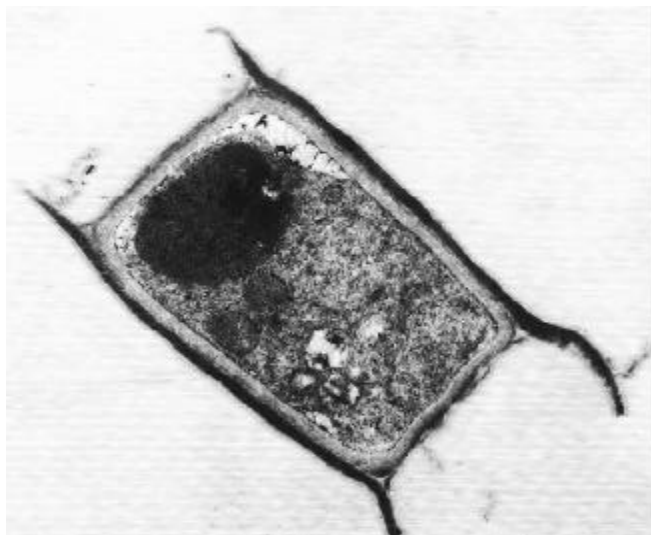
### 3.2. *Paracoccidioides brasiliensis*

A pesar de que, al presente, solo se conoce su anamorfo, *P. brasiliensis* está clasificado en el phylum Ascomycota, orden Onygenales, familia Onygenaceae por compartir ciertas características con otros hongos dimórficos como *Blastomyces dermatitidis* e *Histoplasma capsulatum*, cuyos teleomorfos pertenecen al género *Ajellomyces* (San-Blas et al., 2002). Como en el caso de *C. immitis*, estudios filogenéticos recientes han señalado la presencia de especies crípticas en *P. brasiliensis*, anotándose la presencia de 3 clados diferentes, uno que comprende solamente aislamientos colombianos del hongo y dos que presentan mayor polimorfismo y que incluyen aislamientos de varios países como Brasil, Venezuela y otros (Matute et al., 2005). Es de interés añadir que técnicas moleculares (RFLP) aplicadas a aislamientos de *P. brasiliensis* provenientes de distintos países endémicos demostraron una clara restricción geográfica indicativa de la presencia de nichos especializados en los países endémicos (Niño-Vega et al., 2000).

*P. brasiliensis* es un hongo dimórfico que cambia de aspecto macro y microscópicamente de acuerdo con la temperatura. Entre 4° C y 25° C es un moho blanco cuya



**Figura 2.** Esférulas de *Coccidioides immitis* en tejido (Hematoxilina-Eosina). Dos esférulas, una llena (1) y otra rota liberando las endosporas (2). Hematoxilina-Eosina 60X



**Figura 3.** Arthroconidias de *Coccidioides immitis* (Microscopía electrónica de transmisión).

colonia es compacta y de crecimiento lento (2-3 semanas); la esporulación es escasa, salvo en medios de cultivo pobres en nutrientes, en los que produce conidias pequeñas (<5  $\mu\text{m}$ ) que son infecciosas experimentalmente (McEwen *et al.*, 1987, Cock *et al.*, 2000; Restrepo *et al.*, 2004). A 35-37° C es una levadura de crecimiento más rápido (aproximadamente 10 días), de aspecto cremoso y plegado; microscópicamente, las levaduras se reproducen por gemación externa, por la cual una célula madre da lugar a una o varias blastoconidias ovals o redondeadas, de pared gruesa, transparentes y de tamaño variable (4-40  $\mu\text{m}$ ), y que contienen vacuolas de lípidos en el citoplasma. La estructura más característica es la célula en “timón de barco”, una levadura rodeada de gemas múltiples, usualmente más pequeñas que la célula madre que les dio origen. Es bajo esta forma como el hongo se observa en los tejidos del paciente con paracoccidioidomicosis. La forma levadura es la que define el género y la que permite el diagnóstico (Fig. 4, 5) (Restrepo-Moreno, 2003; Restrepo-Moreno, 2005).

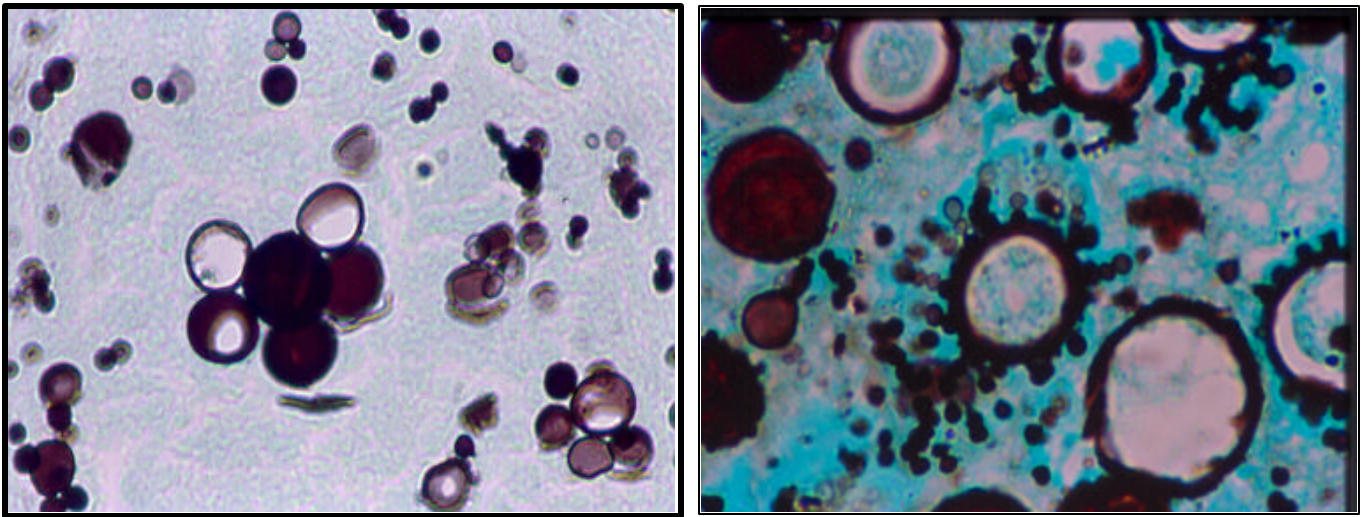
La fase miceliar y especialmente, sus conidias, han sido objeto de estudio continuo por el grupo de Micología de la Corporación para Investigaciones Biológicas. Se ha logrado obtenerlas en abundancia y tratarlas como unidades independientes (Restrepo *et al.*, 1986). Se ha definido su forma y tamaño constatando la presencia de todos los elementos de una célula eucariótica competente (Bustamante-Simon *et al.*, 1985; Edwards *et al.*, 1991; Restrepo *et al.*, 2004) (Figs. 6-8). Las conidias exhiben

dimorfismo térmico y pueden convertirse ya sea en micelio a temperatura ambiente, o en levadura a 36-37° C (Restrepo *et al.*, 1986). Son capaces, además, de efectuar esta conversión cuando se las inocula en ratones, en los que producen lesiones pulmonares progresivas con diseminación posterior a otros órganos (McEwen *et al.*, 1986; Cock *et al.*, 2000).

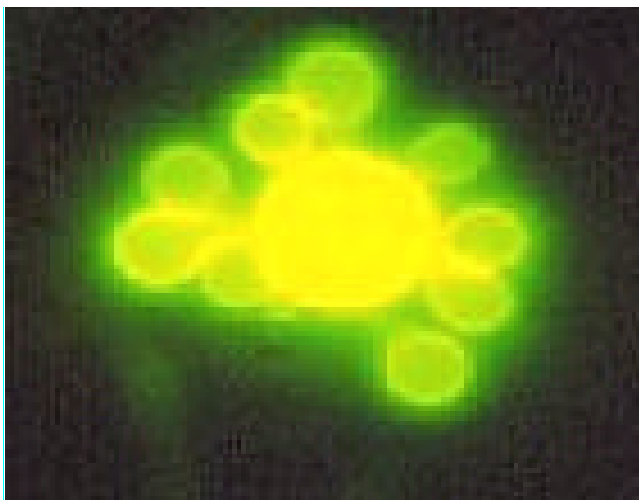
Es conocido que las arthroconidias de *C. immitis* son dispersadas fácilmente por fuerzas creadoras de aerosoles causando infección respiratoria en el hombre e inclusive, dando lugar a brotes y epidemias de consideración (Pappagianis, 1980; Pappagianis, 1988). Por el contrario, las conidias de *P. brasiliensis* no son tan efectivas a este respecto; ellas son producidas con dificultad por lo que el hospedero estaría inhalando solo unas cuantas partículas infecciosas, inóculo que sería más fácilmente controlable por las defensas del hospedero (Restrepo *et al.*, 2001; Restrepo & Tobón, 2005). Es así como en modelos experimentales, se requiere inocular un número grande de estas estructuras para desarrollar un proceso diseminado (McEwen *et al.* 1987; Restrepo-Moreno, 2003). Posiblemente es por ello que no se tienen informes de brotes relacionados con una fuente común de exposición. No obstante, tampoco debe descartarse la probabilidad de diferencias importantes en la virulencia de *C. immitis* y *P. brasiliensis*, las que harían del primer agente un microorganismo más potente que el segundo, en el momento de enfrentar a su accidental hospedero humano (Pappagianis, 1988; Schneider *et al.*, 1997; Chaturvedi *et al.*, 2000).

#### 4. Coccidioidomicosis y paracoccidioidomicosis: características epidemiológicas y clínicas esenciales

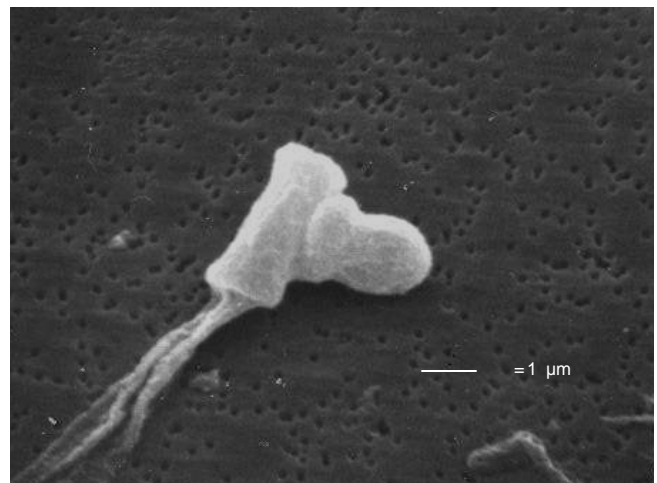
Las características demográficas de estas micosis revelan algunas diferencias importantes. En la coccidioidomicosis, la enfermedad se presenta por igual en todas las edades, afectando tanto a los niños como a los adultos, ya que las circunstancias que rodean la exposición al agente, no respetan edades. Por el contrario, son más propensas las mujeres en los primeros meses del embarazo, e igualmente, las personas de color o de ascendencia filipina (Pappagianis, 1980; Pappagianis, 1988). En la paracoccidioidomicosis, las diferencias demográficas son importantes puesto que solo 9% de los casos se presenta en niños menores de 10 años e, igualmente, es notoria la diferencia por géneros, con una relación de 15 hombres por 1 mujer (Negroni, 1966; Blotta *et al.*, 1999; Restrepo, 2003; Pereira *et al.*, 2004). En ambas micosis el factor hormonal ejerce cierta influencia haciendo que las mujeres en los



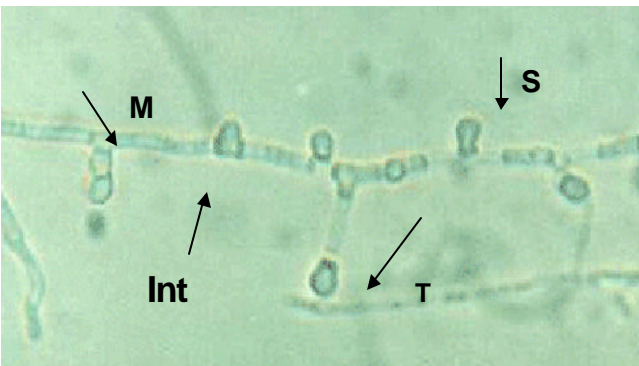
**Figura 4.** Levaduras de *Paracoccidioides brasiliensis*, algunas con gemación múltiple (Plata metenamina).



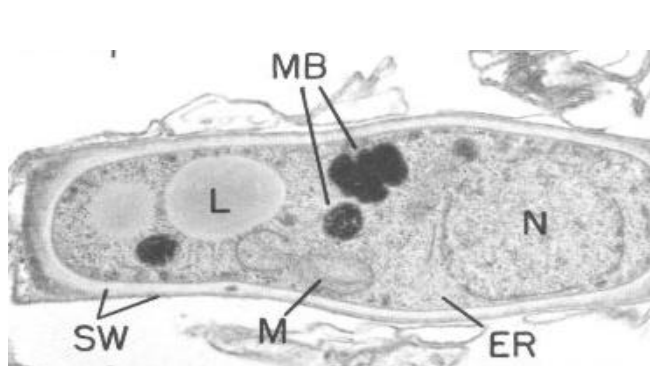
**Figura 5.** Levadura de *Paracoccidioides brasiliensis* con gemación múltiple (“timón de barco”) (Tinción fluorescente).



**Figura 7.** Conidias de *Paracoccidioides brasiliensis* de un cultivo en forma miceliar (microscopía electrónica de barrido).



**Figura 6.** Conidias de *Paracoccidioides brasiliensis* de un cultivo en forma miceliar (preparación con azul de lactofenol).



**Figura 8.** Conidias de *Paracoccidioides brasiliensis* con algunas organelas (microscopía electrónica de trasmisión).

primeros meses del embarazo se constituyan en grupo de riesgo para la coccidiodomicosis (**Ampel**, 2003) mientras que en la paracoccidiodomicosis las mujeres en edad fértil son un grupo protegido (**Restrepo et al.**, 1997). En cuanto a la relación ocupacional, en la coccidiodomicosis, ésta puede existir (tropas en entrenamiento, trabajos arqueológicos, labranza en campos infectados) pero de esta regla se escapan los brotes y las grandes epidemias ocasionadas por desastres naturales (**Pappagianis**, 1980; **Pappagianis**, 1988). En cambio, en la paracoccidiodomicosis, más del 70% de los pacientes son o fueron agricultores (**Bummer et al.**, 1993; **Wanke & Londero**, 1994; **Lacaz et al.**, 2002; **Restrepo-Moreno**, 2003).

En ambas micosis, la infección primaria es de origen pulmonar pero la interacción del hospedero con las partículas infecciosas, las conidias, varía dependiendo de factores tales como el estado inmune del primero, su edad, el número de conidias inhaladas y la virulencia del hongo (**Stevens**, 1995; **Cole et al.**, 2004; **Ampel**, 2003; **Lacaz et al.**, 2002). Estos factores son mejor comprendidos en la coccidiodomicosis dado que la fuente de contacto y por ende, el micro-nicho de *C. immitis*, son conocidos (**Pappagianis**, 1988). En cambio, en la paracoccidiodomicosis, el micro-nicho del hongo no ha sido determinado con precisión, lo cual ha impedido definir las características iniciales de la interacción hospedero-parásito (**Restrepo et al.**, 2001). De todas maneras, el pulmón es el órgano blanco en las dos micosis siendo mucho más frecuentes las afecciones primarias agudas en la coccidiodomicosis que en la paracoccidiodomicosis (**Ampel**, 2003; **Restrepo**, 2005).

En la mayoría de los casos, y para ambas enfermedades, la infección primaria pasa desapercibida y es comprobada solamente por el desarrollo de hipersensibilidad cutánea retardada a productos antigénicos derivados de los agentes etiológicos, así como por cambios menores residuales (nódulos, fibrosis) en el parénquima pulmonar (**Ampel**, 2003; **Restrepo**, 2005). Se estima que en la coccidiodomicosis, la infección primaria se acompaña de síntomas leves, tipo influenza, en casi la mitad de los casos, y que solo un 3-5% de los infectados desarrollan enfermedad clínicamente manifiesta (**Stevens**, 1995; **Ampel**, 2003). En la paracoccidiodomicosis, los datos sobre las manifestaciones de la forma primaria no son bien conocidos dado que no son comunes los casos agudos, ni se conocen informes sobre brotes. En la paracoccidiodomicosis la cronicidad marca la pauta. (**Lacaz et al.**, 2002; **Restrepo**, 2005).

En las formas progresivas que usualmente son crónicas, el pulmón experimenta daño continuo, el que suele llevar

a destrucción marcada con pérdida del parénquima y cicatrización con fibrosis de las lesiones iniciales (**Stevens**, 1995; **Ampel**, 2003; **Tobón et al.**, 2003; **Tobón & Restrepo**, 2005). La diseminación extra-pulmonar es la regla y se manifiesta por lesiones secundarias en órganos diversos como hígado, bazo, ganglios linfáticos, adrenales, sistema nervioso central, gonadas, huesos, membranas mucosas y piel (**Stevens**, 1995; **Ampel**, 2003; **Restrepo-Moreno**, 2003; **Restrepo & Tobón**, 2005). A la verdad, ningún órgano o sistema está a salvo de la invasión por *C. immitis* o por *P. brasiliensis*. No obstante, en la coccidiodomicosis son más frecuentes las lesiones secundarias cerebrales, óseas y cutáneas mientras que en la paracoccidiodomicosis, predominan la hipertrofia de los ganglios linfáticos, el daño adrenal y la afección de las mucosas.

En esta última micosis, existe una división que permite catalogar la enfermedad manifiesta como aguda-subaguda, crónica uni o multifocal y residual, siendo más grave la primera (**Lacaz et al.**, 2002; **Restrepo**, 2003; **Restrepo & Tobón**, 2005). En la coccidiodomicosis, se manejan los términos pulmonar primaria, secuelas de la misma y forma diseminada (**Ampel**, 2003). En ausencia de tratamiento específico, las dos micosis pueden resultar mortales (**Stevens**, 1995; **Ampel**, 2003; **Tobón et al.**, 2003; **Lacaz et al.**, 2002; **Restrepo & Tobón**, 2005).

En la actualidad, los tratamientos inmunosupresores y la infección por el virus de la inmunodeficiencia humana (VIH) han traído como resultado el aumento de la morbimortalidad de la coccidiodomicosis, comportándose la enfermedad como un proceso oportunista severo, bastante frecuente (**Ampel et al.**, 1993). Igualmente se han presentado casos de coccidiodomicosis resultante del trasplante de un órgano infectado con el hongo (**Ampel**, 2003). En la paracoccidiodomicosis y a juzgar por los informes de no más de un centenar de casos para toda la zona endémica, esta tendencia hacia el oportunismo no es tan notoria; no obstante, los pacientes con la infección dual suelen estar más gravemente enfermos (**Tobón et al.**, 1998; **Miranda-Paniagoa et al.**, 2005). En la coccidiodomicosis, además, son factores de riesgo para enfermedad diseminada estar en embarazo (2<sup>o</sup>-3<sup>er</sup> semestre), ser filipino o de raza negra, estar trasplantado y ser inmigrante a zona endémica (**Pappagianis**, 1988; **Stevens**, 1995; **Ampel**, 2003; **Cole**, 2004). En la paracoccidiodomicosis, la desnutrición en los niños, el ser hombre adulto y agricultor en zona altamente endémica, así como entrar a tales zonas, predisponen al desarrollo de la enfermedad (**Lacaz et al.**, 2002; **Restrepo**, 2003; **Restrepo**, 2005).

Un cierto número de casos son diagnosticados por fuera de las áreas reconocidamente endémicas, años después

de ocurrida la exposición a uno cualquiera de los dos hongos. En estos casos, ocurre re-infección endógena a partir de un foco donde el hongo se encontraba latente. Lo anterior se presenta actualmente en algunos pacientes con sida que desarrollan coccidiodomicosis en lugares por fuera de las zonas reconocidas de endemia (**Chaturvedi, 2000; Desai et al., 2001; Galgiani, 1999**). En la paracoccidiodomicosis y con base en 60 casos publicados por fuera del área endémica (Estados Unidos, Canadá, Europa, Japón), suelen transcurrir décadas (promedio 14 años) antes de que la infección se manifieste clínicamente pero existiendo, en todos los casos, antecedente comprobado de residencia en (o viaje por) área endémica latinoamericana (**Brummer et al., 1993; Manns et al., 1996; Horre et al., 2002; Restrepo-Moreno, 2003**). La latencia de *P. brasiliensis* en lesiones residuales podría ser explicada por un proceso de adaptación a las condiciones predominantemente anaerobias existentes en tales sitios pero que permiten que un número reducido de las levaduras allí presentes, conserven su viabilidad y puedan reactivar el proceso patológico por vía endógena (**Restrepo, 2000**).

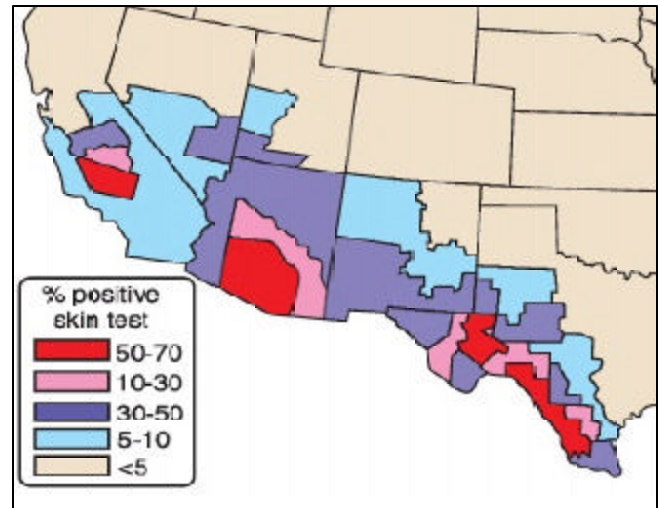
## 5. Aspectos eco-epidemiológicos

### 5.1. Áreas endémicas

#### 5.1.1. Coccidiodomicosis

Se define como enfermedad endémica aquella que se presenta constantemente en un área geográfica dada. En el caso de la coccidiodomicosis, la endemia está restringida al Nuevo Mundo como lo demuestran los informes sobre casos humanos y animales debidamente comprobados, la frecuencia de reactividad cutánea a la coccidiodina en una zona determinada y el aislamiento de *C. immitis* del suelo (**Negroni, 1966**). Si bien la amplitud de la zona de influencia abarca desde las latitudes 40° Norte a 40° Sur, puede decirse que los focos endémicos son esporádicos más que uniformes (**Ampel, 2003**).

Se encuentra que en América del Norte, la gran endemia se centra en el suroeste de los Estados Unidos. Se incluyen aquí los estados de California, Nuevo México, Nevada, el sudoeste de Texas y Arizona en la región sur y el nororiental en las cercanías del desierto de Mohave (**Pappagianis, 1988; Cole et al., 2004**). Aquí se anota también que *C. immitis* se concentra en pequeños focos dentro de áreas reconocidas como endémicas (**Egeberg et al., 1956; Wanke et al., 1999**). La Fig. 9 ilustra estas variaciones. Al presente, se anota una tendencia a la variación en los índices de respuesta a la coccidiodina con el paso del tiempo, como lo demuestran dos estudios realizados en el Valle de San Joaquín, uno en



**Figura 9.** Coccidiodomicosis: Distribución de personas coccidiodino-positivas en la zona endémica de Estados Unidos.

1957, con tasas por encima del 50% (**Edwards & Palmer, 1957**) y otro en 2000 que reveló apenas un 2.0% de individuos positivos (**Larwood, 2000**) (Tabla 1).

En México, la coccidiodomicosis se presenta como continuación de la zona endémica californiana, abarcando una amplia región. En el norte están los estados de Baja California, Sonora, Chihuahua, Coahuila y Nuevo León; la endemia continúa hacia el litoral del Golfo de México con Tamaulipas y también hacia la parte central del país (Durango, San Luis de Potosí, Sinaloa, Nayarit, Jalisco, Michoacán). La intensidad de la endemia disminuye de norte a sur (**González-Ochoa, 1967; Padua et al., 1999**). En Centro América, la micosis se encuentra en el noreste de Guatemala, en Valle del Río Montagua mientras que en Honduras se señala el Valle de Comayagua como zona endémica (**Pappagianis, 1988; Mayorga, 1967**) (Tabla 1).

En Sur América, la endemia más importante se encuentra en la República Argentina abarcando la Pampa seca, la que por el oeste se une a la región árida del Chaco. La zona endémica comprende las provincias de Santiago del Estero, Mendoza, San Luis, Córdoba, La Rioja, Catamarca (**Negroni, 1966; Negroni, 1967**). Hay informes sobre casos de coccidiodomicosis en el Paraguay correspondientes a la zona del Chaco (**Pappagianis, 1980**). Venezuela cuenta también con una zona reconocidamente endémica, concentrada en los estados de Falcón, Lara y Zulia (**Pappagianis, 1988; Campins, 1967**). Una nueva zona de endemia ha sido descrita recientemente en el nordeste del Brasil, en los estados de Piauí y Ceará (**Sidrim et al.,**

**Tabla 1.** Variación en la sensibilidad cutánea a la coccidioidina en personas normales residentes en áreas endémicas para la coccidioidomicosis.

País	Área endémica	Localidad	% reacciones positivas a la coccidioidina	Primer autor, año publicación
Venezuela	Estado de Lara	Quibor	31.4	Campins, 1997
Guatemala	Zacapa	Valle del Montagua	25.5	Mayorga, 1997
Honduras	Gualán	Valle del Comayagua	15.7	Mayorga, 1997
México	Baja California	Coahuila	50.0	González-Ochoa, 1997
Colombia	Guajira	Carrizal, Uribia, Maicao, otras	3.0 –13.0	Robledo, 1968
Estados Unidos	California	Valle de San Joaquín	> 50.0	Edwards, 1957
Estados Unidos	California	Valle de San Joaquín	2.0	Larwood, 2000
Estados Unidos	Arizona	Tucson	30.0	Dodge, 1985
México	Coahuila	Torreón	40.0	Padua, 1999
Argentina	Santiago del Estero	Río Hondo	19,7	Negroni, 1966

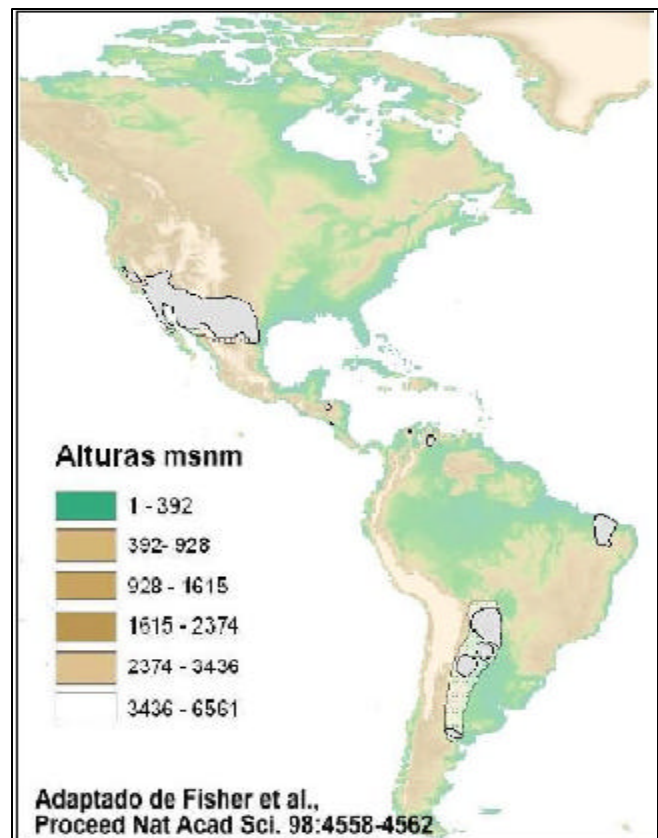
1997; Wanke *et al.*, 1999, Eulalio *et al.*, 2001). En Colombia, no existe una verdadera zona de endemia para la coccidioidomicosis pues solo se han informado casos esporádicos en la Guajira y en el Magdalena, siendo, además, bajos los índices de reactividad a la coccidioidina en estas zonas áridas (Tabla 1). (Robledo *et al.*, 1968, Vélez *et al.*, 1997).

La Figura 10 ilustra la actual distribución de la coccidioidomicosis en las Américas.

### 5.1.2. Paracoccidioidomicosis

Una de las características más notorias de la paracoccidioidomicosis es su restringida distribución geográfica, limitada a Centro y Sur América, especialmente en ésta última como fuera definido tempranamente y con bastante precisión para toda Sur América por Chirife & del Río (1965) y específicamente para Brasil por Bopp & Bernardi (1967).

En esta micosis, las zonas de endemia se han clasificado con base en el número de pacientes informados en un lugar dado (Wanke & Londero, 1994) y en la regularidad con la cual se diagnostica la enfermedad de año en año en un mismo sitio (Torrado *et al.*, 2000). También se ha tenido en cuenta la reactividad cutánea a extractos de *P. brasiliensis* (paracoccidioidina) en personas sanas, hecho que como en el caso de la coccidioidina, revela contacto

**Figura 10.** Distribución de la coccidioidomicosis en las Américas.



anterior (infección) con el hongo (**Restrepo et al.**, 1968; **Naiff et al.**, 1988; **Pereira**, 1988; **San Blas et al.**, 2003). Sin embargo y a diferencia de lo que sucede en la coccidiodomicosis, ni el aislamiento del hongo de fuentes naturales ni el estudio de animales infectados por éste, han conducido a la delimitación de las áreas endémicas por razones que se darán posteriormente (**Restrepo et al.**, 2001, **Wanke & Londero**, 1994).

La paracoccidiodomicosis ha sido reportada solo en la América Latina desde México (23° latitud norte) hasta Argentina (34° latitud sur), anotando que algunos países comprendidos dentro de tales límites como son Nicaragua, Belice, Surinam, Guayana y Chile, no han informado casos. Además, y con la excepción de Trinidad, Granada y Guadalupe que han contabilizado solo un caso cada una, las islas del Caribe parecen estar también libres de la micosis (**Brummer et al.**, 1993; **Wanke & Londero**, 1994; **Restrepo-Moreno**, 2003). Por regla general, la intensidad de la epidemia es mucho menor en Centro América y en el Caribe que en la América del Sur (**Wanke & Londero**, 1994). La Figura 11 presenta esta distribución (**Wanke & Londero**, 1994).

En los países reconocidamente endémicos, ocurren variaciones importantes en la frecuencia de la enfermedad siendo Brasil el centro de la epidemia con 80% de

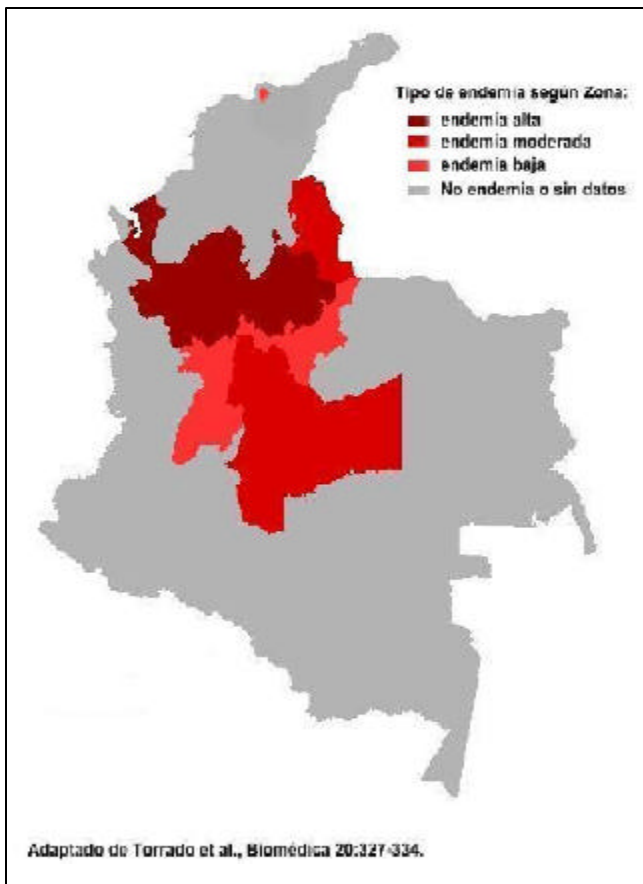
todos los casos informados, seguido a buena distancia por Venezuela, Colombia, Ecuador y Argentina (**Brummer et al.**, 1993; **Blotta et al.**, 1999). En Brasil, la incidencia anual es de 10-30 pacientes por millón de habitantes (**Coutinho et al.**, 1998) mientras que, en Colombia, la incidencia global es mucho menor y fluctúa entre 0.5 to 2.2 dependiendo del año (**Torrado et al.**, 2000). No obstante, algunos municipios superan ampliamente esta tasa como se ilustra posteriormente (**Calle et al.**, 2001). Pero no solo es irregular la distribución de país a país sino que en uno cualquiera de ellos, la enfermedad no se presenta en todo el territorio sino en ciertas regiones.

El hecho anterior se ilustra con más precisión en un estudio colombiano que estableció la endemicidad de la paracoccidiodomicosis en los departamentos del país con base en las historias de 940 pacientes (1949-1999) (**Torrado et al.**, 2000). El número de casos informados por departamento (clasificación por cuartiles, 4: > 32 casos) y el número de años en los cuales tal departamento había diagnosticado casos (cuartil 4: > 13 años), se encontró que para la época del estudio, 10 de los 28 (35.7%) departamentos reconocidos, se ajustaban a la definición de endémicos, a saber, Antioquia, Boyacá, Caldas, Cundinamarca, Magdalena, Meta, Norte de Santander, Santander y Tolima, además la Sierra Nevada en el Magdalena (Figura 12). Las tasas de incidencia en estos lugares, establecidas con datos obtenidos de censos nacionales, variaron entre 0.5 y 6.4 por millón de habitantes.

Una vez más, debe mencionarse que al contrario de *C. immitis*, el micro-nicho de *P. brasiliensis* no ha sido definido con precisión. En efecto, su aislamiento de suelos ha sido informado solo en seis ocasiones, inicialmente en 1963 en Brasil y más tarde en Argentina, Venezuela (en 3 oportunidades) y otra vez en Brasil (**Franco et al.**, 2000). Igualmente esporádica ha sido la recuperación del hongo de fuentes diferentes (**Franco et al.**, 2000). La dificultad para recuperar *P. brasiliensis* podría ser debida, en parte, a la escasa producción de conidias por la forma miceliar del hongo, las que estarían encargadas de infectar a hombres y animales (**Restrepo et al.**, 1986; **McEwen et al.**, 1987). Esto contrasta con la abundante producción de artroconidias por *C. immitis* cuyo inóculo infeccioso sería así más efectivo que aquel de *P. brasiliensis* que contendría apenas unas pocas conidias (**Huppert & Sun**, 1980; **Restrepo et al.**, 2003). Por otra parte, los datos que los pacientes pudieran ofrecer en relación con la posible fuente de su infección, se desdibujan durante la prolongada latencia (promedio 14 años) de *P. brasiliensis* en el individuo infectado (**Borelli**, 1972) como ha sido comprobado en pacientes diagnosticados por fuera del área endémica (**Restrepo**, 2005).



**Figura 11.** Distribución de la paracoccidiodomicosis en América Latina.



**Figura 12.** Distribución de la paracoccidioidomicosis en los departamentos colombianos de mayor endemia.

Finalmente, la ausencia de brotes o epidemias que pudieran señalar la posible fuente de infección común a los miembros de un grupo, constituye otro obstáculo para localizar el hábitat del hongo (Franco *et al.*, 1989; Restrepo, 1994).

No obstante, algunas observaciones epidemiológicas relacionan cambios ambientales con una mayor oportunidad de infección con *P. brasiliensis*, sugiriendo su presencia cercana. Tal sería la observación de un número mayor de casos en niños, en quienes la infección primaria debió haber sido adquirida recientemente. Al respecto, en ciertas regiones del Brasil se ha superado la tasa “normal” (aproximadamente 5%) de enfermedad infantil y al presente, tres estudios muestran una relación entre tal aumento y los cambios antrópicos ocurridos en los sitios de residencia de los niños. Rios-Gonçalves *et al.* (1998), Blotta *et al.* (1999) and Fonseca *et al.* (1999) estudiaron independientemente una serie de casos infantiles en tres regiones endémicas del Brasil anotando, en todas ellas, la

tala de bosques nativos para dar paso a monocultivos (café) y al cultivo de forrajes necesarios para la cría de ganado, con la consiguiente destrucción del ecosistema primario. Parecería, entonces, que bajo estas circunstancias, la exposición a *P. brasiliensis* se cumpliera más eficientemente.

Circunstancias similares a las anteriores y que están relacionados con cambios abruptos de tipo antrópico en zonas silvestres, no antes exploradas por el hombre, han sido informadas en la Amazonia brasilera. Entre los aborígenes (tribu Suruí) del Brasil se notó un aumento no solo de casos activos de paracoccidioidomicosis sino también de nativos paracoccidioidino-positivos (Valle *et al.*, 1991). Unos años después Coimbra *et al.* (1994) al examinar los datos anteriores, encontraron que la subsistencia tradicional de los nativos (horticultura de quema y siembra, pesca, recolección de productos de la selva), había sufrido un cambio consistente en la destrucción de bosques primarios para dar paso a la agricultura del café (Coimbra *et al.*, 1994).

Con el objeto de afirmar la relación anterior, estos mismos autores emprendieron otro estudio en nativos de la reserva indígena de Aripuaná, constituida por miembros de la tribu Tupí-Mondé, entre los que se encontraban los Suruí. Éstos ocupaban áreas cercanas a las de otras dos tribus, los Gaviañ y los Zoró, todos los cuales recibieron la prueba cutánea con paracoccidioidina. Los más altos porcentajes de individuos reactivos (43.8%) se encontraron en los Suruí, mientras que los restantes grupos mostraron tasas mucho más bajas, 6% a 14%, respectivamente. Análisis de regresión logística confirmaron el valor del hallazgo anterior y lo relacionaron con los cambios de tipo agrícola mencionados en el párrafo anterior (Coimbra *et al.* 1994).

## 6. Características de las áreas endémicas

### 6.1. Coccidioidomicosis

El hábitat de *C. immitis* es el suelo, como fuera demostrado por Stewart & Meyer (1932) quienes lo aislaron por primera vez de este tipo de substrato, en las inmediaciones de una vivienda en la cual había ocurrido un brote de coccidioidomicosis. Este hallazgo fue comprobado posteriormente por varios autores (Pappagianis, 1988). No obstante, se anota que el aislamiento de *C. immitis* del ambiente no es fácil, ni siquiera cuando se trata de suelos provenientes de áreas de alta endemia, y a pesar de su inoculación en ratones, procedimiento que facilita la selección del patógeno librándolo de otros mohos ambientales presentes en las muestras (Pappagianis, 1980,

**Pappagianis**, 1988; **Cole et al.**, 2004). *C. immitis* fue también aislado del aire en una región de alta endemicidad (Campo Roberts, California), lo que demuestra que el transporte de las partículas infecciosas se hace por vía aérea (**Hoggan et al.**, 1956).

*C. immitis* crece en el suelo bajo la forma de filamentos que, con el tiempo, dan lugar a las arthroconidias infecciosas; éstas son removidas por corrientes de aire e inhaladas por el hombre y los animales. La comprobación de lo anterior se dio en una de las primeras epidemias, ocurrida en 1941, durante el entrenamiento de tropas norteamericanas en Campo Gardner, condado de Kern, California, en un momento en el que el polvo infectado se acumulaba por doquier y era llevado por corrientes de aire cuya fuerza las convirtió en una verdadera tormenta (*wind storm*). Aparecieron, entonces, cientos de casos nuevos de coccidioomicosis entre los soldados, muchos de los cuales por proceder de zonas no endémicas, desarrollaron enfermedad diseminada (**Smith et al.**, 1946). A partir de entonces, se han informado regular y frecuentemente brotes y epidemias de coccidioomicosis, ligadas a actividades humanas creadoras de aerosol, a tornados y hasta a terremotos (**Pappagianis**, 1988; **Standaert et al.**, 1995; **Schneider et al.**, 1997; **Durry et al.**, 1997; **Cairns et al.**, 2000; **Utz et al.**, 2002).

En la coccidioomicosis tienen importancia ciertas variables ambientales, tales como la duración de la época de sequía, el momento en que llegan las lluvias y su intensidad al finalizar tal época (**Cole et al.**, 2004). Se conoce que estos factores climatológicos inciden en la extensión y densidad del hongo en el suelo ya que durante los meses de verano y debido al excesivo calor, a veces superior a 38°C., aquel no sobrevive en las capas superficiales del suelo desértico pero sí logra hacerlo en el subsuelo donde la temperatura es más fría y el substrato más rico en nutrientes (**Kolivras et al.**, 2001). Se ha señalado también que una cierta humedad, como la ofrecida por las escasas colecciones de agua existentes en zonas desérticas, acelera el crecimiento del hongo y la fragmentación de sus hifas en las propágulas infecciosas, las arthroconidias, las cuales son dispersadas por el aire como se indicara previamente (**Pappagianis**, 1978; **Pappagianis et al.**, 1980).

Por lo anterior, la mayor incidencia suele presentarse durante el verano y el otoño, si éste es seco y polvoriento e, igualmente, es mayor cuando después de un invierno lluvioso llegan épocas de sequía (**Smith**, 1946; **Negroni**, 1966; **Negroni**, 1967; **Pappagianis**, 1980, **Pappagianis**, 1988). En Arizona se observan dos períodos de precipita-

ción que coinciden con una más alta incidencia de la enfermedad, a saber, al término de la primavera y en el otoño (**Hughenoltz**, 1957). No obstante, la alta tasa de migración de personas de la tercera edad, procedentes de regiones libres de coccidioomicosis, ha traído consigo, independientemente de la época del año, un notorio aumento en el número de casos informados en tal estado, de 1,1 a 7,7 por millón de habitantes (**Galgiani**, 1999).

En 1957, Maddy señaló la correlación existente entre la distribución de *C. immitis* en la naturaleza y la zona biológica correspondiente a la Sonora Inferior (Lower Sonoran Life Zone), caracterizada por suelos arenosos o gredosos y alcalinos; altitud baja (menos de 800 msnm), climas áridos o semi-áridos con precipitación anual no mayor de 600 mm, veranos calientes (26-38°C) e inviernos suaves (4-12°C), con escasas heladas (**Maddy**, 1957) (Figura 13). La salinidad es, igualmente, un factor de importancia (**Elconin et al.**, 1964). La vegetación es predominantemente xerófila y está constituida por cactáceas, plantas espinosas, arbustos bajos y leñosos. En la Sonora Inferior, predomina la planta *Larrea tridentata*, conocida como *arbusto de creosota* en los Estados Unidos y como *gobernadora* o *chaparral* en Colombia (**Pappagianis**, 1988; **González-Ochoa**, 1967; **Negroni**, 1966; **Espinal & Montenegro**, 1963).

La fauna que predomina en las zonas endémicas para la coccidioomicosis, está compuesta por roedores, perros salvajes, zorros, coyotes, serpientes y armadillos. Estos últimos, dadas sus características de larga vida e inadecuadas defensas inmunes (**Purtillo et al.**, 1975), podrían jugar un papel en la preservación del hongo y



**Figura 13.** Mapa correspondiente al Desierto de Sonora, zona endémica para la coccidioomicosis.

también en su distribución pues, al morir, dejarían el hongo en el suelo de las zonas endémicas de Norte y Suramérica (Eulalio *et al.*, 2001).

## 6.2. Paracoccidioidomicosis

Debido a la latencia prolongada, Borelli (1972) afirmó que el sitio donde ocurría la infección primaria con *P. brasiliensis* y aquel en el cual se diagnosticaba la enfermedad no eran, necesariamente, el mismo por lo que acuñó el término *reservárea* para designar el lugar donde se adquiriría la infección y por ende, donde se hallaría el hábitat del hongo. En esta forma, diferenció la reservárea del área endémica que corresponde al sitio donde se establece el diagnóstico. Según Borelli, en tales áreas predominarían los bosques, la pluviosidad debería ser elevada y existirían abundantes corrientes de agua, todo lo cual mantendría una temperatura ambiental estable (17-24°C) (Borelli, 1964; Borelli, 1972).

Las sugerencias anteriores concuerdan con los datos proporcionados por el estudio realizado en la reserva indígena de Aripuaná, ya mencionado (Coimbra *et al.*, 1994), el cual se basó en el análisis de las condiciones climatológicas señaladas para la región, a saber: temperatura promedio 24-27°C, precipitación anual de 1750-2500 mm, presencia de bosques húmedos y de numerosas corrientes de agua (Salati, 1985).

En un trabajo complementario a uno anteriormente mencionado (Torrado *et al.*, 2000), se aplicó el análisis multivariado a los municipios que habían sido lugar de nacimiento y residencia permanente del mismo grupo de pacientes, es decir, a las zonas de reservárea (Calle *et al.*, 2001). Se halló que todos los casos podían ser ascritos a tan solo 20.3% de los municipios colombianos, en los que predominaban las siguientes factores ecológicos: altura entre 1.000 y 1.499 msnm, precipitación anual entre 2.000 y 2.999 mm, presencia de bosques húmedos según la clasificación de Holdridge aplicada a Colombia (Espinal & Montenegro, 1963) y existencia de cultivos de café y de tabaco. Se demostró, además, que la razón de la tasa de incidencia (RTI) se ajustaba al modelo y era significativa en los municipios donde existían tales variables ecológicas (Tabla 2). Seis municipios reservárea del país, 4 de Santander y 2 de Antioquia, revelaron poseer las más altas incidencias de paracoccidioidomicosis por millón de habitantes como se ilustra en la Tabla 3 (Calle *et al.*, 2001). La Figura 14 muestran la localización de algunos de tales municipios.

Si bien la aplicación de paracoccidioidina en las áreas endémicas de los países afectados por la paraco-

**Tabla 2.** Variables ecológicas más significantes en los municipios "reservárea" de *Paracoccidioides brasiliensis*.

### Aplicación del modelo multivariado ( $p < 0.05$ )

VARIABLES ECOLÓGICAS	RAZÓN DE LA TASA DE INCIDENCIA (RTI)	INTERVALO DE CONFIANZA (IC)
Altura 1.000-1.499 msnm (T°= 19.2-22.6)	6.37	3.1 - 13.1
Precipitación anual 2.000-2.999 mm	2.15	1.5 - 3.1
Presencia de bosques húmedos (Holdridge)	1.79	1.2 - 2.8
Cultivos de: Café	1.95	1.1 - 3.5
Tabaco	3.59	2.2 - 5.9

Adaptada de Calle *et al.*, Epidemiol & Infect 126: 309, 2001.

**Tabla 3.** Municipios colombianos con alta incidencia de paracoccidioidomicosis y su relación con las variables ecológicas significantes.

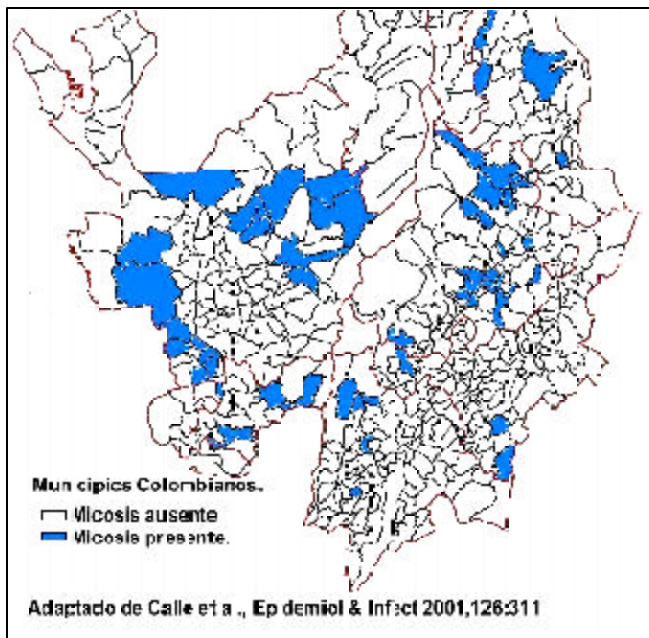
Municipio	INCIDENCIA X 10 <sup>6</sup> /año	Nº de variables ecológicas presentes en el municipio
Socorro (S)	30.8	4
Valle de San José (S)	20.0	4
Rionegro (S)	11.5	3
Támesis (A)	9.6	4
San Gil (S)	9.1	4
Amagá (A)	8.1	5

S: Santander

A: Antioquia

Adaptada de Calle *et al.* Epidemiol & Infect 126: 309, 2001.

ccidioidomicosis no ha permitido una delimitación precisa entre zonas de mayor o menor endemidad (Restrepo *et al.*, 1968; Naiff *et al.*, 1988; Pereira, 1988; Restrepo, 1994), si ha sido posible relacionar las condiciones ambientales con pruebas positivas. Así, un estudio en niños que habían nacido y vivido en el mismo sitio en el cual se había diagnosticado un caso de paracoccidioidomicosis, reveló por análisis de regresión logística que aquellos que reaccionaban a la prueba intradérmica trabajaban en



**Figura 14.** Distribución de la paracoccidioidomycosis de acuerdo con los municipios de mayor endemia.

huertas caseras, vivían en las cercanías de fuentes de agua y de cuevas de armadillos (**Cadavid & Restrepo, 1993**). En Río de Janeiro, Brasil, 34% de los niños que reaccionaban a la paracoccidioidina, vivían en las estribaciones de una montaña, rodeada por terreno boscoso (**Rios-Gonçalves et al., 1998**).

Recientemente, se estudió la distribución geográfica de la paracoccidioidomycosis con base en más de 300 casos registrados en el Hospital Universitario de Botucatu, estado de São Paulo, Brasil, por medio de análisis espaciales y del sistema de información geográfica (GIS) (**Barrozo-Simoes et al., 2004**). Estos investigadores asociaron los factores ambientales, la densidad de la población y la distribución de la micosis usando el coeficiente de correlación de Pearson encontrando que existían asociaciones estadísticamente significativas con la presencia de roca basáltica de origen volcánico y de dos tipos de suelos, así como de precipitaciones altas (1500 a 1600 mm), con un promedio para la época de lluvia de 940 - 1040 mm. Los suelos mencionados correspondieron a los podzólicos (formados en zonas con temperaturas bajas y alta humedad) y a los latzólicos (formados en zonas boscosas tropicales húmedas); ambos son ácidos y relati-

vamente estériles, tienen base arcillosa, con material orgánico y ciertos elementos como el hierro\*.

Al unir la textura del suelo con la precipitación, la correlación fue muy alta ( $r = 0.61$ ,  $p < 0.000002$ ). Se sugirió que puesto que los suelos latzólicos tienen un importante contenido de arcilla y no drenan fácilmente reteniendo mucha humedad, ésta última debería tener gran importancia en la distribución de la micosis. Por lo tanto, no es al azar que la paracoccidioidomycosis se presente en ciertos lugares y no en otros, ya que los primeros existen circunstancias que probablemente facilitan el desarrollo del hongo (**Barrozo-Simoes, 2004**). La importancia de la humedad ya había sido resaltada en un trabajo anterior, en el que se examinaron los factores que mostraban ser favorables al hongo (**Restrepo, 1994**).

La Tabla 4 ilustra las condiciones que de acuerdo con los informes proporcionados por diversos investigadores suramericanos deberían predominar en el aun desconocido micronicho de *P. brasiliensis*. Se observa que de los 12 ejemplos ofrecidos, 9 (75%) mencionan la presencia de bosques y de precipitaciones altas en las áreas endémicas, mientras que 7 (58.3%) hacen referencia a corrientes de agua en tales áreas. Todo lo anterior indica que este hongo solo puede desarrollarse en terrenos que llenen las anteriores condiciones, tal como fuera señalado hace ya varias décadas (**Borelli, 1964**).

Dada la fertilidad de los bosques húmedos donde predomina la paracoccidioidomycosis, la fauna silvestre es allí muy rica. Se señalan los armadillos, los únicos animales en los que regularmente se ha comprobado la infección con *P. brasiliensis* y que habitan en las mismas zonas endémicas para el hombre (**Naiff et al., 1986; Bagagli et al., 1998; Silva-Vergara et al., 2000; Corredor et al., 1999; Restrepo et al., 2001; Corredor et al., 2005**). Se ha informado, además, un caso de paracoccidioidomycosis en un perro (**Ricci et al., 2004**) y comprobado la presencia de anticuerpos y de reactividad cutánea a la paracoccidioidina en estos mismos animales (**Ono et al., 2000**).

## 7. Comentario final

Se han señalado las analogías y las diferencias existentes entre *C. immitis* (*C. posadasii*) y *P. brasiliensis*, dos hongos propios de las Américas y limitados a este continente, ambos patógenos para el hombre y cuyos hábitats especializados y diametralmente opuestos aun encierran un mundo por explorar. Más de un siglo de trabajo con ellos ha

\* Tomado de: Thomas, M.F., 1994. Geomorphology in the Tropics. John Wiley & Sons, Chichester, 460 p.

**Tabla 4.** Variables ecológicas consideradas importantes para el desarrollo de *Paracoccidioides brasiliensis* en la naturaleza, según varios autores.

Primer autor y País del estudio	Año	Hallazgos ecológicos
Borelli, Venezuela	1964	Temperaturas entre 17-24°C, precipitación anual superior a 800 mm, veranos cortos, presencia de bosques.
Chirife, Argentina	1965	Climas templados, húmedos, veranos lluviosos, inviernos suaves, sin fríos ni heladas, evitando la sequedad del terreno.
Bopp, Brasil	1967	Áreas con bosques densos y abundantes lluvias.
Restrepo, Colombia	1972	Áreas correspondientes a los bosques húmedos subtropicales y tropicales (Holdridge).
Londero, Brasil	1972	Regiones boscosas distribuidas a lo largo de corrientes de agua en zonas montañosas.
Pedroza, Brasil	1976	Lugares montañosos altos, clima frío, lluvia abundante, ríos y vegetación rica.
Cadavid, Colombia	1993	Altitud por encima de 1300 msnm, temperatura entre 18-24°C, numerosas corrientes de agua.
Coimbra, Brasil	1994	Temperatura promedio 24-27°C, precipitación anual 1750-2500 mm, presencia de bosques húmedos y de numerosas corrientes de agua.
Rios-Gonçalves, Brasil	1998	Regiones montañosas cercanas a ríos, altura 300-900 msnm, temperaturas 8-40°C (promedio 23°C), precipitación 1100-1300 mm.
Torrado, Colombia	2000	Condiciones de la zona Andina: altitud elevada, bosques, humedad alta, precipitación abundante, corrientes de agua.
Calle, Colombia	2001	Altitud 1000 a 14999 msnm, precipitación anual 2000-2999 mm, bosques húmedos.
Barrozo-Simões, Brasil	2004	Roca basáltica, suelos podzólicos y latozólicos, precipitación 1500-1600 mm.

dado lugar a grandes enseñanzas, ha despejado algunas dudas pero, al mismo tiempo, ha dejado grandes incógnitas. Muchas de las últimas están siendo exploradas con enfoques modernos, los que se espera ofrezcan soluciones abriendo así puertas a futuros conocimientos y métodos preventivos (Cole *et al.*, 2004; San Blas *et al.*, Borges-Walmsley *et al.*, 2002). Como dijera Carl Sagan: “Hacemos significativo nuestro mundo por el coraje de nuestras preguntas y la profundidad de nuestras respuestas”.

#### Agradecimientos

Al Profesor Germán Poveda, Universidad Nacional, sede Medellín por su constante, oportuna y experta cooperación en la preparación de las ilustraciones geográficas; a los ingenieros Lina I. Ceballos, Paola A. Arias y Olver Hernández por su generosa y experta cooperación

en la preparación de algunas ilustraciones, así como al Dr. Juan G. McEwen, por su paciente y acertada organización de las referencias bibliográficas. Los Drs. Gabriel Poveda y William Rojas merecen el más sincero reconocimiento de la autora por su diligente revisión del manuscrito.

#### Bibliografía

- Almeida, F. P. 1930. Estudos comparativos do granuloma coccidióidico nos Estados Unidos e no Brasil. Novo genero para o parasite brasileiro. Ann Fac Med Sao Paulo **5**:125-141.
- Ampel, N. M., C. L. Dols, & J. N. Galgiani. 1993. Coccidioidomycosis during human immunodeficiency virus infection: results of a prospective study in a coccidioidal endemic area. Am J Med **94**: 235-240.
- \_\_\_\_\_. 2003. Coccidioidomycosis p. 311-328. In W. E. Dismukes, P. G. Pappas, & J. D. Sobel (ed.), Clinical Mycology. Oxford University Press, New York, NY.

- Bagagli, E., A. Sano, K. I. Coelho, S. Alquati, M. Miyahi, Z. P. Camargo, G. M. Gomes, M. Franco, & R. M. Montenegro.** 1998. Isolation of *Paracoccidoides brasiliensis* from armadillos (*Dasypus novemcinctus*) captured in an endemic area of paracoccidoidomycosis. *Am J Trop Med Hyg* **58**: 505-512.
- Baker, E. E., E. M. Mark, & C. E. Smith.** 1943. The morphology, taxonomy and distribution of *Coccidoides immitis*, Rixford and Gilchrist. *Furrowia* **1**: 199-244.
- Barrozo-Simoes, L., S. Alençar-Marquez, & E. Bagagli.** 2004. Distribution of paracoccidoidomycosis: determination of ecologic correlates through spatial analyses. *Med Mycol* **42**: 517-523.
- Blotta, M. H., R. L. Mamoni, S. J. Oliveira, S. A. Nouer, P. M. Papaioordanou, A. Goveia, & Z. P. Camargo.** 1999. Endemic regions of paracoccidoidomycosis in Brazil: a clinical and epidemiologic study of 584 cases in the southeast region. *Am J Trop Med Hyg* **61**: 390-394.
- Bopp, C., & C. B. U. Bernardi.** 1967. Geopatología da blastomicose sul-americana no Rio Gradne do Sul. *O Hospital* **71**: 113-130.
- Borelli, D.** 1964. Hipótesis sobre ecología de *Paracoccidoides*. *Derm Venez* **4**: 71-77.
- \_\_\_\_\_. 1972. Some ecological aspects of paracoccidoidomycosis. In: Proc. Panam. Symp. Paracoccidoidomycosis, Washington DC, Pan American Health Organization Scientific Publication 254: 59-64.
- Borges-Walmsley, M. I., D. Chen, X. Shu, & A. R. Walmsley.** 2002. The pathobiology of *Paracoccidoides brasiliensis*. *Trends Microbiol* **10**: 80-87.
- Bowman, B. H., T. J. White, & J. W. Taylor.** 1996. Human pathogenic fungi and their close nonpathogenic relatives. *Mol Phylogenet Evol* **6**: 89-96.
- Brummer, E., E. Castañeda, & A. Restrepo.** 1993. Paracoccidoidomycosis: An update. *Clin Microbiol Rev* **6**: 89-117.
- Bustamante-Simon, B., J. G. McEwen, M. Arango, & A. Restrepo.** 1985. Characteristics of the conidia produced by the mycelial form of *Paracoccidoides brasiliensis*. *Sabouraudia* **23**: 407-414.
- Cadavid, D., & A. Restrepo.** 1993. Factors associated with *Paracoccidoides brasiliensis* infection among permanent residents of 3 endemic areas in Colombia. *Epidemiol Infect* **111**: 121-133.
- Cairns, L., D. Blythe, A. Kao, D. Pappagianis, L. Kaufman, J. Kobaysahi, & R. Hajjeh.** 2000. Outbreak of coccidoidomycosis in Washington State residents returning from Mexico. *Clin Infect Dis* **30**: 61-64.
- Calle, D., S. Rosero, L. C. Orozco, D. Camargo, E. Castañeda, & A. Restrepo.** 2001. Paracoccidoidomycosis in Colombia: an ecological study. *Epidemiology & Infection* **126**: 309-315.
- Campins, H.** 1967. Coccidoidomycosis in Venezuela, p. 279-287. In L. Ajello (ed.), The second symposium on coccidoidomycosis., The University of Arizona Press, Tucson, Arizona.
- Centers for Disease Control (CDC).** 1996. Coccidoidomycosis - Arizona, 1990-1995. Morbidity and Mortality Weekly Report (MMWR) **45**: 1069-1073.
- Chaturvedi, V., R. Ramani, S. Gromadzki, B. Rodeghier, H. G. Chang, & D. L. Morse.** 2000. Coccidoidomycosis in New York State. *Emerg Infect Dis* **6**: 25-29.
- Chirife, V., & C. A. del Río.** 1965. Geopatología de la Blastomicosis Suramericana. *Prensa Med Arg* **52**: 54-60.
- Cock, A. M., L. E. Cano, D. Vélez, B. E. Aristizábal, J. Trujillo, & A. Restrepo.** 2000. Fibrotic sequelae in pulmonary paracoccidoidomycosis: Histopathological aspects in BALB/C mice infected with viable and non-viable propagules. *Rev Inst Med trop S Paulo* **42**: 59-66.
- Coimbra, C. E. A., B. Wanke, R. V. Santos, A. C. F. D. Valle, R. I. B. Costa, & R. M. Zancope-Oliveria.** 1994. Paracoccidoidin and histoplasmin sensitivity in the Tupí-Mondé Amerindian populations from Brazilian Amazonia. *Ann Trop Med Parasitol* **88**: 197-207.
- Cole, G. T., M. Xue, C. N. Okeke, E. J. Tarcha, V. Basrur, R. A. Schaller, R. A. Herr, J. J. Yu, & C. Y. Hung.** 2004. A vaccine against coccidoidomycosis is justified and attainable. *Med Mycol* **42**: 189-216.
- Corredor, G. G., J. H. Castaño, L. Peralta, S. Díez, M. Arango, J. G. McEwen, & A. Restrepo.** 1999. Isolation of *Paracoccidoides brasiliensis* from the nine-banded armadillo *Dasypus novemcinctus*, in an endemic area for paracoccidoidomycosis in Colombia. *Rev. Iberoamer. Micol* **16**: 37-42.
- \_\_\_\_\_, L. A. Peralta, J. H. Castaño, J. S. Zuluaga, B. Henao, M. Arango, A. M. Tabares, D. Matute, J. G. McEwen, & A. Restrepo. 2005. The naked-tailed armadillo *Cabassous centralis* (Miller 1899): A new host to *Paracoccidoides brasiliensis*. Molecular identification of the isolate. *Medical Mycology* **43**: 275-280.
- Coutinho, Z. F., D. Silva, M. Lazera, V. Petri, R. M. Oliveira, P. C. Sabroza, & B. Wanke.** 2002. Paracoccidoidomycosis mortality in Brazil (1980-1995). *Cad Saude Publica* **18**: 1441-1454.
- Davies, B. L., & C. E. Smith.** 1942. An epidemic of coccidial infection (coccidoidomycosis). *J Am Med Ass* **118**: 1182-1186.
- Deresinski, S. C.** 1980. History of Coccidoidomycosis: "Dust to Dust", p. 1-20. In D. A. Stevens (ed.), *Coccidoidomycosis: A Text*. Plenum Medical Book Company, New York.
- Desai, S. A., O. A. Minai, S. M. Gordon, B. O'Neil, H. P. Wiedemann, & A. C. Arroliga.** 2001. Coccidoidomycosis in non-endemic areas: a case series. *Respir Med* **95**: 305-309.
- Dickson, E. C.** 1937. "Valley Fever" of the San Joaquin Valley and the fungus *Coccidoides immitis*. *Calif West Med* **47**: 151-155.
- Dodge, R. R., M. D. Lebowitz, R. Barbee, & R. Burrows.** 1985. Estimates of *Coccidoides immitis* Infection by skin test reactivity in an endemic community. *Am J Pub Health* **75**: 863-865.
- Durry, E., D. Pappagianis, S. B. Werner, L. Hutwagner, R. K. Sun, M. Maurer, M. M. McNeil, & R. W. Pinner.** 1997.

- Coccidioidomycosis in Tulare County, California, 1991: reemergence of an endemic diseases. *J Med Vet Mycol* **35**: 322-326.
- Edwards, M. R., M. E. Salazar, W. A. Samsonoff, L. E. Cano, G. A. Ostrander, & A. Restrepo.** 1991. Electron Microscopic Study of the Conidia produced by the Mycelium form of *Paracoccidioides brasiliensis*. *Mycopathologia* **114**: 169-177.
- Edwards, P. Q., & C. E. Palmer.** 1957. Prevalence of sensitivity to coccidioidin, with special reference to specific and non-specific reactions to coccidioidin and histoplasmin. *Dis Chest* **31**: 35-60.
- Egeberg, R. O., & A. G. Ely.** 1956. *Coccidioides immitis* in the southern San Joaquin Valley. *Am J Med Sci* **231**: 151-154.
- Elconin, A. F., R. O. Egeberg, & M. C. Egeberg.** 1964. Significance of soil salinity on the ecology of *Coccidioides immitis*. *J Bact* **87**:500-503.
- Emmons, C. W., C. H. Binford, & J. P. Utz** (ed). 1963. Coccidioidomycosis, p. 183. *In* Medical Mycology, L. Febiger, Philadelphia, PA.
- \_\_\_\_\_, **C. H. Binford, & J. P. Utz** (ed.), 1963. Paracoccidioidal granuloma, p. 270. *In* Medical Mycology, L. Febiger, Philadelphia, PA.
- Espinal, L. S., & E. Montengro.** 1963. Formaciones vegetales de Colombia. Memoria explicativa sobre el mapa ecológico. Inst Geogr Agustín Codazzi, Bogotá.
- Eulalio, K. D., R. L. Macedo, & M. A. Cavalcanti.** 2001. *Coccidioides immitis* isolated from armadillos (*Dasypus novemcinctus*) in the state of Piauí, northeast Brazil. *Mycopathologia* **149**: 57-61.
- Fiese, M. J.** (ed.). 1958. Coccidioidomycosis, p. 10-22. C. C. Thomas Springfield, Ill.
- Fisher, M. C., G. L. Koenig, T. J. White, G. San-Blas, R. Negroni, I. Gutiérrez-Alvarez, B. Wanke, & J. W. Taylor.** 2001. Biogeographic range expansion into South America by *Coccidioides immitis* mirrors New World patterns of human migration. *Proceed Nat Acad Sci*. **98**: 4558-4562.
- Fonseca, E. R., P. P. Pardal, & L. C. Severo.** 1999. Paracoccidioidomycose em crianças em Belém do Pará. *Rev Soc Bras Med Trop* **32**:31-33.
- Franco, M., E. Bagagli, S. Scapolio, & C. da Silva-Lacaz.** 2000. A critical analysis of isolation of *Paracoccidioides brasiliensis* from soil. *Med Mycol* **38**:185-191.
- \_\_\_\_\_, **R. P. Mendes, M. M. MoscardiBacchi, M. Rezkallah-Iwasso, & M. R. Montenegro.** 1989. Paracoccidioidomycosis. *Bailliere's Clin Trop Med Comm Dis* **4**:185-220.
- Galgiani, J. N.** 1999. Coccidioidomycosis: a regional disease of national importance. Rethinking approaches for control. *Ann Intern Med* **130**: 293-300
- González-Ochoa, A.** 1967. Coccidioidomycosis in Mexico, p. 293-301. *In* L. Ajello (ed.), The second symposium on coccidioidomycosis., The University of Arizona Press, Tucson, AR.
- Hajjeh, R. A., & D. W. Warnock.** 2003. Epidemiology of systemic fungal diseases: overview, p. 23-30. *In* W. E. Dismukes, P. G. Pappas, and J. D. Sobel (ed.), *Clinical Mycology*. Oxford University Press, New York, NY.
- Hoggan, M. D., J. P. Ramson, D. Pappagianis, G. E. Donald, & A. D. Bell.** 1956. Isolation of *Coccidioides immitis* from the air. *Stanford Med Bull* **14**: 190.
- Horre, R., G. Schumacher, K. Alpers, H. M. Seitz, S. Adler, K. Lemmer, G. S. De Hoog, K. P. Schaal, & K. Tintelnot.** 2002. A case of imported paracoccidioidomycosis in a German legionnaire. *Med Mycol* **40**: 213-216.
- Hughenoltz, P.** 1957. Climate and coccidioidomycosis. *In* Proceed Symp Coccidioidomycosis, US Public Health Serv, Publ N° 575, pp 136-143.
- Huppert, M., & S. H. Sun.** 1980. Mycological diagnosis of coccidioidomycosis, p. 47-61. *In* D. A. Stevens (ed.), *Coccidioidomycosis: A Text*. Plenum Medical Book Company, New York, NY.
- Kolivras, K. N., P. S. Johnson, A. C. Comrie, & S. R. Yool.** 2001. Environmental variability and coccidioidomycosis (Valley fever). *Aerobiologia* **17**: 31-42.
- Lacaz, C. S.** 1959. Contribuição para o estudo da blastomicose infecciosa. *Rev Inst Med trop Sao Paulo*, **1**: 245-259, 1959
- \_\_\_\_\_. 1994. Historical evolution of the knowledge on Paracoccidioidomycosis and its etiologic agent, *Paracoccidioides brasiliensis*, p. 1-25. *In* M. Franco, C. S. Lacaz, A. Restrepo-Moreno, and G. Del-Negro (ed.), *Paracoccidioidomycosis*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- \_\_\_\_\_. 1994. *Paracoccidioides brasiliensis*: Morphology; evolutionary cycle; maintenance during saprophytic life; biology, virulence, taxonomy, p. 13-25. *In* M. Franco, C. S. Lacaz, A. Restrepo-Moreno, and G. Del-Negro (ed.), *Paracoccidioidomycosis*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- \_\_\_\_\_, **E. Porto, J. E. C. Martin, E. M. Heins-Vaccari, & N. T. Melo.** 2002. Paracoccidioidomycosis, p. 639-729. *In* C. S. Lacaz, E. Porto, J. E. C. Martin, E. M. Heins-Vaccari, and N. T. Melo (ed.), *Tratado de Micología Médica Lacaz*. Sarvier Editores, Sao Paulo, Brasil.
- Larwood, T. R.** 2000. Coccidioidin testing in Kern County, California: decrease in infection rate over 58 years. *Clin Infect Dis* **30**: 612-613.
- Lutz, A.** 1908. Uma mycose pseudo-coccidica localizada na boca e observada no Brazil. *Brazil Medico* **22**:141-144.
- MacKinnon, J. E., R. Aratagaveytia-Allende, & L. Arroyo.** 1953. Sobre la especificidad de las intradermoreacciones con la paracoccidioidina. *An Fac Med Montevideo* **38**: 363-383.
- Maddy, K.** 1957. Ecological factors possible relating to the geographic distribution of *Coccidioides immitis*. *In* Proceedings of the Symposium on Coccidioidomycosis. U.S. Public Health Serv Public N° 575, pp 144-157.
- Manns, B. J., B. W. Baylis, S. J. Urbanski, A. S. Gibb, & H. R. Rabin.** 1996. Paracoccidioidomycosis: case report and review. *Clin Infect Dis* **23**:1026-1032.
- Matute, D. R., J. G. McEwen, R. Puccia, B. A. Montes, G. San-Blas, E. Bagagli, J. T. Rauscher, A. Restrepo, F. Morais, & J. W.**



- Taylor.** May 2005. Cryptic speciation and recombination in the fungus *Paracoccidioides brasiliensis* as revealed by gene genealogie. Sometido a publicación en Molecular Genetics and Evolution, Junio 2005.
- Mayorca, R.** 1967. Coccidioidomycosis in Central America, p. 287-293. In L. Ajello (ed.), The second symposium on coccidioidomycosis., The University of Arizona Press, Tucson, AR.
- McEwen, J. G., V. Bedoya, M. M. Pativ±o, M. E. Salazar, & A. Restrepo.** 1987. Experimental murine paracoccidioidomycosis induced by the inhalation of conidia. J. Med. Vet. Mycol. **25**: 165-175.
- Mendez-Lemaitre, A.** 1950. Blastomicosis Suramericana y otras micosis en Colombia. Rev Hosp La Samaritana **1**: 3-10.
- Miranda-Paniagoa, N. M., A. C. de Freitas, E. S. Albuquerque-Aguiarb, J. E. Albuquerque-Aguiarb, R. V. Cunhab, & A. R. C. W. Motta-Castroa, B.** 2005. Paracoccidioidomycosis in patients with human immunodeficiency virus: review of 12 cases observed in an endemic region in Brazil. J Infect. In Press. Corrected Proof, Available online, 23 February 2005.
- Naiff, R., L. Ferreira, T. Barrett, M. Naiff, & J. Arias.** 1986. Enzootic paracoccidioidomycosis in armadillos (*Dasypus novemcinctus*) in the State of Para. Rev Inst Med trop Sao Paulo **28**: 19-27.
- D., T. V. Barret, J. R. Arias, & M. F. Naiff.** 1988. Encuesta epidemiológica de histoplasmosis, paracoccidioidomycosis y leishmaniasis mediante pruebas cutáneas. Bol Of Sanit Panam **104**: 35-50.
- Negróni, P.** 1967. Coccidioidomycosis in Argentina, p. 273-278. In L. Ajello (ed.), The second symposium on coccidioidomycosis., The University of Arizona Press, Tucson, Arizona.
- \_\_\_\_\_. (ed.). 1966. Las Blastomicosis y Coccidioidomycosis, p. 133-145; 234-257. In Comisión de Investitgación Científica Micosis Profundas. Gobernación, Argentina., Provincia de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
- Neves, J. S., & L. Bogliolo.** 1951. Researches on the etiological agents of the American blastomycosis. I Morphology and systematics of the Lutz' disease agent. Mycopathol Mycol Appl **5**: 133-1423.
- Niño-Vega, G. A., A. M. Calcagno, & G. San-Blas.** 2000. RLFP analysis reveals marked geographic isolation between strains of *Paracoccidioides brasiliensis*. Med Mycol **38**: 437-441.
- Ono MA, APFRL Bracarense, Morais HAS, M. Trapp, D. R. Berlitardo, & Z. P. Camargo.** 2000. Canine paracoccidioidomycosis: a seroepidemiologic study. Med Mycol **39**: 277-282.
- Ophüls, W., & H. C. Moffit.** 1900. A new pathogenic mould formerly described as a protozoan: *Coccidioides immitis* (*Coccidioides pyogenes*). Preliminary report. Philadelphia Med J **5**: 1471-1472.
- \_\_\_\_\_. 1905. Further observation on a pathogenic mold formerly described as a protozoan *Coccidioides immitis* (*Coccidioides pyogenes*). J Exp Med **6**: 443-486.
- Padua-Gabriel, A., V. A. Martínez-Ordaz, V. M. Velasco-Rodríguez, J. G. Lazo-Saenz, & R. Cicero.** 1999. Prevalence of skin reactivity to coccidioidin and associated risk factors in subjects living in a northern city of Mexico. Arch Med Res **30**: 388-392.
- Pappagianis, D.** 1980. Epidemiology of Coccidioidomycosis, p. 63-86. In Stevens DA (ed.), Coccidioidomycosis. Plenum Medical Book Co, New York, NY.
- \_\_\_\_\_. 1988. Epidemiology of Coccidioidomycosis. Current Top Med Mycol **2**:199-238.
- \_\_\_\_\_, & **H. Einstein.** 1978. Tempest from Tehachapi takes toll or coccidioides conveyed aloft and afar. West J Med **129**: 527-530.
- Pereira, A. J. C. S.** 1988. Inquérito intradérmico para paracoccidioidomycose em Goiânia. Rev Pat Trop **17**: 157-186.
- Pereira, R. M., F. Bucarechi, E. K. Barisoni, G. Hessel, & T. A.T.** 2004. Paracoccidioidomycosis in children: Clinical presentation, follow-up and outcome. Rev Inst Med Trop S. Paulo **46**: 127-131.
- Posadas, A.** 1892. Un nuevo caso de micosis fungoidea con psorospermias. Anal Círculo Méd Argent **15**:585-586.
- Purtillo, D. T., G. P. Walsh, E. E. Storrs, & C. Gannon.** 1975. The immune system of the nine-banded armadillo (*Dasypus novemcinctus*). Anat Rec Philadelphia, **181**: 725-734.
- Restrepo, A.** 1994. Ecology of *Paracoccidioides brasiliensis*, p. 121-130. In M. Franco, C. S. Lacaz, A. Restrepo-Moreno, and G. Del-Negro (ed.), Paracoccidioidomycosis. CRC Press, Boca Raton, FL.
- \_\_\_\_\_. 2000. Morphological aspects of *Paracoccidioides brasiliensis* in lymph nodes: implications for the prolonged latency of paracoccidioidomycosis? Med Mycol **38**: 317-322.
- \_\_\_\_\_, **B. H. Aristizábal, A. González, M. P. Jiménez, B. L. Gómez, J. G. McEwen, & C. LE.** 2004. Características de las conidias de *Paracoccidioides brasiliensis*. VITAE publicación electrónica: <http://caibco.ucv.ve>.
- \_\_\_\_\_, **J. G. McEwen, & E. Castañeda.** 2001. The habitat of *Paracoccidioides brasiliensis*: how far from solving the riddle? Med Mycol **39**: 232-241.
- \_\_\_\_\_, **M. Robledo, S. Ospina, M. Restrepo, & A. Correa.** 1968. Distribution of paracoccidioidin sensitivity in Colombia. Am. J. Trop. Med. Hyg. **17**: 25-37.
- \_\_\_\_\_, **M. E. Salazar, L. E. Cano, & M. M. Patiño.** 1986. A technique to collect and dislodge conidia produced by *Paracoccidioides brasiliensis* mycelial form. J. Med. Vet. Mycol **24**: 245-248.
- \_\_\_\_\_, **M. E. Salazar, K. V. Clemons, D. Feldman, & D. A. Stevens.** 1997. Hormonal Influences in the host-interplay with *Paracoccidioides brasiliensis*, p. 125-133. In H. Vanden-Bosche, D. A. Stevens, and F. Odds (ed.), Host-Fungus Interplay. National Foundation for Infectious Diseases, Bethesda, MD.
- \_\_\_\_\_, & **A. M. Tobón.** 2005. *Paracoccidioides brasiliensis*, p. 3062-3068. In G. L. Mandell, J. E. Bennett, and R. Dollin (ed.), Principles and Practice of Infectious Diseases, 6<sup>th</sup> Ed. Elsevier, Philadelphia, PA.
- Restrepo, B. I., J. G. McEwen, M. E. Salazar, & A. Restrepo.** 1986. Morphological development of the conidia produced by *P. brasiliensis* mycelial form. J. Med. Vet. Mycol **24**: 337-339.

- Restrepo-Moreno, A.** 2003. Paracoccidioidomycosis. In W. E. Dismukes, P. G. Pappas, and J. D. Sobel (ed.), *Clinical Mycology*. Oxford University Press, New York, NY.
- Ricci, G., F. T. Mota, A. Wakamatsu, C. Serafim, R. C. Birra, & M. Franco.** 2004. Canine paracoccidioidomycosis. *Med Mycol* **42**:379-383.
- Rios-Gonçalves, A. J., A. Londero, T., G. M. F. Terra, R. Rozenbaum, T. F. Abreu, & S. A. Nogueira.** 1998. Paracoccidioidomycosis in children in the state of Rio de Janeiro (Brazil). Geographic distribution and the study of a "reservarea". *Rev Inst Med Trop Sao Paulo* **40**:11-13.
- Rippon, J. W.** (ed.). 1988. Coccidioidomycosis, p. 433-473. *Medical Mycology*. Saunders, W.B., Philadelphia, PA.
- Rixford, E., & T. C. Gilchrist.** 1896. Two cases of protozoan (coccidioidal) infection of the skin and other organs. *J Hopkins Hosp Rep* **1**:209-210.
- Robledo, M., A. Restrepo, M. Restrepo, S. Ospina, & F. Gutiérrez.** 1968. Encuesta epidemiológica sobre Coccidioidomycosis en algunas zonas áridas de Colombia. *Ant. Med.* **18**:505-522.
- Salati, E.** 1985. The climatology and hydrology of Amazonia, p. 18-48. In G. T. Prance and T. E. Lovejoy (ed.), *Key Environments: Amazonia*. Pergamon Press, Oxford, UK.
- Samsonoff, W. A., M. E. Salazar, M. L. McKee, A. Restrepo, L. E. Cano, & M. R. Edwards.** 1957. Scanning electron microscopy of the conidia produced by the mycelial form of *Paracoccidioides brasiliensis*. *Mycopathologia* **114**: 9-15.
- San-Blas, G., G. Niño-Vega, & T. Iturriaga.** 2002. *Paracoccidioides brasiliensis* and paracoccidioidomycosis: molecular approaches to morphogenesis, diagnosis, epidemiology, taxonomy and genetics. *Med Mycol* **40**: 225-242.
- Schneider, E., R. Hajjeh, R. A. Spiegel, R. W. Jibson, E. L. Harp, G. A. Marshall, R. A. Gunn, M. M. McNeil, R. W. Pinner, R. C. Baron, R. C. Burger, L. C. Hutwagner, M. Crump, L. Kaufman, S. E. Reef, G. M. Feldman, D. Papaggianis, & A. B. Werner.** 1997. A coccidioidomycosis outbreak following the Northridge, California Earthquake. *J Am Med Ass* **277**: 904-908.
- Sidrim, J. J. C., L. C. I. Silva, N. J.M.A., M. F. G. Rocha, & G. C. Paixao.** 1997. Le Nor-Este brésilien, region d'endémie de coccidioidomycose? A propos d'une micro-épidémie. *J Mycol Med* **7**: 37-39.
- Silva-Vergara, M. L., R. Martínez, Z. P. Camargo, M. H. B. Malta, C. M. L. Maffei, & J. B. Chadu.** 2000. Isolation of *Paracoccidioides brasiliensis* from armadillos (*Dasypus novemcinctus*) in areas where the fungus was recently isolated from soil. *Med Mycol* **38**: 193-199.
- Smith, C. E., R. R. Beard, H. G. Rosenberger, & E. G. Whiting.** 1946. Effect of season and dust control on coccidioidomycosis. *J Am Med Assoc* **132**: 833-838.
- \_\_\_\_\_, **R. R. Beard, E. E. Whiting, H. G. Baker, & Rosenberger.** 1946. Varieties of coccidioidal infection in relation to the epidemiology and control of the disease. *Am J Pulic Health* **36**: 1394-1402.
- Splendore, A.** 1912. Zymonematosi con localizzazione nella cavita della bocca, osservata in Brasile. *Bull Soc Path Exot* **5**: 313-319.
- Standaert, S. M., W. Schaffner, J. N. Galgiani, R. W. Pinner, L. Kaufman, & E. Durry.** 1995. Coccidioidomycosis among visitors to a *Coccidioides immitis* endemic area: an outbreak in a military reserve unit. *J. Infect Dis* **171**:1672-1675.
- Stevens, D. A.** 1995. Coccidioidomycosis. *N Engl J Med* **332**: 1077-1082.
- Stewart, E. A., & K. F. Meyer.** 1932. Isolation of *Coccidioides immitis* (Stiles) from the soil. *Proc. Soc Exp Biol Med* **29**: 937-938.
- Tobón, A. M., B. Orozco, S. Estrada, E. Jaramillo, C. de Bedout, M. Arango, & A. Restrepo.** 1998. Paracoccidioidomycosis and AIDS: Report of the first two Colombian cases. *Rev. Inst. Med. Trop. São Paulo*, **40**: 377-381.
- \_\_\_\_\_, **C. A. Agudelo, O. M.L., D. L. Alvarez, M. Arango, L. E. Cano, & A. Restrepo.** 2003. Residual pulmonary abnormalities in adult patients with chronic paracoccidioidomycosis: Prolonged observations after itraconazole therapy. *Clin Infect Dis* **37**: 898-904.
- Torrado, E., E. Castañeda, F. de la Hoz, & A. Restrepo.** 2000. Paracoccidioidomycosis: definición de las áreas endémicas de Colombia. *Biomédica* **20**:327-334.
- Utz, G., D. Amundson, & M. Wallace.** 2002. Coccidioidomycosis outbreak among United States Navy SEALs training in a *Coccidioides immitis*-endemic area-Coalinga, California. *J Infect Dis* **186**: 865-868.
- Valle, A. C. F. D., C. E. A. Coimbra, F. T. B. Llinares, P. C. F. Monteiro, & M. R. Guimarães.** 1991. Paracoccidioidomycosis entre o grupo indígena Suruí de Rondônia, Amazônia, (Brasil). *Rev Inst Med trop S. Paulo* **33**:407-411.
- Vélez, A., M. Robledo, A. M. Tobón, C. I. Gómez, J. J. Upegui, M. I. Hincapié, L. E. Moncada, M. Arango, & A. Restrepo.** 1997. Coccidioidomycosis pulmonar. Informe de un caso autóctono. *Medicina UPB* **16**:97-108.
- Wanke, B., M. Lazera, P. C. Monteiro, F. C. Lima, M. J. Leal, P. L. Ferreira-Filho, L. Kaufman, R. W. Pinner, & L. Ajello.** 1999. Investigation of an outbreak of endemic coccidioidomycosis in Brazil's northeastern state of Piauí with review of the occurrence and distribution of *Coccidioides immitis* in three other Brazilian states. *Mycopathologia*: **148**: 57-67.
- Wanke, B., & A. T. Londero.** 1994. Epidemiology and Paracoccidioidomycosis, p. 109-130. In M. Franco, C. S. Lacaz, A. Restrepo-Moreno, and G. Del-Negro (ed.), *Paracoccidioidomycosis*. CRC Press, Boca Raton, FL.

Recibido el 19 de septiembre de 2005

Aceptado para su publicación el 26 de abril de 2006

# DESARROLLO DE PROPIEDADES BACTERICIDAS EN ESMALTES PARA CERÁMICA SANITARIA

por

Pablo Abad Mejía<sup>1</sup>, & Carlos Mario Restrepo Restrepo<sup>1</sup>

## Resumen

**Abad Mejía, P. & C.M. Restrepo:** Desarrollo de propiedades bactericidas en esmaltes para cerámica sanitaria. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (116): 387-396. 2006. ISSN 0370-3908.

Con el objetivo de inducir efectos bactericidas en la superficie de una cerámica sanitaria esmaltada en condiciones propias de la industria, se incluyeron diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub> en una composición estándar de referencia y se realizaron variaciones en el tratamiento térmico. Análisis ópticos de espectrofotometría UV/VIS y espectrofluorimetría, análisis de control estructural y la posterior evaluación del comportamiento bactericida sobre una cepa de *Escherichia coli* de muestras seleccionadas; permitieron determinar disminución en la población respecto al esmalte de referencia, y relacionar este comportamiento con una absorción óptica mayor en el intervalo 310-380 nm, emisión fluorescente más alta en el intervalo 620-635 nm y notable presencia de cristales de rutilo.

**Palabras clave:** Esmalte, semiconductor, fotocatalisis, absorción óptica, fluorescencia, luminiscencia, bactericida.

## Abstract

With the objective of inducing germicide effects on the surface of a sanitary ceramic enameled under characteristic conditions of the industry, different concentrations of TiO<sub>2</sub> were included in a standard composition of reference and there were carried out variations in the thermal treatment. Optic analysis of spectrophotometry UV/VIS and spectrofluorimetry, analysis of structural control, and the later evaluation of the germicide behaviour of selected samples on a family of *Escherichia coli*, allowed us to determine decrease in the population regarding the reference enamel, and to relate this behaviour with a larger optic absorption in the interval 310 - 380 nm, higher fluorescent emission in the interval 620-635 nm, and notable presence of rutile crystals.

**Key words:** Enamel, semiconductor, photocatalysis, optic absorption, fluorescence, luminescence, germicide.

## Introducción

El dióxido de titanio es un semiconductor tipo *n* que incluye, como propiedad especialmente interesante para aplicaciones ambientales, su acción fotocatalizadora capaz de degradar compuestos orgánicos. La secuencia del mecanismo de fotocatalisis heterogénea generado, consiste en la absorción de radiación ultravioleta o visible, la generación del par hueco-electrón en el semiconductor por la transición de electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), y la participación de las especies fotogeneradas en reacciones redox en las que el hueco en la BV es fuertemente oxidante y el electrón en la BC es moderadamente reductor (**Doménech X., Jardim W. & Litter M.** en línea). La interacción con las moléculas de agua y oxígeno adsorbidas en la superficie de la partícula, generan en el medio los iones superóxido ( $O_2^-$ ) y los radicales hidroxilo ( $OH^\cdot$ ) de corta duración y altamente reactivos, que reaccionan con los tejidos externos de microorganismos tales como las bacterias (**Fujishima A, Rao T. & Tryk D.** 2000).

Parte de los pares hueco-electrón fotogenerados, se recombinan rápidamente liberando el exceso de energía como calor (recombinación no radiativa) y como emisión de fotones por luminiscencia, sin reaccionar con el agua y el oxígeno presentes en el exterior de la partícula. Es decir, se ha evidenciado que además del mecanismo de fotocatalisis, es posible generar mutaciones en las bacterias mediante la emisión de radiación en el visible, particularmente a 633 nm para la *Escherichia coli*, por lo que no se descarta la acción de dicho mecanismo paralelamente con la fotocatalisis, (**Voskanyan K. a, b.** en línea) dándose procesos competitivos entre sí.

Las bacterias se caracterizan por su capacidad de generar miles de réplicas idénticas a sí mismas en un intervalo de tiempo muy corto, siempre que las condiciones ambientales sean compatibles con su estructura funcional. Para causar alteraciones significativas en su ADN o en su estructura corporal que conlleven a la detención del proceso de reproducción o del ciclo vital, las técnicas de esterilización convencionales aplican diferentes alternativas, entre ellas, los efectos nocivos de altas presiones, ultrasonido, condiciones de acidez o basicidad y radiaciones ionizantes o no ionizantes. Las aplicaciones fotocatalíticas basadas en las propiedades del dióxido de titanio abren un amplio campo de investigación que progresivamente ofrece soluciones a aquellas situaciones no cubiertas por las técnicas convencionales de esterilización (**Fujishima A. & Honda K.** 1972).

Una vez comprobado que en presencia de la luz solar se pueden tratar aguas contaminadas con pesticidas o

materia orgánica adicionándoles cierta cantidad de  $TiO_2$  en polvo, (**Mills A, Lepre A, Elliott N, Bhopal S, Parkin IP. & O'Neill SA.** 2003) (**Candal RJ, Rodríguez J. & Colón G,** en línea) se quiso superar los inconvenientes asociados al uso del material en polvo investigando la posibilidad de inmovilizar las partículas en películas o recubrimientos aplicados sobre diversos tipos de sustrato. Entre los primeros reportes de películas delgadas de  $TiO_2$  se encuentran los trabajos de Mathews (**Matthews RW.** 1987), Heller (**Heller A.** 1995), Anderson (**Anderson C & Bard AJ.** 1995) y Fujishima (**Fujishima A, Rao T. & Tryk D.** 2000), quien desarrolló esmaltes con efecto bactericida y autolimpiador en baldosas cerámicas.

Los esmaltes se caracterizan por ser capas delgadas y continuas con naturaleza física y química de vidrios duros, insolubles e impermeables a líquidos y gases; preparados a partir de mezclas que funden sobre superficies cerámicas y sobre metales (**Durán A.** 2004) (**Fernández Navarro JM.** 1991) (**Sánchez E.** 1997) (**Galindo Urquijo J.** 2001). Las propiedades fotocatalíticas del agente modificador dióxido de titanio se pueden utilizar para generar propiedades bactericidas en esmaltes, induciendo el crecimiento de cristales de anatasa y rutilo en su matriz amorfa (**Mecner P, Krejcová Z, Hollerová I. & Sornad Z.** 2003). Tichell (**Tichell M, Pascual A. & Bakali J.** 1998) y la empresa cerámica Deutsche Steinzeug Cremer & Breuer AG reportaron la producción de recubrimientos para baldosa sanitaria con propiedades bactericidas sin desgaste en el tiempo, basados en el efecto fotocatalítico del dióxido de titanio y óxidos de tierras raras, esto es, combinando las propiedades del  $TiO_2$  puro con materiales dopantes y fotosensibilizadores (**Kemmitt T, Al-Salim NI, Waterland M, Kennedy VJ. & Markwitz A.** 2004) (**Xie Y. & Yuan C.** 2003) (**Karvinen S. & Lamminmäki RJ.** 2003).

En general, los desarrollos logrados a nivel mundial para estos materiales permanecen como secreto industrial; por lo tanto, el diseño de dichos esmaltes además de plantear un reto en investigación y desarrollo, resulta de interés para la industria cerámica en Colombia. Con un fin inicialmente exploratorio en el que sólo se estudia el comportamiento del agente  $TiO_2$  para el desarrollo de esmaltes bactericidas, se definió la siguiente metodología: a) Adicionar concentraciones progresivas de  $TiO_2$  a la composición estándar de un esmalte y evaluar, además de las características propias de un esmalte comercial, las propiedades ópticas generadas mediante espectrofotometría UV/VIS y espectrofluorimetría, b) Inducir crecimiento de cristales mediante tratamiento térmico controlado, tomando como referencia un programa temperatura-tiempo de planta industrial, c) correlacionar el comportamiento óp-

tico con la evolución microestructural de los esmaltes modificados, d) evaluar el posible comportamiento bactericida de las muestras seleccionadas según los resultados de la caracterización óptica y microestructural.

**Materiales y métodos**

Se investigó el efecto de la concentración de dióxido de titanio sobre las propiedades ópticas, estructurales y potencialmente bactericidas de un esmalte convencional. Para las mediciones de propiedades ópticas y biológicas, se prepararon cuatro réplicas de cada ensayo de concentración y de cada programa térmico. Inicialmente la cocción de las series de probetas se realizó en hornos industriales vinculados a cadenas de producción de baldosas esmaltadas; el programa de temperatura-tiempo seleccionado por la buena calidad de las piezas, se tomó como referencia para ensayar en el laboratorio modificaciones del programa térmico encaminadas a inducir en la matriz vítrea del esmalte el crecimiento de cristales de rutilo y anatasa, claves para el desarrollo de la actividad fotocatalítica.

El comportamiento óptico de las muestras, tanto de absorción como de emisión, se determinó mediante espectrofotometría UV/VIS y espectrofluorimetría respectivamente. Los espectros de absorción y emisión fueron correlacionados con la concentración del agente modificador y con el programa térmico. Las muestras cuya longitud de onda en el espectro de emisión se aproximaba a los intervalos reportados como de aniquilación o inactivación bacteriana (Voskanyan K. a, en línea) (Voskanyan K. b, en línea), se caracterizaron microestructuralmente mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy SEM). En forma paralela se caracterizó el esmalte comercial tomado como referencia o grupo de control. Para complementar la caracterización óptica y microestructural de los esmaltes, se evaluó la capacidad bactericida inducida, y se correlacionaron estos resultados con las propiedades ópticas y estructurales observadas.

**Formulación y preparación de esmaltes**

El esmalte de referencia fue seleccionado por su apariencia externa de alto brillo y blancura, excelentes resistencias química y mecánica, así como por su dureza. Sus intervalos de formulación se presentan en la Tabla 1 que adicionalmente, presenta la composición química calculada a partir de la fórmula de carga, mediante un programa que también permite calcular valores de parámetros físicos cuya predicción es importante para la calidad del esmalte; entre ellos, el coeficiente de expansión térmica

que debe ser compatible con el soporte cerámico a esmaltar. El porcentaje de dióxido de titanio que aparece en la composición química corresponde a trazas aportadas por algunos insumos y no hace parte de las concentraciones de los esmaltes modificados.

Para estudiar la incidencia del contenido porcentual en peso del reactivo TiO<sub>2</sub> sobre las propiedades finales del esmalte, se elaboraron muestras con concentraciones de 10, 15, 20 y 30%. La adición se realizó a la mezcla en seco, sustituyendo en relación molar 1:1 la sílice (arena) por dióxido de titanio marca Kronos Titanium con 99% de pureza. El peso en seco de todos los insumos del esmalte base corresponde al 100%. No fue factible obtener un esmalte con un porcentaje mayor de dióxido de titanio debido a la cantidad tan significativa de arena que debería ser sustituida, lo que implica pérdida de las propiedades mecánicas. Los insumos en polvo se mezclaron junto con la respectiva concentración de dióxido de titanio en un molino de bolas Rossetti de 500 gramos de capacidad, por un período de 15 minutos. Después de un período de añejamiento mínimo de 12 horas con el fin de lograr la estabilización de la mezcla predispersada en agua de todos los insumos del esmalte, se procedió al control del peso/litro y a ajustar la viscosidad a valores estandarizados. Los esmaltes fueron aplicados sobre soportes cerámicos de 10 cm x 10 cm mediante esmaltado por cortina.

**Tabla 1.** Fórmula de carga y composición química para el esmalte de referencia.

Composición en peso		Composición química	
Insumo	% peso	Compuesto	% peso
Caolín	5-10	CaO	11-13
Arcilla	2-7	BaO	4-10
Feldespatos	11-19	MgO	0,5-1,5
		MnO	0,01
Wollastonita	7-13	K <sub>2</sub> O	2-5
Arena	25-30	Na <sub>2</sub> O	1-3
Caliza	3-9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-13
Sienita	5-9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1-0,5
Dolomita	3-5	SiO <sub>2</sub>	56-65
Carbonato de Bario	5-9	TiO <sub>2</sub>	0,1-0,5
Alúmina	2-7	PPI	8-13
Opacificante	12-18		

Además del peso/litro, la viscosidad representa una de las variables críticas para la operación de esmaltado, pues determina el grosor del esmalte que cubrirá la pieza. Se midió con un viscosímetro de torsión Brookfield modelo LVDV-IMAX, del cual se obtienen lecturas en 30 segundos, luego de haber agitado la suspensión por dos minutos. Una vez ajustados los parámetros de los esmaltes en todas las composiciones, se procedió al esmaltado de los soportes cerámicos siguiendo las etapas sucesivas de aplicación sobre las probetas, secado y cocción en el horno.

### Programas térmicos

Para definir los programas térmicos se siguieron tres rutas: a) cocción bajo un primer programa térmico de planta, b) cocción de muestras bajo un segundo programa térmico de planta y c) cocción de muestras en el laboratorio tanteando programas térmicos resultantes de modificar el segundo programa de planta con el cual se lograron los mejores esmaltes, utilizando reportes bibliográficos e información obtenida del Análisis Térmico Diferencial (DTA) que proporciona información sobre la dinámica de transformaciones de fases en los esmaltes modificados. Finalmente, se trabajó con un programa térmico de planta y dos programas térmicos en el laboratorio.

En la curva del DTA obtenida utilizando un equipo Universal V3.0 TA Instruments a una tasa de calentamiento de 5°C/min, realizado a una muestra representativa del esmalte en crudo con 20% de TiO<sub>2</sub>, se observaron un leve hombro alrededor de los 500°C, seguido de dos picos bien definidos a temperaturas superiores a los 700°C. De acuerdo con los estudios de cristalización llevados a cabo por Mecner y colaboradores (Mecner P, Krejcová Z, Hollerová I. & Sornad Z. 2003), el primer hombro corresponde a la región de nucleación y posterior crecimiento de cristales de TiO<sub>2</sub>, el pico observado alrededor de 720°C corresponde a la transición de fase anatasa-rutilo propia del TiO<sub>2</sub>, en un intervalo de temperatura ligeramente modificado por la matriz que lo contiene.

La temperatura máxima y el tiempo de permanencia del programa de planta seleccionado, fueron de 1.240°C y 50 horas. Estos valores se utilizaron en la primera secuencia de laboratorio con variaciones en los períodos de permanencia a temperaturas intermedias. El segundo programa de laboratorio fue de 1.240°C durante 43 horas, igualmente con periodos de permanencia intermedios y variaciones en las pendientes de los intervalos de tiempo-temperatura. Cabe anotar que la temperatura necesaria para un buen esmalte supera la de transición de la fase anatasa, más favorable para el comportamiento fotocatalítico, a la fase rutilo.

Es de mencionar que muestras de esmaltes con TiO<sub>2</sub> y dopadas con CeO<sub>2</sub>, procesadas bajo el primer programa térmico de planta con temperatura máxima más baja, presentaron superficies sobrecocidas en forma de “crispeta” conocido como efecto de hervido. Si bien no se desarrolla en la presente investigación, esta observación implica una disminución de la temperatura de cocido de los esmaltes TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, lo que los hace interesantes para una investigación posterior porque además, el CeO<sub>2</sub> refuerza el efecto bactericida por fotosensibilización del TiO<sub>2</sub> (Xie Y. & Yuan C. 2003) (Karvinen S. & Lamminmäki R.J. 2003).

### Determinación de propiedades ópticas, microestructurales y bactericidas

La espectroscopía UV/VIS para determinar la longitud de onda de máxima absorción y efectos de coloración, se realizó en un espectrofotómetro Ocean Optics 2000. La espectrofluorimetría UV/VIS para determinar los espectros de emisión por fluorescencia se realizó en un Espectrofluorímetro Spectra Max Gemini. Los espectros de Difracción de Rayos X (DRX) para identificar las fases presentes en la matriz vítrea, se obtuvieron de un Difractómetro Rigaku Miniflex 5000 con lámpara de cobre. Por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se observaron variaciones de morfología en un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-5910LV. Finalmente, la Evaluación Bactericida para estudiar el efecto de la superficie esmaltada sobre colonias de *Escherichia coli* donadas por la Facultad Nacional de Salud Pública, se realizó siguiendo un protocolo reproducible en el Laboratorio de Microbiología Industrial de la Universidad Nacional.

## Resultados y discusión

### Análisis óptico

Los gráficos a) y b) de la figura 1, obtenidos utilizando el paquete estadístico SAS alimentado por los valores de intensidad de absorción a 380 nm que se aprecian en los espectros de la imagen d), indican un aumento significativo en la absorbancia de los esmaltes producida por la concentración de TiO<sub>2</sub>, en tanto que no se presenta una diferencia sustancial de la absorbancia respecto al tratamiento térmico, como se puede apreciar en el gráfico c) para el 20%.

Dadas las condiciones de atmósfera oxidante durante la cocción y la composición sílico – sódico - cálcica de la matriz vítrea, la configuración más probablemente adoptada por el titanio dentro de los esmaltes es de unidades tetraédricas [TiO<sub>4</sub>] asociadas a la especie Ti<sup>4+</sup>, que presen-

tan como característica una fuerte banda de absorción UVC en el intervalo 310 - 380 nm ocasionada por la transferencia de carga  $O \rightarrow Ti$  (Kumar M, Uniyal A, Chauhan APS & Singh SP. 2003). Esta absorción da paso al comportamiento de emisión observado en los espectros de la figura 2 a), en los que se observa un valor óptimo de la emisión en el esmalte con 20% de  $TiO_2$ , acompañado de un ligero desplazamiento del máximo hacia los 633 nm, valor reportado como nocivo para la bacteria *Escherichia coli* (Voskanyan K. a) (Voskanyan K. b). Los esmaltes obtenidos bajo el segundo programa térmico de laboratorio presentan una respuesta de emisión significativamente superior (figura 2 b); la conjunción del segundo tratamiento térmico de laboratorio y una concentración de 20% permiten obtener la mejor respuesta en emisión a 630 nm

(figura 2 c). Considerando el carácter competitivo entre los fenómenos de emisión por luminiscencia y el proceso fotocatalítico, no se descarta la actividad bactericida en los esmaltes con menor intensidad de emisión.

**Análisis microestructural**

Los espectros DRX de la figura 3, indican una mayor cristalización de  $TiO_2$  en forma de rutilo cuyo pico principal se ubica a  $2\theta = 27,4^\circ$  para los esmaltes procesados en el laboratorio respecto a los esmaltes de planta, presentándose picos más definidos y de mayor intensidad para el tratamiento 2 con 20% de  $TiO_2$ . Se observa la coexistencia con otras fases cristalinas como wollastonita, cristobalita y badeyeita (óxido de circonio) típicas de estos esmaltes comerciales.

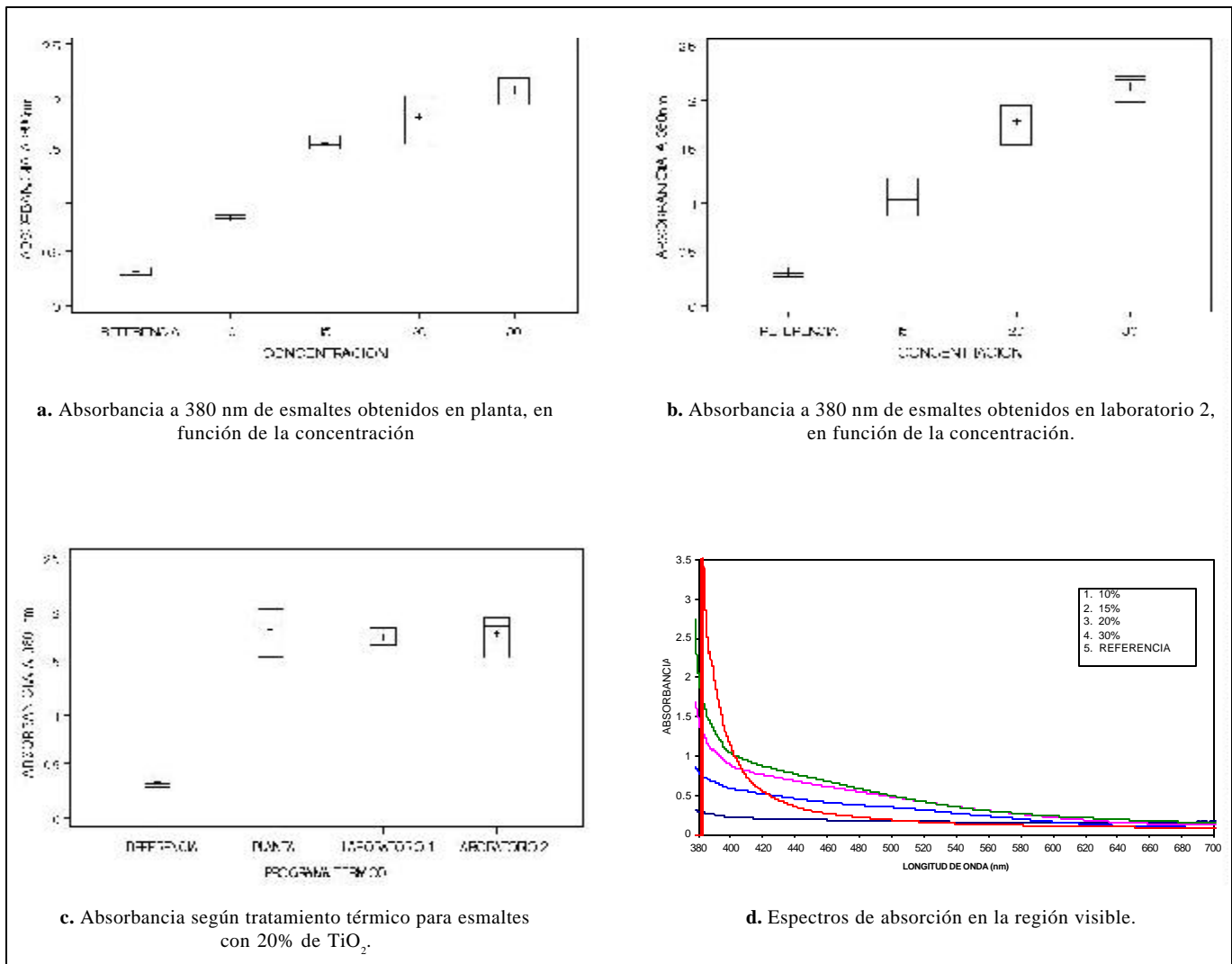
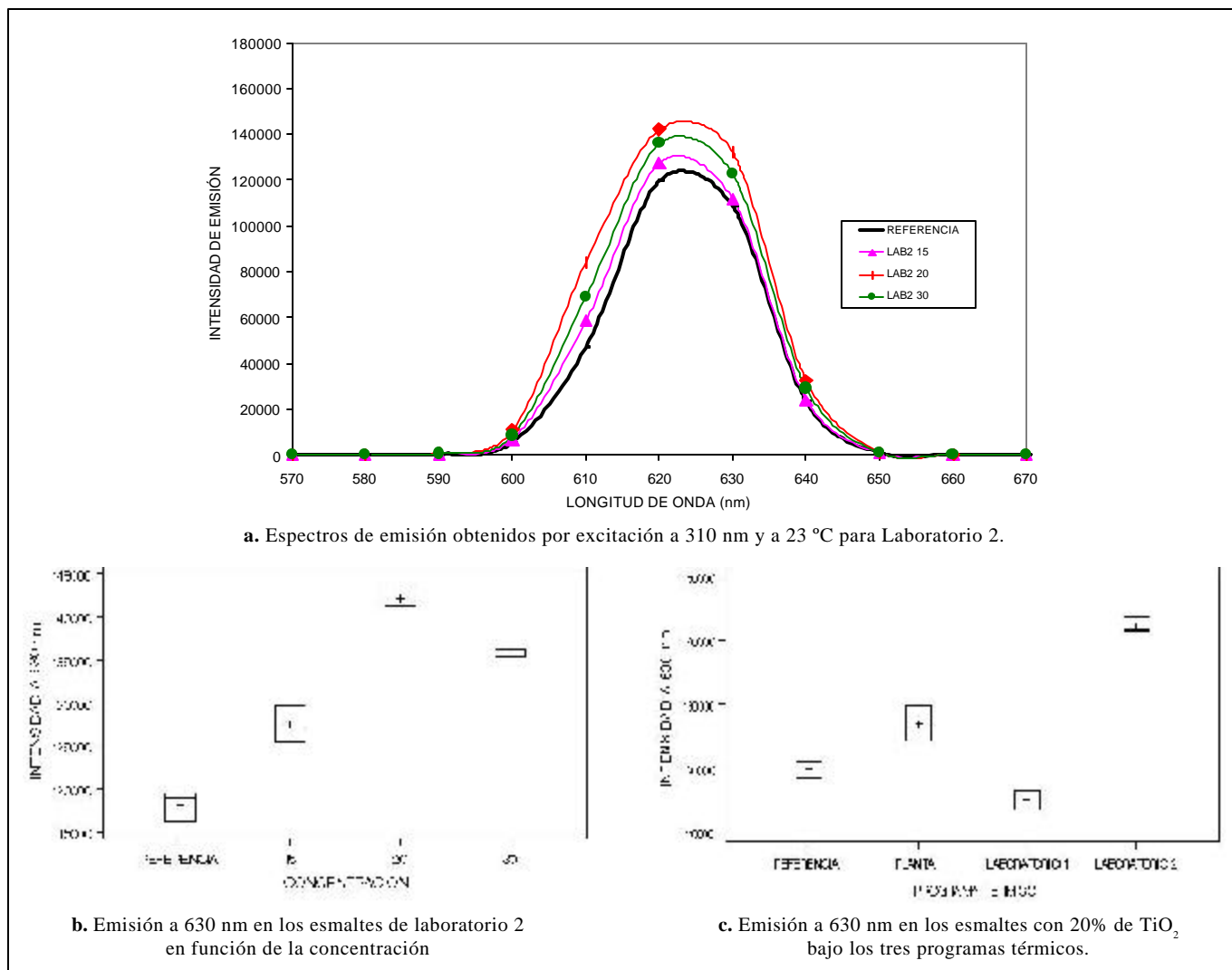
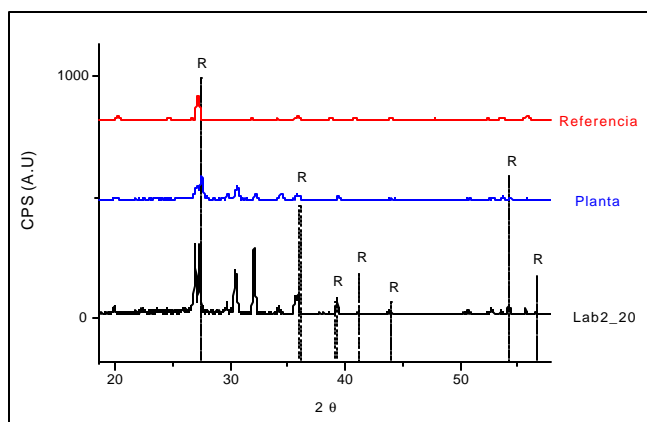


Figura 1. Comportamiento de absorción a 380 nm.



**Figura 2.** Comportamiento de emisión por luminiscencia bajo excitación a 310 nm.



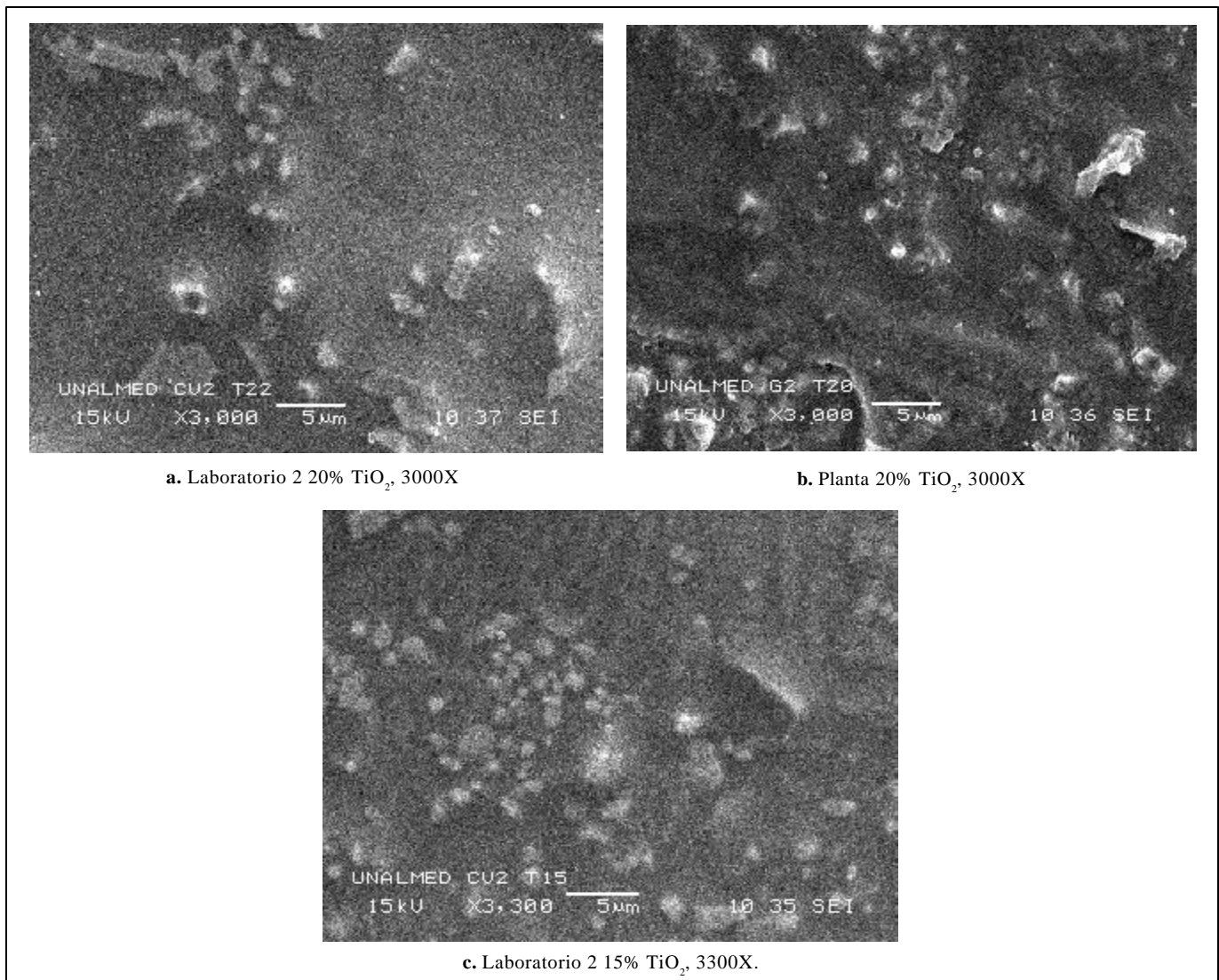
**Figura 3.** Superposición de espectros DRX según procesamiento térmico (base de datos mineralógica Mincrust).

Las imágenes de la figura 4 obtenidas por microscopía electrónica de barrido, evidencian la conservación de la matriz vítrea en los esmaltes e igualmente, tal como sugieren los análisis de DRX, revelan la complejidad de las fases cristalinas presentes ya identificadas. No obstante, se observan formaciones cristalinas más definidas en el esmalte procesado bajo el segundo programa de laboratorio con 20% de TiO<sub>2</sub>, figura 4a, comparado con el esmalte de igual concentración elaborado en planta, figura 4b, y con el esmalte con 15% de TiO<sub>2</sub> igualmente logrado con el segundo programa térmico de laboratorio, figura 4c.

#### Evaluación de la actividad bactericida

Se definieron los siguientes parámetros para evaluar la actividad bactericida de los esmaltes sobre la bacteria





**Figura 4.** Morfologías de las superficies de los esmaltes de Laboratorio 2 y Planta.

*Escherichia coli*, usando cepa de la Facultad Nacional de Salud Pública:

- Concentración de la bacteria en solución acuosa (Patrón de McFarland): 0,001.
- Medio nutritivo Agar chocolate, utilizado como medio de cultivo luego de la exposición a la fuente de luz.
- Replicación del germen quincenal.
- Área superficial de las baldosas 4x4 cm<sup>2</sup>.
- Número de réplicas 3 para cada tipo de esmalte.
- Fuente de luz una lámpara tungsteno-halógena de 75W.
- Distancia de la fuente a la probeta de 1 m.
- Tiempo de iluminación de las probetas inoculadas de 8 horas.
- Temperatura sobre las baldosas iluminadas de máximo 33°C.
- Tiempo de contacto del material inoculado con el medio nutritivo de 1 hora.
- Incubación de las colonias sobrevivientes durante 24 horas a 37°C.

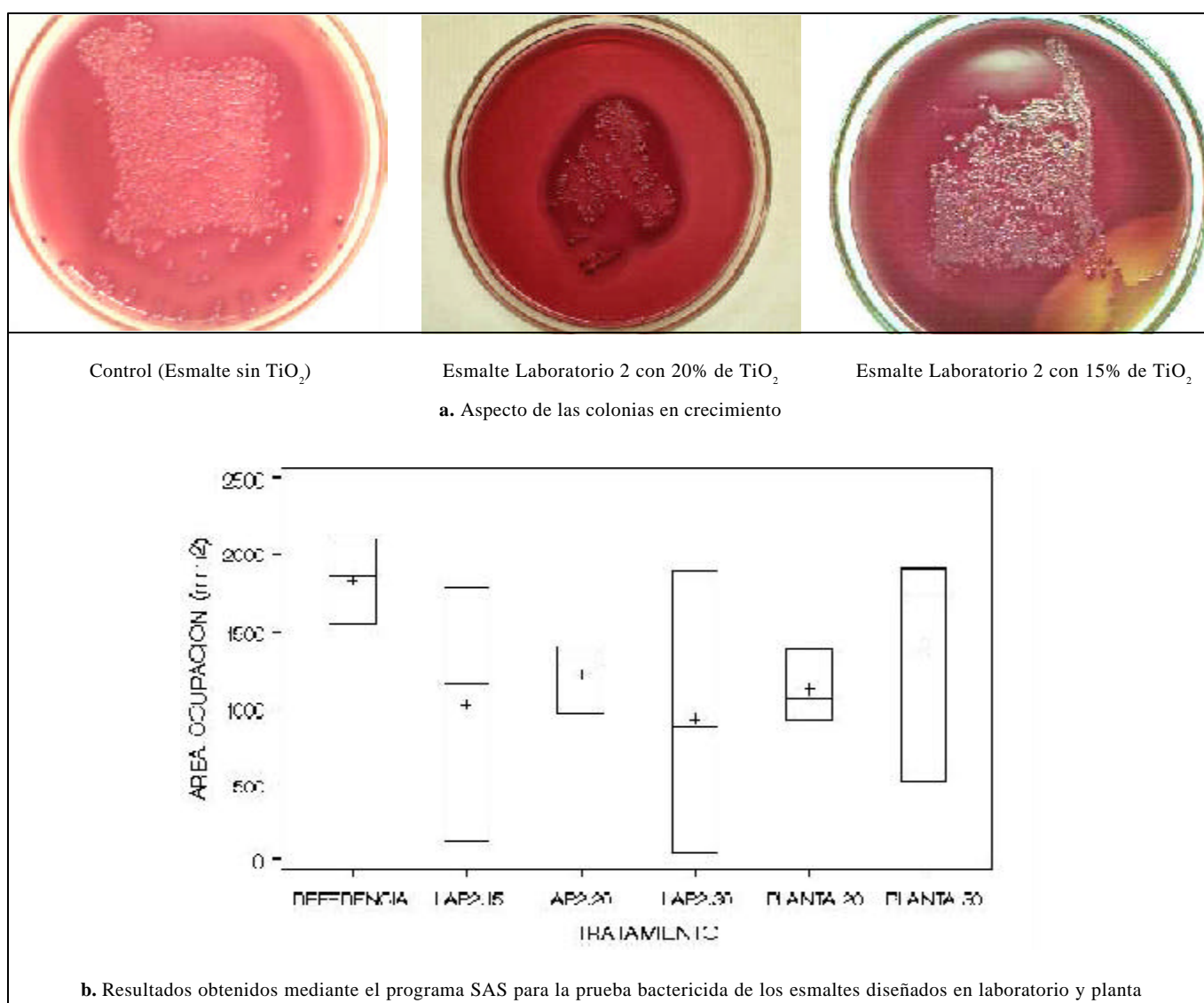
La replicación de la cepa de *E. coli* se realizó en condiciones estériles controladas, en cámara de flujo sometida previamente a irradiación UV por 10 minutos. Las probetas de esmalte se sometieron a lavado y posteriormente se trataron en autoclave para garantizar las condiciones necesarias de esterilización. Se investigó el posible efecto bactericida de los esmaltes acudiendo a un método estimativo basado en la medición del área de ocupación de las colonias en cada probeta, mediante análisis de imagen empleando el programa Scion Image y siguiendo las etapas de:

a. Toma de registros iniciales utilizando una cámara digital Pixera.

b. Conversión de los registros, trazado y medición del área de ocupación. Para cada tratamiento se realizó el procedimiento de medición del área superficial de ocupación cinco veces con el fin de minimizar el error asociado.

c. Tratamiento estadístico de los valores de área de ocupación de las bacterias (comparación de medias y gráficos de dispersión) con el programa SAS.

La figura 5a presenta el aspecto de tres cultivos tras 24 horas de incubación de las bacterias sometidas a contacto con los esmaltes.



**Figura 5.** Fotografías y análisis estadístico de las colonias en crecimiento luego de 8 horas de exposición al esmalte iluminado y tras 24 horas de incubación de las colonias sobrevivientes.

La figura 5b resume los resultados obtenidos utilizando el programa SAS. Si bien la incertidumbre no permite una afirmación concluyente, se observa una tendencia de las medias de las áreas hacia valores inferiores respecto a la media del control, sin observarse diferencias estadísticamente significativas entre las distintas variaciones. Dado que en todos los tratamientos se logró la cristalización de rutilo, es posible que dicha fase cristalina afecte el crecimiento de las bacterias luego de su interacción con la luz, resultado acorde con el reporte de actividad bactericida de cristales de rutilo con orientación preferencial presentado por Mecner (**Mecner P, Krejcová Z, Hollerová I. & Sornad Z.** 2003). Debido al carácter vítreo de los esmaltes, es posible tener para el mismo ion  $Ti^{4+}$  variaciones en la orientación de los tetraedros  $[TiO_4]$  que den cuenta de las ligeras diferencias en las formas de los picos de emisión obtenidos.

En resumen, comparados con la referencia comercial y con los esmaltes procesados en planta, los esmaltes con 15 y 20% de  $TiO_2$  según el segundo tratamiento térmico de laboratorio, presentaron mayor absorción óptica en el intervalo 380 nm - 410 nm y picos de emisión más marcados que incluyen la longitud de 633 nm reportada por Voskanyan como nociva para *E. coli*. Este comportamiento óptico coincide con una más acusada cristalización de  $TiO_2$  en forma de rutilo establecida por DRX y con formaciones cristalinas más definidas observadas por microscopía electrónica de barrido. Las expectativas creadas por estas observaciones ópticas y estructurales se vieron confirmadas por la generación de efecto bactericida sobre las cepas de *E. coli*. Esta evaluación bactericida depende bien sea del fenómeno óptico de emisión o del proceso de fotocatalisis, relacionados con la cristalización de  $TiO_2$  lograda en la matriz vítrea del esmalte.

## Conclusiones

Se desarrollaron concentraciones de  $TiO_2$  y un programa térmico para inducir unos crecimientos preponderantes de cristales en forma de rutilo, inmersos en la matriz vítrea de un esmalte para cerámica sanitaria.

La respuesta de emisión bajo excitación a 310 nm de los esmaltes seleccionados, relacionada con mayor presencia de cristales de rutilo, permite confirmar que son precisamente los cristales de  $TiO_2$  los centros ópticos de absorción tal como sugiere Kumar. De esta forma, puede afirmarse que existe relación entre la generación de centros ópticos de absorción (asociados a la nucleación y crecimiento de cristales de  $TiO_2$ ) y la intensidad de emisión de los espectros obtenidos; igualmente, se favorece

la aparición del proceso fotocatalítico dado que su manifestación depende de la presencia de estos cristales en la superficie de los materiales. Los dos mecanismos pueden incidir en el desarrollo del efecto bactericida.

El efecto logrado mediante el segundo programa térmico en la cristalización de los esmaltes, puede interpretarse como una "afinación de la cristalización" favorecida por la permanencia en la etapa de nucleación y la supresión de la meseta a 680°C que podría favorecer el crecimiento de otras fases cristalinas además del rutilo. Las temperaturas que se requieren para la formación de un buen esmalte superan ampliamente la de transición de anatasa a rutilo, impidiendo la obtención de fases cristalinas de anatasa altamente fotocatalítica. Esta restricción de naturaleza termodinámica es ineludible, pues compromete la formación del esmalte.

Si bien no fue la línea principal de trabajo, sí se logró apreciar la influencia del cerio en la reducción de la temperatura de quema del esmalte, lo que resulta de interés inmediato por la posibilidad de obtener un esmalte dopado con  $CeO_2$  que además de reforzar el efecto bactericida por fotosensibilización del  $TiO_2$ , conserve las propiedades de color blanco y alto brillo originales, con la ventaja de temperaturas más bajas en el procesamiento.

## Agradecimientos

A los ingenieros John Jairo Restrepo de Colcerámica y Juan Antonio Montoya de Sumicol por el apoyo logístico y la conformación de un grupo de trabajo para la realización de este proyecto. Al Grupo de Inmunogenética de la Universidad de Antioquia, especialmente a los profesores Luis Fernando García y Sara París. Al Grupo Cerámicos y Vítreos y al Laboratorio de Microbiología de la Universidad Nacional, en particular, a la bacterióloga Alejandra Giraldo por su aporte en las técnicas microbiológicas para la evaluación bactericida.

## Bibliografía

- Anderson C., Bard A.J.** 1995. An improved photocatalyst of  $TiO_2/SiO_2$  prepared by a sol-gel synthesis, *J. Phys. Chem.*; (99): 9882-9885.
- Candal R.J., Rodríguez J, Colón G.** Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. Proyecto Universidad de Buenos Aires - Agencia de promoción Científica y Tecnológica. En línea: <http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/13cap07.pdf>.
- Doménech X., Jardim W. y Litter M.** Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. CYTED, Proyecto CNEA-CAC-UAQ #95-Q-03-05. En línea: <http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>.

- Durán A. (Ed).** 2004. Introducción a los esmaltes cerámicos. CYTED, Faenza Editrice Ibérica, Madrid, 224 p.
- Fernández Navarro J. M.** 1991. El vidrio. 2ª ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Fundación Centro Nacional del Vidrio, Madrid.
- Fujishima A., Honda K.** 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*; (238): 37-38.
- \_\_\_\_\_, **Rao T., Tryk D.** 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, (1): 1-21.
- Galindo Urquijo, J.** 2001. Viabilidad del uso de vidrio reciclado en la fabricación de fritas para esmaltado cerámico [Trabajo Dirigido de Grado] Facultad Nacional de Minas, Universidad Nacional de Colombia.
- Heller, A.** 1995. Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films, *Acc. Chem. Res*; (28): 503-508.
- Karvinen S, Lamminmäki R.J.** 2003. Preparation and characterization of mesoporous visible-light-active anatase. *Solid State Sciences* (5): 1159-1166.
- Kemmitt T, Al-Salim N.I., Waterland M, Kennedy V.J., Markwitz A.** 2004. Photocatalytic titania coatings. *Current Applied Physics*; (4): 189-192.
- Kumar M., Uniyal A., Chauhan APS & Singh S.P.** 2003. Optical absorption and fluorescent behaviour of titanium ions in silicate glasses. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 26, (3): 335-341.
- Matthews R.W.** 1987. Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide, *J. Phys. Chem*; (91): 3328-3333.
- Mecner P., Krejcová Z., Hollerová I., Sornad Z.** 2003. Controlled crystallisation of TiO<sub>2</sub> in alkaliborosilicate glass and its bactericidal properties. *Ceramics - Silikáty* 47 (2): 56-62.
- Mills A., Lepre A., Elliott N., Bhopal S., Parkin IP., O'Neill S.A.** 2003. Characterisation of the photocatalyst Pilkington ActivTM: a reference film photocatalyst? *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; 160: 213-224.
- Sánchez, E.** 1997. Materias primas para la fabricación de fritas y esmaltes cerámicos. Instituto de Tecnología Cerámica, Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas. Universidad Jaume I, Castellón, España. *Cerámica Industrial* 2.
- Tichell M., Pascual A., Bakali, J.** 1998. Desarrollo de vidriados cerámicos con propiedades ópticas de absorción y emisión, aplicados como esmaltes para azulejos cerámicos con propiedades bactericidas. *Qualicer 98*. Castellón, España.
- Voskanyan K.** UV and visible Light induced mutations in *Escherichia coli*. Department of Radiobiology, Joint Institute of Nuclear Research, Russia. En línea (a)
- \_\_\_\_\_, Some general regularities of ionizing and 633 nm laser radiation action on bacteria. Laboratory of nuclear problems, Joint Institute of Nuclear Research, Russia. En línea (b) <http://www.photobiology.com/photobiology99/contrib/karin/index.html>
- Xie Y, Yuan C.** 2003. Visible-light responsive cerium ion modified titania sol and nanocrystallites for X-2B dye photodegradation. *Applied Catalysis B: Environmental*; (46): 251-259.

Recibido el 25 de abril de 2006

Aceptado para su publicación el 18 de julio de 2006

# REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NO<sub>x</sub> SOBRE SOPORTES CARBONOSOS. EFECTO DEL POTASIO Y EL CO

por

Diana López<sup>a</sup> & Joseph Calo<sup>b</sup>

## Resumen

**López D., & J. Calo:** Reducción catalítica de NO<sub>x</sub> sobre soportes carbonosos. Efecto del potasio y el CO. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (116): 397-406. 2006. ISSN 0370-3908.

Los resultados del papel de CO como agente reductor y los efectos del potasio son registrados para los carbonizados de resina fenólica y carbón Wyodak. El efecto catalítico en la reducción del NO fue la reducción de la energía de activación y mayor producción de CO<sub>2</sub>. La adición de CO cataliza la reducción del NO vía la creación de complejos superficiales más lábiles y facilita la desorción de otros complejos oxigenados. La reducción de N<sub>2</sub>O sobre K-PRC mostró una energía de activación más baja que en la reducción de NO sobre los mismos materiales, produciendo principalmente CO<sub>2</sub>. La adición de CO aumenta la evolución de CO<sub>2</sub> y tiene un efecto sobre el carbonizado K-DWY.

**Palabras clave:** carbonizado, catalizador, desorción a temperatura programada (TPD), reactividad.

## Abstract

Results on the role of CO as a reducing agent and the effects of potassium are reported for the resin char and a Wyodak coal char. It is shown that catalytic enhancement of NO reduction by carbon is accompanied by a lower activation energy and greater CO<sub>2</sub> production. Additional CO in the gas phase catalyses NO reduction via the creation of more labile surface complexes and facilitation of desorption of other oxygen complexes. N<sub>2</sub>O reduction on the K-promoted resin char exhibits lower activation energy than NO reduction over the same materials, and produces primarily CO<sub>2</sub>. Additional CO increases CO<sub>2</sub> evolution and has an effect for the promoted demineralised Wyodak coal char.

**Key words:** char, catalyst, temperature programmed desorption (TPD), reactivity.

a Instituto de Química. Universidad de Antioquia, A.A. 1226 Medellín, Colombia. Correo electrónico: [diana\\_lopez@yahoo.com](mailto:diana_lopez@yahoo.com)

b Brown University, Engineering Division, Providence, USA.

## Introducción

El consumo de combustibles fósiles, fuente principal de energía de la sociedad industrial moderna, está aumentando diariamente. Sin embargo debido al consumo excesivo de energía, estos combustibles se han convertido en la principal fuente de contaminación ambiental debido a las emisiones continuas de CO<sub>2</sub>, CO, hidrocarburos, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y material particulado, las cuales han generado drásticos cambios en fenómenos atmosféricos tales como el incremento de la temperatura global, lluvia ácida, smog fotoquímico, disminución del ozono estratosférico y aumento del ozono troposférico (EPA, 2002).

Particularmente, los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) son considerados como uno de los gases más tóxicos emitidos a la atmósfera durante el proceso de combustión de combustibles fósiles en los sectores de la industria y el transporte.

Aunque actualmente se plantea el uso de tecnologías más limpias para la generación de energía a partir de la biomasa, caídas de agua, viento, colectores solares, celdas electroquímicas e hidrógeno, entre otras, el desarrollo global actual depende básicamente de los combustibles fósiles. Por lo tanto, es necesario desarrollar tecnologías más eficientes y que permitan reducir el nivel de las emisiones de contaminantes. La reducción de NO<sub>x</sub> por adsorbentes puede proporcionar una alternativa apropiada para el control las emisiones de NO<sub>x</sub>.

El carbón, además de ser la reserva energética más importante a nivel mundial, posee un gran número de propiedades que facilitan la obtención de materiales carbonosos con características físicas y químicas especiales. Estas propiedades están asociadas con su capacidad para la adsorción, catálisis y/o reacción con gases contaminantes para su transformación a compuestos que incluso pueden ser aprovechados como materia prima en la industria química. El bajo costo que implica la obtención de materiales carbonosos es de gran interés para su uso en procesos de control de contaminación ambiental. Para la reducción de NO<sub>x</sub>, el carbón puede actuar como reactivo, como catalizador y como soporte del catalizador. Para promover la vida útil y actividad de dichos sistemas, uno de los objetivos básicos es minimizar su papel como reactivo, especialmente en la presencia de oxígeno, y maximizar sus propiedades catalíticas. Por lo tanto el carbón debe incorporar un catalizador para reducir las temperaturas de operación y minimizar las pérdidas por gasificación del carbón.

Hay muchos informes acerca de la reducción de NO por materiales carbonosos impregnados con metales

alcalinos o metales de transición. (Illán-Gómez *et al.*, 1995a-b; Zhao *et al.*, 2002a) estudiaron la reducción de NO con materiales carbonosos impregnados con K, Ca y Fe en la presencia de O<sub>2</sub> y CO, observando un aumento en la conversión de NO. (Zhao *et al.*, 2001b) encontraron que los complejos catalíticos de Na-Fe tiene una actividad sinérgica en la reacción de NO-material carbonoso.

Ciertos gases como NH<sub>3</sub>, CO, y H<sub>2</sub>, actúan como agentes reductores en la reducción de NO sobre materiales carbonosos. En la literatura se ha señalado un mejoramiento en la reducción de NO en la presencia de CO debido a una reacción directa del NO con el CO catalizada por la superficie del carbón (Furusawa *et al.*, 1985; Aarna *et al.*, 1998a y 1999b) o por una reacción indirecta del CO con un oxígeno quimisorbido producido por el NO en la suferficie (Chan *et al.*, 1983).

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos sobre el efecto de un catalizador (potasio), el papel del CO como agente reductor y la población de los complejos superficiales en la reducción catalítica de NO<sub>x</sub> sobre materiales carbonosos.

## Sección experimental

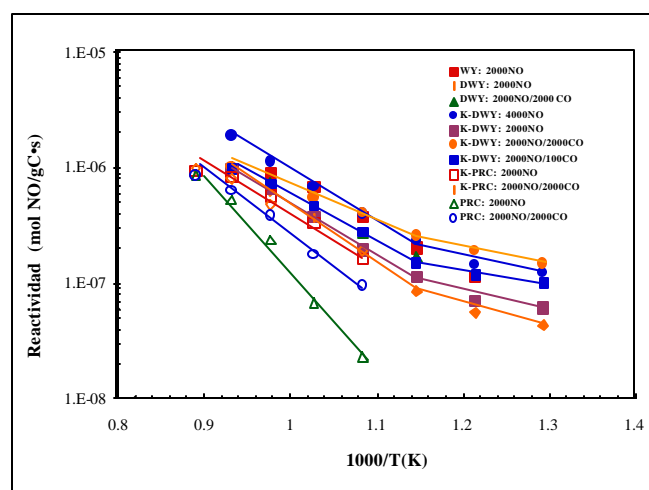
Las medidas de reactividad se realizaron en un reactor de lecho fijo con un sistema de flujo de gases. Se utilizaron concentraciones hasta 4000 ppm de NO, N<sub>2</sub>O, y CO en helio y 10000 ppm de N<sub>2</sub>O. La composición de los gases se analizó en un equipo de quimioluminiscencia para NO<sub>x</sub>, un espectrómetro de masas tipo cuadrupolo (QMS), y un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer, Sigma 3B equipado con 2 columnas en paralelo: Carbosphere (N<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub>), y HayeSep D (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O). Dos tipos de carbonizados fueron examinados en este trabajo. Uno se preparó de la resina de fenol formaldehído, y el otro de muestras de carbón subbituminoso Wyodak obtenidas de un banco de muestras de carbón de PennState (DECS-26/PSOC-1566). Este último fué desmineralizado con HCl/HF. Todas las muestras fueron pirolizadas en un horno a 1273 K por 2 h en un flujo de helio y luego activadas con oxígeno a 793 K; hasta obtener una conversión de aproximadamente 6% para el carbonizado de la resina, y un 10% para el carbonizado de Wyodak. Parte de las muestras fueron impregnadas con acetato de potasio 0.5 M a 333 K por 4 h. El contenido final del potasio en el carbonizado fue determinado por extracción en HCl 1 M por 8 h.

El análisis por absorción atómica indicó un contenido de potasio de 2,03% por peso para el carbonizado de la resina, y 1,21% por peso para el carbonizado desmineralizado de Wyodak.

Los carbonizados fueron tratados térmicamente a 1223 K por dos horas en helio antes de cada experimento. Luego las muestras reaccionaron isotérmicamente en la mezcla de reacción a presión atmosférica hasta alcanzar la estabilización de la concentración de los productos para cada temperatura de reacción. Al final del experimento se cambió el gas de reacción por helio. Después de enfriar el sistema a temperatura ambiente, se realizó una desorción a temperatura programada (TPD) de los complejos superficiales en helio a aproximadamente 1273 K, monitoreando la composición de la fase gaseosa.

## Resultados y discusión

**NO Reducción.** Un resumen de los datos de reactividad se presenta en la Figura 1. Como muestra la figura, en presencia de solo NO, la energía de activación para el carbonizado de la resina fenólica (PRC) fue aproximadamente 180 kJ/mol a temperaturas > 923 K. En presencia de CO, sin embargo, la reactividad aumentó (cerca de un



**Figura 1.** Datos de reactividad para varias muestras de carbonizados en la presencia y ausencia de CO en la mezcla de reacción.

factor de 8 en 923 K), y la energía de activación disminuyó a 97 kJ/mol. En presencia de potasio (K-PRC), la reactividad aumentó de nuevo cerca de un factor de dos a la temperatura más alta, y un factor de diez a la temperatura más baja, con respecto a la del carbonizado de resina en ausencia de CO. La presencia de potasio disminuyó la energía de activación a 89 kJ/mol. Sin embargo, la presencia de cantidades significativas de CO en el gas de reacción no pareció tener ningún efecto apreciable en la reactividad del carbonizado de resina impregnado con potasio, como si lo hubo para el carbonizado sin catalizador. Un resumen de estas energías de activación es presentado en la tabla 1.

En la presencia de solo NO, la energía de activación del carbonizado de Wyodak (WY) fue aproximadamente 68 kJ/mol a temperaturas > 823 K. Esta energía de activación tan baja es debida posiblemente a la presencia de impurezas de materia mineral catalítica; especialmente Ca. La tabla 2 presenta un resumen de energías de activación para la reacción del NO con el carbonizado desmineralizado Wyodak (DWY), impregnado con potasio (K-DWY) y con la adición de CO en el rango de temperatura de 773 a 1073 K. Se observa que la energía de activación del carbonizado desmineralizado no es constante sobre el rango de temperatura estudiado. Como se indica en la Figura 1, allí aparecen dos regímenes diferentes de temperatura, con un cambio de pendiente localizado cerca de 873 K. Este comportamiento

**Tabla 1.** Resumen de las energías de activación para la reacción de NO-carbonizado resina fenólica.

Carbonizado resina fenólica (PRC)	NO (ppm)	CO (ppm)	Energía de activación (kJ/mol) alta T
Sin potasio	2000	-	180
Sin potasio	2000	2000	97
Con potasio	2000	-	89
Con potasio	2000	2000	78

**Tabla 2.** Resumen de las energías de activación para la reacción de NO-carbonizado desmineralizado Wyodak.

Carbonizado desmineralizado (DWY)	NO (ppm)	CO (ppm)	Energía de activación (kJ/mol)	
			baja T	alta T
Sin potasio	2000	-	37	96
Sin potasio	2000	2000	-	72
Con potasio	4000	-	35	81.6
Con potasio	2000	-	34.5	85.7
Con potasio	2000	100	22.8	72.8
Con potasio	2000	2000	31.4	52

ha sido observado por otros (Aarna *et al.*, 1997c; Suuberg *et al.*, 1990) y se ha aceptado que este comportamiento es debido a un cambio en el mecanismo de un control de la velocidad de desorción (a temperatura baja) a un control de la velocidad de formación de complejos superficiales oxigenados (a alta temperatura).

En la presencia de CO en la mezcla de reacción, la reactividad del carbonizado desmineralizado de Wyodak (DWY) aumentó por un factor de dos a 773 K, con prácticamente ningún efecto a alta temperatura. La presencia de potasio aumentó la reactividad a temperaturas < 923 K sólo alrededor de un 50%, en comparación con el carbonizado desmineralizado en ausencia de CO. Esto supone que la presencia de potasio cataliza la reacción del NO-Carbonizado aumentando el número de sitios activos y/o la velocidad de movimiento en estos sitios, así como disminuyendo la energía de activación. Sin embargo, el efecto más significativo se observó para el carbonizado desmineralizado de Wyodak impregnado con potasio (K-DWY) con la presencia de CO. En este caso la reactividad aumentó cerca de 50% en el régimen de alta temperatura, y a un factor de tres en el régimen de baja temperatura, con respecto al K-DWY en la ausencia de CO. Las energías de activación disminuyeron en ambos regímenes de temperatura.

Se encontró también que siempre que hay un aumento de la reactividad debido a la catálisis por potasio o CO, la relación de los productos CO/CO<sub>2</sub> para el PRC disminuyó; es decir, hubo aumento en la producción CO<sub>2</sub>. Sin embargo, la relación CO/CO<sub>2</sub> del DWY aumentó en la presencia de potasio y disminuyó en la presencia de CO. Las reactividades fueron cercanas a primer orden en NO para todas las muestras, lo que es consistente con los resultados previamente registrados para la muestra PRC (Calo *et al.*, 2001).

Los espectros de desorción térmica para el CO y CO<sub>2</sub> de los carbonizados de resina (PRC) indicaron que había considerablemente más complejos superficiales oxigenados en el carbonizado K-PRC que en el carbonizado sin impregnar (PRC) (6 veces a 1073 K), y esta diferencia aumentó con la disminución de la temperatura de reacción (12 veces a 923 K). Esto es consistente con la observación antes mencionada que el catalizador (potasio) aumenta la eficiencia con la disminución de la temperatura.

Sin embargo, una vez más, un comportamiento diferente se observó para el carbonizado desmineralizado Wyodak (DWY). En la Figura 2 se presentan los rendimientos de desorción de CO y CO<sub>2</sub> de las muestras DWY y K-DWY. Se puede observar que el carbonizado DWY ex-

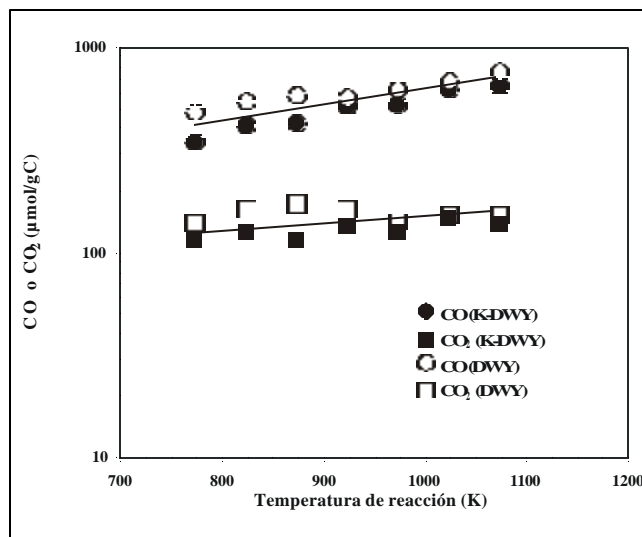


Figura 2. Rendimientos de desorción de CO y CO<sub>2</sub> para el carbonizado desmineralizado Wyodak con y sin catalizador (K-DWY y DWY) después de reacción en 2000 ppm NO.

hibe levemente cantidades mas grandes de complejos oxigenados que el impregnado con potasio, especialmente a bajas temperaturas. Sin embargo, el carbonizado con potasio presenta mayor reactividad y una relación de productos CO/CO<sub>2</sub> más grande. Este comportamiento es consistente con la presencia de potasio aumentando la velocidad de movimiento en sitios activos.

Los espectros del CO<sub>2</sub> para el carbonizado de resina y el carbonizado desmineralizado de Wyodak ambos impregnados con potasio son presentados en la Figura 3. Como se observa, bajo estas condiciones, la concentración de NO

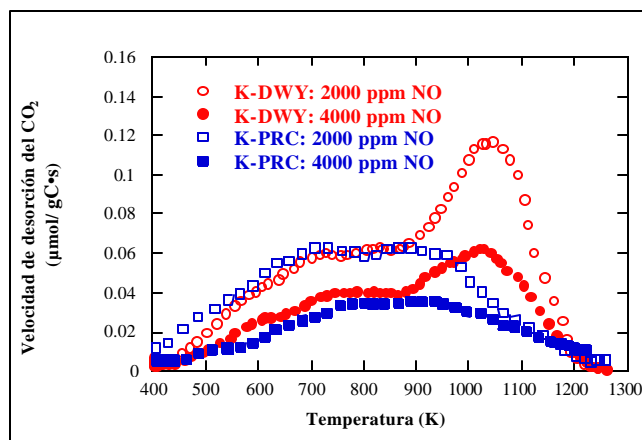
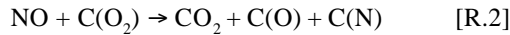


Figura 3. Velocidades de desorción del CO<sub>2</sub> para los carbonizados de resina y desmineralizado Wyodak con catalizador (K-PRC y K-DWY) después de reacción en 2000 ppm y 4000 ppm NO a 1073 K.



afecta apreciablemente la población de complejos oxigenados que producen  $\text{CO}_2$ , tanto que la población disminuye al aumentar la concentración de NO. Este mismo efecto se notó para todas las temperaturas. Un mecanismo se ha propuesto para explicar este comportamiento incorporando los siguientes pasos en el mecanismo de reacción de NO-Carbonizado:



El primero ha sido propuesto en la literatura [12], y el último es propuesto basado en este trabajo.

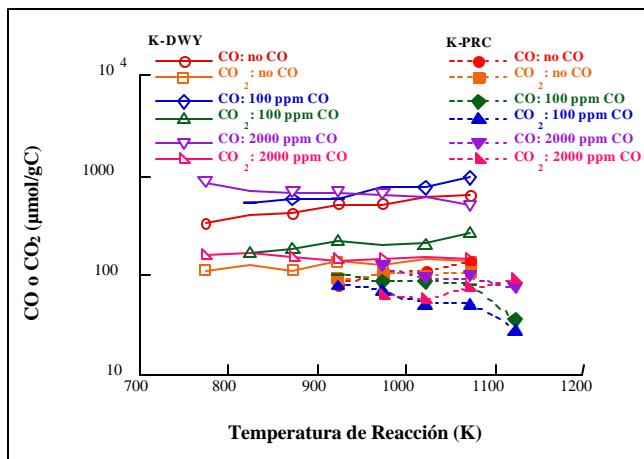
El efecto de la adición de CO en los rendimientos térmicos de desorción para el carbonizado K-PRC y K-DWY es resumido en la Figura 4. Los rendimientos de desorción de CO y  $\text{CO}_2$  son apreciablemente más grandes en el caso del K-DWY que para el K-PRC. Esto podría ser por lo menos parcialmente debido al efecto de la materia mineral residual en el carbonizado desmineralizado. Como se observa, en el caso de la ausencia de CO, los rendimientos de desorción del CO y  $\text{CO}_2$  aumentan con el aumento en la temperatura de la reacción para ambos carbonizados. La adición de 100 ppm CO en el caso del carbonizado K-PRC altera esta tendencia y los rendimientos de desorción de CO y  $\text{CO}_2$  permanecen prácticamente constantes o muestran un leve decrecimiento con la temperatura de reacción. Sin embargo, la adición de 100 ppm CO en el caso del carbonizado K-DWY causa un mayor rendimiento de desorción de CO y  $\text{CO}_2$  que los obtenidos para la reacción en solo NO y se favorecen con el aumento en la tempera-

tura de la reacción. Esto es consistente con el aumento observado en la reactividad. Sin embargo, la producción de  $\text{CO}_2$  y los rendimientos de los complejos oxigenados que producen  $\text{CO}_2$  son mayores. Por lo tanto, se propone que bajo estas condiciones, dos procesos ocurren en paralelo: NO reacciona con sitios con velocidades de movimiento más rápidas para producir  $\text{CO}_2$ , y complejos oxigenados más estables que desorben  $\text{CO}_2$  se forman en otros sitios.

En el caso del carbonizado de resina K-PRC, la adición de 2000 ppm CO causa una disminución en los rendimientos de desorción de CO y  $\text{CO}_2$  con la temperatura de reacción. Así, grandes cantidades de CO causan un agotamiento significativo en la población de los complejos oxigenados con respecto al caso para la reacción en solo NO. Sin embargo, como se muestra en la Figura 1, la reactividad de la reducción de NO en el carbonizado K-PRC parece ser menos sensible en la presencia de CO con el aumento de la temperatura de reacción.

En el caso del carbonizado K-DWY, la adición de 2000 ppm CO causa una disminución en el rendimiento de desorción de CO con el aumento en la temperatura de reacción. Sin embargo, a temperaturas  $< 973$  K, los rendimientos de desorción de CO son mayores que los obtenidos durante la reacción con solo NO, lo cual soporta el incremento en la reactividad a bajas temperaturas. Por otro lado, los rendimientos de desorción de  $\text{CO}_2$  permanecen relativamente constantes con el aumento de la temperatura de reacción, pero aun mayores que los obtenidos durante la reacción en solo NO a bajas temperaturas.

En forma simplificada, el mecanismo de reducción de NO en un carbón impregnado con metal se puede separar en dos procesos –la formación de complejos oxigenados en la superficie y la desorción de ellos. Además, la formación de complejos oxigenados ocurre vía dos procesos: (1) el proceso redox en los sitios catalíticos del metal; por ejemplo, oxidación del metal por el NO y reducción por el carbón; y (2) la quimisorción no-catalítica del NO en sitios activos del carbón (Suuberg *et al.*, 1990). Aunque ambos procesos ocurren en paralelo, en la presencia de un catalizador activo de metal, el proceso redox parece generalmente ser el mecanismo dominante. El efecto de potasio en la reactividad de PRC es aumentar el número de sitios activos; mientras que el efecto de potasio en la reactividad del carbonizado K-DWY es aumentar la velocidad del movimiento en estos sitios. En este contexto, las siguientes hipótesis mecánicas parecen reconciliar nuestras observaciones. A bajas temperaturas de reacción, el comportamiento de desorción de los complejos oxigenados controla la reactividad global de la reducción. Eso es, el



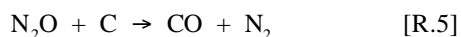
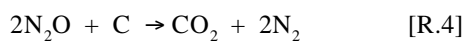
**Figura 4.** Rendimientos de desorción de CO y  $\text{CO}_2$  para los carbonizados desmineralizado Wyodak y resina (K-DWY y K-PRC) después de reacción en 2000 ppm NO y en la presencia de las cantidades indicadas de CO en función de la temperatura.

ciclo redox en los sitios del potasio es suficientemente rápido para producir los sitios oxidados del carbón tan rápidamente como ellos son des poblados debido a la desorción. Con el aumento de la temperatura, sin embargo, la velocidad de desorción llega a ser lo suficientemente rápida que el proceso limitante de la velocidad llega a ser la velocidad reacción con sitios de potasio. La adición de CO en la fase gaseosa no parece intervenir con el proceso de oxidación catalítico para el carbonizado K-PRC; sin embargo, en el caso del carbonizado K-DWY, la adición de CO aumentó la reactividad y la formación de complejos oxigenados superficiales. La adición de CO aumentó la reactividad sólo a bajas temperaturas, probablemente vía la formación de complejos más lábiles formados por el CO (Calo *et al.*, 2001):



### N<sub>2</sub>O Reducción

N<sub>2</sub>O ha sido reportado como un intermedio en la reacción del NO-carbón a bajas temperaturas (Illán-Gómez *et al.*, 1995c; Kapteijn *et al.*, 1996). La reacción heterogénea de N<sub>2</sub>O con el carbón puede reducir N<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub> y producir CO<sub>2</sub> y CO:



A bajas temperaturas, los productos principales de la reacción son N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> (Zhu *et al.*, 2000; Illán-Gómez *et al.*, 1995d; Rodríguez-Mirasol *et al.*, 1994; Smith *et al.*, 1957; Strickland-Constable, 1938a), y la cantidad de CO aumenta con el aumento de la temperatura.

La literatura revela conclusiones conflictivas con respecto al efecto del CO en la reacción N<sub>2</sub>O-carbon. Por una parte se ha observado que la adición de CO aumenta generalmente la reducción N<sub>2</sub>O (Kapteijn *et al.*, 1996; Strickland-Constable, 1938a-b; Madley *et al.*, 1953); mientras por otro lado (Rodríguez-Mirasol *et al.*, 1994) concluyeron que el CO no tiene un efecto directo en la reacción de N<sub>2</sub>O con el carbonizado. Por lo tanto en este trabajo, los efectos del CO y el potasio en la reacción N<sub>2</sub>O-carbón fueron explorados.

### Resultados de la reactividad

Un resumen de los datos de reactividad y las energías de activación son presentados en la Figura 5 y la Tabla 3, respectivamente. Aparentemente, la presencia de potasio reduce la reactividad. La energía de activación para el carbonizado K-PRC fue 65 kJ/mol, sin embargo, su

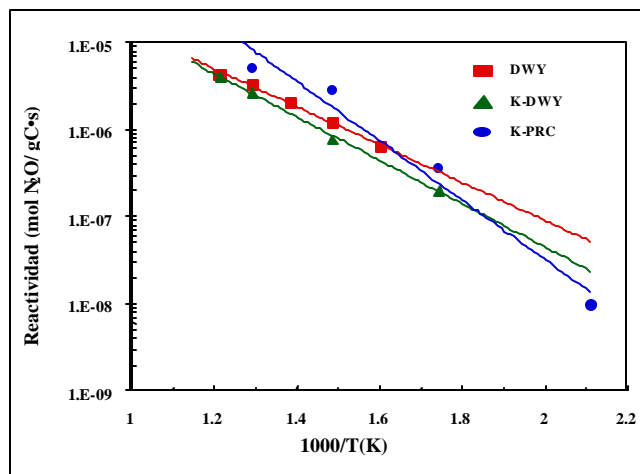


Figura 5. Datos de reactividad para las muestras de carbonizados en 10000 ppm N<sub>2</sub>O.

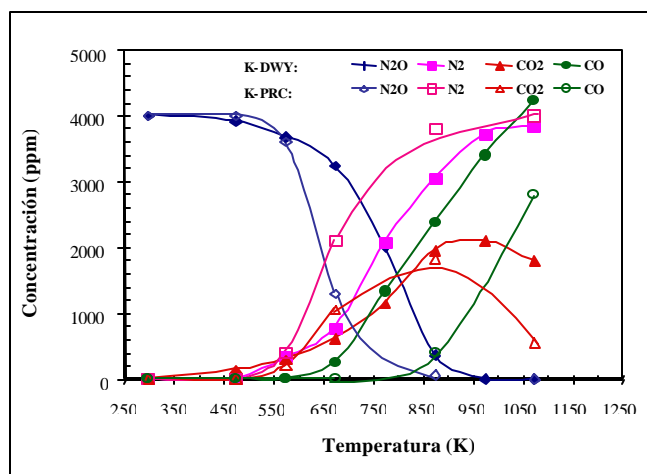
Tabla 3. Resumen de las energías de activación para la reacción de N<sub>2</sub>O con diferentes carbonizados.

Carbonizado	N <sub>2</sub> O (ppm)	Energía de activación (kJ/mol)
K-PRC	10000	65
DWY	10000	41
K-DWY	10000	47

reactividad fue mayor que para las muestras desmineralizadas de Wyodak a temperaturas > 573 K. Ambos carbonizados impregnados con potasio mostraron un orden de reacción cercano a la unidad. También, la reducción de N<sub>2</sub>O en estas muestras mostró energías de activación más bajas que las obtenidas para la reducción de NO sobre el mismo material. Esto es atribuido a la débil energía del enlace N-O (Zhu *et al.*, 2000).

Los resultados de dos experimentos representativos TPR (reacción a temperatura programada) son presentados en la Figura 6. Como se observa, la reducción de N<sub>2</sub>O sobre los dos carbonizados impregnados con potasio empiezan alrededor de 473 K, mientras que una reducción apreciable de NO empieza a temperaturas más altas.

La reducción de N<sub>2</sub>O sobre el carbonizado K-PRC exhibe mayor reactividad a alta temperatura y mayor rendimiento de los productos N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> que el K-DWY. Este comportamiento puede ser atribuido a la mayor cantidad de potasio impregnado en el carbonizado como también a una mejor dispersión del catalizador. La reducción de N<sub>2</sub>O sobre el carbonizado K-PRC produce principalmente CO<sub>2</sub> y muy poco CO a bajas temperaturas (el CO producido a



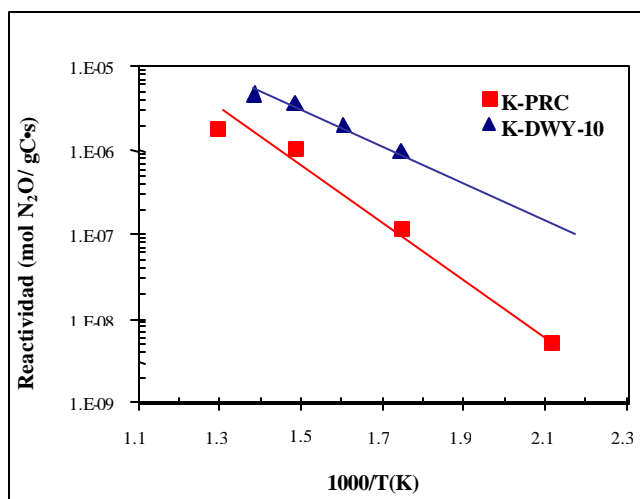
**Figura 6.** Comportamiento de las especies durante la reacción a temperatura programada (TPR) a 20 K/min en 4000 ppm  $N_2O$  en helio sobre los carbonizados desmineralizado Wyodak (K-DWY) y resina (K-PRC).

altas temperaturas es atribuido a la gasificación del  $CO_2$ ). Sin embargo, mayor cantidad de CO es producido sobre el carbonizado K-DWY. Esto pudiera deberse a un efecto de la material mineral residual en el carbonizado desmineralizado, facilitando la desorción de complejos C(O) formados previamente durante la reacción.

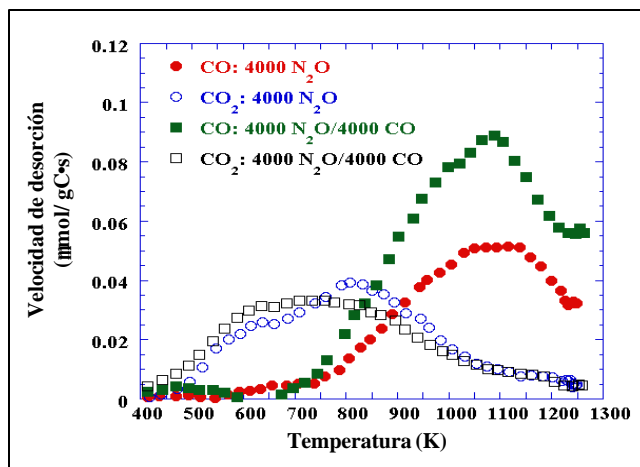
### Efecto de la adición de CO y la población de los complejos oxigenados:

Un resumen de reactividades del carbonizado de la resina y del desmineralizado Wyodak ambos impregnados con potasio, en la presencia de CO es presentado en la Figura 7. Como se observa, el K-DWY exhibe mayor reactividad que el K-PRC. Esto puede ser atribuido al efecto de la materia mineral residual en el carbonizado desmineralizado Wyodak.

Para el carbonizado de resina K-PRC, la adición de CO en la mezcla de reacción no tiene un efecto observable en la velocidad de reducción de  $N_2O$ . Una comparación de los datos de evolución de CO y  $CO_2$  para la muestra K-PRC siguiendo la reacción a 673 K en 4000 ppm  $N_2O$  y en una mezcla de 4000 ppm  $N_2O/4000$  ppm CO se presenta en la Figura 8. Se nota que aunque la evolución de  $CO_2$  permanece esencialmente igual, la evolución de CO es mucho mayor en el caso de la adición de CO. El hecho que la evolución de  $CO_2$  permanezca igual es consistente con el hecho que la velocidad de reducción  $N_2O$  sea la misma. El aumento en la evolución de CO podría ser debido a CO desorbido a temperaturas mas bajas y re-quimisorbido para



**Figura 7.** Datos de reactividad para los carbonizados desmineralizado Wyodak (K-DWY) y resina (K-PRC) en una mezcla de 4000 ppm  $N_2O/4000$  ppm CO.



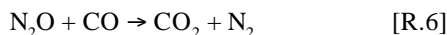
**Figura 8.** Comparación de los datos de evolución de CO y  $CO_2$  para el carbonizado K-PRC después de la reacción a 673 K en 4000 ppm  $N_2O$  y en una mezcla de 4000 ppm  $N_2O/4000$  ppm CO.

producir complejos a temperaturas más altas (Rodríguez-Mirasol *et al.*, 1994; Hall *et al.*, 1989).

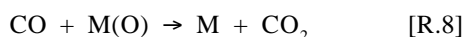
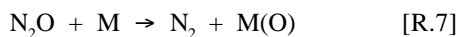
Sin embargo, diferentes resultados se obtuvieron para el carbonizado K-DWY. Para este carbonizado, la presencia de CO aumenta la reactividad y disminuye la energía de activación aproximadamente a 37 kJ/mol. Además, la conversión  $N_2O$  sobre este carbonizado a 673 K en 4000 ppm  $N_2O$  fue del 10%, mientras la adición de 4000 ppm CO aumentó la conversión a 74%, produciendo grandes cantidades de  $N_2$  y  $CO_2$ . El efecto de la adición de CO en

la distribución de los productos gaseosos para este carbonizado es presentado en la Figura 9.

Como se observa, la cantidad de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  son iguales, lo que indica que en la presencia de  $\text{CO}$ , la relación estequiométrica es:



La adición de  $\text{CO}$  aumenta la reactividad, probablemente vía la reacción indirecta de  $\text{CO}$  con un oxígeno quimisorbido depositado por el  $\text{N}_2\text{O}$  en la superficie, creando un sitio libre para una posterior reacción con  $\text{N}_2\text{O}$ . Sin embargo, la adición de  $\text{CO}$  parece no afectar los espectros de desorción del  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  para el carbonizado K-DWY, como se muestra en la Figura 10. Por lo tanto, se asume que en la presencia de  $\text{CO}$ , el  $\text{CO}$  reacciona con oxígeno quimisorbido producido por la descomposición  $\text{N}_2\text{O}$  en un sitio catalítico activo de la materia mineral residual en el carbonizado desmineralizado, liberando  $\text{CO}_2$  y creando un sitio activo libre para posterior reacción con  $\text{N}_2\text{O}$ :



## Conclusiones

### Reducción de $\text{NO}$ :

- La reactividad de la reducción de  $\text{NO}$  para los diferentes carbonizados tuvo un comportamiento cercano a primer orden. Un aumento en la concentración de  $\text{NO}$  disminuyó la relación de los productos  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ; es decir, relativamente más  $\text{CO}_2$  fue producido al aumentar la concentración de  $\text{NO}$ . La energía de activación está en el rango de 160-180 kJ/mol para el carbonizado PRC, y disminuye a 80-90 kJ/mol para el mismo carbonizado impregnado con potasio. Las energías de activación son aun menores para el carbonizado de Wyodak y las reactividades exhiben un comportamiento de dos regímenes.
- La adición de  $\text{CO}$  "cataliza" la reducción de  $\text{NO}$  vía la creación de complejos más lábiles y facilitando la desorción de otros complejos oxigenados superficiales. Sin embargo, el efecto catalítico del  $\text{CO}$  es apreciable sólo a bajas temperaturas donde la reacción global es controlada por la velocidad de desorción de los complejos superficiales. Cuando la temperatura aumenta, el efecto catalítico del  $\text{CO}$  disminuye cuando la formación de los complejos superficiales llega a ser la etapa limitante de la velocidad. La energía de activación es comparable a la obtenida con el potasio.

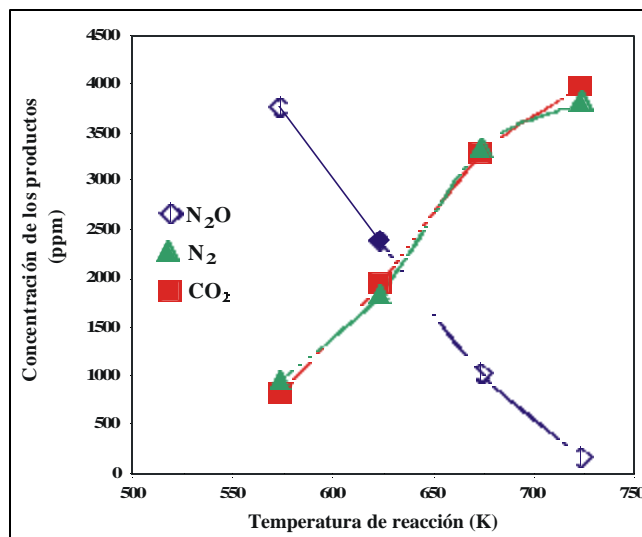


Figura 9. Distribución de los productos gaseosos de la reacción en una mezcla de 4000 ppm  $\text{N}_2\text{O}$ /4000 ppm  $\text{CO}$  sobre el carbonizado (K-DWY) en función de la temperatura.

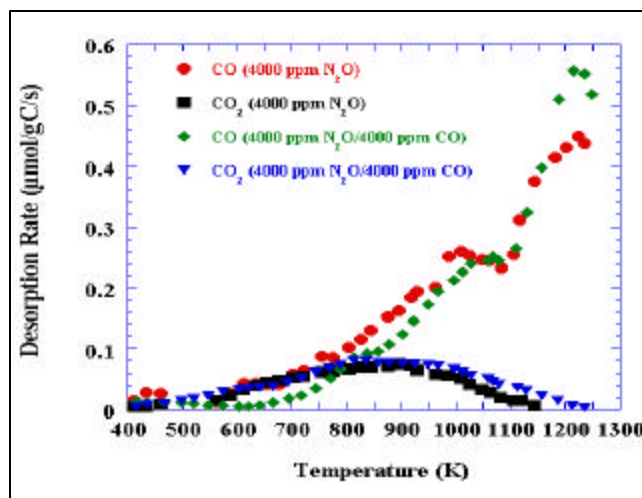


Figura 10. Comparación de los datos de evolución de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  para el carbonizado K-DWY después de la reacción a 673 K en 4000 ppm  $\text{N}_2\text{O}$  y en una mezcla de 4000 ppm  $\text{N}_2\text{O}/4000$  ppm  $\text{CO}$ .

- El efecto del potasio fue aumentar apreciablemente la reactividad aumentando el número de sitios de reacción vía la dispersión de catalizador, y reduciendo la energía de activación. La adición de  $\text{CO}$  aumentó la reactividad, pero este efecto es secundario a la catálisis del metal y es solamente evidente a bajas temperaturas. En el carbonizado Wyodak, sin embargo, la adición de potasio aumentó la velocidad de movimiento en sitios activos.

- El mejoramiento en la reducción de NO por el carbón por medios “catalíticos” está acompañado de una energía de activación más baja y una mayor producción de CO<sub>2</sub>. Este último es beneficioso ya que significa que menos carbón se consume por molécula de NO reducido.

### Reducción de N<sub>2</sub>O

- La reducción de N<sub>2</sub>O con el carbonizado K-PRC exhibió una energía de activación (65 kJ/mol) mas baja que la obtenida para la reducción de NO sobre el mismo material. Esto es atribuido a la débil energía del enlace N-O en el N<sub>2</sub>O. Esta es también la razón que la reducción del N<sub>2</sub>O ocurra a mas bajas temperaturas que la reducción del NO.
- En el rango de concentración investigado, el orden de reacción para la reducción N<sub>2</sub>O es cercano a primer orden sobre los carbonizados K-PRC y K-DWY, y orden cero sobre el carbonizado PRC. Este comportamiento es atribuido al hecho que la reacción es controlada por la formación de complejos superficiales catalizada por sitios metálicos en el carbonizado K-PRC, y la desorción de complejos oxigenados en el carbonizado PRC.
- El carbonizado K-PRC exhibió mayor reactividad a altas temperaturas y mayor producción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> que el carbonizado K-DWY. Este comportamiento puede atribuirse a que más cantidad de potasio es presente en el carbonizado K-PRC, así como posiblemente mejor dispersión del potasio en el carbonizado de la resina. El CO producido a altas temperaturas, es atribuido a la gasificación del CO<sub>2</sub> en el caso del carbonizado K-PRC y a desorción de complejos C(O) previamente formados durante la reacción para el caso del carbonizado K-DWY.
- Para el carbonizado K-PRC, la adición de CO en la mezcla de reacción no tuvo un efecto observable en la velocidad de reducción del N<sub>2</sub>O. Sin embargo, para el carbonizado K-DWY, el efecto de la adición de CO fue aumentar la reactividad y la producción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, probablemente vía reacción del CO con oxígeno quimisorbido producido por la descomposición N<sub>2</sub>O en sitios activos catalíticos de la materia mineral residual en el carbonizado desmineralizado Wyodak. El carbonizado K-DWY exhibió mayor reactividad que el carbonizado K-PRC, como tambien mayor producción de CO<sub>2</sub>. Esto es atribuido al efecto de la materia mineral residual en el carbonizado desmineralizado Wyodak.

### Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el University Coal Research Program of the National Energy Technology Laboratory del Departamento de Energía de U.S. proyecto No. DE-FG26-97PC97267. D. López agradece a Fulbright-Colciencias por el soporte financiero.

### Bibliografía

- Aarna, I. & Suuberg, E. M.** 1998a. A study of the reaction order of the carbon gasification reaction. En: 27<sup>th</sup> International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh. pp: 3061-3068.
- \_\_\_\_\_, 1999b **The Role of Carbon Monoxide in the NO-Carbon Reaction.** Energy and Fuels, **13** (6): 1145-1153.
- \_\_\_\_\_, 1997c. A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction. Fuel, **76** (6): 475-491.
- Calo, J., López, D., Burnett, A., Aarna, I. & Suuberg, E. M.** 2001. The NO-carbon reaction: the influence of CO and potassium on reactivity and populations of surface complexes. En: Proc. Carbon '01, Lexington, KY. Paper No. 61.
- Chan, L.K., Sarofim, A.F. & Beer, J.M.** 1983. Kinetics of the NO-carbon reaction at fluidized bed combustor conditions. Combustion & Flame, **52**: 37-45.
- EPA,** 2002. Latest findings on national air quality: 2001 status and trends. (EPA-454/K-02-01).
- Furusawa, T., Tsunoda, M., Tsujimura, M. & Adschiri, T.** 1985. Nitric oxide reduction by char and carbon monoxide: Fundamental kinetics of nitric oxide reduction in fluidized bed combustion of coal. Fuel, **64** (9): 1306-1309.
- Hall P.J. & Calo J.M.** 1989. **Secondary interactions upon thermal desorption of surface oxides from coal chars.** Energy and Fuels, **3** (3): 370-376.
- Illán-Gómez, M.J., Linares-Solano A., Radovic L.R. & Salinas-Martínez de Lecea C.** 1995a. **NO Reduction by Activated Carbons. 4. Catalysis by Calcium.** Energy and Fuels, **9** (1): 112-118.
- \_\_\_\_\_. 1995b. **NO Reduction by Activated Carbons. 5. Catalytic Effect of Iron.** Energy and Fuels 1995, **9** (3): 540-548.
- \_\_\_\_\_. 1995c. **NO Reduction by Activated Carbons. 3. Influence of Catalyst Loading on the Catalytic Effect of Potassium.** Energy & Fuels, **9** (1): 104-111.
- \_\_\_\_\_. 1995d. **NO Reduction by Activated Carbons. 2. Catalytic Effect of Potassium.** Energy & Fuels, **9** (1): 97-103.
- Kapteijn F., Rodríguez-Mirasol J. & Moulijn J.** 1996. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. Applied Catalysis B: Environmental, **9** (1-4): 25-64.
- Madley D. & Strickland-Constable R.** 1953. The kinetics of the oxidation of charcoal with nitrous oxide. Faraday Society-Transactions, **49**: 1312-1324.
- Rodríguez-Mirasol J., Ooms A., Pels J., Kapteijn F. & Moulijn J.** 1994. NO and N<sub>2</sub>O decomposition over coal char at fluidized-

bed combustion conditions. *Combustion and Flame*, **99** (3-4): 499-507.

**Smith N., Lesnini D. & Mooi J.** 1957. **The Oxidation of Carbon by Nitrous Oxide.** *J. Phys. Chem.*, **61** (1): 81-86.

**Strickland-Constable R.** 1938a. Part played by surface oxides in the oxidation of carbon. *Faraday Society-Transactions*, **34**: 1074-1079.

\_\_\_\_\_. 1938b. The oxidation of carbon by nitrous oxide. *Faraday Society-Transactions*, **34**: 1374-1384.

**Suuberg, E.M., Teng, H. & Calo, J.M.** 1990. Studies on the kinetics and mechanism of the reaction of NO with carbon. En: 23<sup>rd</sup> International Symposium on Combustion, Pittsburgh. pp: 1199-1205.

**Zhao, Z.B, Li, W. & Li, B.Q.** 2002a. Catalytic reduction of NO by coal chars loaded with Ca and Fe in various atmospheres. *Fuel*, **81** (11-12): 1559-1564.

\_\_\_\_\_, Guan, R.G. & Li, B.Q. 2001b. *Fuel Chem. Technol.*, **29** (3): 232.

**Zhu Z., Radovic LR. & Lu G.** 2000. Effects of acid treatments of carbon on N<sub>2</sub>O and NO reduction by carbon-supported copper catalysts. *Carbon*, **38** (3): 451-464.

Recibido el 1° de noviembre de 2005

Aceptado para su publicación el 27 de julio de 2006

# EFFECTO DE LA SENSIBILIZACIÓN EN OXIDACIÓN FOTO-CATALÍTICA

por

Edgar A. Páez Mozo\*

## Resumen

**Páez Mozo, E.A.:** Efecto de la sensibilización en oxidación foto-catalítica. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (116): 407-417. 2006. ISSN 0370-3908.

Se presentan los resultados de investigaciones sobre la actividad foto-oxidativa de sólidos sensibilizados con diferentes compuestos de coordinación. Estos materiales se han empleado en procesos de oxidación selectiva y de oxidación avanzada. La sensibilización del  $\text{TiO}_2$  con complejos del tipo  $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{O})_2(\text{L})_4$  facilita el proceso de transferencia del oxígeno molecular a sustratos como la  $\text{PPh}_3$  y ciclohexeno bajo iluminación. La sensibilización con ftalocianinas metálicas ( $\text{TSPcM}/\text{TiO}_2$ ) donde  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  y  $\text{Zn}$  muestra una sinergia que se evidencia por un aumento en la velocidad de reacción de oxidación del ciclohexeno en medio orgánico independiente del metal central. La presencia de depósitos de platino en el  $\text{TiO}_2$  sensibilizado con carboxiftalocianinas presenta un incremento en la foto-oxidación del fenol en medio acuoso, bajo irradiación con luz visible. La oxidación de mercaptanos con ftalocianinas intercaladas en sólidos básicos (Hidrotalcita y zeolitas) es posible en ausencia de un medio alcalino externo y bajo iluminación se generan productos de oxidación avanzada.

**Palabras clave:** Foto oxidación, sensibilización, ftalocianinas, sólidos básicos: zeolitas, hidrotalcita,  $\text{TiO}_2$ .

## Abstract

The results of our investigations on the photooxidation activity of sensitized solids with different coordination compounds are shown. These materials have been used in selective oxidation and advanced oxidation processes. The sensitization of  $\text{TiO}_2$  with  $\text{MoVI}(\text{O})_2(\text{L})_4$  facilitates the molecular oxygen transference process to  $\text{PPh}_3$  and cyclohexene under illumination. Synergy in the oxidation reaction is observed when  $\text{TiO}_2$  is sensitized with metallic phthalocyanines ( $\text{TSPcM}/\text{TiO}_2$ ) where  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  and  $\text{Zn}$ . An increase in the Cyclohexene oxidation reaction rate in organic medium is observed, independent of the transition metal. Platinum deposits on carboxyphthalocyanines sensitized  $\text{TiO}_2$  show an increase in the photo-oxidation rate of phenol in aqueous medium, under irradiation with visible light. It is possible to oxidize mercaptans with intercalated phthalocyanines in basic solids (Hydrotalcite and zeolites) without an external alkaline medium and under illumination advanced oxidation products are formed.

**Key words:** Photo oxidation, sensitization, phthalocyanines, basic solids: zeolites, hydrotalcite,  $\text{TiO}_2$ .

\* Profesor Emérito, Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, A.A. 678 Bucaramanga. Correo electrónico: epaez@uis.edu.co

## 1. Introducción

La oxidación foto-catalítica ha tomado gran importancia particularmente en procesos de remediación ambiental, basados en el empleo de la luz solar y el oxígeno atmosférico (Braun *et al.*, 1983; Serpone *et al.*, 1989; Litter, 1999; Farrauto *et al.*, 2000; Blake, 1997).y se ha empleado en procesos que van desde la oxidación de polucionantes en aguas residuales hasta el tratamiento de algunos cánceres. La reacción foto-catalizada se diferencia de la convencional en la forma de activar el catalizador: la activación térmica es substituida por una excitación fotónica en la fase adsorbida (Herrmann, 1999).

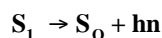
Existen básicamente dos tipos de foto catalizadores empleados en las reacciones de oxidación que son: los foto-sensibilizadores (FS), tales como ftalocianinas (Iliev *et al.*, 2002) y porfirinas; y los semiconductores como los chalcogenuros: (TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>) y los sulfuros (CdS, ZnS).

### 1.1. Mecanismos de excitación de los foto sensibilizadores

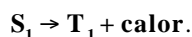
El mecanismo foto-físico de la excitación del FS conlleva en varios pasos a la formación de radicales y especies de oxígeno activadas. En la primera etapa, la absorción de la radiación da lugar a que el FS forme especies singulete (S<sub>1</sub>) excitadas,:



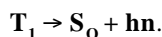
El estado excitado S<sub>1</sub> puede regresar al estado basal mediante dos procesos: uno radiativo y el otro no radiativo. El primero es una transición de singulete a singulete (fluorescencia):



El segundo, es un proceso de entrecruzamiento entre un singulete y un triplete (T<sub>1</sub>):



La energía del estado excitado T<sub>1</sub> puede disiparse mediante una transición de triplete a singulete (fosforescencia):



Las especies T<sub>1</sub> tienen tiempos de vida del orden de micro a milisegundos, los cuales son muy grandes comparados con el tiempo de vida de las especies S<sub>1</sub>, de consiguiente el FS en su estado excitado T<sub>1</sub> tiene mayor

probabilidad de participar en las reacciones foto-catalíticas (Leznoffy *et al.*, 1989).

Los procesos descritos se ilustran en la figura 1. Después de la excitación del FS, este puede reaccionar con el medio a través de dos posible mecanismos que pueden generar especies reactivas de oxígeno: el **foto proceso tipo I** (paso 6 figura 1) involucra la transferencia de un electrón o de un protón, entre el FS en su estado excitado T<sub>1</sub> y el sustrato para producir radicales e iones. Los radicales son especies muy reactivas y al interaccionar con el O<sub>2</sub> generan especies como: O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup> y OH<sup>-</sup>. El **foto proceso tipo II** (paso 5 figura 1) favorece la transferencia de energía entre el FS excitado (T<sub>1</sub>) y el oxígeno molecular en su estado basal triplete, transformandolo en un estado singulete <sup>1</sup>O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ) altamente reactivo (Miller, 1999). En estas condiciones se facilitan las reacciones de los compuestos orgánicos con el oxígeno singulete, pues no están restringidas por el principio de conservación del espín.

Los FS, cuando están disueltos, tienden a formar dímeros con pérdida significativa de la actividad foto-química. Esto se puede evitar, entre otros procedimientos, anclándolos sobre una matriz sólida (Iliev *et al.*, 1999).

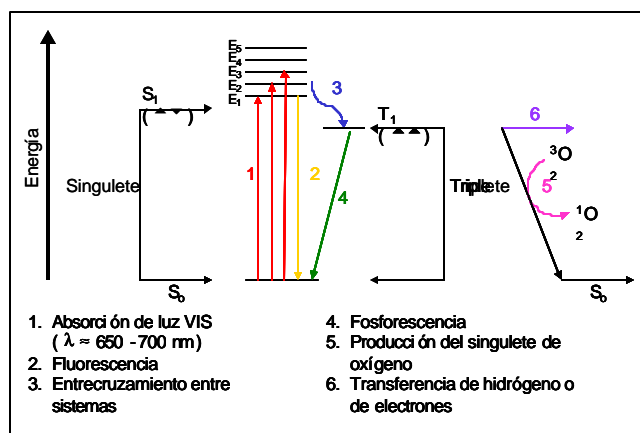


Figura 1. Activación del O<sub>2</sub> por FS.

### 1.2. Mecanismo de excitación de los semiconductores

Cuando un semiconductor como el TiO<sub>2</sub> es iluminado con fotones de energía igual o superior a la diferencia entre las bandas Eg ( $hn \geq E_g$ ), se producen pares de electrones libres y huecos, los cuales se disocian como foto-electrones libres en la banda de conducción (BC) y foto-huecos en la banda de valencia (BV), Figura 2 (Fujishima *et al.*, 2000) (Rodgers, 1995).



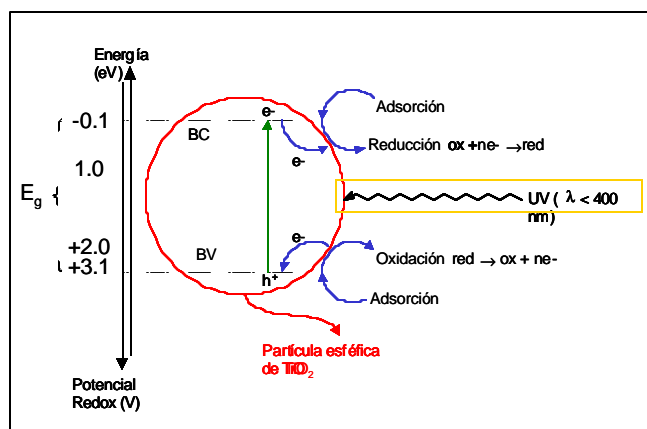
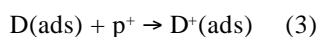
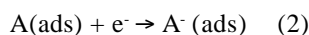
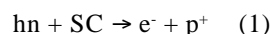


Figura 2. Esquema de conducción en un semiconductor

En presencia de una fase fluida (gas o líquido) ocurre un proceso redox de transferencia de electrones hacia la molécula aceptora (adsorbato A) y transferencia de los foto-huecos positivos hacia las moléculas donoras (D), la transferencia de foto-huecos corresponde a la cesión de un electrón del donador al sólido.

De acuerdo con las reacciones (1-3), la activación del sistema catalítico se debe a la excitación fotónica en la etapa (1).



Semiconductores como el  $\text{TiO}_2$  actúan en la región UV del espectro electromagnético. Se puede incrementar la eficiencia de captación de radiación visible de estos materiales mediante el anclaje de un colorante sobre su superficie, proceso conocido como sensibilización.

A continuación se examinan los resultados de algunos de nuestros estudios relacionados con la sensibilización del  $\text{TiO}_2$  y de otros sólidos con aplicaciones en oxidación selectiva y avanzada.

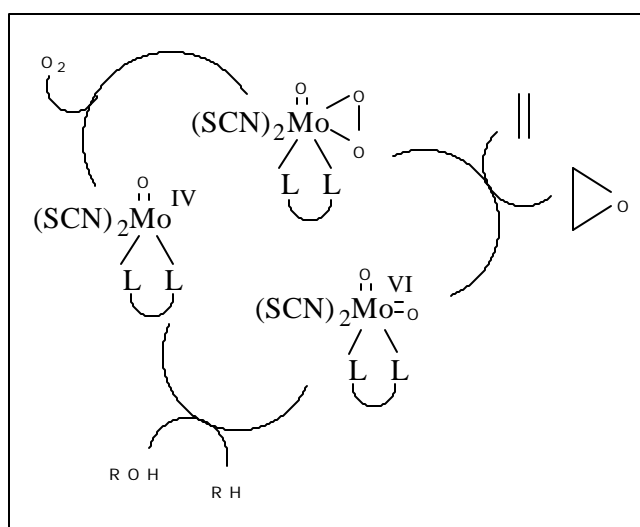
## 2. Oxidación de compuestos orgánicos

### 2.1. Estudio de sistemas biomiméticos del tipo $\text{O}_2\text{Mo(VI)Ln/TiO}_2$

Las molibdeno-enzimas juegan un destacado papel en el metabolismo de los seres vivos en procesos de oxidación, en los cuales se produce la transferencia catalítica del oxígeno hacia sustratos orgánicos. Se asocia dicha

transferencia con la función metaloxo ( $\text{Mo}=\text{O}$ ) presente en los bio-catalizadores (Hola *et al.*, 1996; Arzoumanian, 1998).

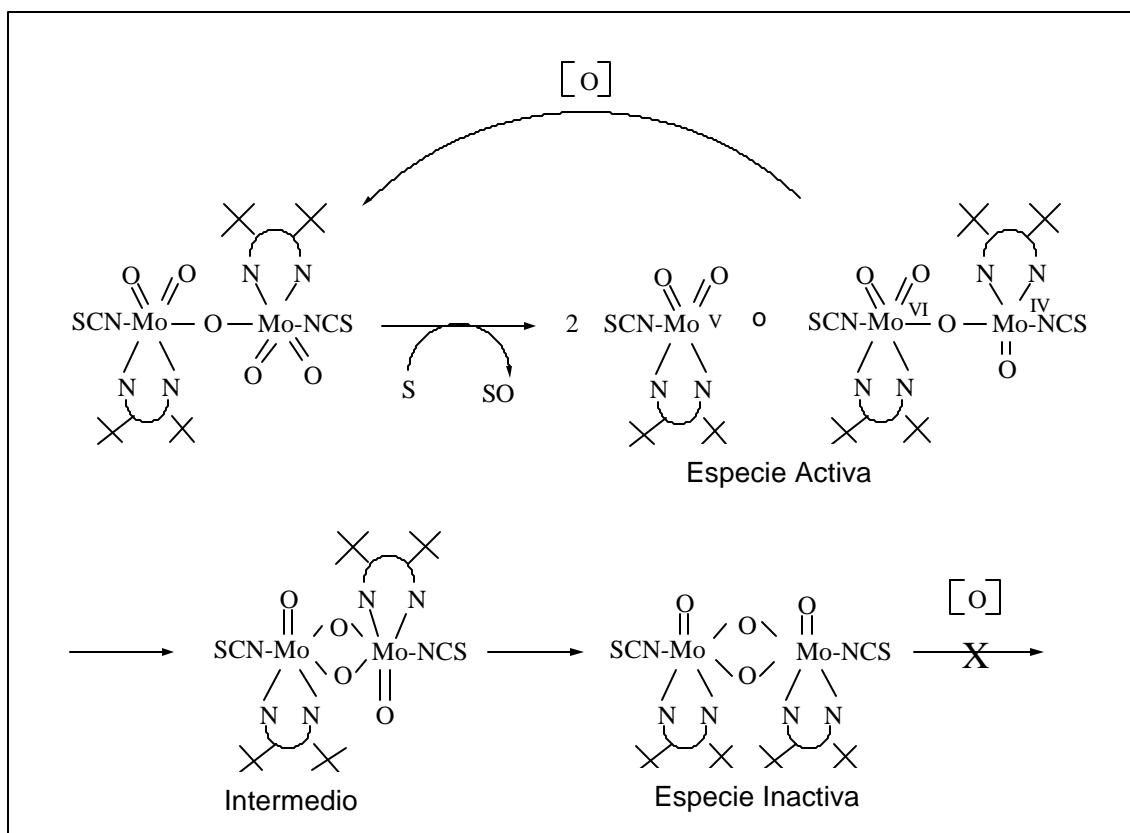
En la mayoría de los procesos catalíticos convencionales, los oxidantes usados son especies en las cuales el oxígeno transferido ha sido previamente activado. Arzoumanian ha sintetizado sistemas del tipo  $\text{O}_2\text{Mo(VI)Ln}$  ( $\text{Ln} = 2,2'$ -bipiridil-4,4'-disustituida) capaces de transferir un átomo de oxígeno a compuestos tales como alcoholes, arilalcanos o alquenos (Arzoumanian *et al.*, 1996; 1999; 2003), como se ilustra en el esquema 1.



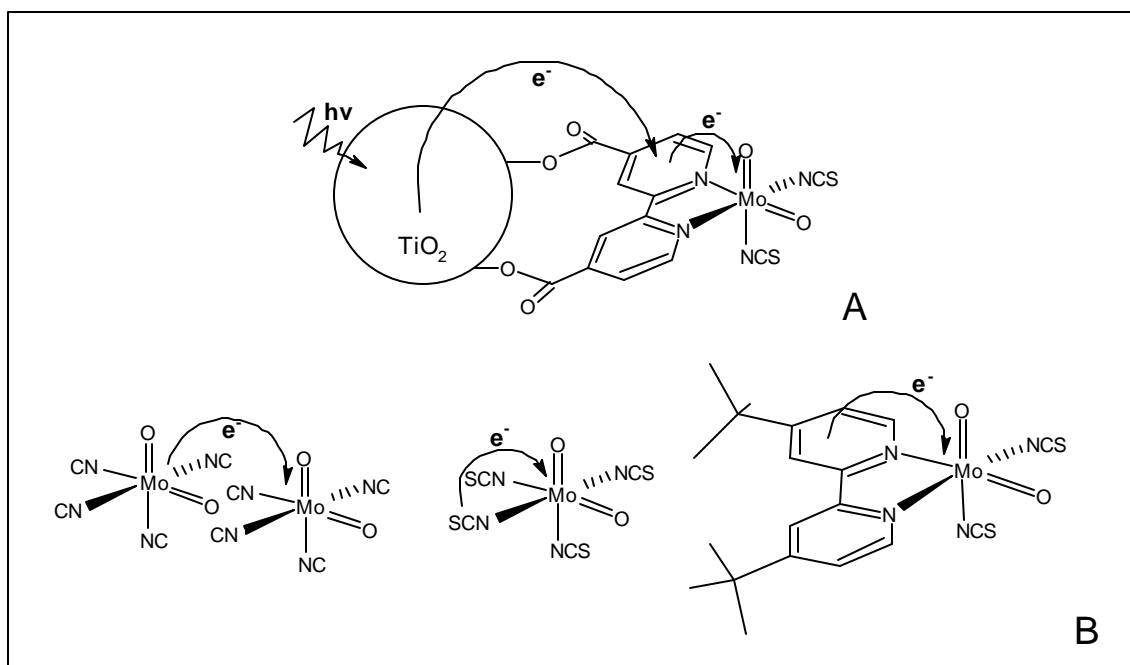
Esquema 1. Ciclo de la oxo-transferencia por complejos  $\text{O}_2\text{Mo(VI)Ln}$ .

En los procesos de oxo-transferencia se forma una especie inactiva, como se muestra en el esquema 2, la cual se debe evitar mediante su aislamiento sobre un soporte permitiendo prolongar apreciablemente el tiempo de vida del sistema catalítico.

En nuestra investigación se aprovecharon las propiedades del  $\text{TiO}_2$  para foto generar y transportar electrones, con el fin de asistir a los complejos de dioxo-Mo (VI) en los procesos de oxidación (Páez *et al.* 2004). Al anclar los complejos de dioxo-Mo (VI) sobre el  $\text{TiO}_2$ , además de evitar la formación del dímero inactivo ( $\mu$ -oxo-Mo<sup>V</sup>), se pudo evidenciar la transferencia de carga desde el semiconductor hacia el centro metálico, mediante la formación de productos de oxidación, figura 3A. Se ha atribuido la activación de los centros  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$  por transferencia de carga, a un “efecto de proximidad” entre dos unidades vecinas, y a la presencia de ligandos electrodonores tipop, figura 3B.



**Esquema 2.** Formación de especies intermedias durante la oxo-transferencia.



**Figura 3. A.** Efecto de transferencia de carga esperado sobre los dioxo complejos de Mo(VI) desde el  $\text{TiO}_2$ .  
**B.** Activación del centro  $\text{Mo(VI)O}_2$  por transferencia de carga.

Se evidenció que en los sistemas  $L_4Mo^{IV}=O$  anclados al  $TiO_2$ , la matriz semiconductora participa en el proceso de transferencia de oxígeno hacia el centro de  $Mo(IV)$ , para formar el grupo  $Mo^{VI}O_2$  bajo irradiación. En estas experiencias se empleó el DMSO como agente donador de oxígeno, (Figura 4).

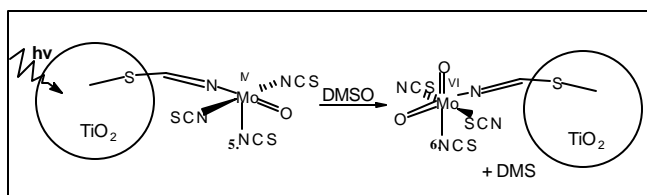


Figura 4. Transferencia fotoinducida de oxígeno hacia el centro  $Mo(IV)O_2$

En presencia de oxígeno molecular se ha determinado que el oxo-complejo de  $Mo(IV)$  (1, figura 5A) está en capacidad de reaccionar con especies superoxo ( $O_2^-$ ) que pueden ser generadas por el  $TiO_2$  que a su vez pueden formar compuestos oxo-peroxo- $Mo(VI)$  (2), y transferir átomos de oxígeno hacia compuestos oxoaceptores, como la  $PPh_3$  (figura 5B), (Arzoumanian, 1998).

La capacidad de los sistemas  $MoO_2(L)_4$  y  $MoO_2(L)_4/TiO_2$  ( $L = SCN$  y ácido nicotínico) para transferir un átomo de oxígeno hacia el sustrato fue evaluada a través de la oxidación de la  $PPh_3$  en diclorometano. Se encontró

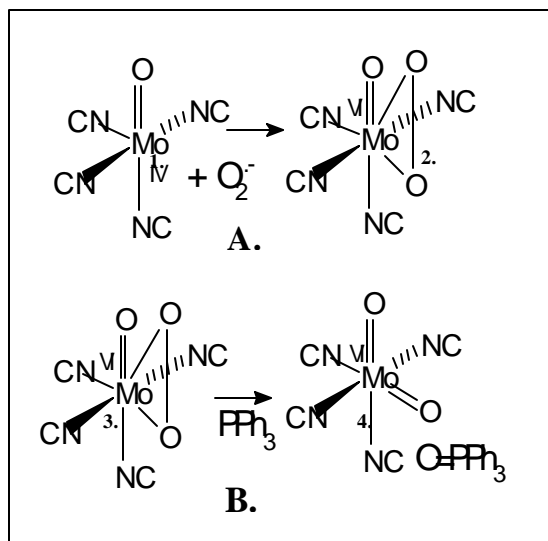
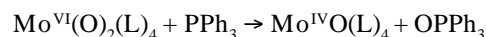


Figura 5. A. Síntesis de la sal de tetraciano de oxo-peroxo- $Mo(VI)$ . B. Transferencia de oxígeno a la trifenilfosfina a partir del  $(CN)_3O_2Mo(VI)$ .

que el anión dioxotiocianatomolibdeno mostró la más alta actividad:



Los sistemas anclados a pesar de encontrarse en una fase diferente a la del sustrato y de estar inmobilizados sobre el  $TiO_2$ , son capaces de llevar a cabo la transferencia de átomos de oxígeno.

En conclusión se observó un incremento significativo en la reducción del DMSO cuando los sistemas de  $Mo^{IV}$  (libre y anclado) se irradiaron con  $\lambda \geq 380$  nm y la reacción se completó en menos de 20 minutos., figura 6.

### 2.2. Oxidación del ciclohexeno con complejos tipo $O_2Mo(VI)Ln/TiO_2$

En la figura 7 se aprecia un aumento en la foto-oxidación del ciclohexeno, con las especies ancladas ( $O_2Mo(VI)Ln/TiO_2$ ) indicando que posiblemente existe un efecto de cooperación entre los complejos y el semiconductor en la reacción de formación de ciclohexenol. Este último es un producto de oxidación por transferencia de un átomo de oxígeno, lo cual indica que el sistema tiene un comportamiento similar a las oxotransferasas (biomimético) (Meyer *et al.*, 1988).

### 2.3. Foto oxidación de ciclohexeno con $TiO_2$ sensibilizado con ftalocianinas

Se examina en esta sección el efecto del metal central de las ftalocianinas en el proceso de foto sensibilización del  $TiO_2$  visto en función de la capacidad de oxidar al ciclohexeno en un medio orgánico.

En la Tabla se presenta la actividad y la selectividad obtenidas en la oxidación de ciclohexeno con  $TiO_2$  y con  $TiO_2$  sensibilizado con diferentes ftalocianinas metálicas (Pedraza *et al.*, 2005).

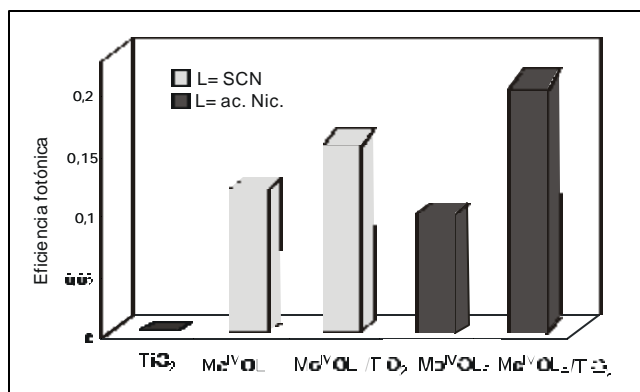


Figura 6. Eficiencia fotónica en la reducción del DMSO por los complejos de  $Mo^{IV}$

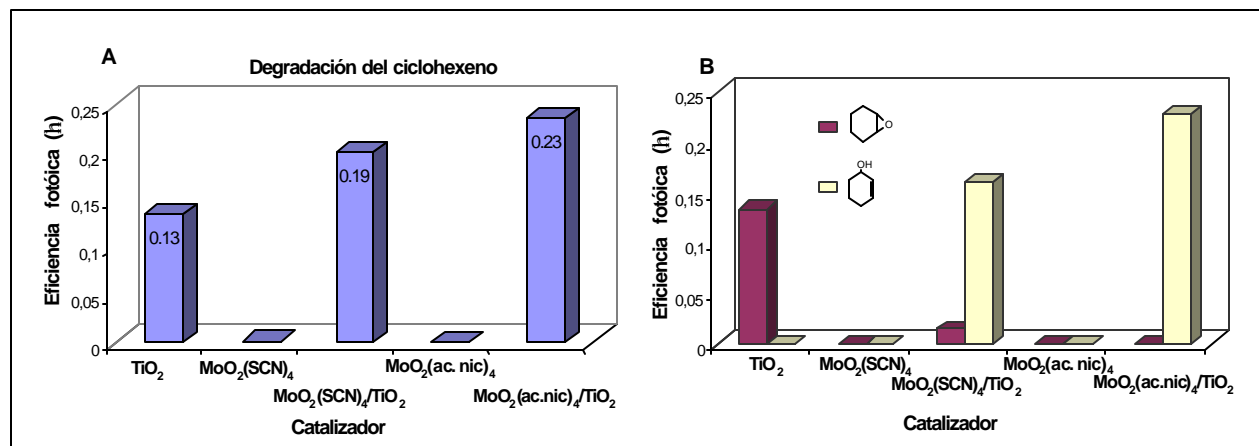


Figura 7A. Eficiencia fotónica de los sistemas libres y anclados y el TiO<sub>2</sub> en: A. oxidación del ciclohexeno. B. Formación de epóxido y 2-ciclohexen-1-ol.

Tabla. Conversión y selectividad en la oxidación de ciclohexeno

Foto catalizador	Conversión %	Selectividad		
		2-ciclohexen-1-ona	2-ciclohexen-1-ol	epoxiciclohexano
TiO <sub>2</sub>	13.1	57.5	27.9	13.1
TiO <sub>2</sub> -TSPcCo	20.9	57.8	30.1	9.6
TiO <sub>2</sub> -TSPcNi	21.1	56.9	30.3	10.1
TiO <sub>2</sub> -TSPcCu	21.4	56.1	31.0	10.1
TiO <sub>2</sub> -TSPcZn	20.5	55.9	30.9	10.8
TiO <sub>2</sub> -TSPcM	21.0	56.7	30,5	10.1

Estos resultados indican que hay un aumento en la actividad oxidativa por efecto de la sensibilización, pero no se aprecia influencia del metal central. Las diferencias energéticas, de acuerdo con los potenciales redox del proceso TSPcM/TSPcM<sup>+</sup> son muy pequeñas, comparadas con los otros niveles de energía del sistema, por lo cual no es notoria su influencia (Darwent *et al.*, 1982).

Parece que la sensibilización se puede asociar con la transferencia de electrones  $\pi$  del anillo ftalocianínico a la BC del semiconductor, como se discute a continuación.

En el proceso de sensibilización, la transferencia de electrones desde el estado excitado S<sub>1</sub> de la TSPcM hacia la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>, es posible por el gradiente de potencial positivo en la interfase (Fox, 1983; Kamat, 1993; Sakthivel, 2003), esto contribuye a la formación del anión radical super óxido a partir del oxígeno molecular. Para mantener la electroneutralidad del sistema es necesaria la formación del radical ciclohexenilo a partir de ciclohexeno, por abstracción de un H. Tal oxida-

ción es posible pues el potencial de la banda de valencia es energéticamente menor que el potencial de oxidación del ciclohexeno (Maruyama *et al.*, 1985; Shiragami *et al.*, 1996).

El reemplazo del electrón cedido por la ftalocianina, puede darse por una transferencia foto-inducida de electrones desde la BV del TiO<sub>2</sub> hacia el nivel basal de la ftalocianina por absorción de radiación visible. Así mismo al crearse un hueco en la BV se favorece la formación de radicales ciclohexenilo, como se indicó arriba.

La sensibilización del TiO<sub>2</sub> podría interpretarse como la generación adicional de pares electrón hueco, asistida por el sensibilizador y no simplemente como una inyección de electrones hacia la banda de conducción. La generación adicional de pares implica un aumento en la frecuencia de las colisiones entre los reactivos y las especies activas en la superficie del TiO<sub>2</sub>, tal como se observó en nuestro estudio cinético (Pedraza *et al.*, 2005).

El estudio cinético de la foto oxidación de ciclohexeno con TSPcM/TiO<sub>2</sub> realizado en el CICAT indica que la reacción ocurre en fase adsorbida y obedece al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. La sensibilización del TiO<sub>2</sub> contribuye a aumentar la constante de reacción, como consecuencia del incremento en la frecuencia de las colisiones entre los reactivos y el mayor número de especies activas formadas en la superficie debido a la foto generación adicional de pares electrón-hueco.

#### 2.4. Foto oxidación de compuestos orgánicos

La foto oxidación se ha convertido en un procedimiento atractivo en los procesos de depuración de compuestos contaminantes, resistentes a la bio-degradación, (Chun-Guey *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2001; Chen *et al.*, 2001; Maldotti *et al.*, 1997; Domínguez *et al.*, 1998; Gracy *et al.*, 1999; Augugliario *et al.*, 1999; Mylonas *et al.*, 1996; Meunier *et al.*, 1997; Vidal *et al.*, 1999; Chen, 1999; Chen *et al.*, 2001; Miranda *et al.*, 2001). Esto ha inspirado nuestras investigaciones en busca de procesos que puedan transformar estos compuestos en productos biodegradables. A continuación examinamos la foto oxidación de compuestos orgánicos recalcitrantes a la bio-degradación, como son el fenol y los mercaptanos, para lo cual se han empleado diferentes estrategias como la deposición de Pt sobre TiO<sub>2</sub> sensibilizado con ftalocianinas, el intercalamiento de ftalocianinas en hidrotalcita y el encapsulamiento en zeolita.

##### 2.4.1. Degradación foto-catalítica de Fenol en medio acuoso

La sensibilización del TiO<sub>2</sub>, en algunos casos, compete con procesos que disminuyen su foto-eficiencia debido a la transferencia de los electrones inyectados en la BC hacia el estado fundamental del sensibilizador (proceso 2, figura 7B) y debido también a la recombinación electrón-hueco en el semiconductor. (proceso 4, figura 7B) (Hoffmann *et al.*, 2001) (Bae *et al.*, 2003) (Palmesano *et al.*, 2002).

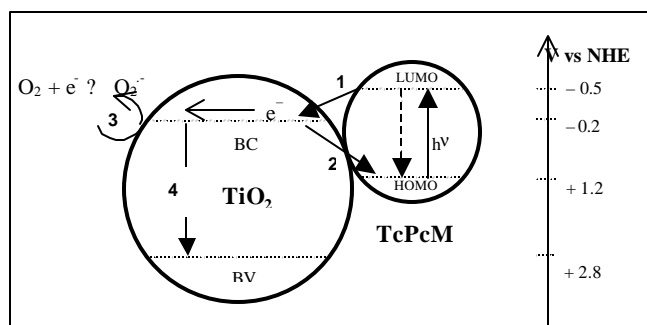


Figura 7B. Representación esquemática de la fotosensibilización del TiO<sub>2</sub>.

Se ha observado que la adición de platino y otros metales nobles (Einaga *et al.*, 2001; Darwent *et al.*, 1982) sobre la superficie del TiO<sub>2</sub> incrementa la actividad del catalizador (Hufschmidt *et al.*, 2002). Este efecto se ha explicado por la creación de un potencial de Schottky que retarda la recombinación del par electrón/hueco y por consiguiente, se incrementa el tiempo de vida de los electrones en la BC ( $\approx 1\mu\text{s}$ ).

En nuestro estudio se investigó la foto oxidación catalítica del fenol en medio acuoso, empleando las tetracarboxiftalocianinas (TcPcM) de Zn(II) y Co(II) inmovilizadas sobre TiO<sub>2</sub>. Un incremento significativo en la velocidad de degradación del fenol se observó cuando se modificó el sistema TcPcM/TiO<sub>2</sub> con depósitos de platino en la superficie del semiconductor, reflejando la capacidad del metal noble para retardar la recombinación (Granados *et al.*, 2005).

Se observó que la eficiencia fotónica de la oxidación del fenol con TcPcCo(10%p)/TiO<sub>2</sub> y TcPcZn(10%p)/TiO<sub>2</sub> fue del 0.15 y 0.12, respectivamente. La figura 8 muestra el efecto de la platinización de TcPcCo/TiO<sub>2</sub> y TcPcZn/TiO<sub>2</sub> en la foto oxidación del fenol. El TiO<sub>2</sub>/Pt no presentó acti-

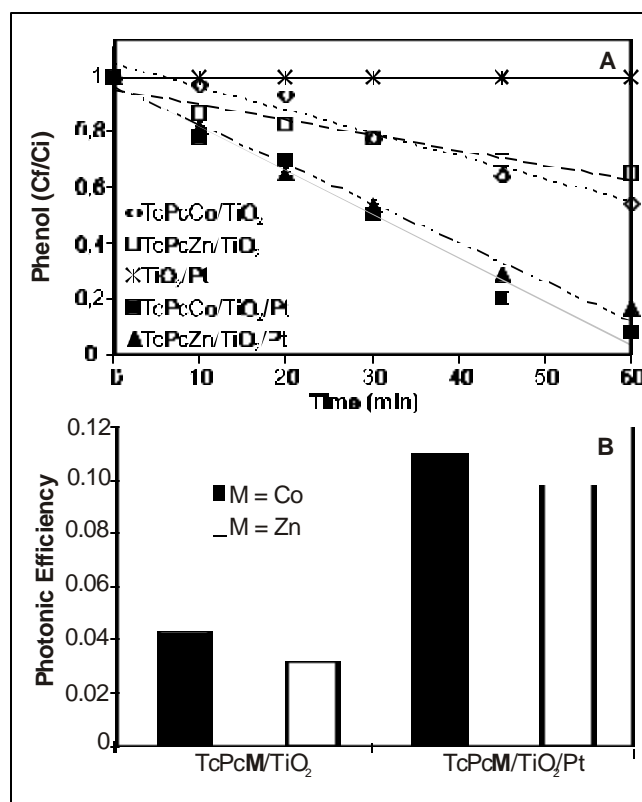


Figura 8. Efecto de la platinización del TiO<sub>2</sub> sensibilizado en la degradación del fenol inducida por luz visible.

vidad por irradiación con luz visible. En cambio, la eficiencia fotónica para los sistemas sensibilizados aumentó significativamente, se alcanzó un grado de mineralización del 33% para TcPcZn/TiO<sub>2</sub>/Pt y del 65% para TcPcCo/TiO<sub>2</sub>/Pt, calculado con base en el CO<sub>2</sub> producido.

El alto incremento en la degradación del fenol en los sistemas TcPcM/TiO<sub>2</sub>/Pt se debe, posiblemente, a la efectividad del Pt para atrapar los electrones y aumentar su tiempo de residencia en la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> disminuyendo la recombinación y elevando la probabilidad de interactuar con el oxígeno molecular (Bae *et al.*, 2003). El aumento de la eficiencia fotónica y de la velocidad de degradación del fenol sugiere que el mecanismo predominante es la formación de radicales sobre la banda de conducción de las partículas de TiO<sub>2</sub>.

## 2.5. Oxidación de mercaptanos

### 2.5.1. Ftalocianinas encapsuladas en zeolitas

En los procesos catalíticos de oxidación de mercaptanos se forman disulfuros en presencia de ftalocianinas y aire en un medio alcalino. El empleo del medio básico implica altos costos en el proceso y genera problemas ambientales debido a las grandes cantidades residuales de soda contaminada con mercaptanos.

Se ha encontrado que la basicidad aportada por algunos sólidos influye considerablemente en la oxidación de los mercaptanos (Alcaraz *et al.*, 1998; Chatti *et al.*, 2002). Esto es posible si la fuerza básica del catalizador es suficientemente alta para formar el ión mercapturo que es el primer paso en el proceso de oxidación. (LaFoy *et al.*, 1993; Bricker *et al.*, 1987).

Al soportar las PcM sobre un sólido, se evita el apilamiento de los complejos producen su desactivación. Adicionalmente el soporte puede ofrecer un medio básico fuerte que puede generar la fuerza básica requerida para la formación del ión mercapturo (Basu *et al.*, 1993).

Recientemente se ha despertado el interés por el uso de zeolitas con fuerte carácter básico en diferentes procesos industriales. La fuerza básica de los oxígenos reticulares depende de la composición química y de la estructura de la zeolita. Se ha encontrado que la fuerza básica intrínseca de las zeolitas se puede incrementar mediante el intercambio con metales alcalinos y por la formación de aglomerados de óxidos de estos metales. Se ha observado que entre menor sea la electronegatividad del metal intercambiado, mayor es la fuerza básica del sitio (Barthomeuf *et al.*, 1984).

En esta investigación se ha estudiado la oxidación de 2-mercaptoetanol y propanotiol con ftalocianinas de Co encapsuladas en zeolitas X e Y con diferente fuerza básica, generada por intercambio de cationes alcalinos. Se pudo establecer una correlación entre la actividad oxidativa y la fuerza básica del catalizador. La basicidad de la zeolita se determinó por adsorción de yodo y se obtuvo una escala relativa de la fuerza básica como función del corrimiento de la banda de absorción del yodo de 407 nm (Choi *et al.*, 1996). Se pudo establecer además que la fuerza básica del sólido es suficiente para promover la reacción de formación del disulfuro (Páez-Mozo *et al.*, 2005).

En la figura 9 se aprecia la correlación entre la actividad (Conversión, %) y la fuerza básica relativa del catalizador. La actividad aumenta al aumentar la fuerza básica, es decir hacia mayor corrimiento de la banda de 407 nm, que es el punto de referencia (basicidad de la PcCoXNa).

Como no existe ningún medio básico externo cabe suponer que la fuerza básica del sólido es suficiente para promover la reacción de oxidación del mercaptano o sea para generar el ión mercapturo. Estas experiencias muestran que es posible realizar la reacción de oxidación de mercaptanos en gasolina en ausencia de un medio básico externo.

Las zeolitas ofrecen cavidades que pueden ser ocupadas por un FS que junto con la enorme área superficial, su alta capacidad adsorbente y sus propiedades ácido básicas pueden incrementar la eficiencia de procesos foto catalíticos. Una alternativa interesante, para la eliminación total del azufre en gasolinas es la foto oxidación de los mercaptanos. Este proceso permite la oxidación avanzada formando compuestos como son los ácidos sulfónicos y/o sulfatos, que pueden extraerse por precipitación o con solventes polares.

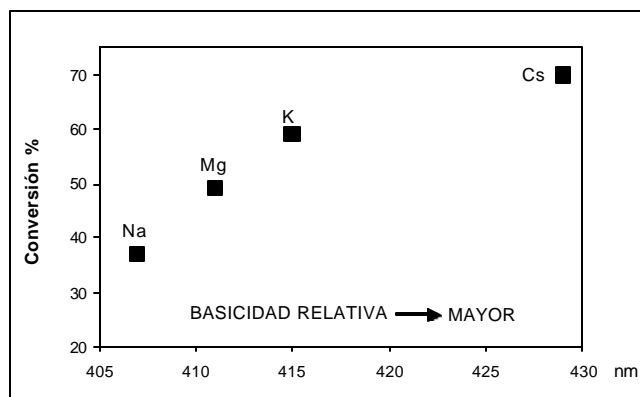


Figura 9. Oxidación de 2-mercaptoetanol (Conversión %) en función de la fuerza básica relativa del catalizador.

### 2.5.2. Foto Oxidación de Mercaptanos por Pc Intercaladas en Hidrotalcita

Se estudió la oxidación de 2-mercaptoetanol con tetrasulfoftalocianinas metálicas (TSPcM, M = Co, Ni, Cu, Zn) intercaladas en hidrotalcita. Las ftalocianinas de Co y Zn libres e intercaladas y con iluminación forman ácido sulfónico. Así mismo la actividad y la selectividad de las tetrasulfoftalocianinas se modifican cuando se intercala el complejo en el sólido laminar (**Mendoza-Villabona et al.**, 2005).

La actividad catalítica de la TSPcCo libre e intercalada en presencia de luz es mayor que en la oscuridad. Se observa además un cambio de selectividad, en el compuesto intercalado se aprecia una mayor tendencia hacia la formación del ácido sulfónico.

Por efecto de la basicidad de la Hidrotalcita se observa la formación de disulfuro aún en ausencia de NaOH. En presencia de luz visible posiblemente se promueve la generación de especies oxidantes activas y se observa la formación del  $\text{RSO}_3$ .

### Conclusiones

Se ha establecido que el anclaje de los complejos de Mo(VI) sobre  $\text{TiO}_2$  facilita el proceso de transferencia del oxígeno bajo iluminación visible. Se ha podido evidenciar que la sensibilización del  $\text{TiO}_2$  con ftalocianinas, aumenta la constante de reacción en un medio orgánico, al aumentar la frecuencia de las colisiones entre los reactivos y el mayor número de las especies activas en la superficie, debido a la foto generación adicional de pares electrón-hueco. También se estableció que la creación de depósitos de platino sobre el  $\text{TiO}_2$  sensibilizado aumenta la eficiencia fotónica y por consiguiente se logra una mayor actividad.

La oxidación de mercaptanos con ftalocianinas intercaladas en sólidos básicos es posible en ausencia de un medio alcalino externo y bajo iluminación se generan productos de oxidación avanzada de fácil extracción por solventes.

La sensibilización del  $\text{TiO}_2$ , además de permitir el empleo de luz visible produce un efecto cooperativo entre el soporte y el sensibilizador que facilita los procesos de transferencia de oxígeno, en presencia de oxígeno molecular actuando el sistema en forma biomimética.

### Bibliografía

**Albert B. R., Cheetham A. K.** 2000. Synchrotron X-ray powder diffraction study of highly crystalline low-silica zeolite P during

Na-Ca Ion exchange, Microporous and Mesoporous Materials, 34 (2): 207-211.

**Alcaraz J. J., Arena B. J., Gillespie R. D., Holmgren J. S.** 1998. Solid base catalysts for mercaptan oxidation. *Cat. Today*, 43 (1-2): 89-99.

**Almquist, C. B., Biswas, P.** 2001. A mechanistic approach to modeling the effect of dissolved oxygen in photo-oxidation reactions on titanium dioxide in aqueous systems. *Chemical Engineering Science*, 56 (11): 3421-3430.

**Arzoumanian, H.** 1998. Molybdenum-oxo Chemistry in Various Aspects of Oxygen Atom Transfer Processes. *Coord. Chem. Rev.*, 178-180 (part 1), 191-202.

\_\_\_\_\_, **Agrifoglio G., Krentzien H.** 1996. Reaction of a Tetrathiocyanatodioxomolybdate(VI) anion with Bipyridines. Synthesis of a Highly Efficient Oxo-Transfer Catalyst. *New J. Chem.*, 20, 699.

\_\_\_\_\_, **Bakhtchadjian R., Agrifoglio G., Krentzien G. H.** 1999. Synthesis and characterization of a dioxo-m-oxo M-dimer. An unusual case of a m-oxo conformational equilibrium. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999 (12): 2255-2259.

**Augugliario V., Blanco J., Caceres J., Garcia E., Loddo V., Lopez M. J., Malato S., Marci G., Palmisano, L., Schiavello, M., Soria J.** 1999. Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions. *Catalysis Today*, 54 (2-3): 245-253.

**Bae, E., Choi, W.**, 2003. Highly Enhanced Photoreductive Degradation of Perchlorinated Compounds on Dye-Sensitized Metal/ $\text{TiO}_2$  under Visible Light Environm. *Sci. Technol.* 37(1): 147-152.

**Barthomeuf D.** 1984. Conjugate Acid-Base Pairs in Zeolites. *J. Phys. Chem.*, 88(1): 42-45.

**Basu B. V., Satapathy S., Bhatnagar A. K.** 1993. Procesos mercox y oxidación de metales relacionados, catalizados por ftalocianinas, Indian Oil Corporation, Limited Research and Development Center. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35 (4): 571-609.

**Blake D. M.** 1997. Bibliography of Work on Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, NREL/TP-430-22197, National Renewable Energy Laboratory, Golden.

**Braun, A. M.** (ed.). 1983. Photochemical conversions. Lausanne, Suisse: Presses polytechniques romandes.

**Bricker J. C., Staehle B. E.** 1987. US Patent 4705620

**Chandrasekhar S., Pramada P. N.** 2001. Sintering behavior of calcium exchanged low silica zeolites synthesized from kaolin, *Ceramics International*, 27(1): 105-114.

\_\_\_\_\_. 2002. Thermal studies of low silica zeolites and their magnesium exchanged forms, *Ceramics International*, 28(2): 177-186.

**Chatti I., Ghorbel A., Grange P., Colin J. M.** 2002. Oxidation of mercaptans in light oil sweetening by cobalt(II) phthalocyanine-hidrotalcite catalysts. *Catal. Today*, 75 (1-4): 113-117.

**Chen S. M.** 1999. The photocatalytic autoxidation of sulfur oxoanions by water-soluble porphyrin complexes. *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 138 (1): 1-13.

- Chen D., Ray A.K.** 2001. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*, 56 (4): 1561-1570.
- Choi S. Y., Park Y. S., Hong S. B., Yoon K. B.** 1996. Iodine as a Visible Probe for the Evaluation of Zeolite Donor Strength, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (39): 9377-9386.
- Chun-Guey W., Chia-Cheng C., Fang-Ting K.** 2004. Enhancement of the photo catalytic performance of  $\text{TiO}_2$  catalysts via transition metal modification, *Catalysis Today*, 97 (2-3): 103 -112.
- Darwent, J. R. Douglas P., Harriman A., Porter G., Richoux M. C.** 1982. Metal phthalocyanines and porphyrins as Photosensitizers for reduction of water to hydrogen. *Coord. Chem. Rev.* 44 (1): 83-126.
- Domínguez C., García J., Pedraz M.A., Torres A., Galan M.A.** 1998. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. *Catalysis Today*. 40 (1): 85-101.
- Dyer A., Enamy H.** 1985. The sodium-calcium exchange in zeolite A. *Zeolites*, 5 (2): 66-67.
- Einaga H., Futamura S., Ibusuki T.** 2001. **Complete Oxidation of Benzene in Gas Phase by Platinized Titania Photocatalysts.** *Environm. Sci. Technol.* 35 (9): 1880-1884.
- Farrauto R. J., Heck R. M.** Environmental catalysis into the 21<sup>st</sup> century., *Catal. Today*, 2000, 55 (1): 179-187.
- Fox M. A.** 1983. Organic heterogeneous Photocatalysis: Chemical conversions sensitized by irradiated semiconductors. *Acc. Chem. Res* 16 (9): 314-321.
- Friesen D., Morello L., Headley J. V., Langford C. H.** 2000. Factors influencing relative efficiency in photo-oxidations of organic molecules by  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{TiO}_2$  colloidal photocatalysts. *J. Photochem. Photobiology A: Chem.*, 133 (3): 213-220.
- Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A.** 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochemistry and Photobiology C: Photochem. Rev.* 1 (1): 1 - 21.
- Gracy R.W., Talent J. M., Kong Y., Conrad, C. C.** 1999. Mutation Research, Reactive oxygen species: the unavoidable environmental insult. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 428 (1-2): 17-22.
- Granados O., G., Páez M., C. A., Martínez-Ortega, F., Páez-Mozo, E. A.,** Photocatalytic degradation of phenol on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  sensitized with metallophthalocyanines, *Catalysis Today*, 2005.
- Herrmann J. M.** 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, 53 (1): 115-129.
- Hoffmann M., Martin S., Choi W., Bahnemann, D.** 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis *Chem. Rev.* 95 (1): 69.
- Holm R., Kennepohl P., Solomon E. I.** 1996. **Structural and Functional Aspects of Metal Sites in Biology.** *Chem. Rev.*, 96 (7): 2239-2314.
- Iliev V., Bilyarska L.** 1999. Effect of metal phthalocyanine complex aggregation on the catalytic and photocatalytic oxidation of sulfur containing compounds. *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 137 (1-3): 15-22.
- Iliev V.** 2002. Phthalocyanine-modified titania catalyst for Photooxidation of phenols by irradiation with visible light. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 151 (1-3): 195 - 199.
- Hufschmidt D., Bahnemann D., Testa J., Emilio C., Litter M.** 2002. Enhancement of the photocatalytic activity of various  $\text{TiO}_2$  materials by platinisation. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (1-3): 223-231.
- Jaramillo S., Paez M. E.** 1990. Eliminación de mercaptanos presentes en gasolina mediante reacción de oxidación en planta-piloto, utilizando ftalocianina de cobalto encapsulada en zeolita como catalizador heterogéneo en lecho fijo, Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 1-92.
- Lafoy C. J.** 1985, US Patent 4562300.
- Leznoffy C. C., Lever A.** (ed.). 1989. Phthalocyanines: Properties and applications, VCH Publishers, Inc., N.Y. 295.
- Liquornik M., Marcus Y.** 1968. Ion exchange in molten salts. III. The ion-exchange properties of sodium zeolite A in molten sodium nitrate. The exchange with calcium and strontium cations, *J. Phys. Chem.* 72(13): 4704-4705.
- Litter M. I.** 1999. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B: Environ.* 23 (2-3): 89-114.
- Kamat P. V.,** 1993. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductors) surfaces. *Chem. Rev.* 93(1): 267-300.
- Maldotti, A., Amadelli, T. Carassiti, V., Molinari, A.,** 1997. Catalytic oxygenation of cyclohexane by photoexcited  $(\text{nBu}_4\text{N})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ : the role of radicals. *Inorganica Chimica Acta*, 256 (2): 309-312.
- Maruyama K., Kubo Y.** 1985. Photochemistry of phthalimides with olefins. Solvent-incorporated addition vs cycloaddition to imide C(=O)-N bond accompanying ring enlargement, *J. Org. Chem.* 50 (9):1426-1435.
- Meunier B., Sorokin A. R.,** 1997. **Oxidation Of Pollutants Catalyzed By Metallophthalocyanines.** *Acc. Chem. Res.* 30 (11): 470-476.
- Miller, J.** 1999. Photodynamic Therapy: The Sensitization Of Cancer Cells To Light. *J. Chem. Educ.* 76 (5): 592-594.
- Mendoza O., Pedraza J.** 2002. Oxidación Fotocatalítica del 2-Mercaptoetanol por Tetrasulfoftalocianinas Metálicas Intercaladas en Hidrotalcita, Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- \_\_\_\_\_, **Martínez F., Páez-Mozo E.** 2005. Photocatalytic oxidation of 2-mercaptoethanol by metal (II)-tetrasulfoftalocyanines intercalated in hydrotalcite. En proceso de publicación.
- Meyer T. J., Seok W. K., Dobson J. C.** 1988, Mechanism of oxidation of phenol and cyclohexene by an Oxo Complex of Ruthenium(IV), *Inorganic Chemistry*, 27 (1): 3-5
- Miranda M. A., Galindo F., Amat A. M., Arques A.** 2001. Perylium salt-photosensitized degradation of phenolic contaminants present in olive oil wastewaters with solar light: Part II. Benzoic acid derivatives. *Applied Catalysis B: Environmental*, 30 (3-4): 437-444.



- Morales L., Páez Mozo E. A.** 1996. Síntesis de hidrotalcita utilizando tetrasulfotalcianina metálica y su ensayo en la oxidación de mercaptoetanol. *Actas del IV Simposio Colombiano de Catálisis*, Bucaramanga (Colombia), 203-207.
- Mylonas A., Hiskia A., Papaconstantinou E.** 1996. Contribution to water purification using polyoxometalates. Aromatic derivatives, chloroacetic acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 114 (1-3): 191-200.
- Páez E., Gabriunas N., Luccaccione D.** 1993. Cobalt Phthalocyanine Encapsulated in Y Zeolite: A Physicochemical Study, *J. Phys. Chem.* 97 (49): 12819-12827.
- \_\_\_\_\_, **Jaramillo S., Martínez F., Pradilla J.** 1994. Catalizadores complejos de Co encapsulados en zeolitas para oxidación de mercaptanos, XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis, septiembre 12-16, Concepción, Chile, *Actas*, 585-590.
- Páez C. A., Granados G., Martínez-Ortega F., Páez-Mozo E. A., Arzoumanian H.** 2004. Reacciones de transferencia de átomos de oxígeno con complejos  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{L})_4$  (L= SCN, ac. nic.) anclados sobre  $\text{TiO}_2$  inducidas por luz con  $\lambda^3$  380 nm, XIX SIC, Mérida, México, septiembre 14.
- Páez-Mozo E. A., Hernández F. J., Martínez-Ortega, F.** 2005. Oxidación de mercaptanos con ftalocianina de co encapsulada en zeolitas x e y con diferente fuerza básica. Enviado para publicación *Rev. ACEFYN*.
- Palmesano L., Paola A., Marci C., Schiavello M., Uosaki K., Ikeda S.** 2002. Preparation of Polycrystalline  $\text{TiO}_2$  Photocatalysts Impregnated with Various Transition Metal Ions: Characterization and Photocatalytic Activity for the Degradation of 4-Nitrophenol. *J. Phys. Chem. B* 106 (3): 637-645.
- Pedraza-Avella J. A., Martínez-Ortega F., Páez-Mozo E. A.** 2005. Photocatalytic oxidation of cyclohexene in liquid organic phase over titanium dioxide sensitized by metal(II) tetrasulfophthalocyanines, enviado para publicación.
- Pellegatti A., Arzoumanian H., Blaive B.** 2003. Relative Energies of Dioxo m-Oxo Molybdenum Complexes from Various Fragmentation Strategies. *Chem. Eur J.* 9(22): 5655-5663.
- Rodgers G.** 1995. Introducción a la química de coordinación del estado sólido. Madrid: McGRAW HILL Interamericana, 213-214.
- Sakthive S. L., Kisch H.** 2003. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped titanium dioxide, *Chem. Phys. Chem.* 4, 487.
- Serpone N., Pelizzetti, E.** 1989. Photocatalysis, Fundamentals and Applications. New York: Wiley.
- Sherry H. S.** 1966. Barium Ion Exchange of the Synthetic Zeolite Linde 4-A. *J. Phys. Chem.* 70 (4): 1332-1334.
- Shiragami T., Kubomura K., Ishibashi D., Inoue H.** 1996. Efficient photochemical oxygenation of cyclohexene with water as an oxygen donor sensitized by dimethoxy-coordinated tetraphenylporphyrinatoantimony(V). *J. Am. Chem. Soc.* 118 (26): 6311-6312.
- Tynjälä P., Pakkanen T.** 1996. Acidic properties of ZSM-5 zeolite modified with  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{La}^{3+}$  ion-exchange, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 110 (2): 153-161.
- Vidal A., Dinya Z., Mogyorodi F., Jr. Mogyorodi F.** 1999. Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water *Applied Catalysis B: Environmental*, 21(4): 259-267.
- Yang T. C., Wang S. F., Tsai H. Y., Lin Shi-Yi.** 2001. Intrinsic photocatalytic oxidation of the dye adsorbed on  $\text{TiO}_2$  photocatalysts by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. *Applied Catalysis B: Environmental*, 30 (3-4): 293-301.

Recibido el 3 de octubre de 2005

Aceptado para su publicación el 27 de julio de 2006

# TERMODINÁMICA DE LOS PROCESOS IRREVERSIBLES DE UN METABOLISMO

por

Edson Robles & Daniel Barragán<sup>1</sup>

## Resumen

**Robles, E. & D. Barragán:** Termodinámica de los procesos irreversibles de un metabolismo. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (116): 419-434. 2006. ISSN 0370-3908.

La célula utiliza la glicólisis para obtener la energía que requiere para llevar a cabo procesos tan complejos como la digestión, la síntesis bioquímica, contracciones musculares, división celular, control de la temperatura corporal, etc. La glicólisis en extractos citoplasmáticos de células de levaduras y en extractos de levaduras libres de células es uno de los tres primeros osciladores bioquímicos descubiertos. A partir del análisis de las posibles rutas bioquímicas involucradas en la glicólisis, Selkov propuso un modelo matemático sencillo alrededor de la enzima PFK y de la pareja ATP-ADP, que permite mostrar algunos de los rasgos característicos del comportamiento oscilatorio. A pesar de que el comportamiento oscilatorio de la glicólisis en extractos citoplasmáticos de células ha sido objeto de amplio estudio experimental, muy pocos esfuerzos se han realizado para llevar a cabo estudios termodinámicos en este sistema. En este trabajo proponemos extender el modelo de Selkov a un sistema de reacción-difusión para ser estudiado en el marco de la termodinámica generalizada de los procesos irreversibles, con el propósito de mostrar como se comportan los niveles de disipación termodinámica ante variaciones en la temperatura.

**Palabras clave:** Calortropía, estructuras disipativas, termodinámica de los procesos irreversibles, glicólisis.

## Abstract

Glycolysis is an alternative means that cells have to get energy for digestion and biochemical synthesis, for maintaining concentration gradients, for muscular contractions and cell division, and for maintaining body heat, and is a way to make the high-energy pyrophosphate bond of ATP. Most cells fall back on Glycolysis only when they have no better biological alternative. Glycolysis in the cytoplasm of yeast cells and in the cell-free extracts of yeast is one of the three biochemical oscillators

<sup>1</sup> Laboratorio de Calorimetría y Dinámica Química No Lineal (451-217). Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 30 # 45-03, Bogotá, Colombia. Correo electrónico: dabarraganra@unal.edu.co

discovered. Though not Glycolysis, Selkov proposed a single enzyme oscillator built around PFK enzyme and the ADP-ATP couple to account for many of the facts of oscillating Glycolysis. Metabolism rhythms observed in Glycolysis seemed at first to offer the experimental biochemist a particularly favorable opportunity to study regulation. A few irreversible thermodynamics studies on Selkov model and reaction-diffusion Selkov scheme had been done. Our goal is to show in this paper a study on temperature as a dynamic parameter in the reaction-diffusion Selkov model, for that purpose we have used the extended generalized thermodynamics for irreversible processes in order to quantify the levels of energy-matter dissipation under isothermal and non-isothermal environments. The results show that temperature has a dynamic and thermodynamic control on the dissipative structures and on the level of associated thermodynamic dissipation. The irreversible thermodynamics itself is a valuable tool to understand the macroscopic phenomena and the results obtained in studies of nonlinear dynamics.

**Key words:** Calortropy, dissipative structures, irreversible thermodynamics, glycolysis.

## Introducción

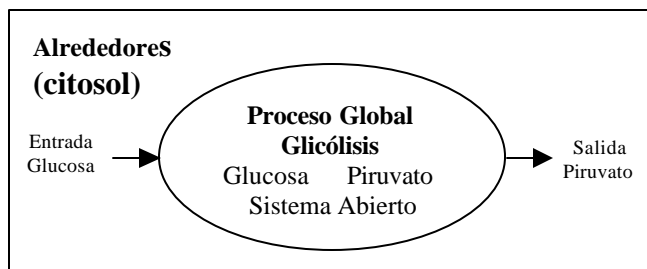
Todo organismo vivo requiere de un continuo suministro y consumo de energía para llevar a cabo todos los procesos biomecánicos, el transporte activo y la biosíntesis. Mediante procesos metabólicos que transforman unas moléculas en otras, un organismo obtiene energía del entorno y de los alimentos, siendo los procesos metabólicos complejas redes de reacciones químicas que continuamente degradan energía libre manteniendo el organismo en constante estado de no-equilibrio (ver figura 1).

El metabolismo de los alimentos que ingerimos usualmente sucede a través de tres etapas <sup>(1)</sup>: En la primera, los polímeros y macromoléculas se fragmentan en las respectivas sub-unidades constituyentes (monómeros). Una vez que los monómeros generados en la primera etapa entran en la célula, en el citoplasma continúan los procesos de degradación, donde la mayor parte de los átomos de carbono e hidrógeno de los azúcares son convertidos en piruvato, producto que luego en la mitocondria es convertido en los grupos acetyl del acetyl co-enzima A. En una tercera etapa el grupo acetílico del acetyl CoA es completamente degradado en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, generándose durante el proceso la mayor parte del ATP. A través de una serie

de reacciones acopladas, prácticamente la mitad de la energía que, en teoría, puede derivarse de la combustión de carbohidratos y grasas es usada para producir la reacción, energéticamente desfavorable, de fosforilación oxidativa del ADP en ATP.

La glicólisis es el proceso más importante de la segunda etapa. Durante este proceso anaeróbico una molécula de glucosa con seis átomos de carbono se convierte en dos moléculas de piruvato, cada una de ellas con tres átomos de carbono. Esta conversión involucra una secuencia de 10 pasos enzimáticos en los que se crean intermediarios que contienen grupos fosfato<sup>(2)</sup>. Durante el proceso la célula hidroliza dos moléculas de ATP para poner en marcha el metabolismo, pero al final produce cuatro moléculas de ATP, por lo que hay una ganancia neta de ATP. Los diez pasos de la glicólisis son una secuencia, termodinámicamente favorable, de reacciones químicas interconectadas, que comienzan con la transformación cinéticamente irreversible de la glucosa en glucosa 6-fosfato (G6P), y que terminan con la transformación cinéticamente irreversible de un enol en una cetona; a partir del enol fosfato del piruvato se obtiene piruvato y ATP. Del mecanismo de la glicólisis destacamos un tercer paso que también es cinéticamente irreversible, y es la obtención de fructosa 1,6-bifosfato (FBP) a partir de fructosa 6-fosfato (F6P), reacción catalizada por la enzima fosfofructoquinasa (PFK). Las restantes reacciones del mecanismo se consideran cinéticamente reversibles.

En esta breve descripción de la glicólisis hemos destacado las reacciones que se consideran cinéticamente irreversibles, ya que estas implican los mayores niveles de disipación de materia y energía en la descripción termodinámica del metabolismo, permitiéndonos ver la glicólisis como un proceso lejos del equilibrio termodinámico, que a la vez es cinética y termodinámicamente regulado por aquellos pasos que se consideren cinéticamente reversibles.



**Figura 1.** La glicólisis es un proceso lejos del equilibrio termodinámico, durante el cual la glucosa se transforma para producir piruvato y energía (almacenada como ATP).

Durante la biosíntesis de glucosa, la glicogénesis, se omiten los pasos cinéticamente irreversibles<sup>(1)</sup>.

Para la mayoría de las células animales, la glicólisis es sólo una porción de la segunda etapa del catabolismo, ya que el ácido pirúvico que se genera al final, entra rápidamente en las mitocondrias para ser completamente oxidado y convertido en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . En el caso de los organismos anaeróbicos o en tejidos tales como el de algunos músculos que funcionan en condiciones anaeróbicas, la glicólisis puede ser la principal fuente de ATP de la célula. En estos casos, las moléculas de piruvato permanecen en el citosol y, dependiendo del organismo, pueden convertirse en etanol (como en la levadura) o en lactato (como en el músculo).

### Oscilaciones durante la glicólisis

Hace más de un siglo que se observó por primera vez la fermentación de azúcares a partir de extractos citoplasmáticos de levadura, y hace más de 50 años que se observó, también por primera vez, un comportamiento oscilatorio en el metabolismo de azúcares en extractos citoplasmáticos de levadura<sup>(3)</sup>. Desde entonces, oscilaciones metabólicas durante la glicólisis de azúcares hasta etanol o ácido láctico han sido observadas en una gran variedad de sistemas biológicos, tales como: extracto de corazón de bovino, células tumorales, fibroblastos murinos, extractos de músculos de ratas, extracto citoplasmático de levadura, células de levadura, etc., siendo el sistema biológico más estudiado el de extracto de levadura<sup>(3)</sup>. El comportamiento oscilatorio en este sistema se observa en condiciones muy estrictas y restringidas que dependen del método de obtención del extracto citoplasmático, de la temperatura y condiciones generales de manipulación de la levadura, así como de una fuente externa que continuamente suministre el azúcar, es decir que para que el metabolismo presente comportamiento oscilatorio se debe hacer bajo condiciones de sistema abierto<sup>(4)</sup>.

En suspensiones de levadura las oscilaciones glicolíticas son amortiguadas y se mantienen durante períodos de hasta 30 minutos, pero se pueden volver regulares y sostenidas en el tiempo al proporcionar una inyección permanente del sustrato glicolítico<sup>(5)</sup>,<sup>(6)</sup>. En primeros experimentos, esta condición podía satisfacerse si a la suspensión de levadura se le suministraba trehalosa, un metabolito que se transformaba lentamente en sustrato, por medio de la enzima trehalasa.

Los primeros estudios experimentales de oscilaciones metabólicas durante la glicólisis en levadura, permitieron establecer que todos los metabolitos y productos de reacción oscilaban con la misma frecuencia, pero no necesaria-

mente en la misma fase, además permitieron definir que tanto solo unos cuantos sustratos permitían el comportamiento oscilatorio y que la velocidad a la que debían suministrarse al sistema biológico se encontraba en un intervalo muy estrecho<sup>(3)</sup>. Así, cuando se utiliza como sustrato glucosa, glucosa 6-fosfato o fructosa 6-fosfato se observa comportamiento oscilatorio, pero el comportamiento oscilatorio no se da cuando se utiliza fructosa 1,6-bifosfato (FBP). Este último hecho permitió concluir que la obtención cinéticamente irreversible de la FBP a partir de fructosa 6-fosfato (F6P) era un paso directamente asociado al comportamiento oscilatorio, lo que se corroboró al observar experimentalmente que las oscilaciones se afectaban significativamente al incorporar en el medio activadores o inhibidores de la enzima PFK.

Por otro lado, se observó experimentalmente que al incorporar al medio PFK purificada se produce corrimiento de la fase oscilatoria permitiendo modular amplitud y frecuencia. La adición de PFK por encima de un valor umbral suprime las oscilaciones, pero las mismas reaparecen cuando se agrega hexoquinasa, enzima que cataliza la obtención de G6P. Esta observación es una indicación de que el comportamiento periódico en la glicólisis depende de un balance delicado de los procesos que producen y transforman el sustrato de la reacción catalizada por PFK, ya que a partir de la G6P se obtiene la F6P.

Durante el estudio cinético de la obtención de FBP a partir de F6P catalizada por la enzima se observó que la fase oscilatoria, frecuencia y amplitud eran sensiblemente dependientes de la concentración de ADP. Este hecho se explicó satisfactoriamente al establecer que el ADP activa la enzima PFK. A diferencia de la inhibición, no es común que una enzima se vea activada por productos de la reacción. Sin embargo, la activación por producto que experimenta la PFK tiene la siguiente explicación. Las enzimas que participan en rutas biosintéticas que consumen ATP se mantienen activas en la medida en que la concentración de ATP permanece por encima de la de ADP y AMP. Por el contrario, las enzimas que participan de procesos que generan ATP son inhibidas cuando el ATP está en exceso comparado con el ADP y el AMP. Este último mecanismo de regulación se conoce como efecto Pasteur.

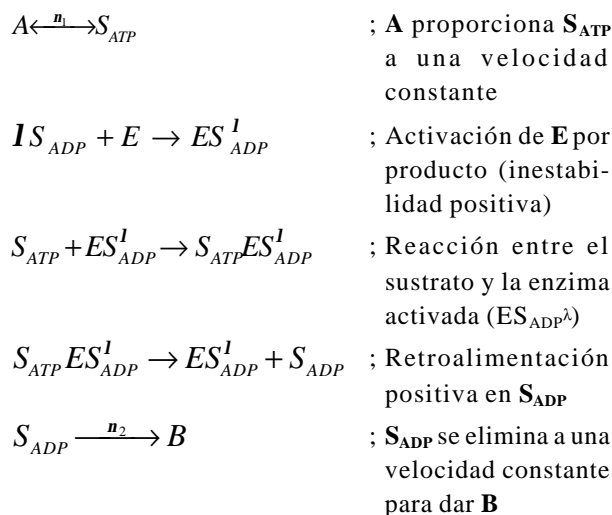
Como se mencionó antes, al final de la glicólisis se obtiene una producción neta de ATP a través de procesos que inicialmente requieren consumo de ATP y producción de ADP, así que la PFK durante la glicólisis participa de un proceso global que cinéticamente es autocatalítico: se consumen dos moléculas de ATP pero se producen cuatro.

En conclusión, las evidencias experimentales mostraron claramente que el comportamiento oscilatorio durante

la glicólisis se debe a que ciertos sustratos, en condiciones de sistema abierto, facilitan que procesos de retroalimentación positiva tengan lugar en complejos procesos químicos acoplados entre sí. Los experimentos con extractos citoplasmáticos de levadura permitieron establecer que la obtención de FBP a partir de F6P, con el consecuente consumo de ATP y producción de ADP es un paso relevante al comportamiento oscilatorio. Si bien el F6P y el FBP tienen efectos regulatorios en la dinámica de la glicólisis, son el ATP, el ADP y la PFK los que muestran un mayor poder regulatorio del proceso en cuanto a fase, frecuencia y amplitud. Estas son las cosas que se tienen en cuenta al momento de proponer modelos matemáticos.

**Modelo de Selkov**

Selkov propuso un modelo para explicar las oscilaciones glicolíticas describiendo el comportamiento autocatalítico de un modo sencillo (7). El modelo supone que la enzima PFK puede ligar λ moléculas de ADP (S<sub>ADP</sub>) pasando de un estado inactivo (E) a uno activo (ES<sub>ADP</sub><sup>λ</sup>). En el estado activo puede catalizar la reacción de hidrólisis que transforma ATP (S<sub>ATP</sub>) en ADP (más fosfato inorgánico, P<sub>i</sub>). El sustrato ATP (S<sub>ATP</sub>) se inyecta a una velocidad constante (v<sub>1</sub>) y el producto ADP (S<sub>ADP</sub>) se remueve a una velocidad constante (v<sub>2</sub>). El modelo propuesto por Selkov se describe con el siguiente conjunto de reacciones:



La esencia de las ecuaciones anteriores se resumen en el siguiente modelo matemático al considerar X≡ATP, Y≡ADP, λ=2 y A como la fuente que suministra constantemente X (ver figura 2):

(1.1)  $A \leftrightarrow X$  ; R<sub>a</sub>=k<sub>1</sub>[A]-k<sub>-1</sub>[X],

(1.2)  $X+2Y \rightarrow 3Y$  ; R<sub>b</sub>=k<sub>2</sub>[X][Y]<sup>2</sup>,

(1.3)  $Y \rightarrow B$  ; R<sub>c</sub>=k<sub>3</sub>[Y],

donde R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> son las velocidades de reacción después de aplicar la ley de acción de masas, y donde asumimos que las constantes cinéticas k<sub>i</sub> dependen de la temperatura según la ley de Arrhenius.

El balance cinético para X y Y conduce al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no-lineales acopladas:

(2.1)  $\frac{d[X]}{dt} = R_a - R_b,$

(2.2)  $\frac{d[Y]}{dt} = R_b - R_c,$

las cuales se trabajan en forma reducida mediante el siguiente cambio de variables (8),(9):

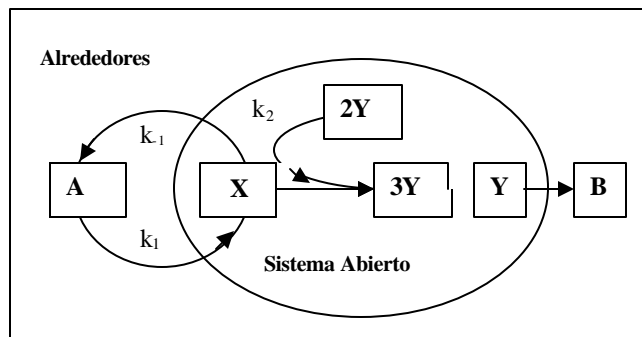
$t \equiv k_3 \mathbf{t}$  ;  $x \equiv \left(\frac{k_2}{k_3}\right)^{\frac{1}{2}} X$  ;  $y \equiv \left(\frac{k_2}{k_3}\right)^{\frac{1}{2}} Y$  ;

$\mathbf{g} \equiv \left(\frac{k_{-1}}{k_3}\right)$  ;  $\mathbf{a} \equiv \frac{k_1}{k_3} \left(\frac{k_2}{k_3}\right) A$

Obteniendo finalmente las ecuaciones cinéticas de trabajo para el modelo de Selkov que se utilizan para modelar el comportamiento oscilatorio temporal observado en la glicólisis, en un medio que se considera espacialmente homogéneo:

(3.1)  $\frac{dx}{d\mathbf{t}} = \mathbf{a} - \mathbf{g}x - xy^2,$

(3.2)  $\frac{dy}{d\mathbf{t}} = xy^2 - y$



**Figura 2.** Esquema cinético de Selkov, donde la especie Y se considera autocatalítica. Bajo la concepción de sistema abierto, X es continuamente suministrada desde los alrededores a través de la especie A, mientras que Y se regula a través de la especie B.

El comportamiento dinámico del modelo de Selkov depende de la estabilidad de los estados estacionarios, ó puntos críticos, que el sistema de ecuaciones 3 posee <sup>(10),(11),(12)</sup>. Para llevar a cabo el análisis de estabilidad de los puntos críticos se linealiza la parte cinética de las ecuaciones 3, obteniendo:

$$(4.1) \frac{dx}{dt} = \mathbf{a} X + \mathbf{b} Y,$$

$$(4.2) \frac{dy}{dt} = \mathbf{e} X + \mathbf{k} Y,$$

donde  $\mathbf{a} = -g - y^2$ ;  $\mathbf{b} = -2yx$ ;  $\mathbf{e} = y^2$ ;

$$\mathbf{k} = 2xy - 1; \text{ con } \beta < 0, \alpha < 0 \text{ y } \epsilon > 0,$$

y cuando las ecuaciones 4 se igualan a cero se obtienen las soluciones de estado estacionario, ecuaciones 5, las cuales quedan en función directa del parámetro  $\gamma$ . La figura 3 muestra las diferentes soluciones reales de las ecuaciones 5; la línea continua representa las soluciones al estado estacionario que obedece la ecuación 5.1 y la línea discontinua las soluciones al estado estacionario que obedece la ecuación 5.2.

$$(5.1) y_{ee,1} = \frac{\mathbf{a} - \sqrt{\mathbf{a} - 4\mathbf{g}}}{2},$$

$$(5.2) y_{ee,2} = \frac{\mathbf{a} + \sqrt{\mathbf{a} - 4\mathbf{g}}}{2}$$

El análisis de estabilidad para toda la colección de estados estacionarios se muestra en la diagrama de fases en la figura 4 en función de los parámetros cinéticos  $\alpha$  y  $\gamma$ . Este diagrama es de gran utilidad ya que permite escoger el valor inicial de los parámetros según el comportamiento dinámico que se desee, así trayectorias en la vecindad de los focos o nodos estables convergerán a estos, mientras que trayectorias en la vecindad de los focos inestables evolucionaran a otros estados dinámicos.

### Termodinámica de los procesos irreversibles

Para establecer el estado termodinámico de un metabolismo no es suficiente tener en cuenta factores tales como la temperatura, presión y las concentraciones, sino que también hay que considerar la direccionalidad del proceso, la naturaleza termodinámica de sistema abierto, la heterogeneidad espacial, los procesos acoplados y la condición de estar lejos del equilibrio. Sin embargo la aproximación de considerar sistemas cerrados en estado de equilibrio, permite obtener información termodinámica muy valiosa en

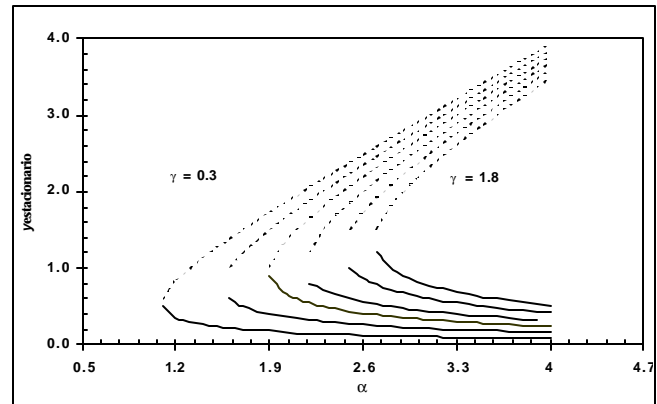


Figura 3. Soluciones de estado estacionario para la especie autocatalítica y en función del parámetro  $a$ , mostrando el fenómeno de histeresis<sup>2</sup> presente en el modelo de Selkov.

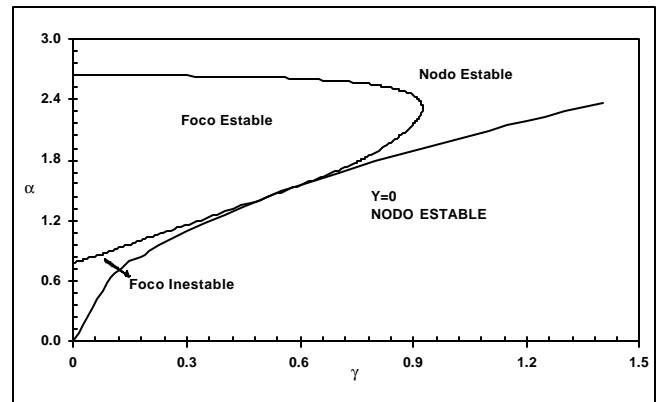


Figura 4. Diagrama de fases para el modelo de Selkov donde se muestran diferentes regiones de estabilidad en función de los parámetros  $\gamma$  y  $\alpha$ .

lo relacionado a cambios energéticos y validación de mecanismos propuestos. Es el caso de un metabolismo donde el calor y trabajo involucrados durante el proceso miden el cambio en la energía interna y entalpía cuando cierta cantidad de sustrato es transformada en un producto final. Todo mecanismo propuesto para explicar un metabolismo debe justificar el cambio global en las cantidades termodinámicas energía interna y entalpía, donde dicha justificación se logra al aplicar la primera ley de la termodinámica y la ley de Hess a todas las etapas involucradas en el proceso; por ejemplo la termodinámica permite justificar el mecanismo del proceso metabólico responsable de mantener cierta temperatura en un determinado tejido.

Uno de los aspectos que hay que evaluar en un mecanismo propuesto es su viabilidad termodinámica o

2 Histéresis es un fenómeno donde el sistema puede tener dos estados estacionarios con el mismo valor de parámetros.

direccionalidad, lo cual no se puede establecer a través de las funciones energía interna y entalpía. La energía libre de Gibbs se utiliza para determinar la direccionalidad termodinámica de un proceso a partir de los cambios en la entalpía y entropía del sistema bajo la restricción de temperatura y presión constantes. Cuando se hace la idealización de proceso reversible en sistema cerrado, el cambio en la energía libre de Gibbs permite estimar el máximo de trabajo útil que se puede obtener de un sistema durante un proceso; así que cuando el proceso es termodinámicamente irreversible, el trabajo útil obtenido del sistema es menor que el cambio en la energía libre de Gibbs que tuvo lugar<sup>(13)</sup>.

Para sistemas en estado de equilibrio termodinámico el cambio en la energía libre de Gibbs es nulo y la energía libre de Gibbs estándar define el equilibrio; es importante hacer notar que todo proceso en estado de equilibrio termodinámico es tanto cinética como termodinámicamente reversible, situación que obviamente no corresponde a la realidad de los sistemas biológicos y de los procesos complejos que en el tienen lugar, como son los metabolismos.

En el estudio termodinámico de sistemas biológicos abiertos es usual considerar como buenas aproximaciones las de temperatura y presión constante y la de estado estacionario; las primeras soportadas por la llamada compensación térmica y la segunda por considerar que toda interacción entre sistema y alrededores es cinéticamente irreversible<sup>(14),(15)</sup>. Si bien estas aproximaciones son de restringida validez, permiten obtener información de los procesos regulatorios que tienen lugar en ciertos metabolismos, al igual que permite hacer una primera estimación de la disminución del trabajo útil.

Es nuestro propósito mostrar en este trabajo un primer estudio termodinámico sobre un metabolismo en el que se considera la naturaleza irreversible del proceso, la característica de sistema abierto, la heterogeneidad y los procesos acoplados, todo lo anterior sin hacer restricción de estado estacionario. Para poder llevar a cabo el estudio visualizaremos un metabolismo como una estructura espacio-temporal que se mantiene a expensas de la continua disipación de materia y energía (*estructura disipativa*)<sup>(16)</sup>, la cual tiene asociado, en cada instante de tiempo, un nivel específico de disipación termodinámica<sup>(17)</sup>. La disipación termodinámica se cuantifica a través de la producción global de calortropía, y se puede entender en una primera aproximación como la disminución en la eficiencia de obtener trabajo útil a partir del gasto de energía libre<sup>(18)</sup>. Esta definición se deriva al generalizar la segunda ley en el marco de una teoría termodinámica generali-

zada de los procesos irreversibles<sup>(19)</sup>, en la cual la reversibilidad implica que la producción global de calortropía es cero.

Los estudios en termodinámica de procesos irreversibles tienen como principal objetivo desarrollar teorías que permitan incorporar en su descripción todo sistema macroscópico y los fenómenos espacio-temporales que en el ocurren, bajo la suposición de que todo proceso que ocurre en la naturaleza está legislado por las leyes de la termodinámica. Bajo la hipótesis del equilibrio local y una relación lineal constitutiva entre las fuerzas que actúan sobre un sistema y los flujos que estas generan, Prigogine desarrolló la Termodinámica Lineal de los Procesos Irreversibles (TLPI). Estas consideraciones llevan a que las ecuaciones diferenciales parciales evolutivas de segundo orden que describen el sistema sean parabólicas, es decir que los flujos permanecen constantes durante el proceso evolutivo y que toda perturbación infinitesimal que ocurre localizadamente al interior del sistema se propaga a velocidad infinita. La Termodinámica Generalizada elimina las hipótesis de la TLPI, postulando relaciones constitutivas no-lineales entre fuerzas y flujos que llevan a que las ecuaciones evolutivas sean hiperbólicas, como las mostradas en el sistema de ecuaciones 6<sup>(19)</sup>:

$$(6.1) \quad \frac{\partial x_a}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{x_a} + f_{x_a}$$

$$(6.2) \quad \frac{\partial \mathbf{J}_{x_a}}{\partial t} = -\frac{k_B T}{m_{x_a}} \nabla x_a - L_{x_a x_a} \mathbf{J}_{x_a}$$

El sistema de ecuaciones 6 es hiperbólico ya que los flujos  $\mathbf{J}$  son dependientes del tiempo. La ecuación 6.1 corresponde a la cambio espacio-temporal de la especie  $x_a$  en un medio heterogéneo en el que la  $x_a$  sigue la regla evolutiva  $f_{x_a}$ . La ecuación 6.2 muestra como cambia el flujo a medida que el proceso de transporte ocurre. En el sistema de ecuaciones 4,  $\nabla$  es el laplaciano,  $k_B$  la constante de Boltzman,  $L_{x_a x_a}$  el coeficiente fenomenológico de Onsager y  $m_{x_a}$  la masa molar de la sustancia  $x_a$ . Si bien la hiperbolicidad es una característica deseable en la descripción matemática de un sistema, más acorde con la realidad física, esta hace que el análisis matemático y la resolución numérica sean de mayor complejidad con respecto a los sistemas parabólicos. Hay que tener en cuenta en la discusión entre parabolicidad y hiperbolicidad el hecho de que si el sistema posee un estado estacionario estable, a largo plazo durante la evolución los flujos decaerán a este estado estacionario haciendo que toda distinción relevante entre estos dos tipos de ecuaciones desaparezca. La distinción

entre parabolicidad e hiperbolicidad se enfatiza en la medida en que en el sistema tiene que evolucionar a través de estados transitorios persistentes que hacen que los flujos sean dependientes del tiempo.

Si para determinado sistema objeto de estudio consideramos que este se encuentra libre de gradientes térmicos, que no hay convección, que el fluido es incompresible y que no está sometido a fuerzas de stress, entonces las ecuaciones evolutivas parabólicas resultan adecuadas.

En la teoría Termodinámica Generalizada de los Procesos Irreversibles la segunda ley de la termodinámica se replantea en términos de la cantidad llamada calortropía. La calortropía proporciona una superficie integral en el espacio termodinámico para todo proceso macroscópico sobre el cual el sistema evoluciona de un mínimo local estable a otro, a medida que alguno de los parámetros de control cambia, satisfaciendo que durante la evolución la producción global de calortropía tiene que ser positiva.

La ecuación 5 muestra el balance global de producción de calortropía para un sistema de volumen  $V$ , en términos de los procesos irreversibles tienen lugar al interior del sistema y que contribuyen a la producción de calortropía:  $\frac{d\Theta}{dt}$ , producción de calortropía por transporte de materia (difusión) y  $\frac{d\Xi}{dt}$ , producción de calortropía por reacción química:

$$\frac{d\Psi}{dt} = \int_V d\bar{r} T^{-1} \left( \frac{d\Theta}{dt} + \frac{d\Xi}{dt} \right). \quad (7)$$

La ecuación 7 representa la situación más sencilla en el estudio de sistemas de reacción-difusión (RD) y es cuando el sistema espacialmente heterogéneo está libre de gradientes internos de temperatura, transporte convectivo y ausencia de otros campos.

La forma explícita de la ecuación 7, según el sistema macroscópico objeto de estudio, es uno de los objetivos principales de la Termodinámica de los Procesos Irreversibles ya que permite cuantificar los niveles de disipación de materia y energía (transformación de la materia y de la energía de una forma útil a una menos útil bajo restricciones impuestas) durante el proceso evolutivo.

Para encontrar la forma explícita de la ecuación 7 se parte del hecho de que la masa es la única variable macroscópica sujeta al proceso evolutivo, ecuación 8:

$$\frac{d\Psi}{dt} = \left( \frac{\partial\Psi}{\partial M} \right)_{M',V} \frac{dM}{dt}, \quad (8)$$

y que el flujo de masa en algún elemento de volumen del sistema tiene dos contribuciones:

$$\frac{dM_a}{dt} = \frac{d_e M_a}{dt} + \frac{d_i M_a}{dt}, \quad (9)$$

donde  $\frac{d_i M_a}{dt}$  corresponde al flujo de masa de la sustancia  $a$  por transporte y  $\frac{d_e M_a}{dt}$  al cambio de masa por reacción química.

El cambio de masa se calcula a partir de la participación estequiométrica,  $\nu_{al}$ , de la sustancia  $a$  en cada una de las  $l$  reacciones químicas, con velocidad de reacción  $R_l$ , que tienen lugar en el sistema, ecuación 10:

$$\frac{d_i M_a}{dt} = \int_V d\bar{r} \sum_{l=1}^m \mathbf{n}_{al} R_l. \quad (10)$$

Si tenemos en cuenta que la contribución de la masa a la variación de la calortropía, como función de estado, define el potencial químico bajo la restricción de volumen constante,  $\left( \frac{\partial\Psi}{\partial M_a} \right)_{V,M'} = -\frac{\mu_a}{T}$ , y que la afinidad termodinámica se define por la siguiente ecuación 11:

$$A_l = \sum_{a=1}^r \mathbf{n}_{al} \mathbf{m}_a, \quad (11)$$

entonces la producción de calortropía por reacción química se calcula a partir de la ecuación 12:

$$\left( \frac{d\Xi}{dt} \right) = - \int_V d\bar{r} T^{-1} \sum_{l=1}^m A_l R_l. \quad (12)$$

En la ecuación 11 la afinidad termodinámica se puede relacionar directamente con las velocidades de reacción, como aparece en la ecuación 15.

Ahora, la producción de calortropía por transporte de masa queda definida de manera sencilla por la ecuación 13, en donde por simplicidad se puede asumir que la mezcla se comporta idealmente para el cálculo del potencial químico, ecuación 14:

$$\left( \frac{d\Theta}{dt} \right) = - \int_V d\bar{r} T^{-1} \sum_{a=1}^r \mathbf{m}_a \frac{d_e M_a}{dt} \quad (13)$$

$$\mathbf{m}_a(T, p, x_a) = \mathbf{m}_a^\circ(T, p) + RT \ln x_a, \quad (14)$$

donde  $\mathbf{m}_a^\circ(T, p)$  es el potencial químico en el estado estándar y es la constante de los gases.



Finalmente, la ecuación 15 muestra la producción global de calotropía que tiene lugar en un sistema espacialmente heterogéneo en composición en el que tienen lugar reacciones químicas, y en el que no se presentan gradientes internos de temperatura, ni transporte convectivo<sup>(18), (19)</sup>:

$$\frac{d\Psi}{dt} = R \int_V d\vec{r} T^{-1} \left( \sum_{a=1}^r \mathbf{b} \nabla \ln x_a + \sum_{l=1}^m (R_l^+ - R_l^-) \ln \frac{R_l^+}{R_l^-} \right) \quad (15)$$

En este trabajo utilizaremos la ecuación 15 para interpretar como responde, estructural y termodinámicamente, un metabolismo cuando el sistema es expuesto a cambios en la temperatura. Los cambios en la temperatura se incorporarán como un parámetro dinámico homogéneamente distribuido, para así evitar gradientes internos de temperatura y considerar solamente el acople entre los procesos de reacción química y transporte difusivo de materia.

### Sistema reacción-difusión para el modelo de Selkov

En una primera aproximación a los sistemas de reacción-difusión (RD) se identifican dos componentes principales; el primero es una regla o función evolutiva que depende del modelo dinámico que se utilice y que especifica las diferentes estados dinámicos en que se puede encontrar el sistema, donde el estado dinámico se define a partir de las magnitudes que en un tiempo  $t$  tienen las variables presentes. En química y biología las funciones evolutivas o reglas utilizadas son ecuaciones cinéticas usualmente derivadas del principio de acción de masas<sup>(20)</sup>. El segundo componente en un sistema RD corresponde a un proceso de transporte (difusión) para la velocidad de propagación de las especies a través de un medio heterogéneo. La combinación de la difusión y la reacción en un sistema global obedece el siguiente prototipo de ecuaciones:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{q}(x,t) = F(\mathbf{q}) + D \frac{\partial^2 \mathbf{q}(x,t)}{\partial x^2} \quad (16)$$

La ecuación 16 fue introducida por R. A. Fischer y A. N. Kolmogorov en 1931. Fischer la introdujo en un modelo de despliegue de un gen y Kolmogorov en la evolución espacio-temporal de una población; en la ecuación 16  $D$  es el coeficiente de difusión y  $F(\theta)$  la función evolutiva que depende del modelo dinámico escogido<sup>(20)</sup>. El modelo de Fischer-Kolmogorov tiene soluciones del tipo onda viajera, permitiendo así proponer alternativas para describir los fenómenos de propagación observados en la

naturaleza. A. Turing realizó un aporte valioso al modelo de Fischer-Kolmogorov al demostrar que un medio espacialmente homogéneo puede llevar a estructuras espacio-temporales inducidas por el componente difusivo a través de la amplificación de perturbaciones en la concentración. Prigogine denominó como *ruptura de la simetría espacial* al fenómeno mostrado por Turing<sup>(16)</sup>.

Las soluciones de la ecuación 16 se pueden catalogar como estacionarias o no estacionarias, dependiendo de si mantienen o no sus propiedades y características en el tiempo. Un frente de propagación o frente de onda es una solución que corresponde a una estructura no estacionaria y que se caracteriza por provocar transición entre estados estacionarios del sistema.

En este trabajo las ecuaciones RD del tipo de la ecuación 16 se obtienen al reemplazar las ecuaciones 3 en 6, asumiendo que los flujos difusivos permanecen constantes. Al hacer esto se obtiene el siguiente sistema parabólico de ecuaciones para el estudio cinético espacio-temporal de la glicólisis según el modelo reducido de Selkov:

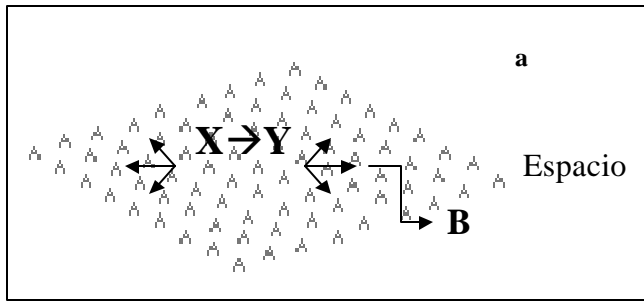
$$(16.1) \quad \frac{dx}{dt} = \mathbf{a} - \mathbf{g}x - xy^2 + D \frac{\partial^2 x}{\partial x^2},$$

$$(16.2) \quad \frac{dy}{dt} = xy^2 - y + \frac{1}{d} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2},$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie  $x$ ,  $\delta$  es la relación entre los coeficientes de difusión ( $D_x/D_y$ ) de las especies  $x$  y  $y$ . En este trabajo consideramos que los coeficientes  $D$  y  $\delta$  no dependen de la temperatura. Las ecuaciones 14 se interpretan de la siguiente manera al momento de integrar: mientras que  $\mathbf{X}$  y  $\mathbf{Y}$  reaccionan y se difunden a través del espacio,  $\mathbf{A}$  se encuentra distribuido de manera uniforme y manteniendo concentración constante, a la vez que  $\mathbf{B}$  es rápidamente removido, como se ilustra en la figura 5.

### La temperatura como parámetro dinámico en sistemas de reacción-difusión

La temperatura es un parámetro de control que muy pocas veces es tenido en cuenta en el estudio evolutivo de sistemas macroscópicos. En particular, en los estudios realizados para sistemas RD hasta el momento se ha manejado de manera implícita la condición de temperatura constante<sup>(20-26)</sup>. En el modelo de Selkov planteado en el sistema de ecuaciones 3 los parámetros cinéticos  $g$  y  $a$  dependen de las constantes cinéticas de reacción, y si asu-



**Figura 5.** Esquema utilizado para la implementación del sistema reacción-difusión (RD) de Selkov. La especie A abarca todo el espacio, mientras que X y Y reaccionan y se difunden por todo el espacio. El exceso de Y se regula a través de un rápida transformación en B.

mimos que estas dependen de la temperatura según Arrhenius, ecuación 17:

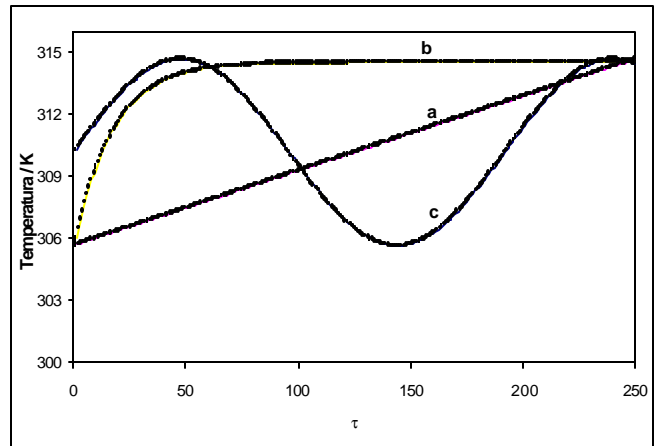
$$(17) \quad a(t) = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT(t)}\right)},$$

donde  $E_a$  energía de Activación, R constante de los gases, A es el factor pre-exponencial de Arrhenius; entonces tenemos una forma directa de incorporar la temperatura en el modelo. En la ecuación 17 hemos incluido la temperatura como parámetro dinámico para poder realizar estudios en condiciones de temperatura constante, medio isotérmico, ó en condiciones de temperatura variable, medio no-isotérmico.

Las condiciones no isotérmicas se pueden modelar mediante perfiles dinámicos para la dependencia de la temperatura del tiempo, los cuales pueden ser lineal, exponencial ó sinusoidal. En este trabajo estudiamos como se comporta el modelo de Selkov en un sistema RD sometido a condiciones no-isotérmicas, de particular interés resulta explorar el intervalo de temperatura entre 308,15 y 317,15 K, ver figura 6. El efecto de la temperatura como parámetro dinámico que afecta el proceso evolutivo se aprecia en el recuadro de la figura 6, ya que al ir variando la temperatura, el parámetro  $\alpha$  puede recorrer diferentes zonas de estabilidad según los valores que adquiriera.

**Frentes de Onda en el modelo RD de Selkov**

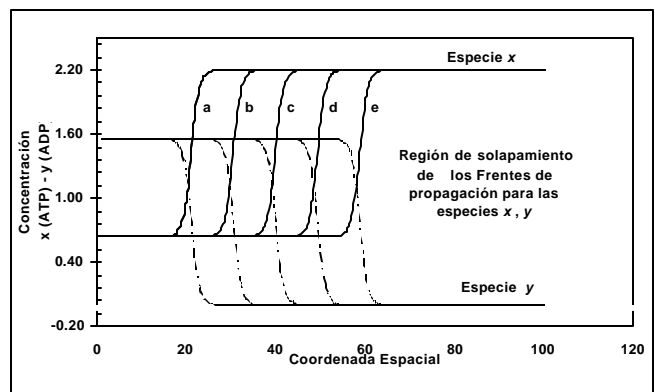
Una de las características dinámicas del modelo de Selkov es la excitabilidad, es decir que una perturbación finita aplicada al sistema se amplifica, generando un frente de onda que se propaga a través del medio conectado diferentes estados estacionarios<sup>(8), (21)</sup>. La figura 7 muestra los frentes de propagación para las especies x (ATP) y y (ADP) a lo largo de la coordenada espacial unidimensional,



**Figura 6.** Variación de la temperatura en el intervalo de 306 a 315 K siguiendo un perfil, a. aumento lineal, b. logarítmico y c. sinusoidal. La figura en el recuadro muestra los perfiles dinámicos que adquiere el parámetro a (ecuación 17), según la variación de la temperatura mostrada.

luego de que el sistema de ecuaciones 16 se integró numéricamente bajo la restricción de temperatura constante de 310 K.

Los frentes de onda de la figura 7 muestran que el sistema RD de Selkov puede llegar a exhibir una dinámica compleja, y abre la posibilidad de obtener estructuras espacio-temporales más complejas dependiendo de las condiciones iniciales y de frontera. Un frente de onda como el que se muestra para el caso isotérmico crea una estructura espacial estacionaria que corresponde a una distribución no uniforme de la concentración, es decir que el sistema

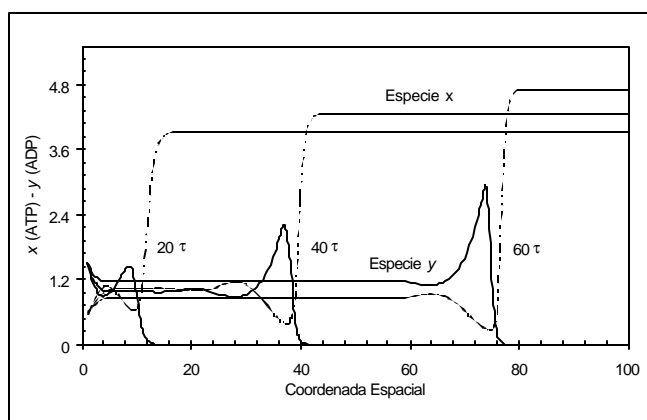


**Figura 7.** Frente de propagación isotérmico (a 310.15 K) de las especies x y y avanzando por el espacio unidimensional a diferentes tiempos  $\tau$  (a. 100, b. 150, n 200, d. 250, e. 300) mostrando una región de concentración donde los frentes se solapan. Las condiciones de frontera ubican el modelo RD de Selkov inicialmente en la región de focos inestables de la figura 4 y para generar el frente de onda se provoca una respuesta excitable en uno de los extremos.

RD mantiene en el espacio unidimensional una región de baja concentración en  $x(\text{ATP})$  y otra región con una alta concentración de  $x(\text{ATP})$ , igualmente sucede con el  $y(\text{ADP})$ .

El análisis de estabilidad lineal del modelo de Selkov mostró que los estados estacionarios dependen de parámetros cinéticos, que a su vez podemos hacer depender de la temperatura. Así, que si la temperatura se considera dependiente del tiempo, el sistema RD de Selkov durante un proceso dinámico puede acceder a múltiples estados estacionarios. Al estudiar la posibilidad de encontrar frentes de onda bajo condiciones no-isotérmicas, encontramos que no solo los frentes de onda existen en estas condiciones, sino que experimentan una serie de deformaciones en la medida en que el entorno experimenta, de una manera uniforme, cambios en la temperatura. En la figura 8 se muestra como la respuesta excitable del modelo RD de Selkov genera un frente de onda que se propaga a través de un medio que esta sometido a un aumento lineal en la temperatura. La deformación que experimenta el frente de onda, antes de lograr conectar dos estados estacionarios diferentes, se explica al cambio que siguen las constantes cinéticas de reacción y que a su vez implican diferentes fases en el diagrama 4.

Una forma de caracterizar los frentes de onda es determinar la velocidad de propagación a través del medio y la forma como esa velocidad depende de la temperatura. Este estudio lo dejamos para un trabajo posterior.



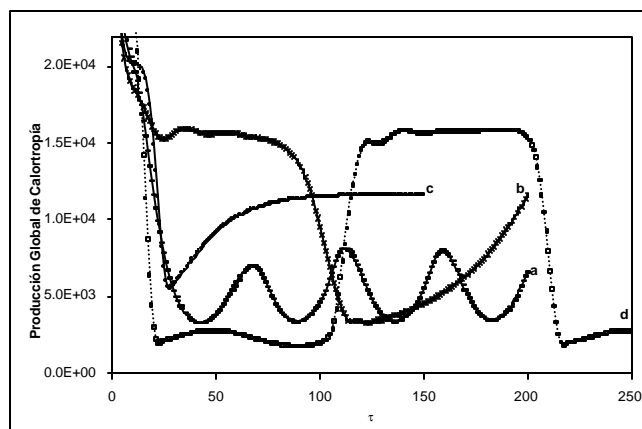
**Figura 8.** Deformación de los frentes de propagación debido a un aumento lineal de la temperatura (figura 6). La gráfica muestra como avanza el frente de onda a diferentes unidades de tiempo  $\tau$  (20, 40, 60) a través del espacio unidimensional. Las condiciones iniciales de frontera ubican el modelo de Selkov en la región de focos inestables de la figura 4, y el aumento lineal en la temperatura hace que el sistema se mueva en el diagrama de fases desde la zona de focos inestables, pasando por los focos estables, hasta los nodos estables. El frente de onda se genera a partir de una respuesta excitable inducida en uno de los extremos.

## Estructuras espacio-temporales y disipación termodinámica durante la dinámica no-isotérmica del sistema RD de Selkov

### Disipación termodinámica

Uno de los objetivos de este trabajo es mostrar directamente la termodinámica del proceso a través del tiempo sin hacer ninguna restricción, de manera que podamos apreciar cuantitativamente la naturaleza irreversible de las transformaciones energéticas y de materia que tienen lugar durante un metabolismo. El proceso se sigue a través de la ecuación 15 que cuantifica la velocidad de producción global de calotropía (PGC) y que en el marco de la segunda ley debe ser una cantidad positiva. En el texto ya habíamos mencionado que la PGC se puede entender, en primera aproximación, como la disminución en la eficiencia de obtener trabajo útil a partir del consumo de energía libre, afirmación que es estrictamente válida bajo la restricción de temperatura y presión constantes. En la teoría termodinámica generalizada de los procesos irreversibles (TGPI) la PGC significa *disipación termodinámica*, queriendo decir con esto el costo energético requerido por un sistema para mantener determinado estado<sup>(19)</sup>. La palabra *disipación* hace referencia a que los cambios en los potenciales termodinámicos no se pueden evaluar a partir de las cantidades que son medibles o compensadas entre el sistema y el entorno.

El teorema de la mínima producción de entropía de Prigogine postula que<sup>(17)</sup>, bajo la restricción de que los flujos sean linealmente proporcionales a las fuerzas, todo sistema evoluciona naturalmente a un estado estacionario estable



**Figura 9.** Disipación termodinámica en términos de la producción global de calotropía para el sistema RD de Selkov en las condiciones mostradas en la figura 6: **a.** temperatura constante de 310.15 K, **b.** aumento lineal en la temperatura, **c.** cambio logarítmico en la temperatura, y **d.** variación sinusoidal. Los resultados se muestran en variable reducida.

donde la velocidad de producción de entropía es mínima<sup>3</sup>, este estado, bajo las restricciones impuestas al sistema, corresponde al de máxima eficiencia en presencia de procesos irreversibles. En el marco de la teoría termodinámica generalizada de los procesos irreversibles podemos postular que todo sistema, bajo la restricción de unas condiciones iniciales y de frontera, evoluciona en la superficie definida por la producción global de calotropía y los parámetros de control, a un estado donde la disipación termodinámica es mínima; dicho estado puede ser de flujo constante (estado estacionario), flujo oscilatorio ó flujo caótico, y donde a cada estado le corresponde un nivel específico de disipación termodinámica. Una de las aplicaciones potenciales de la termodinámica de los procesos irreversibles consiste en establecer las condiciones iniciales y de frontera, bajo las cuales un sistema logra obtener el máximo de eficiencia con un mínimo de disipación termodinámica.

La figura 9 muestra como se afecta la PGC cuando el sistema RD de Selkov bidimensional, bajo las mismas restricciones iniciales y de frontera, experimenta cambios en la temperatura de hasta 9 Kelvin.

Los resultados de PGC se obtienen al integrar simultáneamente las ecuaciones 15 y 16. En la curva 9.a se observa que en condiciones isotérmicas el sistema RD de Selkov evoluciona a un estado de flujo oscilatorio que implica la presencia de estructuras espacio-temporales que se repiten a intervalos definidos de tiempo. Este comportamiento oscilatorio en condiciones isotérmicas se encuentra debidamente justificado por el hecho de que el sistema durante la evolución nunca salió de la zona de los focos inestables. Sin embargo cuando el sistema RD de Selkov es sometido a un aumento lineal de la temperatura, curva 9.b, pierde la evolución al estado de flujo oscilatorio, manteniendo inicialmente una serie de estructuras que requieren mayores niveles de PGC, pero que en la medida en la que la temperatura aumenta cambian a otras estructuras caracterizadas por una disminución en la PGC, hasta que finalmente el sistema llega a una región donde toda estructura que vaya apareciendo, a medida que la temperatura aumenta, requiere un aumento sucesivo en la PGC. Una situación similar a la descrita anteriormente sucede cuando la temperatura se hace variar en forma logarítmica, curva 9.c.

Finalmente, el sistema RD de Selkov fue expuesto a una variación sinusoidal de la temperatura, curva 9.d, y como era de esperarse el sistema evoluciona a un estado de flujo oscilatorio, pero esta vez con cambios dramáticos en la PGC. En estas condiciones encontramos un intervalo de

variación en la temperatura en el cual existen estructuras espacio-temporales que tienen asociado niveles de PGC por debajo de los niveles correspondientes al caso isotérmico. Otro aspecto a destacar en estas condiciones no-isotérmicas es que el período de oscilación en la PGC es mucho mayor al observado para el caso isotérmico.

En resumen hemos observado en la figura 9 que la evolución de un sistema de reacción-difusión cambia al incorporar la temperatura como parámetro dinámico, haciendo que durante el proceso evolutivo el sistema explore rutas que lo llevan a generar nuevas estructuras que implican modificaciones sustanciales en la *disipación termodinámica*, como las que se muestran en las siguientes secciones.

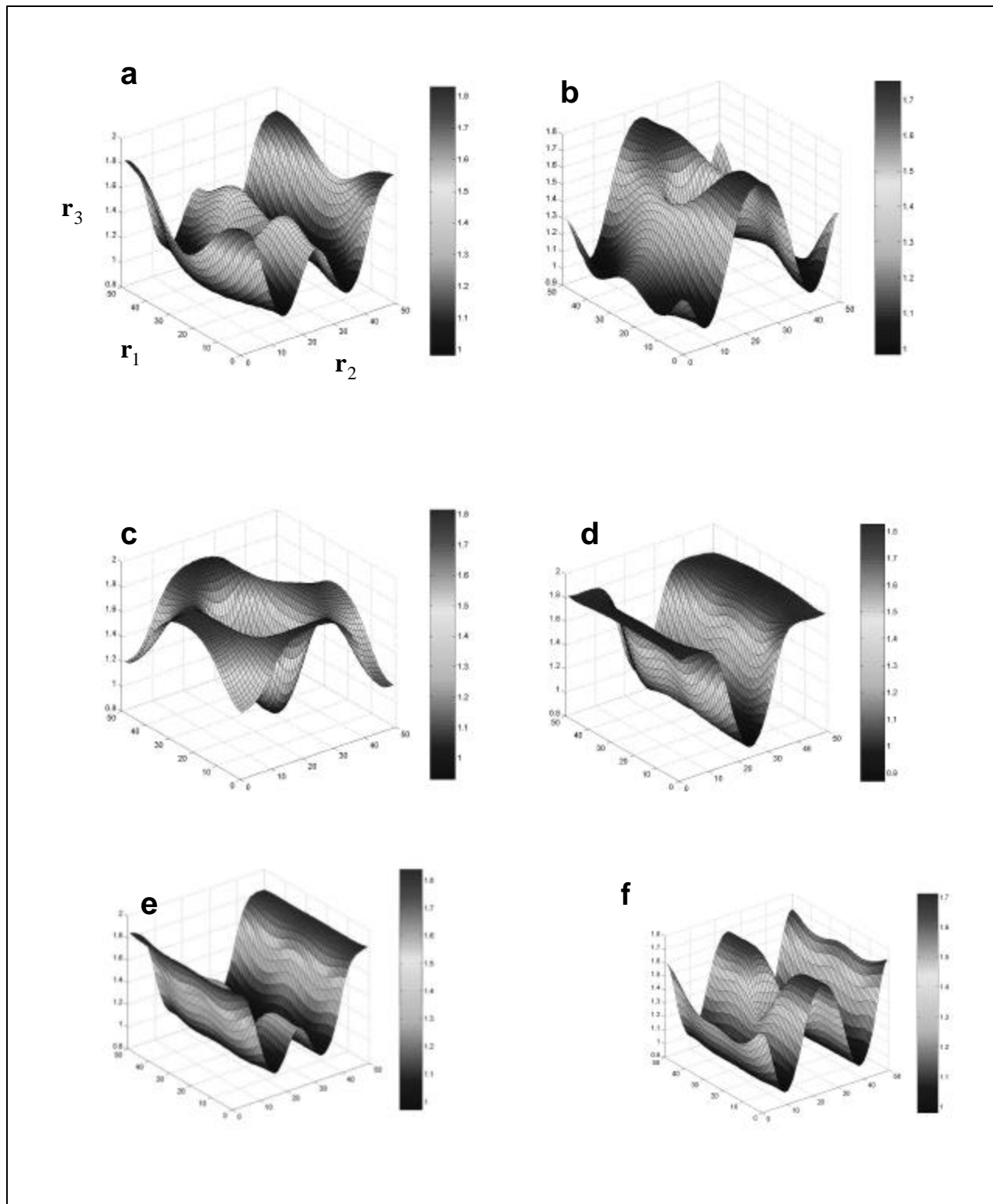
### Estructuras espacio-temporales a temperatura constante

La figura 10 muestra como la concentración de la especie  $x(\text{ATP})$  (coordenada  $r_3$ ) varía a través de las coordenadas espaciales  $r_1$  y  $r_2$ . Bajo la restricción de condiciones isotérmicas, ecuación 16, el modelo de Selkov genera estructuras que se repiten con determinado periodo, siguiendo la curva de disipación mostrada en la curva 9.a. A los  $40\tau$  el sistema RD ha evolucionado a una estructura que demanda un máximo en la disipación termodinámica y que corresponde a una distribución espacial de máxima concentración en ATP, mientras que a los  $70\tau$  la distribución espacial en la concentración de ATP es mínima, implicando a la vez un mínimo en la disipación termodinámica o PGC.

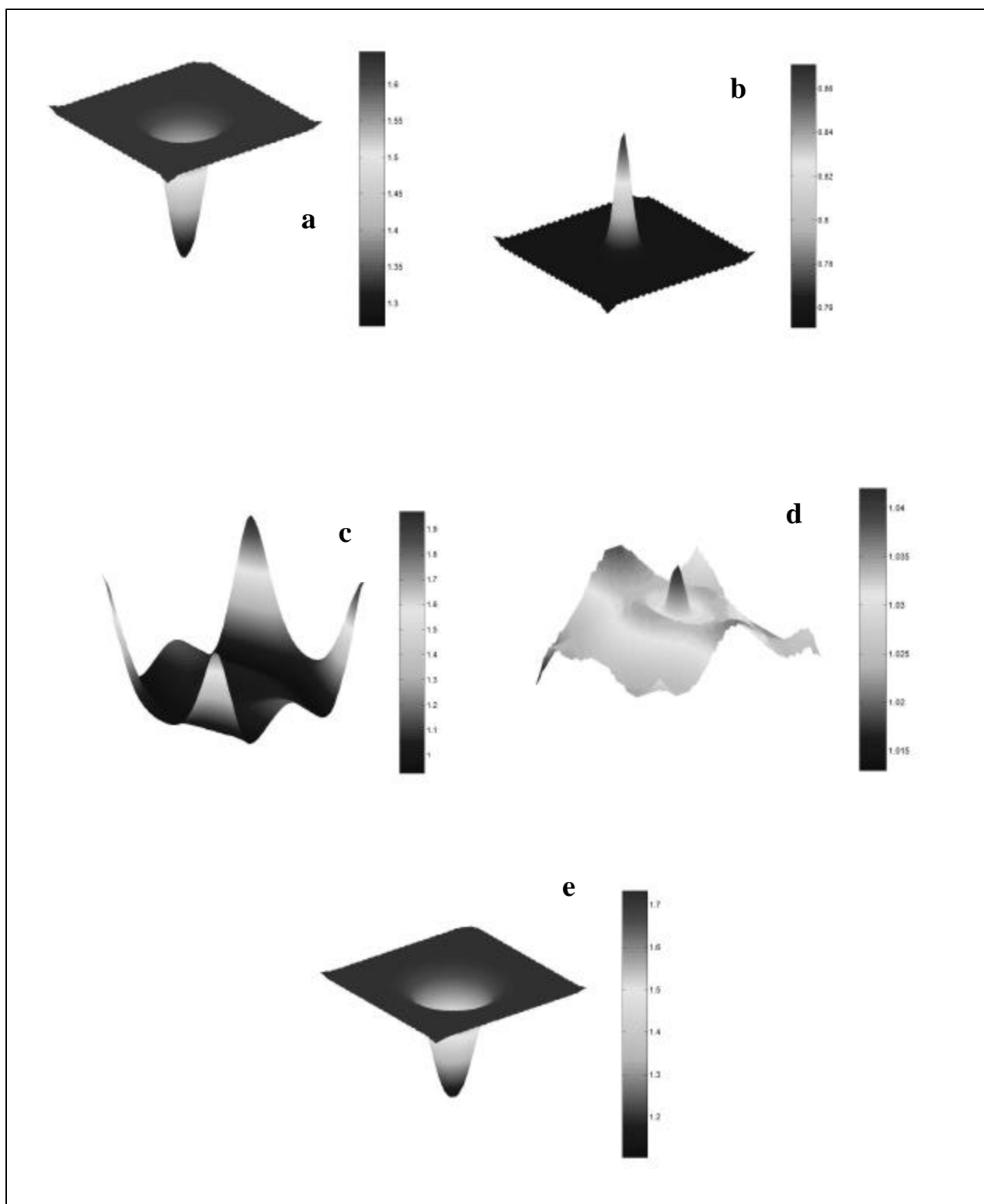
### Estructuras espacio-temporales bajo un aumento lineal de la temperatura

En la figura 11 observamos que cuando la temperatura comienza a aumentar el sistema RD evoluciona a través de diferentes estados estacionarios, hasta que llegar a una zona donde predomina un solo estado estacionario estable, que hace que en el tiempo se mantenga una sola estructura espacio-temporal. En estas condiciones el sistema RD de Selkov fue llevado irreversiblemente a una estructura que mantiene la concentración de ATP en un mínimo, pero que por efecto del continuo aumento de la temperatura implica un aumento considerable en la disipación termodinámica, ya que en estas condiciones los niveles de producción global de calotropía están entre 3000 y 15000. En la figura 11 se observa que el sistema inicialmente evoluciona desde estructuras con un mínimo en la concentración de ATP, el cual rápidamente cambia a un máximo, manteniendo asociado un alto nivel de disipación termodinámica. El

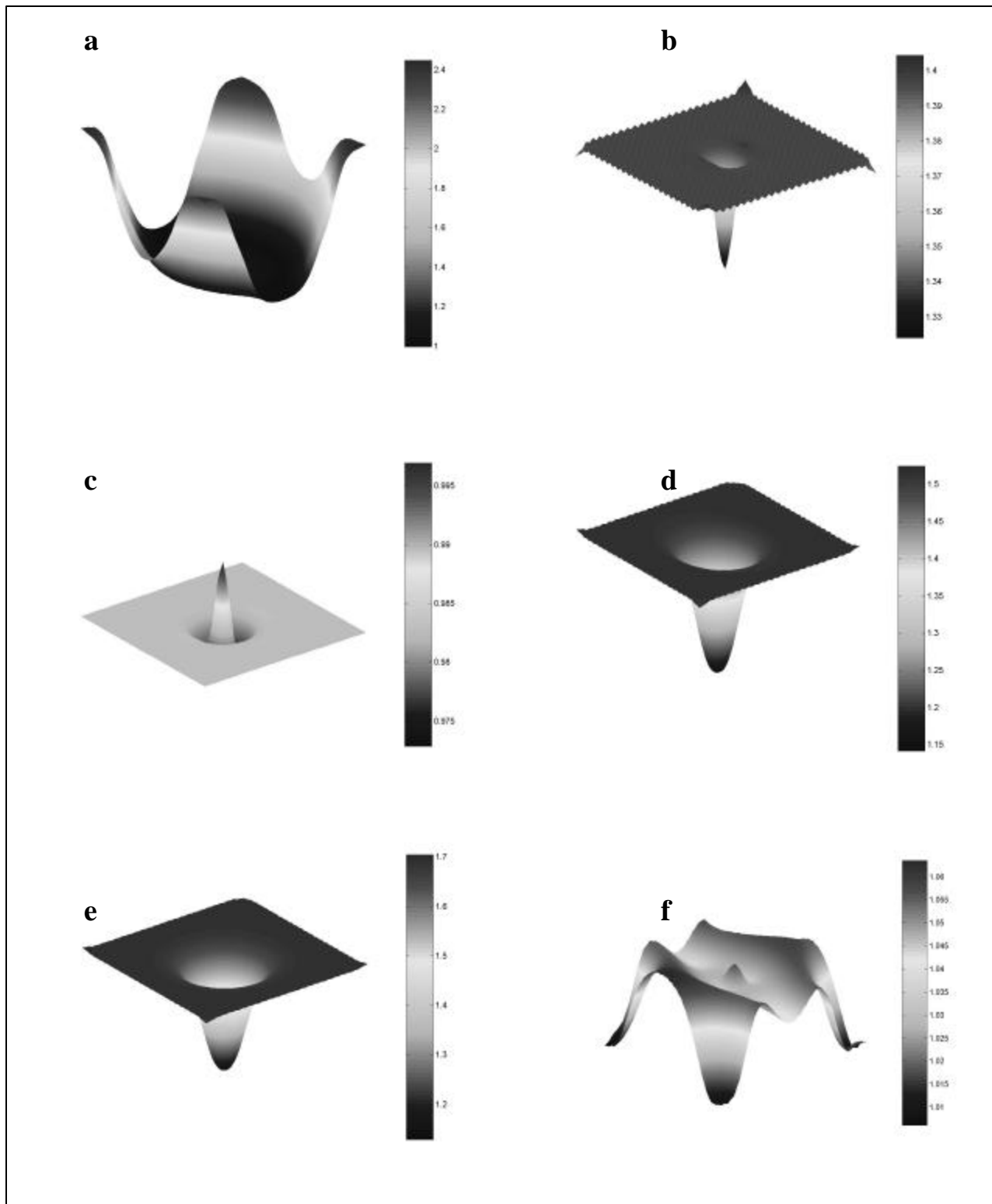
<sup>3</sup> L. Onsager había postulado con anterioridad el teorema de la mínima disipación (27).



**Figura 10.** Patrones espacio-temporales RD de Selkov bajo condiciones isotérmicas a una temperatura de 310 K, obtenidos a diferentes unidades de tiempo  $\tau$ . **a.** 40, **b.** 50, **c.** 60, **d.** 70, **e.** 80, **f.** 90, según la escala de tiempo que se muestra en la figura 9 para la curva a de producción global de calortropía.



**Figura 11.** Patrones espacio-temporales RD Selkov obtenidos bajo condición no-isotérmica provocada por un aumento lineal en la temperatura. Los patrones corresponden a la escala de tiempo de la figura 9, para los siguientes tiempos  $\tau$ : **a.** 12, **b.** 50, **c.** 100, **d.** 120, **e.** 150.



**Figura 12.** Patrones espacio-temporales para el modelo RD de Selkov obtenidos en condiciones no-isotérmicas generadas por una variación sinusoidal en la temperatura. Los patrones están asociados a la escala de tiempo de la figura 9, para los siguientes instantes de tiempo  $\tau$ : **a.** 25, **b.** 50, **c.** 90, **d.** 110, **e.** 130, **f.** 200.

continuo aumento en la temperatura hace que esta estructura desaparezca provocando una transición hacia estructuras que procuran mantener la concentración de ATP en un valor bajo y uniformemente distribuido en el espacio, hasta que finalmente queda en un mínimo.

### Estructuras espacio-temporales bajo una variación sinusoidal de temperatura

Ante una variación sinusoidal de la temperatura la evolución espacio-temporal del modelo RD de Selkov mantiene comportamiento periódico sostenido en los niveles de disipación termodinámica, figura 9.d, pero a diferencia del caso isotérmico, el perfil observado corresponde al de onda cuadrada, es decir que periódicamente el sistema hace transiciones entre dos niveles de producción global de calortropía. Durante la evolución el sistema genera estructuras que alternan máximos y mínimos en la concentración espacial del ATP, como se aprecia en la figura 12.

### Conclusiones

Este trabajo muestra como se aplica la teoría termodinámica de los procesos irreversibles al estudio de sistemas dinámicos de reacción-difusión, siendo de especial interés el estudio del modelo matemático de Selkov el cual es ampliamente aceptado para la descripción del metabolismo de la glucosa. Así el trabajo realizado permite llegar a las siguientes conclusiones:

1. En condiciones isotérmicas y para el mismo valor de los coeficientes de difusión para las especies ATP y ADP, el modelo de Selkov acoplado a procesos difusivos de transporte de materia cambia en el tiempo generando estructuras espacio-temporales que se repiten a intervalos definidos. A cada una de las estructuras está asociado un nivel definido de disipación termodinámica, el cual depende directamente de la distribución espacial de la concentración de ATP. Las características principales de las estructuras obtenidas durante la evolución isotérmica son: alta simetría, gradientes significativos en la distribución espacial de la concentración de ATP y cambios igualmente significativos en los niveles de disipación termodinámica entre diferentes estructuras. Desde el punto de vista de la termodinámica de los procesos irreversibles las estructuras espacio-temporales isotérmicas muestran la ruta evolutiva del sistema hacia estados de mínima disipación en el espacio termodinámico definido por la producción global de calortropía y los parámetros de control. Así lo que se observa en la figura 10 es la dinámica de una estruc-

tura ubicada en un punto en el espacio termodinámico, este punto está definido por los siguientes parámetros: temperatura, coeficientes de difusión y concentraciones iniciales.

2. Al incorporar la temperatura como parámetro dinámico en el cambio espacio-temporal del modelo RD de Selkov, el sistema descubre nuevas estructuras que procuran compensar los cambios en la temperatura con una distribución espacial más homogénea de la concentración de ATP. En consecuencia, cuando el cambio en la temperatura corresponde a un aumento monótonico de la misma (aumento lineal o logarítmico), el sistema alcanza una estructura que se mantiene en el tiempo. Sin embargo cuando se incorpora un cambio periódico en la temperatura (sinusoidal), el sistema muestra nuevas estructuras acopladas rítmicamente a los cambios en la temperatura. Particularmente, cuando la temperatura aumenta aparece un tipo definido de estructuras, y cuando la temperatura disminuye aparece otro tipo diferente de estructuras.

### Agradecimientos

A la Universidad Nacional de Colombia por la financiación a través del proyecto 20601002443 de la DINAIN.

### Bibliografía

- (1) **Berg, J.M., Tymoczko, J. L., Stryer, L., 2002.** *Biochemistry*, Fifth Edition, W. H. Freeman and Company, New York,
- (2) **Albers, E., Bakker, B. M., Gustafsson, L., 2002.** Modeling response of glycolysis in *S. Cerevisiae* cells harvested at diauxic shift., *Molecular Biology Reports*, **29**, 119-123.
- (3) **Winfree, A. T., 1980.** *The Geometry of Biological Time*, Springer-Verlag, NY, 1980.
- (4) **Drong, K., Lamprecht, I., Plessner, Th., 1989.** Calorimetric measurements of an intermittency phenomenon in oscillating glycolysis in cell-free extracts from yeast, *Thermochimica Acta*, **151**, 69-81.
- (5) **Grospietch, T., Drong, K., Lamprecht, I., 1995.** Experimental data on the energetic flux during glycolytic oscillations in yeast extracts, *Experientia*, **51**, 117-120.
- (6) **Lamprecht, I., 1999.** Microcalorimetric investigations of oscillating reactions, *Indian Journal of Technology*, **30**: 578-592.
- (7) **Field, R. J., Gyorgyi, L., 1993.** Editors. *Chaos in Chemistry and Biochemistry*, World Scientific, Singapore.
- (8) **Showalter, K., Tyson, J., 1987.** Luther's 1906 discovery and analysis of chemical Waves, *J. Chem. Educ.* **64**, 9.
- (9) **Vives, D., Armero, J., Martí, A., Ramírez-Piscina, L., Sagués, F., 1998.** Propagating fronts in reaction-diffusion system, *J. Math. Chem.* **23**, 239-260.



- (10) **Strogatz, S. H.**, 1994. *Nonlinear Dynamics and Chaos*, Addison-Wesley.
- (11) **Kaplan, D., Glass, L.**, 1995. *Understanding Nonlinear Dynamics*, Springer-Verlag.
- (12) **Zill, D. G.**, 1997. *Ecuaciones Diferenciales con Aplicaciones*, Tercera Edición, Grupo Editorial Iberoamérica.
- (13) **Katchalsky, A., Curran, P. F.**, 1967. *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts.
- (14) **Babloyantz, A.**, 1986. *Molecules, Dynamics, and Life: An Introduction to Self-Organization of Matter*, John-Wiley.
- (15) **Jou, D., Llebot, J. E.**, 1989. *Introducción a la Termodinámica de los Procesos Biológicos*, Editorial Labor, Barcelona.
- (16) (a) **Nicolis, G., Prigogine, I.**, 1952. *Self-Organization in Nonequilibrium Systems: From Dissipative Structure to Order Through Fluctuations*, John Wiley, 1977., (b) **Turing, A.** The Chemical Basis of Morphogenesis, Phil. Trans. Roy. Soc. London, Series B. **237** (641), 1-37.
- (17) **Glansdorff, P., Prigogine, I.**, 1971. *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley-Interscience.
- (18) **Barragán, D., Gómez, A.**, 2004. Calotropía, Autoorganización y Evolución, Rev. Acad. Colomb. Cienc., **28** (108), 349-361.
- (19) (a) **Eu, Byung Chan.** 1999. *Generalized Thermodynamics: The Thermodynamics of Irreversible Processes and Generalized Hydrodynamics*, Kluwer Academic Publishers, 2002., (b) **Eu, B. C.**, Generalized Thermodynamics of Global Irreversible Processes in a Finite Macroscopic System. J. Phys. Chem. B., **103** (40), 8583-8594.
- (20) (a) **Britton, N. F.**, *Reaction-Diffusion Equations and Their Applications to Biology*, Academic Press, 1986., (b) **Fischer, R. A.** 1937. The Wave of Advance of Advantageous Genes, Annals of Eugenics, 1937, **7**, 355-369., (c) **Kolmogorov, A. N., Petrovsky, I. G., Piskunov, N. S.**, Etude de l'equation de la diffusion avec croissance de la quantité de matière et son application un problème biologique, Bulletin Universit d'Etat Moscou, Serie Internationale A. **1**, 1-26.
- (21) **Fife, P. C.**, 1976. Asymptotic States for Equations of Reaction and Diffusion, J. Chem. Phys. **64** (2), 554-564.
- (22) **Maini, P. K., Painter, K. J., Chau, H. P.** 1997. Spatial pattern formation in chemical and biological systems, J. Chem. Soc., Faraday Transac., **93**(20), 3601-3610.
- (23) **Vives, D., Careta, A., Sagués, F.**, 1997. Propagating fronts in chemical systems with coexisting multiple stationary states, J. Chem. Phys. **107**, 7894.
- (24) **Zhdanov, V. P.**, 2000. Model of oscillatory patterns in cells: Autocatalysis and transport via the cell membrane, PCCP, **2**, 5268-5270.
- (25) **Kaliadasis, S., Merkin, J. H., Scott, S. K.** 2000. Flow-distributed oscillation patterns in the Oregonator model, PCCP, **2**, 2319-2327.
- (26) **Kiss, Z., Merkin, J. H., Scott, S. K., Simon, L.**, 2003. Travelling waves in the Oregonator model for the BZ reaction, PCCP **5**, 5448-5453.
- (27) **Lavenda, B. H.**, 1978. *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Dover, New York.

Recibido el 9 de marzo de 2005

Aceptado para su publicación el 27 de junio de 2006

# HORMIGAS URBANAS EN EL DEPARTAMENTO DEL VALLE DEL CAUCA, COLOMBIA

por

Patricia Chacón de Ulloa<sup>1</sup>, Gloria Isabel Jaramillo<sup>1</sup>, & Margarita María Lozano<sup>1</sup>

## Resumen

**Chacón de Ulloa, P., G. I. Jaramillo & M. M. Lozano:** Hormigas urbanas en el departamento del Valle del Cauca, Colombia. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (116): 435-441. 2006. ISSN 0370-3908.

Se recolectaron 1789 muestras de hormigas asociadas a habitaciones humanas en siete ciudades del departamento del Valle del Cauca, Colombia. El 96% de los sitios muestreados presentaron hormigas en zonas residenciales. En todo el departamento se registraron 20 especies de hormigas, ocho de las cuales se consideran plagas: *Tapinoma melanocephalum* (Fabricius), *Paratrechina longicornis* (Latreille) y *Pheidole* sp. contribuyen con la mayor frecuencia de captura; le siguen *Tetramorium bicarinatum* (Nylander), *Solenopsis geminata* (Fabricius), *Monomorium pharaonis* (L.), *M. floricola* (Jerdon) y *Linepithema humile* (Mayr). De las restantes 12 especies, las más importantes fueron *Solenopsis* sp. y la pequeña hormiga de fuego *Wasmannia auropunctata*.

**Palabras clave:** Hormiga fantasma, hormiga loca, hormigas introducidas, plagas urbanas.

## Abstract

1789 samples of ants were collected in human habitations within seven cities belonging to the state of Valle del Cauca in Colombia. Ants were found in houses in 96% of the places sampled. 20 species of ants were collected in the state of Valle del Cauca, but only 8 of these species were regarded as pests: *Tapinoma melanocephalum* (Fabricius), *Paratrechina longicornis* (Latreille) and *Pheidole* sp. were the more frequent species, followed in decreasing order by *Tetramorium bicarinatum* (Nylander), *Solenopsis geminata* (Fabricius), *Monomorium pharaonis* (L.), *M. floricola* (Jerdon) and *Linepithema humile* (Mayr). Of the 12 remaining species, the most important were *Solenopsis* sp. and the little fire ant *Wasmannia auropunctata*.

**Key words:** Crazy ant, exotic ants, ghost ant, urban pests.

<sup>1</sup> Grupo de Investigación en Biología, Ecología y Manejo de Hormigas. Departamento de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad del Valle. A. A. 25360, Cali. Correo electrónico: hormigas@univalle.edu.co; pachacon@uniweb.net.co

## Introducción

Algunas especies de hormigas en el área urbana tienen un efecto directo sobre la salud pública (**Fowler et al.**, 1990), como vectores mecánicos de enfermedades (**Eichler**, 1990; **Fowler et al.**, 1993; **Olaya et al.**, 2005) ó porque causan molestias y dolor por picaduras (**Hoffman**, 1997). Otras especies afectan indirectamente a las personas pues contaminan alimentos con organismos patógenos o causan malestar y estrés emocional debido a su presencia (**Robinson**, 1996); inclusive, algunas especies se han encontrado invadiendo y destruyendo equipos eléctricos (**Mackay et al.**, 1992; **Bueno**, 1997).

Debido a la gran cantidad de hábitats que pueden utilizar y a su alto grado de dispersión, favorecido por sus hábitos de forrajeo, se han realizado estudios generalizados sobre las hormigas como plagas caseras en diversos continentes. Cabe citar los de **Kumawat et al.** (1987) & **Veeresh** (1990) en India, **Prins et al.** (1990) en el sureste de Africa, **Thompson** (1990) en Estados Unidos y **Reimer et al.** (1990) en las islas Hawai.

**Fowler et al.** (1990) recopilan la literatura disponible sobre las especies de hormigas plaga en América del Sur, entre las que se reconocen especies domésticas como *Iridomyrmex humilis* (Mayr), *Tapinoma melanocephalum*, *Wasmannia auropunctata*, *Monomorium pharaonis*, *M. floricola* y *M. destructor*, además de los géneros *Camponotus*, *Paratrechina*, *Pheidole*, *Solenopsis* y *Crematogaster*. Concretamente en el sureste de Bahía (Brazil), **Delabie et al.** (1995) confirman ocho especies y registran a *Pheidole megacephala* como la especie dominante. Posteriormente, **Chacón de Ulloa** (2003) hace una recopilación de los principales trabajos sobre las hormigas nativas e introducidas que colonizan el ambiente

intradomiciliario en algunos países de América Central, del Sur e Islas del Caribe.

En Colombia se conocen listados que totalizan entre 700 (**Fernández et al.**, 1996) y 900 especies de hormigas (**Fernández & Sendoya** 2004), con 353 especies registradas en diferentes zonas de vida del departamento del Valle del Cauca (**Chacón de Ulloa et al.**, 1996). Los primeros estudios sobre especies urbanas se iniciaron en la ciudad de Cali con una lista preliminar de algunas hormigas intradomiciliarias (**Lozano et al.**, 1999; **Lozano & Chacón de Ulloa**, 2001) y la cría de la hormiga fantasma *Tapinoma melanocephalum* (**Jaramillo & Chacón de Ulloa**, 2003). El presente trabajo contribuye al conocimiento de las especies de hormigas urbanas mas comunes en uno de los departamentos de la región pacífica, el Valle del Cauca, donde se muestrearon zonas residenciales en siete de sus principales ciudades.

## Materiales y métodos

Durante el período comprendido entre octubre 1999 a febrero 2001, se realizaron muestreos de hormigas urbanas en las siete ciudades mas importantes del departamento del Valle del Cauca: Cali, Buenaventura, Jamundí, Palmira, Buga, Tuluá y Cartago, las cuales representan el 50% de la extensión total del departamento (21.195 km<sup>2</sup>) y contienen el 89.3% de la población de las cabeceras municipales (3.715.237 total de habitantes) (Tabla 1). Para cada ciudad se planeó muestrear el 40% de los barrios, sin embargo la obtención de las muestras dependió de la colaboración de la comunidad al facilitar el acceso a los diferentes lugares de habitación. Se visitaron residencias, tiendas y supermercados (lugares de expendio de alimentos), colegios y universidades (planteles educativos), oficinas y almacenes, donde se colectaron hormigas

**Tabla 1.** Caracteres de las ciudades estudiadas en el Departamento del Valle del Cauca (IGAC 1980).

Ciudad	Extensión (km <sup>2</sup> )	Altitud (msnm)	Temperatura media (°C)	Número de habitantes*
Buenaventura	6.078	7	28	271.401
Buga	832	969	23	114.439
Cali	564	995	23	2.264.256
Cartago	279	917	23	135.365
Jamundí	665	975	23	62.846
Palmira	1.123	1.001	23	283.431
Tuluá	819	973	23	184.723

\* [www.elvalle.com.co/gobernacion/municipios/valle.asp](http://www.elvalle.com.co/gobernacion/municipios/valle.asp).

intradomiciliarias, es decir en las áreas al interior de las edificaciones (ej: cocina, sala, comedor, baño, alcobas).

Las muestras de hormigas se colectaron con la ayuda de pinzas y pinceles y se preservaron en frascos con alcohol al 70%. Se considera una muestra a una captura de obreras que forman parte de una pista de forrajeo o un nido en un sitio inspeccionado (ej: cocina, dormitorio, baño, vitrina de almacén). Para efecto de los análisis de datos no se tuvo en cuenta la cantidad de obreras por muestra sino la presencia de las especies.

En el Laboratorio de Entomología de la Universidad del Valle, se determinaron las muestras hasta el nivel taxonómico de género y algunas hasta especie aplicando las claves de Akre & Antonelli, (1987), Hölldobler & Wilson (1990), Jaffe *et al.* (1993) y la guía de campo de Hedges (1992). Posteriormente, fueron enviadas al Dr. Robert Hamton para determinación y/o confirmación de algunas especies. La colección obtenida para cada ciudad fue depositada en el Museo de Entomología de la Universidad del Valle.

Para las especies de hormigas de la ciudad de Cali, capital del departamento y con un mayor número de habitantes, se aplicó un análisis de asociación interespecífica con la ayuda del programa estadístico SPASSOC.BAS (Ludwig & Reynolds, 1988). Los análisis se realizaron teniendo en cuenta las ocho especies más abundantes, considerando los datos obtenidos a nivel de las casas y luego solo para el área de la cocina. Se obtuvo un índice de asociación VR bajo la hipótesis de asociación negativa si su valor es menor que 1 y de asociación positiva si es mayor a 1. La significancia estadística de cada par de asociaciones se determinó mediante el estadístico  $X^2$ , con la corrección de Yates (Ludwig & Reynolds, 1988).

## Resultados

En el departamento del Valle del Cauca se visitaron 810 lugares de habitación, en los cuales se colectaron 1789 muestras de hormigas. En promedio, el 95.8% (desviación estándar  $\pm 2.5$ ) de los lugares muestreados presentaron hormigas, con un rango entre 93% para la ciudad de Tuluá y 98.7% para la ciudad de Buga; y en promedio, se capturaron 2.2 (desviación estándar  $\pm 0.7$ ) muestras de hormigas por lugar de habitación (Tabla 2). Las residencias aportaron la mayor proporción de muestras (68%), seguidas por lugares de expendio de alimentos (29%), planteles educativos (3%) y almacenes (5%). Al interior de las residencias, las hormigas se encontraron forrajeando principalmente en las áreas de cocina (41%), sala (27%), baño (23%), comedor (8%) y dormitorios (2%).

Se registraron en total 20 especies de hormigas pertenecientes a cuatro subfamilias (Dolichoderinae, Formicinae, Myrmicinae y Ponerinae) y 16 géneros (Tabla 3). El número promedio de especies por ciudad fue de 13.4 (desviación estándar  $\pm 3.5$ ), un mínimo de ocho especies en la ciudad de Buga y un máximo de 17 especies en las ciudades de Cali y Jamundí. Del total de especies registradas, se destacan ocho especies por ser ampliamente reconocidas como plagas intradomiciliarias. Tres de ellas conformaron la mayor frecuencia de captura (63.2%); la primera especie fue la dolíco derina *Tapinoma melanocephalum* (Fabricius) conocida como hormiga fantasma cuya frecuencia fue del 28.5%; la segunda especie fue la formicina *Paratrechina longicornis* (Latreille), conocida como hormiga loca con una frecuencia del 25.6% y la tercera especie fue la mirmicina *Pheidole* sp. 1 (9.1%). Las otras cinco especies corresponden a *Tetramorium bicarinatum* (Nylander), la hormiga faraona *Monomorium pharaonis* (L.), *Solenopsis geminata* (Fabricius), *M.*

Tabla 2. Muestreo de hormigas intradomiciliarias en el departamento del Valle del Cauca.

Ciudad	No. de lugares muestreados	No. total de muestras colectadas	Muestras con hormigas (%)	No. promedio de muestras por lugar
Buenaventura	49	160	93.7	3.3
Buga	40	77	98.7	1.9
Cali	260	563	98.6	2.2
Cartago	142	219	95.4	1.5
Jamundí	81	266	93.6	3.3
Palmira	90	205	97.6	2.3
Tuluá	148	299	93.0	2.0

**Tabla 3.** Especies de hormigas urbanas en el Valle del Cauca, Colombia.

Especie de Hormiga	Frecuencia total de captura (%)	Cali	B/ventura	Jamundí	Palmira	Buga	Tuluá	Cartago
<b>Dolichoderinae</b>								
<i>Linepithema humile</i> *	4.0	x	-	x		-	x	-
<i>Tapinoma melanocephalum</i> *	<b>28.5</b>	x	x	x	x	x	x	x
<b>Formicinae</b>								
<i>Brachymyrmex</i> pos. heeri	0.5	x	-	x	x	-	x	-
<i>Camponotus</i> sp.	0.8	x	x	x	-	-	x	-
<i>Dorymyrmex</i> sp. *	0.2	x	x	-	-	-	-	-
<i>Paratrechina longicornis</i> *	<b>25.6</b>	x	x	x	x	x	x	x
<b>Myrmicinae</b>								
<i>Atta cephalotes</i>	0.3	x	x	-	-	-		-
<i>Crematogaster</i> sp.	0.1	-	-	x	-	-	-	-
<i>Cyphomyrmex</i> sp.	0.3	-	-	x	-	-	-	-
<i>Monomorium floricola</i> *	4.3	x	x	x	x	x	x	x
<i>Monomorium pharaonis</i> *	6.5	x	x	x	x	x	x	x
<i>Pheidole</i> sp.1 *	<b>9.1</b>	x	-	x	x	x	x	x
<i>Pheidole</i> sp. (3 especies)	2.6	x	-	x	x	x	x	x
<i>Solenopsis geminata</i> *	6.5	x	x	x	x	x	x	x
<i>Tetramorium bicarinatum</i> *	6.7	x	x	x	x	x	x	x
<i>Wasmannia auropunctata</i> *	1.5	x	x	x	x	-	x	-
<b>Ponerinae</b>								
<i>Ectatomma ruidum</i>	1.5	x	x	x	x	-	x	x
<i>Odontomachus bauri</i>	0.9	x	x	x	x	-	x	x
Total de especies		17	13	17	13	8	16	10

\* especies determinadas por R. Hamton

*floricola* (Jerdon) y la hormiga argentina, *Linepithema humile* (Mayr).

El análisis de asociación, entre las ocho especies de hormigas más abundantes que colonizan el área total de las casas de la ciudad de Cali, resultó en una red de interacciones negativas (Índice de Asociación VR=0.67 < 1.0), la cual se acentúa cuando se consideran los datos colectados en el área de las cocinas (VR=0.49). En la tabla 4 se describen todos los posibles pares de asociaciones entre las ocho especies, teniendo en cuenta las dos áreas de observación. Sobresalen seis asociaciones estadísticamente significativas, de las cuales solamente la asociación entre la hormiga argentina *L.*

*humile* y la hormiga faraona *M. pharaonis* resultó positiva (Tabla 4).

## Discusión

La sola presencia de hormigas en lugares de habitación puede ser vista como un problema de insecto plaga sin considerar necesariamente su daño potencial o amenaza para la salud, porque simplemente están afectando la calidad de vida humana (Robinson, 1996). Este trabajo sugiere que en regiones cálidas de Colombia, casi todas las zonas urbanizadas presentan hormigas intradomiciliarias ya que el muestreo registró una alta frecuencia (95.8%) de lugares infestados con hormigas,

**Tabla 4.** Asociaciones interespecíficas entre las principales especies de hormigas que habitan las casas de la ciudad de Cali. Valor crítico  $X^2_{0.05, 2} = 3.841$

Especie 1	Especie 2	Casas			Cocinas		
		Asociación	X <sup>2</sup>	P	Asociación	X <sup>2</sup>	P
<i>Tapinoma melanocephalum</i>	<i>P. longicornis</i>	-	3.67	N.S.*	-	14.70	P << 0.001
	<i>Pheidole sp.</i>	-	6.11	0.01 < P < 0.025			N.S.
	<i>L. humile</i>			N.S.	-	4.68	0.025 < P < 0.05
<i>Paratrechina longicornis</i>	<i>Pheidole sp.</i>	-	9.46	0.001 < P < 0.005	-	4.51	0.025 < P < 0.05
<i>Linepithema humile</i>	<i>Pheidole sp.</i>	-	4.27	0.025 < P < 0.05			N.S.
	<i>T. bicarinatum</i>	-	4.36	0.025 < P < 0.05			N.S.
	<i>M. pharaonis</i>	+	13.20	P << 0.001	+	6.37	0.01 < P < 0.025

\* No significativo

encontrándose de una hasta cuatro especies en un mismo lugar.

La fauna de hormigas inventariada (20 especies) para el departamento del Valle del Cauca representa el 28.6% del total de especies recopiladas (70) para el hábitat urbano de América Central, del Sur e islas del Caribe (Chacón de Ulloa, 2003). Por otra parte, supera el primer listado recopilado por Fowler *et al.* (1990) quienes reportan 12 especies como plagas domésticas para América del Sur, nueve de ellas encontradas en el presente estudio que incluye además el registro de dos especies importantes: *Tetramorium bicarinatum* (6.7%) y *Solenopsis geminata* (6.5%).

De las especies más comúnmente encontradas en este trabajo, cuatro de ellas *T. melanocephalum*, *M. pharaonis*, *M. floricola* (Fowler *et al.*, 1990) y *P. longicornis* (Passera, 1994) son especies introducidas de otros continentes y otras dos, *W. auropunctata* y *L. humile*, son nativas de América del Sur, pero a su vez han sido introducidas a otras partes del mundo (Fowler *et al.*, 1990). Estas seis especies ya sean introducidas o nativas, exhiben una serie de características propias de las denominadas hormigas vagabundas (“tramp species”) (Hölldobler & Wilson, 1990). Se trata de especies poliginas cuyos nidos contienen varias reinas fértiles y fecundas, sus sociedades son unicloniales porque sus nidos no muestran límites espaciales definidos, nuevas colonias se reproducen por fisión de grandes colonias, viven en estrecha asociación con el hombre, y se han dispersado a través del mundo gracias al comercio humano

(Hölldobler & Wilson, 1990). Además, sus obreras que son de tamaño pequeño y estériles, exhiben marcada tendencia a migrar, no muestran agresión intraespecífica entre sus nidos pero son muy agresivas frente a otras especies nativas; no presentan vuelo nupcial y sus reinas, de vida muy corta, son renovadas frecuentemente (Passera, 1994). Todas estas características favorecen la colonización de las habitaciones humanas por parte de las especies exóticas.

Por otra parte, hormigas vagabundas como *T. melanocephalum* y *P. longicornis*, las más frecuentes en las ciudades del Valle del Cauca, son también especies omnívoras y oportunistas, pues fueron observadas en residencias donde prefieren forrajear en áreas de cocinas, comedores y baños, aprovechando variedad de alimentos frescos y almacenados, agua y residuos de productos para higiene personal. La observación de *T. melanocephalum* en áreas de cocina, baño y dormitorios, concuerda con los registros de la literatura sobre su presencia en armarios, ropa sucia e interior de equipos (Harada, 1990).

La pequeña hormiga de fuego *W. auropunctata* presentó frecuencias bajas (1.5%), pero es plaga potencial ya que es atraída por el sudor, la ropa sucia y puede infestar dormitorios (Ulloa-Chacón & Cherix, 1990). Además exhibe un alto nivel de agresión frente a otras especies nativas (Passera, 1994).

También se encontraron otras 12 especies nativas, la mayoría de ellas con una frecuencia de captura muy

baja (=1.5%) en el momento del muestreo. No obstante, puede tratarse de especies que colonizan el medio ambiente peridomiciliario y en determinadas épocas son capaces de penetrar a los lugares de habitación probablemente en busca de recursos alimenticios, refugio o lugares para anidar. Tal podría ser el caso de hormigas cazadoras como las poneromorfos *Ectatomma ruidum* y *Odontomachus bauri*.

Otras especies que se asocian a plantas de jardín ocasionalmente se podrían encontrar al interior de las residencias; entre ellas se tienen las hormigas cortadoras de hojas (*Atta cephalotes*) y las hormigas arbóreas *Crematogaster* que atienden homópteros (Fowler, 1990). Por otra parte, la formicina *Brachymyrmex heeri*, una especie bien conocida en fragmentos de bosque seco tropical del valle geográfico del río Cauca (Ramírez *et al.*, 2002), fue colectada en cuatro de las siete ciudades muestreadas; este hecho sugiere que se trata de una especie potencialmente adaptable a los medios perturbados por la acción del hombre. Este podría ser el caso de otras de las especies nativas capturadas ocasionalmente, las cuales podrían llegar a convertirse en plagas urbanas.

La asociación negativa encontrada entre las tres especies más abundantes (*T. melanocephalum*, *P. longicornis* y *Pheidole* sp.), coincide con otros estudios sobre la agresión interespecífica entre "tramp ants", sugiriendo interacciones competitivas importantes entre especies similares (Passera, 1994); como fue observado en plantaciones de banano en el sureste de Brasil, donde la hormiga fantasma y la hormiga loca se excluyeron mutuamente (Fowler *et al.*, 1994). Para el caso del Valle del Cauca, es primordial estudiar los patrones de actividad de las especies dominantes, teniendo en cuenta diferentes condiciones ambientales (estaciones lluviosa y seca), las cuales pueden afectar los hábitos de forrajeo y nidificación (intra y peridomicilio), las preferencias alimenticias y la reproducción de las colonias de hormigas urbanas.

### Agradecimientos

El Programa Nacional de Ciencias y Tecnología de la Salud de COLCIENCIAS y la Universidad del Valle cofinanciaron este estudio (código: 1106-04-014-99). El Dr. Robert Hamton (E.E. U.U.) confirmó la determinación de las especies de hormigas. Los señores Javier Hurtado y José Fernando Neira (Universidad del Valle, Cali) colaboraron en la toma de muestras en los diferentes municipios. Se agradece especialmente a todos los habitantes vallecaucanos por permitir la entrada a sus hogares, negocios y lugares de estudio y trabajo.

### Bibliografía

- Akre, R. D. & Antonelli, A. L. 1987. Identification and habitats of key ant pest of Washington. Extension Bulletin, College of Agriculture and Home Economics, Washington State University. No. 0671. Washington. 8 p.
- Bueno, O. C. 1997. Formigas urbanas: identificação e controle. *Biológico*, Sao Paulo **59** (2): 17-19.
- Chacón de Ulloa, P. 2003. Hormigas urbanas. En: *Introducción a las hormigas de la región neotropical*. Fernández, F. (ed.). Instituto de Investigación de Recursos Biológicos Alexander von Humboldt, Bogotá. Colombia:351-359.
- , Baena, M. L., Bustos, J., Aldana, R. C. & Gamboa, M. 1996. Fauna de hormigas del departamento del Valle del Cauca. En: *Insectos de Colombia. Estudios escogidos*. Andrade, G. Amat-García, G. & Fernández, F. (eds.). Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Colección Jorge Alvarez Lleras No. 10. Coedición con el Centro Editorial Javeriano. Santafé de Bogotá, Colombia.: 413-451.
- Delabie, J. H., Do Nascimento, I. C., Pacheco, P. & Casimiro, A. B. 1995. Community structure of house-infesting ants (Hymenoptera: Formicidae) in southern Bahia, Brazil. *Florida Entomol.* **78**(2): 264-270.
- Eichler, W. 1990. Health aspects and control of *Monomorium pharaonis*. En: *Applied Myrmecology: A world perspective*. Vander Meer, R.K., Jaffe, K. & Cedeño, A. (eds.). Westview press, Boulder, Colorado. U.S.A: 671-675.
- Fernández F. & Sendoya, S. 2004. Lista de las hormigas Neotropicales (Hymenoptera: Formicidae). *Biota Colombiana* 5 (1): 3-9.
- Fernández, F. E., Palacio, E., Mackay, W. P. & Mackay, E. S. 1996. Introducción al estudio de las hormigas (Hymenoptera: Formicidae) de Colombia. En: *Insectos de Colombia. Estudios Escogidos*. Andrade, G. Amat-García, G. & Fernández, F. (eds.). Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Colección Jorge Alvarez Lleras No. 10. Coedición con el Centro Editorial Javeriano. Santafé de Bogotá, Colombia.: 349-412.
- Fowler, H. G., Bernardi, J. V. E., Delabie, J. C., Forti, L. C. & Pereira-da Silva, V. 1990. Major problems of South America. En: *Applied Myrmecology: A world perspective*. Vander Meer, R.K., Jaffe, K. & Cedeño, A. (eds.). Westview press, Boulder, Colorado. U.S.A: 3-14.
- , Bueno, O. C., Sadatsune, T. & Montelli, A. C. 1993. Ants as potential vectors of pathogens in hospitals in the state of Sao Paulo, Brazil. *Insect Science and its Application*, Kenya. **14** (3): 367-370.
- , Schlindwein, M. N. & Medeiros, M. A. 1994. Exotic ants and community simplification in Brazil: A review of the impact of exotic ants on native ant assemblages. En: *Exotic ants: Biology, Impact and Control of Introduced Species*. Williams, D. F. (ed.). Westview Press. Boulder, Colorado. U.S.A: 151-162.
- Harada, A.Y. 1990. Ant pests of the Tapinomini tribe. En: *Applied Myrmecology: A world perspective*. Vander Meer, R.K., Jaffe, K. & Cedeño, A. (eds.). Westview press, Boulder, Colorado. U.S.A: 298-315.

- Hedges, S. A.** 1992. PCT - Field guide for the management of structure-infesting ants. Franzak & Foster Co. U.S.A. 155 p.
- Hoffman, D. R.** 1997. Reactions to less common species of fire ants. *Journal Allergy Clinical Immunology* **100**: 679-683.
- Hölldobler, B. & Wilson, E. O.** 1990. The ants. Springer-Verlag, Berlin. 732 p.
- IGAC (Instituto geográfico Agustín Codazzi).** 1980. Diccionario geográfico de Colombia. Subdirección de investigación y divulgación geográfica. Bogotá.
- Jaffe, K., Lattke, J. & Pérez, E.** 1993. El mundo de las hormigas. Equinoccio Ediciones. Universidad Simón Bolívar. Venezuela.
- Jaramillo, G. I. & Chacón de Ulloa, P.** 2003. La hormiga fantasma *Tapinoma melanocephalum* (Hym: Formicidae): fecundidad de reinas y desarrollo de colonias experimentales. *Revista Colombiana de Entomología* **29** (2): 227-230.
- Kumawat, S. R., Jain, P. C. & Jain, S. C.** 1987. Some household insect pest and their control. *Pesticides Bombay* **21**(12): 15-17.
- Lozano, M. M., Chacón de Ulloa, P. & Armbrrecht, I.** 1999. Hormigas (Formicidae) en habitaciones y centros hospitalarios de la ciudad de Cali, Colombia. Resúmenes. III Reunión de la Sección Bolivariana de la Unión Internacional para el estudio de los Insectos Sociales. Bogotá. p. 91.
- \_\_\_\_\_ & **Chacón de Ulloa, P.** 2001. Hormigas urbanas en el Valle del Cauca: Diversidad, Incidencia e Identificación. Resúmenes. XXVIII Congreso de la Sociedad Colombiana de Entomología. Pereira, p. 8.
- Ludwig, J. A. & Reynolds, J. F.** 1988. Statistical ecology. A primer on methods and computing. Jhon Wiley & Sons, Inc. Canadá. 563 p.
- Mackay, J. P., Majdi, S., Irving, J., Vinson, B. S. & Messer, C.** 1992. Attraction of ants (Hymenoptera: Formicidae) to electric fields. *Journal of the Kansas Entomological Society* **65** (1): 39-43.
- Olaya, L.A., Chacón de Ulloa, P. & Payán, A.** 2005. Hormigas (Hymenoptera: Formicidae) en centros hospitalarios del Valle del Cauca como vectores de patógenos nosocomiales. *Revista Colombiana de Entomología* **31** (2): 183-187.
- Passera, L.** 1994. Characteristics of Tramp Species. En: *Exotic ants: Biology, Impact and Control of Introduced Species*. Williams, D. F. (ed.). Westview Press. Boulder, Colorado. U.S.A. 23-43.
- Prins, A. J., Robsertson, H. H. & Prins, A.** 1990. Pest ants in urban and agricultural areas of southern Africa. En: *Applied Myrmecology: A world perspective*. Vander Meer, R.K., Jaffe, K. & Cedeño, A. (eds.). Westview press, Boulder, Colorado. U.S.A. 25-33.
- Ramírez, M., Chacón de Ulloa, P., Armbrrecht, I. & Calle, Z.** 2002. Contribución al conocimiento de las interacciones entre plantas, hormigas y homópteros en bosques secos de Colombia. *Caldasia* **23** (2): 523-536.
- Reimer, N., Beardsley, J. W. & Jahn, G.** 1990. Pest ants in the Hawaiian islands. En: *Applied Myrmecology: A world perspective*. Vander Meer, R.K., Jaffe, K. & Cedeño, A. (eds.). Westview press, Boulder, Colorado. U.S.A. 40-50.
- Robinson, W. H.** 1996. Urban entomology: Insect and mite pest in the human environment. Chapman & Hall. London.
- Thompson, C. R.** 1990. Ants that have pest status in the United States. En: *Applied Myrmecology: A world perspective*. Vander Meer, R.K., Jaffe, K. & Cedeño, A. (eds.). Westview press, Boulder, Colorado. U.S.A. 51-67.
- Ulloa-Chacón, P. & Cherix, D.** 1990. The little fire ant *Wasmannia auropunctata* (Roger) (Hymenoptera: Formicidae). En: *Applied Myrmecology: A world perspective*. Vander Meer, R.K., Jaffe, K. & Cedeño, A. (eds.). Westview press, Boulder, Colorado. U.S.A. 281-289.
- Veeresh, G. H.** 1990. Pest ants of India. En: *Applied Myrmecology: A world perspective*. Vander Meer, R.K., Jaffe, K. & Cedeño, A. (eds.). Westview press, Boulder, Colorado. U.S.A: 15-24.

Recibido el 12 de julio de 2004

Aceptado para su publicación el 17 de julio de 2006



# THE TADPOLES OF FROGS AND TOADS FOUND IN THE LOWLANDS OF NORTHERN COLOMBIA

por

John D. Lynch\*

## Resumen

**Lynch, J. D.** The tadpoles of frogs and toads found in the lowlands of northern Colombia. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* **30** (116): 443-457, 2006. ISSN 0370-3908.

Se han registrado 59 especies nativas y dos especies introducidas de ranas y sapos en las tierras bajas de la región Caribe de Colombia. De estas 61 especies, 54 tienen ciclos de vida que incluyen una etapa larval acuática. Para promover estudios ecológicos sobre estas especies, se ofrece una clave con ilustraciones (de veintinueve especies) que permiten una identificación confiable de la mayoría de renacuajos propios de estas tierras bajas.

**Palabras clave:** Colombia, Región Caribe, renacuajos.

## Abstract

Fifty-nine native species and two introduced species of frogs and toads occur in the lowlands of the Caribbean Region of Colombia. Of these 61 species, 54 have life cycles that include an aquatic larval stage. In order to promote ecological studies on these species, a key and illustrations (of 29 species) are provided to allow confident identification for most tadpoles encountered in these lowlands.

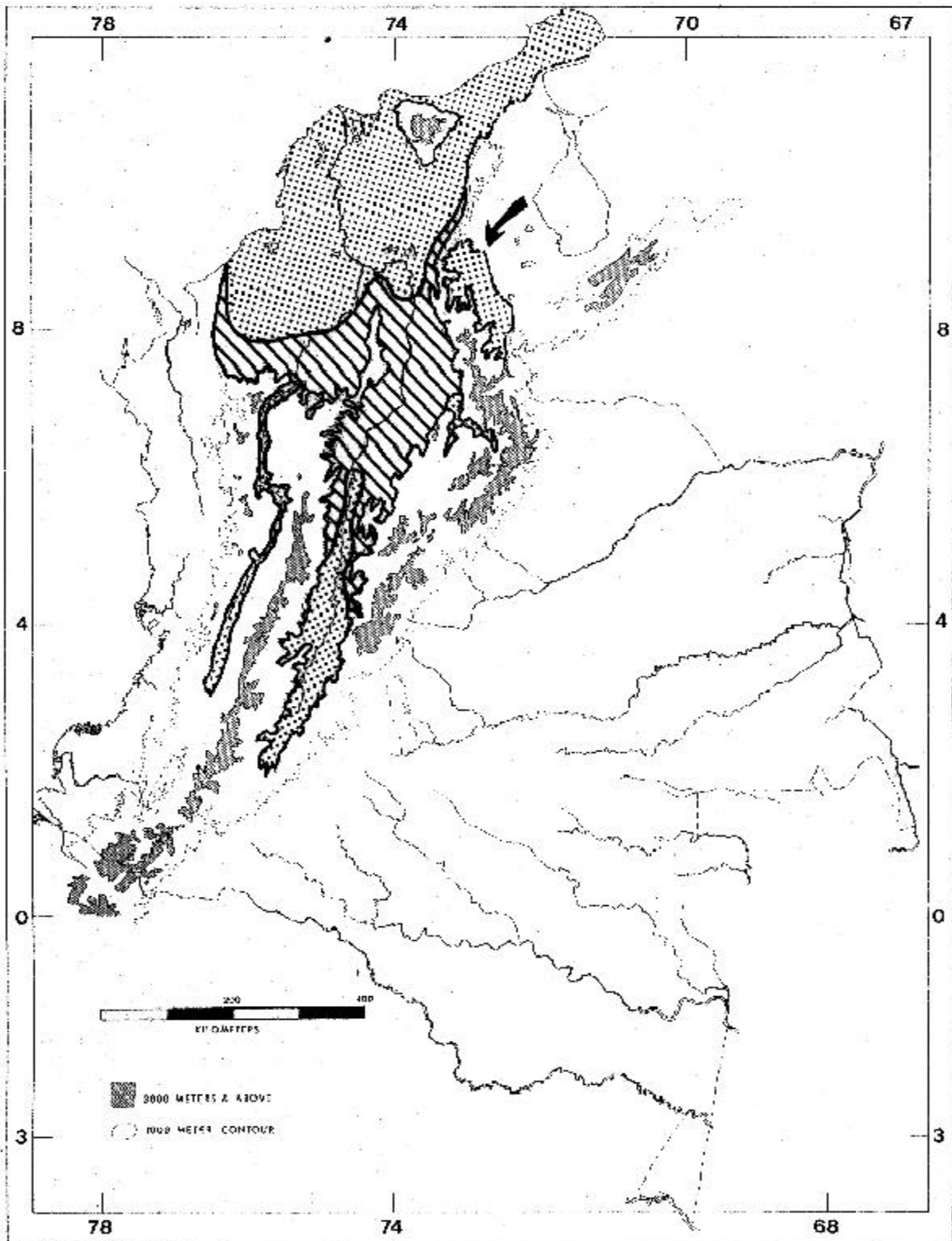
**Key words:** Caribbean Region, Colombia, tadpoles.

## Introduction

Among the most poorly-known components of the amphibian fauna of Colombia are the tadpoles of frogs and toads. This poverty is unfortunate because tadpoles offer unparalleled opportunities to study ecological aspects of the fauna of frogs and toads, including the impact of ecological modifications caused by human intervention in the habitat. The Caribbean Region of Colombia has been de-

finied in various ways and my definition is yet another—this definition is based on my understanding of the distributions of the frogs and toads that occupy part or all of this territory. As defined here, the Caribbean Region extends from the northern coastline (to the north), from the Serranía de Abibe (to the west), from the Serranía de Perijá (to the east), and as far south as the 1000 meter contour in the interandean valleys of the Río Cauca and Río Magdalena and against the Andean cordilleras (Fig. 1). Additionally, there is a small

\* Laboratorio de anfibios, Instituto de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.



**Figure 1.** The Caribbean Region of Colombia as defined herein. Areas with a pronounced and long dry season (and a much reduced frog fauna) are indicated with coarse stipple. The wetter areas (hatching) of these lowlands harbor more frog species. The black arrow indicates a “disjunct” piece of these lowlands east of the Andes (but this is contiguous habitat fragmented by political boundaries).

fragment of lowlands to the east of the Andes in the Catatumbo drainage (part of the Maracaibo Basin of western Venezuela).

The 1000 meter contour was selected because at about that elevation one finds the uppermost distributions of species otherwise seen in lowland areas and the lowermost records of species distributed in upland areas (Lynch, 1998, 1999). Although inserted into the region, the Sierra Nevada de Santa Marta is excluded from the Caribbean Region because of biological discordances (all of the species of frogs and toads found on that massif are endemic to the massif [above 1000 meters elevation] and very few encroach upon the lowlands).

Tadpoles are the larval stage in the development of frogs and toads. Tadpoles usually exhibit very different ecologies from their adults because tadpoles are usually herbivores and are usually aquatic (occupying ponds or sometimes streams). The tadpoles of some species exist very briefly as tadpoles whereas others have substantial durations as tadpoles. Among the tadpoles found in this region, all are exotrophic (they must feed on extraneous materials of the environment in order to obtain sufficient energy to grow), although a few are initially endotrophic (growing using the energy reserves of the yolk). In the normal life cycle, the stages are (1) "egg", (2) embryo, (3) tadpole, (4) metamorphic, (5) juvenile, and (6) adult. During the first two stages, the morphologies are peculiar to an endotrophic existence and few structures characteristic of free-living tadpoles are seen. Once metamorphosis is initiated, structures that were useful as larvae begin to be reabsorbed. In these warm lowlands, stages 1 and 2 are brief (hours or a few days) whereas the larval stage is much longer than the period of reproductive activity of the adults (a few days to as much as several weeks). If one recognizes that there are two transformations (embryo to tadpole and tadpole to metamorphic), one realizes that larval structures need to be acquired and are then lost. None-the-less, during the bulk of the larval period, there is a structural stability only slightly modified by the acquisition of limbs.

## Materials and methods

Terminology follows McDiarmid & Altig (1999). All tadpoles reported here are housed in the Amphibian collection of the Instituto de Ciencias Naturales (ICN).

## General tadpole anatomy

The head and body are united in a single unit but are readily distinguished from the tail. The tail consists in three units: the caudal musculature down the center and

the dorsal fin above the caudal musculature and the ventral fin below it. The dorsal fin may or may not extend onto the body. On the head/body, the nostrils (if formed—present in most tadpoles) are near the anterior tip of the unit and posterior to these are the eyes (lateral or dorsal [dorsolateral]). Near the anterior end of the head/body is the mouth which normally lies within the oral disc. This structure can be terminal or subterminal (or rarely ventral) to the head (Fig. 2). Within the oral disc are various structures (Fig. 3, although some tadpoles lack all of these): (1) two keratinized jaw sheaths, one above and the other below the mouth; (2) tooth row ridges, bearing keratinized teeth [these exist as rows above, or anterior to, the jaw sheaths, the A rows, and below, or posterior to, the jaw sheaths, the P rows; tooth rows are each numbered anterior—posterior]; and (3) one or more rows of papillae along the borders of the oral disc [these may completely surround the oral disc or be interrupted anterior or be interrupted both anterior and posterior]. Some tadpoles have their mouths open permanently (alive as well as preserved) whereas others can close their jaws so that few oral structures, except the most lateral papillae, are visible (alive,

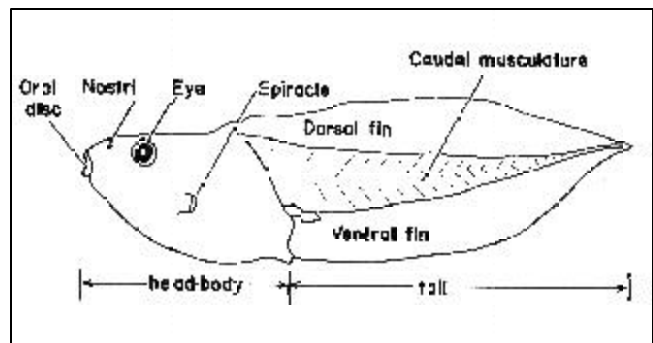


Figure 2. Outline drawing of a "typical" tadpole as seen from the left side of body showing certain structures mentioned in text.

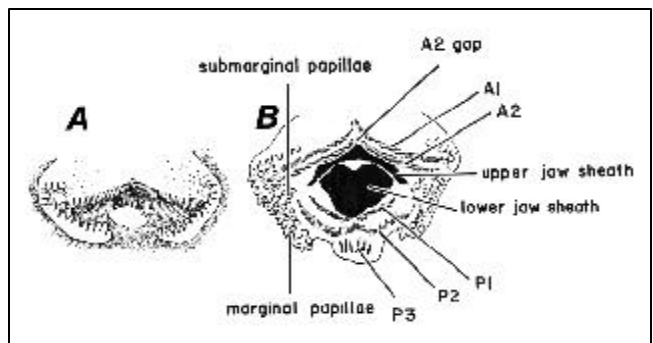


Figure 3. Drawings of the mouth with retracted jaws (A) and after applying pressure on the throat of a tadpole of *Scinax rostratus* (ICN 45692). The open mouth (B) is labeled for certain structures mentioned in the text.

except briefly, when respiring, as well as preserved). To open the mouth, use a pin to apply pressure to the throat just behind the mouth (Fig. 3).

Tadpoles possess internal gills (and lungs) and water enters the mouth carrying both foodstuffs and oxygen. The water taken into the mouth exits the tadpole through an operculum (the spiracle). In most of the tadpoles in the Caribbean Region, the spiracle is located on the left side of the tadpole and most have a spiracle about half-way up the body. Tadpoles of two species have a ventral spiracle, located on the posterior part of the abdomen. In one species in the region, there are two spiracles, one on each side of the body.

### The frog and toad community of the Caribbean Region

These lowlands are reasonably well-known although surely we have much to learn about the details of most distributions. That said, published records for frogs and toads of the Caribbean Region are few (Cochran & Goin, 1970; Cuentas *et al.*, 2002; Duellman, 1970; Kluge, 1979; Nelson, 1972; Renjifo & Lundberg, 1999; Ruthven, 1922; Silverstone, 1975). In general, this region suffers a very marked dry season (when activity of frogs and toads is severely reduced) and brief rainy seasons (when frogs and toads are very obvious). That said, there are a few sectors of the Caribbean Region, as defined here, that are notably humid with only a brief dry season (that may not even be apparent, judging from frog activity). These wetter areas are located near the margins of the region (western border, the northern foothills of the Cordillera Central and Cordillera Occidental) and in the Middle Magdalena.

The frog and toad fauna of these lowlands is reasonably well-known (the most recently described species was named in 1961). However, there remain small and vexing taxonomic problems (some with solutions underway): A large toad called *Leptodactylus pentadactylus* is apparently undescribed (Ron Heyer and Rafael de Sá, *pers. comm.*, have a description in press); the alpha level taxonomy of the toads of the *Bufo typhonius* group remains to be done (Claudia Vélez is working on this particular problem); the identity of *Hypsiboas "albomarginatus"* for the Caribbean coast remains to be resolved; and the small frogs of the genus *Colostethus* remain confusing and require someone to bring order to the existing chaos (Taran Grant assures me that he is working on this problem). For much of these lowlands, the local frog fauna consists of no more than 25-27 species—but along the wetter perimeters, the local fauna expands (Fig. 1).

Using the existing classifications, there are records for four species of toads (Bufonidae) although only two occur throughout the region. The family Centrolenidae (glassfrogs) is poorly represented but five species have one or more records within the region. The family Dendrobatidae is represented by a single widely distributed (in the region) species and peripheral records of seven others. The family Hylidae is a dominant family with 23 species but ten of these are best termed peripheral species. The family Leptodactylidae is likewise a dominant family with 14 species but five of these are peripheral. The two Microhylidae and the single native Ranidae are widespread within the region. The only Pipidae species is of restricted distribution. Beyond these 59 species of native frogs and toads, two species have been introduced into the region (*Eleutherodactylus johnstonei*, native to the Lesser Antilles but introduced as a "pet" and *Rana catesbeiana*, native to the eastern United States but introduced in hopes of exploiting it as a source of frog legs). The *Eleutherodactylus* (five native species occur peripherally in the region) have no tadpoles (direct development) and need not concern us further but *Rana catesbeiana* is like other species of that genus and does have tadpoles (it is a biological plague in the valley of the Río Cauca and in certain localities on the western slopes of the Cordillera Oriental in Cundinamarca—and, being here to stay [unfortunately], it is also included here). Of the remaining native species, all have tadpoles except for one species of *Cryptobatrachus* (Hylidae, direct development, found in a few localities in the foothills of the Sierra Nevada de Santa Marta).

### Identification of tadpoles

The accounts given below are presented as a textual "key" containing a minimum of "couplets." Within each couplet, the state of current knowledge is summarized with the intent of allowing rapid and secure identifications for the majority of the 54 tadpole species encountered within the region. I have attempted to use morphology wherever convenient rather than depending upon labile features of the color patterns which are subject to much environmentally induced variation (tadpoles found in turbid waters have very subdued color patterns whereas those from clear waters have more pronounced color patterns).

**A. Tadpoles lacking jaw sheaths, tooth rows and papillae:** Only three species of frogs in the region having tadpoles conform to this description. These are classified as the families Microhylidae (*Chiasmocleis panamensis* and *Relictivomer pearesi*) and Pipidae (*Pipa parva*) and are pelagic tadpoles that swim slowly high in the water column. All have lateral eyes (meaning that the eyes can be seen even in ventral view) and terminal mouths.

Most microhylid tadpoles are very similar in terms of structure (Wild, 1995) and the differences between the tadpoles of the two microhylids that are distributed over the entire Caribbean Region are mostly in their coloration. Each has a pair of labial flaps that cover the mouth and each lacks nostrils until very late in their development (Fig. 4).

The only pipid of the region has tadpoles (Fig. 5). They initiate their development within individual pits in the highly vascularized skin of the dorsum. The free-living

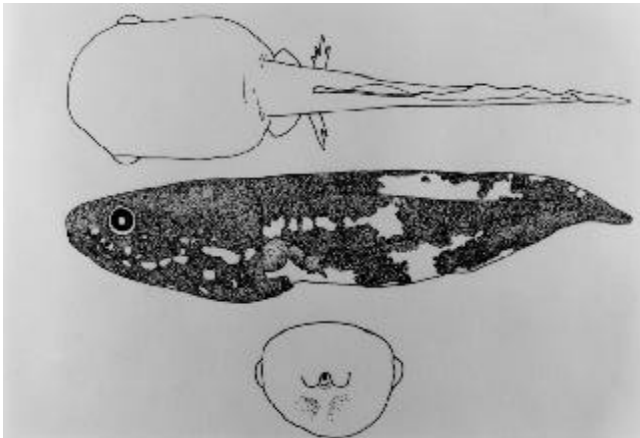


Figure 4. Tadpole of *Relictivomer pearesi* (ICN 48993) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

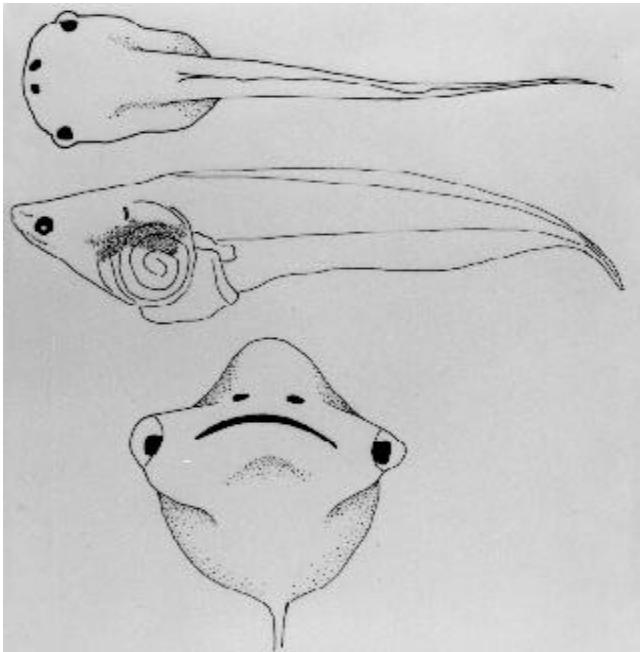


Figure 5. Tadpole of *Pipa parva* (ICN 33602) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

tadpoles have a wide mouth as seen in anterior view. Within the region, this species is restricted to the Catatumbo Basin.

**A'. Tadpoles with jaw sheaths:** All other tadpoles (51 species, including the introduced *Rana catesbeiana*) found in the Caribbean Region have keratinized jaw sheaths (families Centrolenidae, Dendrobatidae, Hylidae, Leptodactylidae, and Ranidae).

**B. Lacking rows of keratinized teeth:** Of the 51 species having jaw sheaths in the Caribbean Region, only three lack rows of keratinized teeth (all three are species of the hylid genus *Dendropsophus*). The tadpoles of *D. microcephalus* are distinctive because their oral disks lack papillae (Fig. 6). The tadpoles of *D. ebraccatus* and *D. subocularis* have papillae on the lateral and ventral borders of the oral disk (Fig. 7). The tadpole of *D. ebraccatus* has an incomplete white stripe from below the eye onto the body and anterior part of the tail whereas that of *D. subocularis* lack such a stripe but has irregular tan vertical bars on the caudal fins. Duellman (1970) provides a description and illustrations for *D. subocularis*. These three tadpoles have lateral eyes.

One other species may fall in this contingency. Adults of a small *Colostethus* are available for the Middle Magdalena (border between Antioquia and Santander) which appears to be allied with *C. nubicola*. The *C. nubicola* complex is under revision by T. Grant and C. W. Myers and the taxonomy will change. Among the species

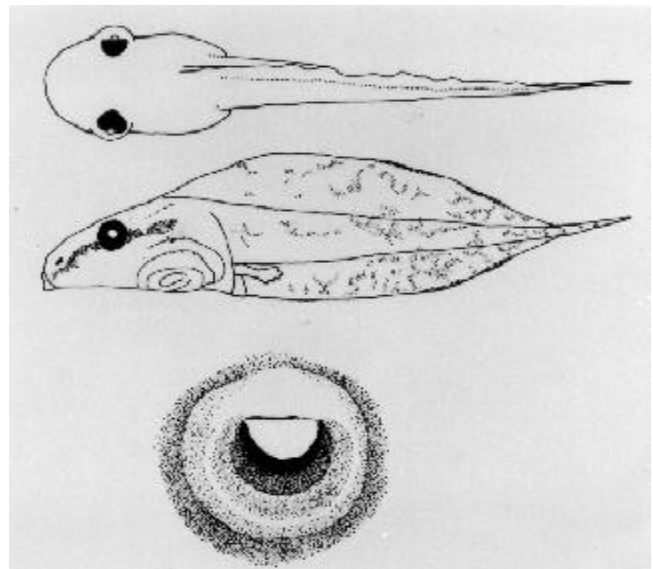
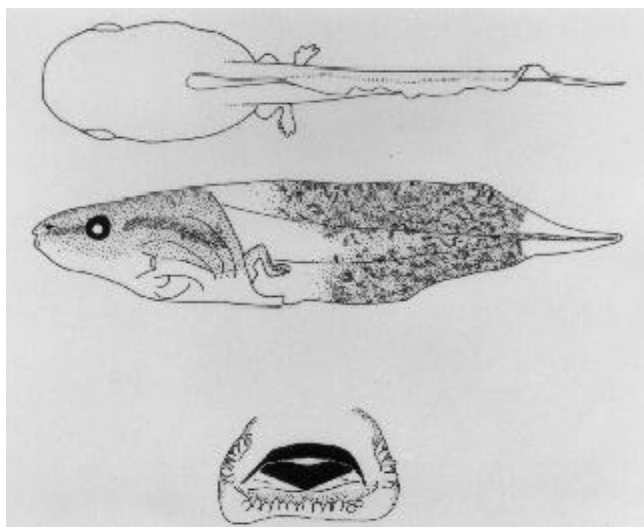


Figure 6. Tadpole of *Dendropsophus microcephalus* (ICN 49350) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.



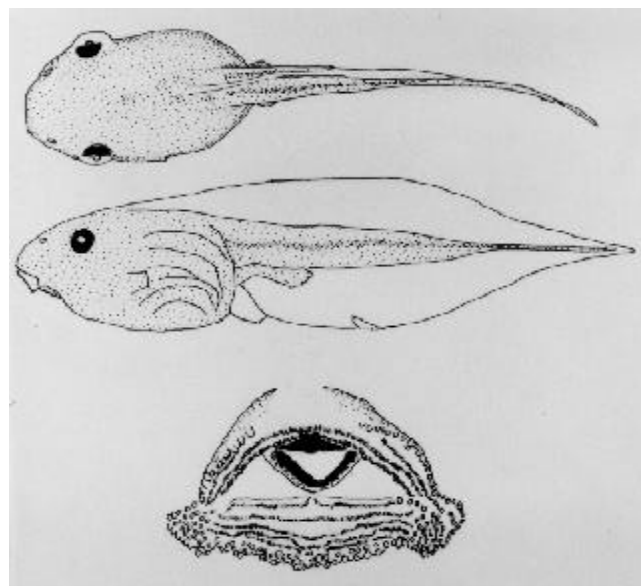
**Figure 7.** Tadpole of *Dendropsophus ebraccatus* (ICN 14373) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

of that complex in Colombia, at least one has tadpoles with an umbelliform mouth (an expanded oral disc used for sweeping foodstuffs from the surface of the water; this disc has papillae located within it, lacks lateral emarginations, and lacks teeth). The tadpoles of the species from Puerto Berrio have not been collected to date.

**B'. With rows of keratinized teeth (all with jaw sheaths and papillae):** The remaining 47 species (including the introduced *Rana catesbeiana*) having tadpoles conform to this description. These have tooth row formulae of at least 1/2 (one anterior and two posterior rows) but most (45 species) have a labial tooth row formula of 2/3 (or greater).

**C. Eyes lateral on body:** Tadpoles with lateral eyes tend to be somewhat or exclusively pelagic in their habits. The tadpoles with lateral eyes (and complex oral disks) in the region are all treefrogs (Hylidae) and pertain to the genera *Agalychnis*, *Dendropsophus*, *Phyllomedusa*, *Pseudis*, *Scinax*, and *Trachycephalus*. There is one other species with lateral eyes but its classification was not been changed by **Faiviovich et al.** (2005) owing to lack of material—it is currently still called "*Hyla vigilans*." These 11 species all have tooth row formulae of 2/3 except for *Dendropsophus columbianus* and *Trachycephalus venulosus*.

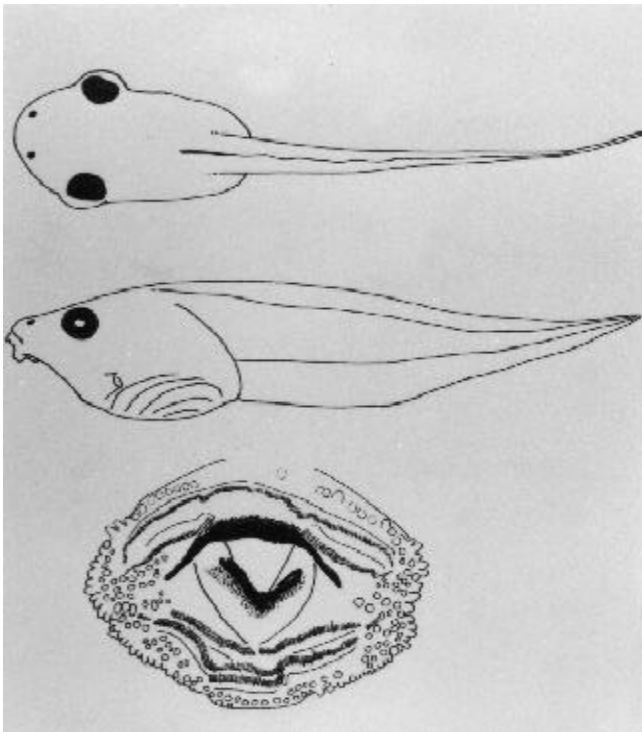
The tadpole of *T. venulosus* is easily recognized because it has a formula of 3/6 and because there is a dark longitudinal stripe along the upper part of the caudal musculature (Fig. 8). The tadpole is able to close the mouth, obscuring its tooth rows and jaw sheaths.



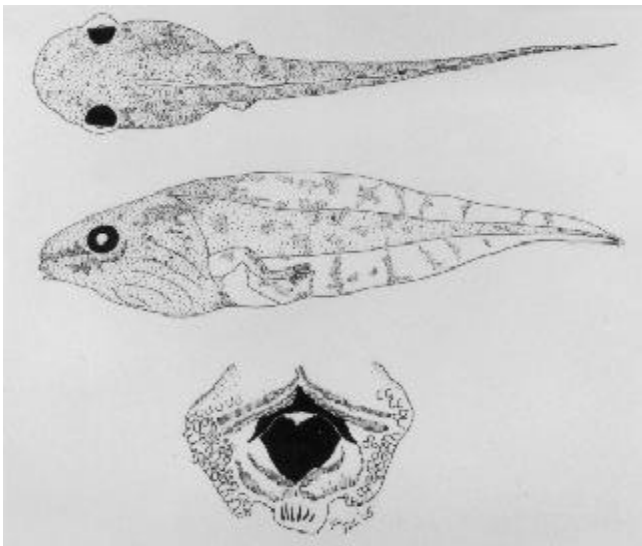
**Figure 8.** Tadpole of *Trachycephalus venulosus* (ICN 45833) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

Tadpoles of *Agalychnis* and *Phyllomedusa* have the spiracle located very low on the side of the body (almost midventral). Additionally, they are distinctive in that the dorsal fin of the tail is much smaller and lower than the ventral fin. To date, tadpoles of the two *Agalychnis* known from the region have not been collected (or not identified). Each is of very restricted distribution. *Agalychnis callidryas* is known from extreme northern Depto. Bolívar in Colombia but potentially is distributed from there west to Panamá. The species is well known from southern Mexico to eastern Panamá and its tadpole has been described (**Duellman**, 1970, 2001). The other *Agalychnis* appears to be undescribed and is found along the eastern margin of the Middle Magdalena (Deptos. Boyacá and Cundinamarca). By way of contrast, *Phyllomedusa venusta* (Fig. 9) is relatively abundant perhaps over the entire region (as far south as Chaparral, Tolima). It is uncommon in collections, perhaps because when not breeding, it occupies the top layer of the forest, far from casual encounters. These tadpoles can close the mouth and obscure their 2/3 dental formulae.

Tadpoles of frogs of the genus *Scinax* are like the above in being able to close their mouths, obscuring their mouth parts. Within the region, four species of *Scinax* have been identified (*S. elaeochrous*, *S. rostratus*, *S. ruber*, and *S. x-signatus*) but only the tadpole of *S. rostratus* is distinctive. The tadpole of *S. rostratus* has relatively low caudal fins and the P3 contains very large teeth and lies outside of the oral disk defined by the marginal papillae (Fig. 10).



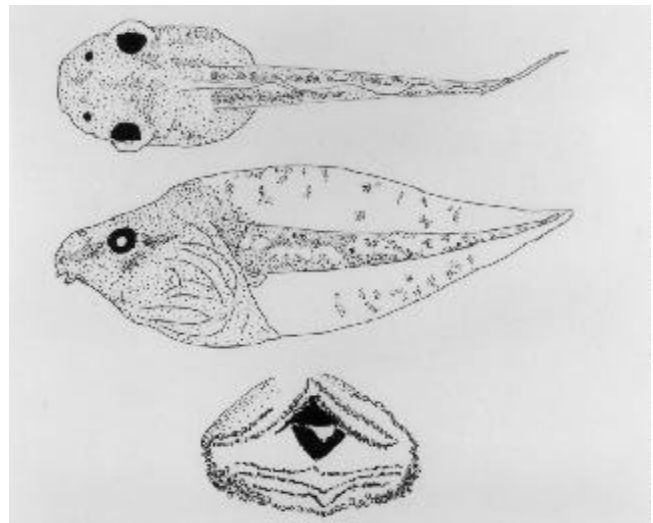
**Figure 9.** Tadpole of *Phyllomedusa venusta* (ICN 45850) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.



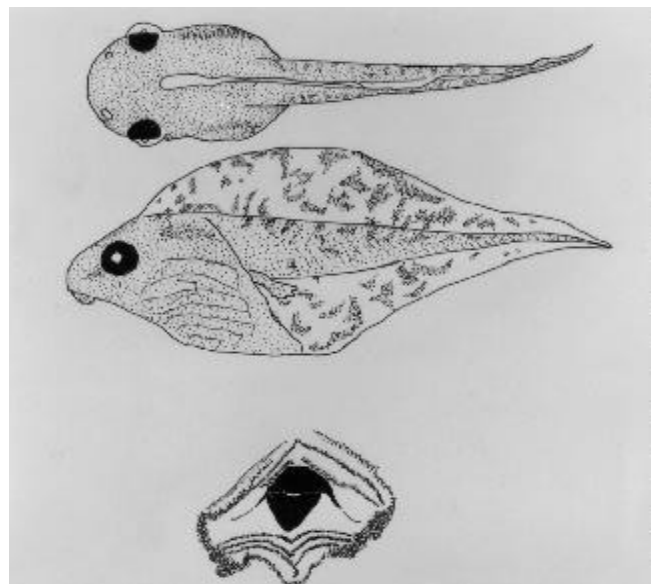
**Figure 10.** Tadpole of *Scinax rostratus* (ICN 48967) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

In the other species, the labial papillae are complete across the posterior lip and the teeth of the P3 are the same size as teeth in other tooth rows. The P1 (first tooth row posterior to the jaw sheaths) is divided medially in *S. ruber*

and *S. x-signatus* but is complete in *S. elaeochrous* (Duellman, 1970). The caudal fins are high in *S. ruber* and *S. x-signatus* but relatively low in *S. elaeochrous*. Just as the adults are difficult to distinguish, the tadpoles of *S. ruber* (Fig. 11) and *S. x-signatus* (Fig. 12) are very similar. At least to me, the tadpoles of *S. x-signatus* appear to have deeper caudal fins than do those of *S. ruber*. Previous reports of *S. Boulengeri* from this region of Colombia are all based on specimens now identified as *S.*



**Figure 11.** Tadpole of *Scinax ruber* (ICN 45652) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.



**Figure 12.** Tadpole of *Scinax x-signatus* (ICN 48977) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

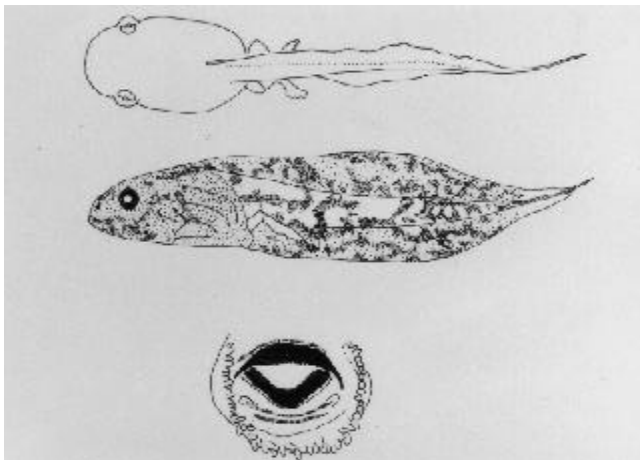
*rostratus*. *Scinax ruber* is distributed throughout the region whereas the other species are known from a smaller part of the region (the western part and extending southward into the Middle Magdalena).

The tadpole (Fig. 13) of *Dendropsophus columbianus* can be found below 1000 m in the valley of the Río Cauca although the species is normally found at greater elevations. As in other species of this group, the mouth is permanently open and there are small papillae laterally and posteriorly. The oral disk contains 1/2 tooth rows although the A1 is not always visible. Unlike, "*Hyla*" *vigilans* tadpoles, the tadpole of *D. columbianus* has a mottled pattern on the tail (not vertical bands).

The tadpole of "*Hyla*" *vigilans* (Fig. 14) resembles young tadpoles (see Fig. 15) of *Pseudis paradoxa* in coloration (black vertical bars on the tail) but retain this pattern so long as they are tadpoles. Their head/body remains globular and is not deeper than long. A detailed description of the tadpole of "*Hyla*" *vigilans* is given by **Suárez Mayorga & Lynch** (2001).

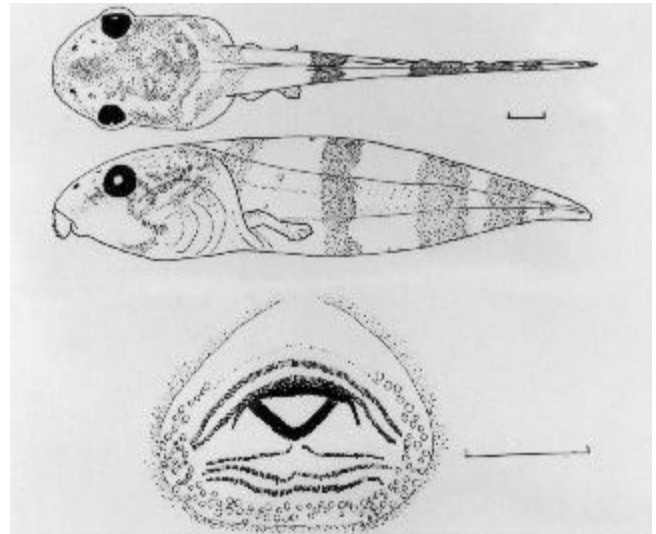
The tadpole of *Pseudis paradoxa* is remarkable due to its upper size limits and due to the strong ontogenetic changes in coloration. Young (small) tadpoles have strong black vertical bars on the tail but larger tadpoles become uniformly black except for scattered cream spots (Fig. 15). The mouths of these tadpoles are terminal and appear incapable of being closed. Larger tadpoles of *P. paradoxa* develop a pair of longitudinal troughs between the eyes (Fig. 16).

**C'. Eyes dorsolateral (or dorsal) on body (never visible from beneath):** Tadpoles of thirty-six species (in-

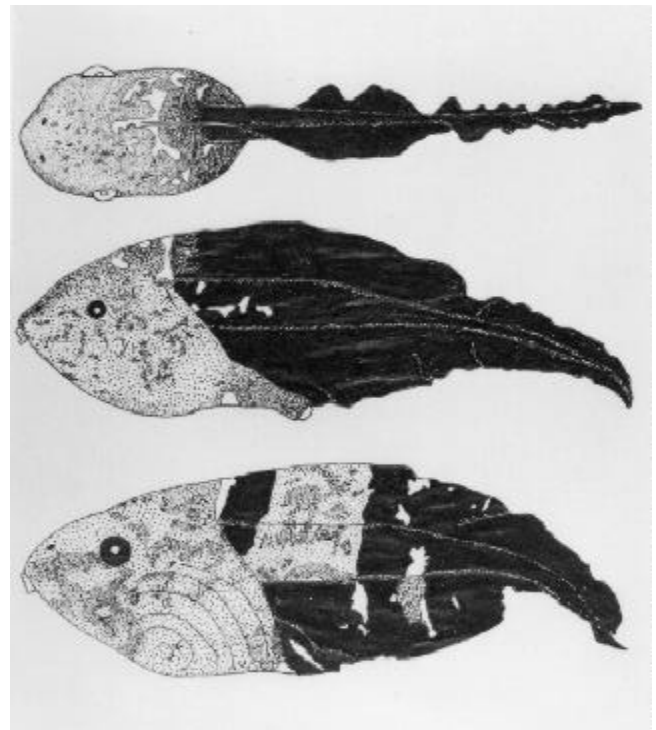


**Figure 13.** Tadpole of *Dendropsophus columbianus* (ICN 45837) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

cluding the introduced *Rana catesbeiana*) from the region can be thus described. Additionally, as is evident in this key, all have a single sinistral spiracle, jaw sheaths, at least 2/2 tooth rows, and labial papillae. These tadpoles include all bufonids, all centrolenids, all dendrobatids,

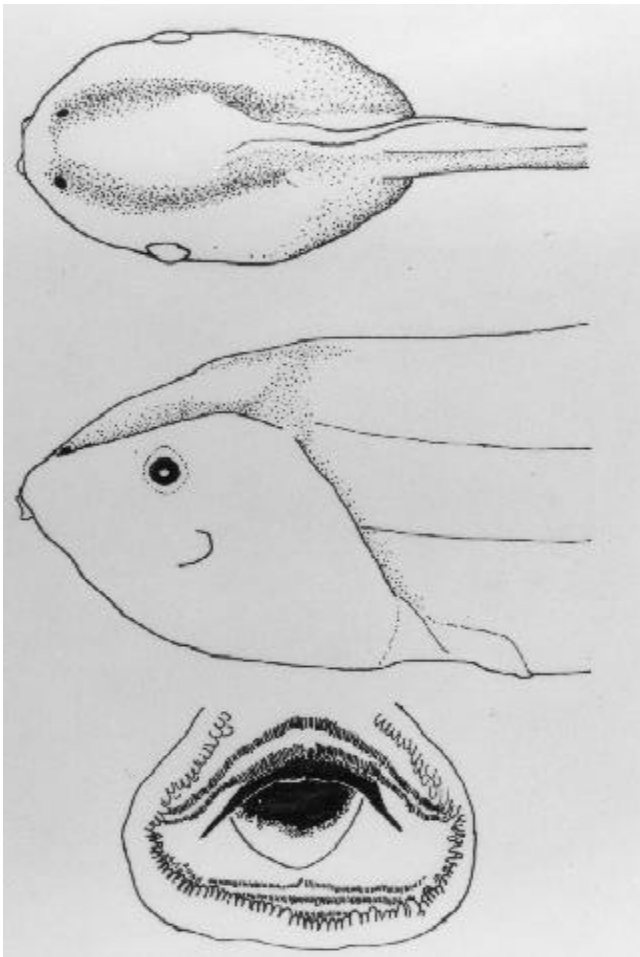


**Figure 14.** Tadpole of "*Hyla*" *vigilans* (ICN 44541) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.



**Figure 15.** Young tadpoles of *Pseudis paradoxa* (ICN 48981) in dorsal and lateral views showing early coloration.





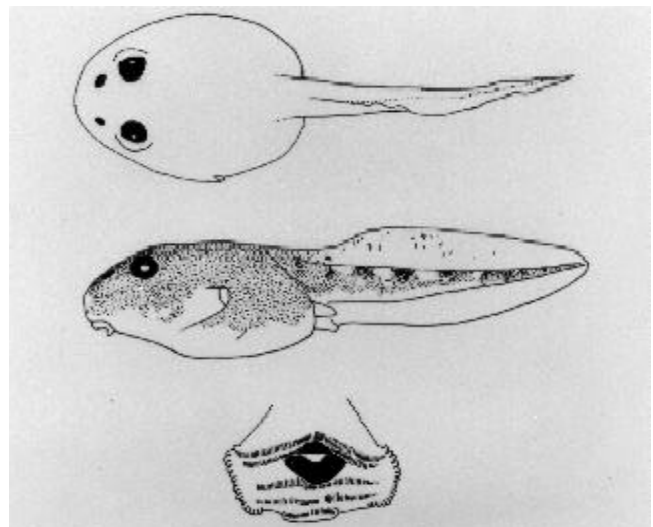
**Figure 16.** Larger tadpoles of *Pseudis paradoxa* (ICN 48979) in dorsal (showing longitudinal furrows) and lateral views; mouthparts of ICN 48981.

the hylids of the genera *Hypsiboas* and *Smilisca*, all leptodactylids having tadpoles, and the ranids (introduced or native).

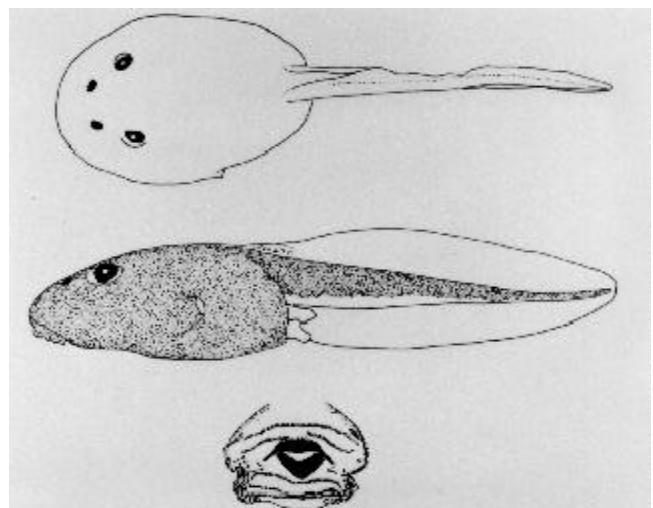
**D. Labial papillae with obvious dorsal gap (space) and posterior (gap); papillae restricted to marginal papillae:** This condition is seen in the four “true” toads (genus *Bufo*) of the region and in two leptodactylids (*Pleurodema* and *Pseudopaludicola*). In all other species, the labial papillae form a complete series along the posterior margin of the oral disc (or there are no labial papillae). *Bufo granulosis* and *B. marinus* are widely distributed in the region (they occur seemingly at every locality and are abundant toads) whereas the other two *Bufo* are distributed only in wetter facies of the region. *Pleurodema brachyops* is most abundant along the coast and does not penetrate the Middle Magdalena nor the interior valleys. *Pseudopaludicola pusilla* occurs widely in the region but

has its southern distributional border in the Middle Magdalena (it is not known from the valley of the upper Río Cauca). One of the vexing problems with these six species is that the tadpoles of two of them (*Bufo granulosis* and *Pseudopaludicola pusilla*) are very small, making observation of the details of the mouthparts even more trying.

Tadpoles (Figs. 17-18) of the two widely distributed species (the two common *Bufo*) are easily distinguished by color pattern (the caudal musculature of *B. marinus* is bicolored—dark above, cream below—and the caudal



**Figure 17.** Tadpole of *Bufo granulosis* (ICN 48942) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.



**Figure 18.** Tadpole of *Bufo marinus* (ICN 48940) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

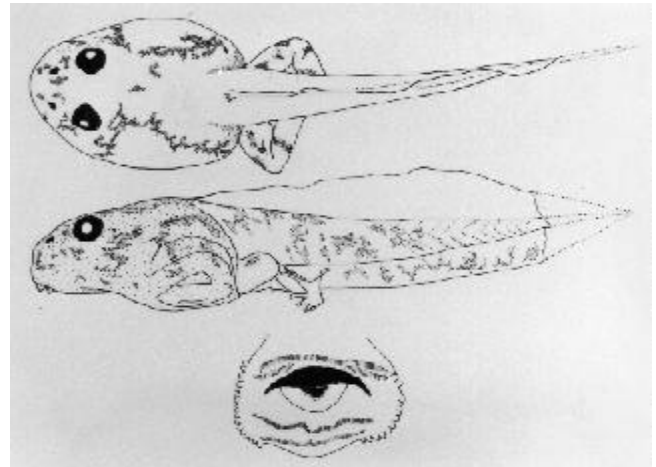
musculature of *B. granulosis* bears dark saddles). Structurally, they can be distinguished based on the length of the P3 relative to the P2 (very short in *B. granulosis*, long in *B. marinus*). In the other two *Bufo* (*B. haematiticus* and one or more species of the *Bufo typhonius* species group) found in the region (each peripherally), the gap in the A2 is broader than those illustrated here. **McDiarmid & Altig** (1990) provide a detailed description for the tadpole of *B. haematiticus*. The species of the *Bufo typhonius* group that occur in the region are in dire need of taxonomic attention (**Vélez**, 1995). One or two of these occur in the lowlands of the Pacific and one or both encroaches onto the southwestern edge of the Caribbean Region. One, two, or three species occur principally on the Andean slopes but descend below 1000 meters.

The median gap in the A2 of *Pleurodema brachyops* (Fig. 19) and *Pseudopaludicola pusilla* (Fig. 20) is much broader (nearly as wide as the length of either A2 segment) than the “broad” gaps in *Bufo haematiticus* and *Bufo* of the *typhonius* group or the narrow gaps seen in *Bufo granulosis* (Fig. 17) or *B. marinus* (Fig. 18). These two leptodactylids are easily distinguished because *Pleurodema brachyops* has a labial tooth row formula of 2/3 and the marginal papillae partially overlap the A1 (Fig. 19) whereas in *Pseudopaludicola pusilla* (Fig. 20), the labial tooth row formula is 2/2 and the marginal papillae do not overlap the A1.

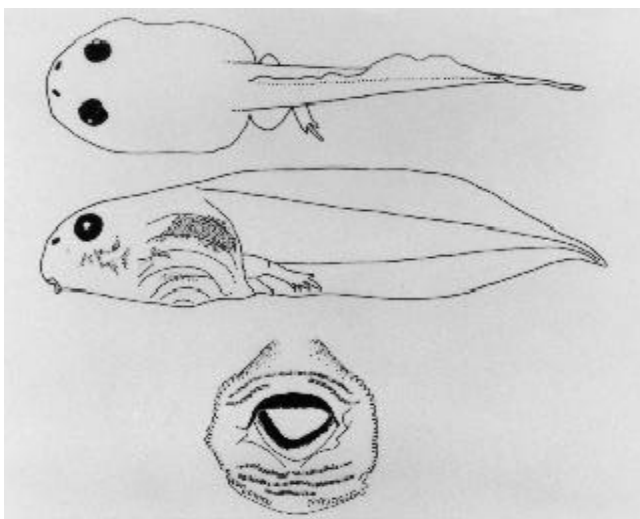
**D'. Labial papillae complete along lateral and posterior borders of oral disc:** Twenty-nine species of frogs and toads (five centrolenids, seven dendrobatids, eight

hylids, seven leptodactylids, and two ranids) of the region have (or are expected to have) tadpoles with this morphology. Tadpoles of two species (*Hypsiboas* “*albomarginatus*” and *H. phantasmagorius*) are unknown and the adults hardly better known. Adding to our difficulty is the instability of the taxonomy for the dendrobatids currently residing in *Colostethus*.

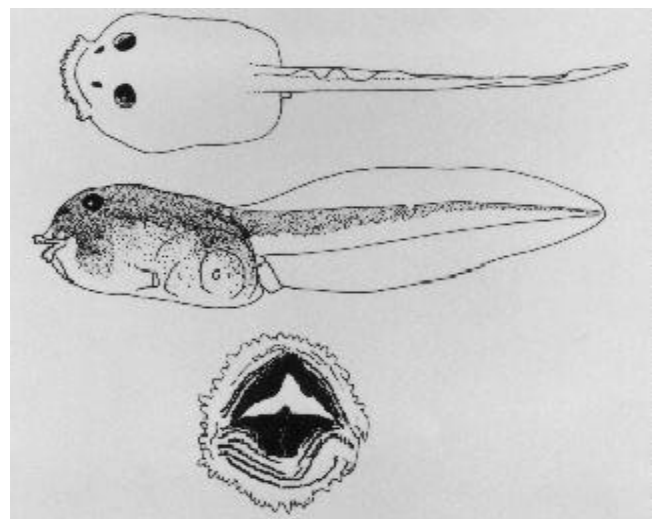
**E. Four or more tooth rows anterior to jaw sheaths and posterior to jaw sheaths:** This condition is seen in *Ceratophrys calcarata* and the only native ranid (*Rana vaillanti*). Tadpoles of *C. calcarata* have papillae surrounding the oral disc and can develop as many as six tooth rows anterior to the jaw sheaths and seven posterior to them (Fig. 21) whereas in *R. vaillanti* the tooth row



**Figure 20.** Tadpole of *Pseudopaludicola pusilla* (ICN 45519) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.



**Figure 19.** Tadpole of *Pleurodema brachyops* (ICN 48983) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.



**Figure 21.** Tadpole of *Ceratophrys calcarata* (ICN 45732) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

formulae vary between  $4/4$  and  $5/4$  (Acosta, 2000) and papillae are absent from the anterior border of the oral disc (Fig. 22).

**E'. No more than two tooth rows anterior to jaw sheaths:** The five centrolenids, seven dendrobatids, six *Hypsiboas*, two *Smilisca*, five *Leptodactylus*, one *Physalaemus*, and *R. catesbeiana* conform to this component (27 species).

**F. No gap in any tooth row:** Among species found in the Caribbean Region having  $2/3$  tooth rows, the only species exhibiting this condition is the abundant *Leptodactylus insularum*. The species occurs throughout the region but is not endemic to it (Fig. 23 shows the condition for another species of *Leptodactylus*, *L. colombiensis*).

**F'. Broad gap in A2 (as broad as, or broader than, the length of either A2 segment):** All centrolenids have a very broad A2 gap (much broader than the length of either A2 segment and sometimes as broad as the jaw sheaths). Starrett (1960) described and illustrated the tadpoles of one *Centrolene*, two *Cochranella*, and two *Hyalinobatrachium* (all under the generic name *Centrolenella*). At least using that sample, the genera are not readily distinguishable using tadpoles. All have a labial tooth row formula of  $2/3$ . There are no gaps other than that of the A2 in

tooth rows and the P3 is 60 to 80 % the length of other rows (ignoring the A2). Tadpoles of this family live in streams and have greatly elongated tails (tail length 2.2—2.6 X body length). The upper lip is bare and the labial papillae scarcely overlap the lateral-most extent of the A1. In the collections of the ICN, there are no free-living tadpoles of centrolenids captured from this region.

Four other species from the region have a broad gap in the A2 (this gap is as broad as the length of an A2 segment or slightly narrower)—*Leptodactylus fragilis* (Fig. 24), *L. "pentadactylus,"* *Physalaemus pustulosus* (Fig. 25), and *Rana catesbeiana* (the last introduced, Fig. 26). Of these, the tadpole of *L. fragilis* has the P3 about as broad as the P2

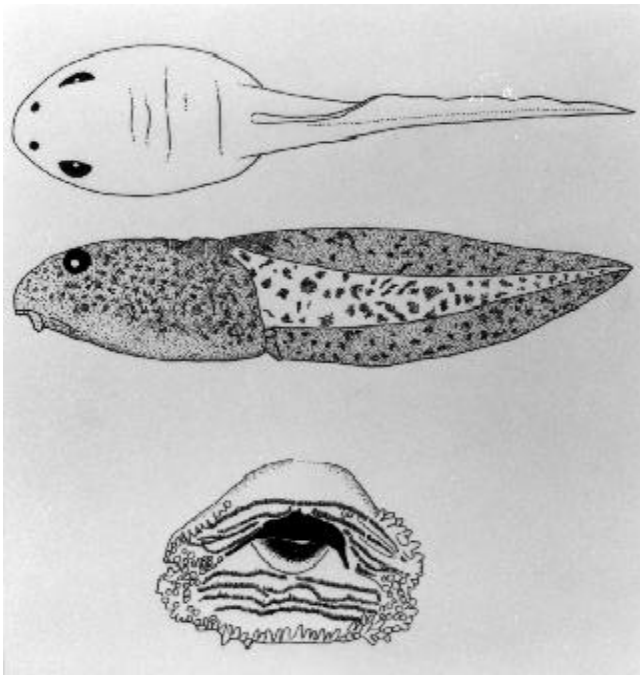


Figure 22. Tadpole of *Rana vaillanti* (ICN 45529) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

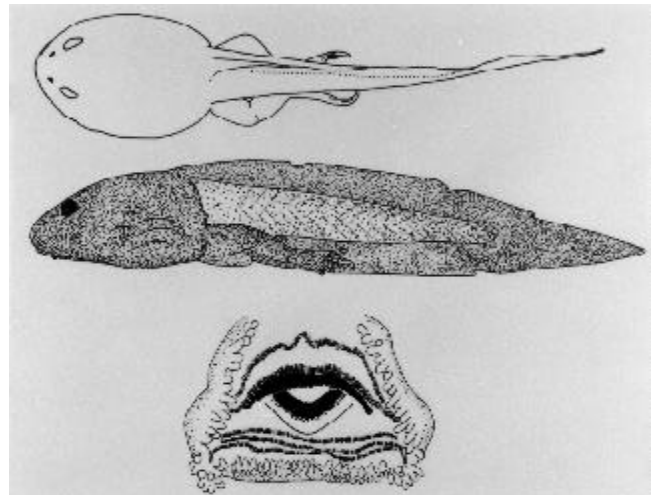


Figure 23. Tadpole of *Leptodactylus colombiensis* (ICN 14363) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

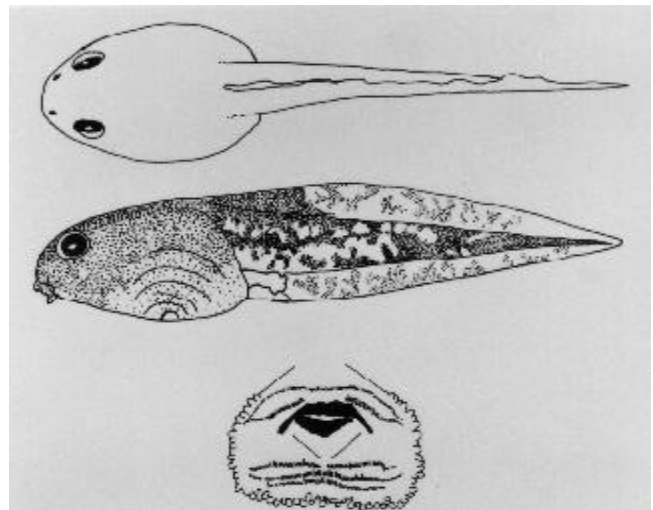
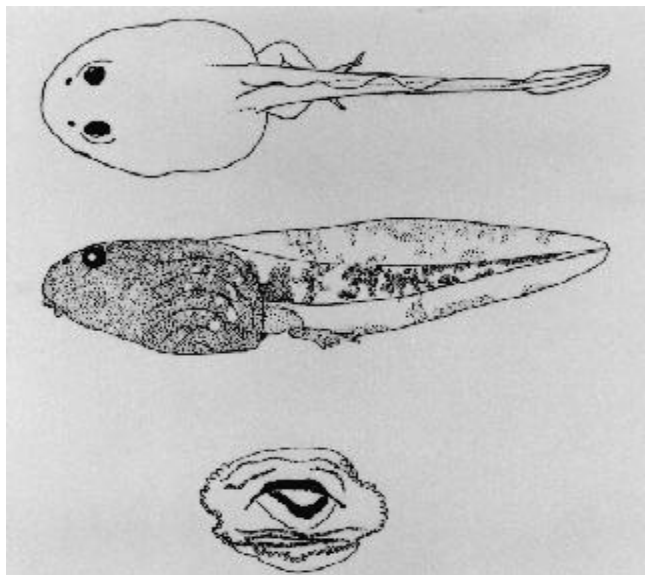
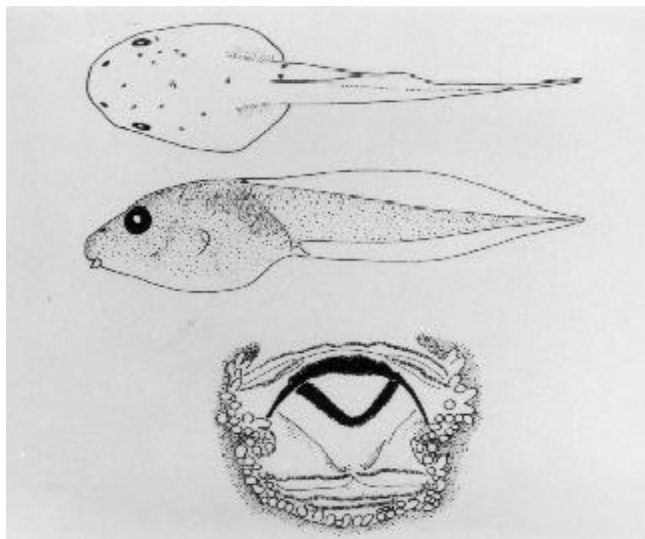


Figure 24. Tadpole of *Leptodactylus fragilis* (ICN 49005) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.



**Figure 25.** Tadpole of *Physalaemus pustulosus* (ICN 43249) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.



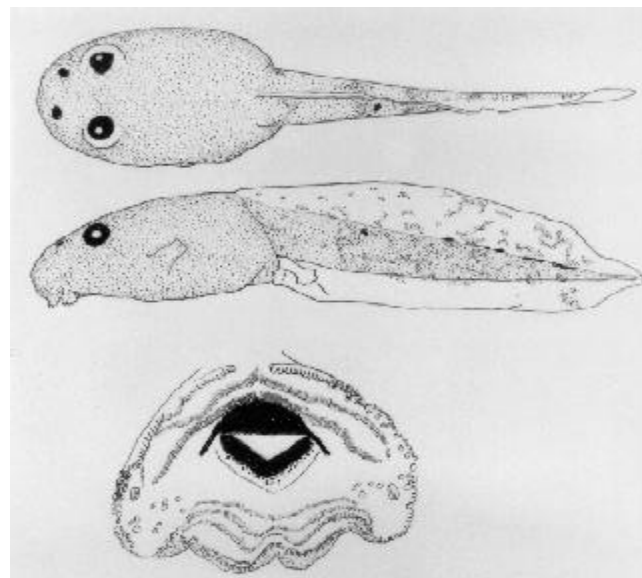
**Figure 26.** Tadpole of *Rana catesbeiana* (ICN 45809) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

whereas in the other three species the P3 is only about  $\frac{1}{2}$  the length of the P2. **Heyer** (1970) provides a detailed description and illustrations of *L. "pentadactylus."* The P3 is shorter than the P2 in *Leptodactylus "pentadactylus"* and in *Rana catesbeiana* and about the same length as the P2 in *Leptodactylus fragilis* and *Physalaemus*. Laterally, the oral disc of *Rana catesbeiana* is emarginated (Fig. 26) whereas it is not in *Leptodactylus "pentadactylus."* This same character allows distinction of *Leptodactylus fragilis* (Fig. 24) and *Physalaemus pustulosus* (Fig. 25).

**F". Narrow gap in A2 (much narrower than the length of either A2 segment):** This condition is seen in the remaining species from the region for which the tadpole is known (*Colostethus palmatus*, *C. pratti*, *C. wayuu*, *Dendrobates truncatus*, *Hypsiboas boans*, *H. crepitans*, *H. pugnax*, *H. rosenbergi*, *Leptodactylus fuscus*, and *L. poecilochilus*. Tadpoles remain unknown for two *Hypsiboas* ("*albomarginatus*" and *phantasmagorius*) and for *C. inguinalis*, *C. ruthveni*, and an apparently undescribed species—each is expected to exhibit this condition.

**G. Narrow gap in P1:** The tadpoles of the *Hypsiboas* found in the region, of two species of *Leptodactylus* found in the region, and the two *Smilisca* all share the condition of having narrow gaps in the A2 and the P1. In the *Hypsiboas* and *Smilisca*, the lateral margins of the oral disc are emarginated whereas the lateral margins of the oral discs of *Leptodactylus* do not show emarginations. I have not been able to identify tadpoles of *Leptodactylus poecilochilus* in the collections available to me but **Heyer** (1970) provides a detailed description and illustrations of *L. poecilochilus*.

The four *Hypsiboas* for which the tadpoles are known are distinctive in that the dorsal caudal fin is obviously deeper than is the ventral caudal fin (Figs. 27-29). In each of these species, the "mature" tadpole has four posterior tooth rows (the other species of contingency F" in this region have only three posterior tooth rows) but very young tadpoles of these *Hypsiboas* exhibit labial tooth



**Figure 27.** Tadpole of *Hypsiboas boans* (ICN 45530) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

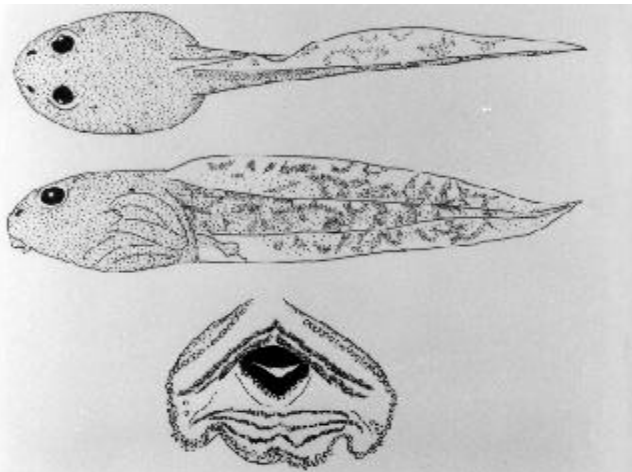


Figure 28. Tadpole of *Hypsiboas crepitans* (ICN 20710) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

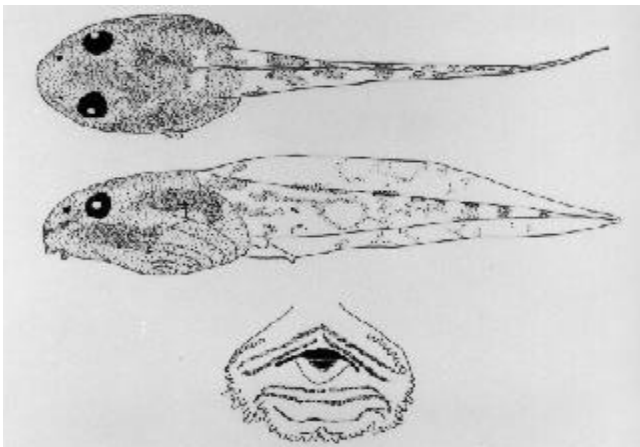


Figure 29. Tadpole of *Hypsiboas pugnax* (ICN 49353) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

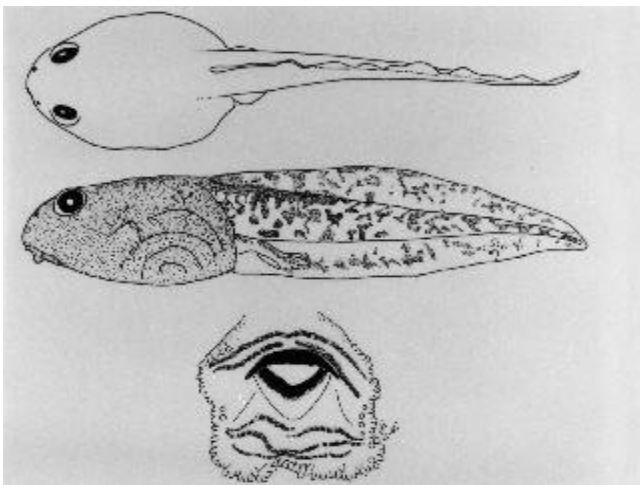


Figure 30. Tadpole of *Leptodactylus fuscus* (ICN 49641) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

row formulae of 2/3 (Figs. 27-29 and see **Duellman**, 1970:251-252, for illustrations of *H. rosenbergi*). The two *Smilisca* (Figs. 31-32) differ in the length of the tail relative to the body; in *S. sila* (a stream dwelling tadpole), the tail is more than twice the length of the body whereas in *S. phaeota* (a pond dwelling tadpole) the tail is less than twice the length of the body. "Long" tails are seen in *H. crepitans* and *H. pugnax* whereas *H. boans* and *H. rosenbergi* have shorter tails (see Figs. 27-29). Tadpoles of *Hypsiboas boans* have submarginal papillae.

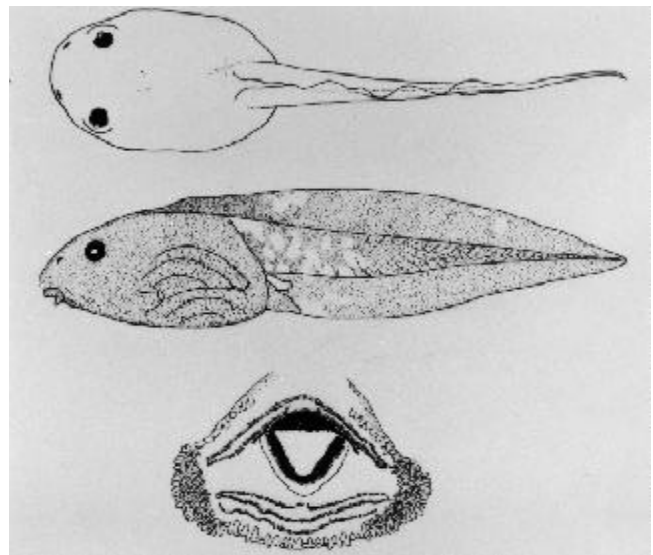


Figure 31. Tadpole of *Smilisca phaeota* (ICN 45737) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

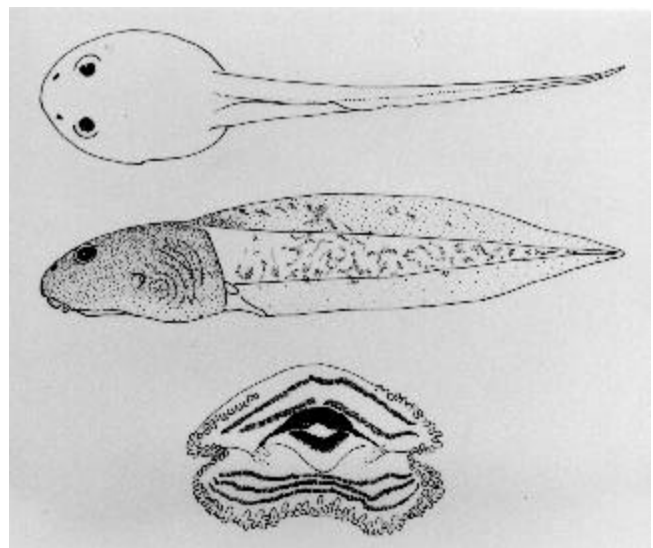
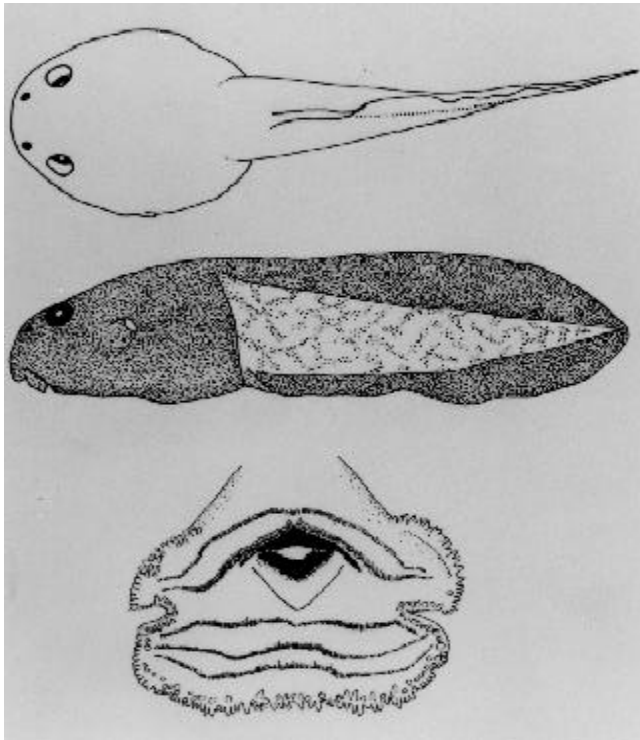
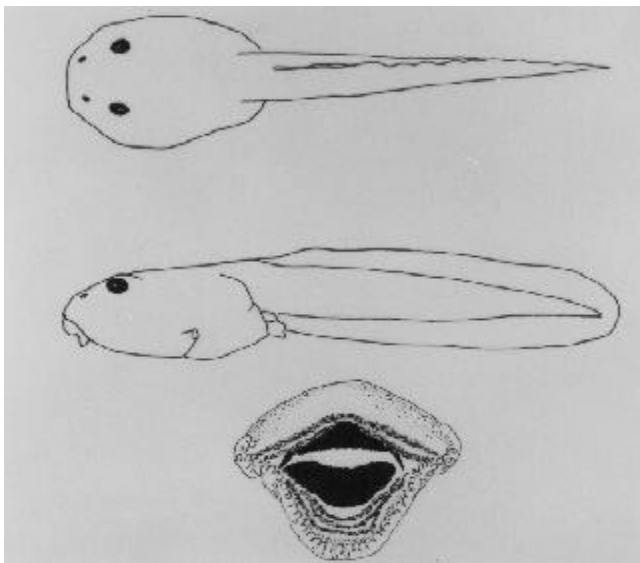


Figure 32. Tadpole of *Smilisca sila* (ICN 45521) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

**G'. P1 lacking gap:** The dendrobatids (*Colostethus* and *Dendrobates*) found in the region (Figs. 33-34) are difficult to distinguish individually (except perhaps by coloration)—but I am hampered because my samples are



**Figure 33.** Tadpole of *Colostethus palmatus* (ICN 45562) in dorsal and lateral views; mouthparts of ICN 19739.



**Figure 34.** Tadpole of *Dendrobates truncatus* (ICN 40749) in dorsal and lateral views; mouthparts of same.

minimal—and all are distinctive in lacking any gaps in any of the posterior tooth rows.

## Discussion

Of the 59 native species, only two (*Colostethus inguinalis* and *Dendrobates truncatus*) are endemic to the Colombian Caribbean Region (and *C. inguinalis* is restricted to a small subset where wet conditions obtain, **Grant, 2004**) although *Phyllomedusa venusta* is nearly so (also known from just across the Panamanian border). If we ignore political boundaries and instead focus on biological boundaries, this region extends to the east into coastal Venezuela and the list of endemic taxa rises slightly (the leptodactylids *Ceratophrys calcarata* and *Pseudopaludicola pusilla*). Of these five species, the only one having a distribution that encompasses this entire region (except the Catatumbo drainage) is *D. truncatus*. At any rate, a level of endemics of only four or five species out of a fauna of nearly 60 is trivial and does not provide support for proposals such as that of **Morrone (2001)**.

Much of this fauna consists of species having only peripheral presence within the region. These peripherally distributed species conform to two components: (A) species found normally at greater altitudes on the Andean slopes but whose lowermost distributional records encroach upon the zone and (B) species frequently termed “Chocoan” because part of their distribution area lies within the usually recognized Biogeographic Chocó (**Lynch & Suárez Mayorga, 2004**). The species found in the relatively dry parts (stippled zone, Fig. 1) represent less than half of the species recorded from the zone and some of these are distributed as well within the wetter parts of these lowlands.

The tadpole community of this region (and of its two ecological zones) is primarily a community found in lentic (standing) waters (51 species, plus *Hypsiboas crepitans*, normally, and occasionally *Rana vaillanti*). Tadpoles of lentic habitats occupy puddles, temporary ponds, and permanent ponds (*ciénagas*). Few of these tadpoles normally occupy flowing water. The exceptions are *Bufo haematiticus*, *Hypsiboas boans*, occasionally *H. crepitans*, *H. rosenbergi*, *Smilisca sila*, and *Rana vaillanti*—these occupy low gradient streams. The lentic water community is divided ecologically into a pelagic subcommunity (*Agalychnis*, *Chiasmocleis*, *Dendropsophus*, “*Hyla vigilans*,” *Phyllomedusa*, *Pipa*, *Relictivomer*, and *Trachycephalus*) and a benthic subcommunity (all remaining tadpoles, including species found in streams).

## Acknowledgments

Orlando Rangel offered detailed advice about the climates of specific localities within the region under study. David Sánchez and Ángela M. Suárez Mayorga have collaborated in my studies of Colombian tadpoles. Wilfredo González, Raul Pedroza, Elena Rubio, Herón Romero, and Carlos Vidal participated in fieldwork near the Caribbean coast in 2003—2004. Financial support for part of this project was provided through the project “Caracterización faunística de los humedales de Córdoba” (Corporación Regional Autónoma de los valles del Río Sinú y San Jorge,” principal investigator J. O. Rangel Ch).

## Literature cited

- Acosta, A. R.** 2000. Distribución, variación y estatus taxonómico de las poblaciones del complejo *Rana palmipes* (Amphibia: Anura: Ranidae) en Colombia. *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.* **23** (suplemento especial): 215-224.
- Cochran, D. M. & C. J. Goin.** 1970. Frogs of Colombia. United States National Museum, Bulletin (288): 1-655.
- Cuentas M, M., R. Borja A, J. D. Lynch & J. M. Renjifo.** 2002. Anuros del departamento del Atlántico y norte de Bolívar. CENCYS 21, Barranquilla.
- Duellman, W. E.** 1970. The Hylid Frogs of Middle America. Museum of Natural History, the University of Kansas, Monograph (1): 1-753.
- . 2001. Hylid Frogs of Middle America. Society for the Study of Amphibians and Reptiles. 1159 pp.
- Faivovich, J., C. F. B. Haddad, P. C. A. Garcia, D. R. Frost, J. A. Campbell & W. C. Wheeler.** 2005. Systematic review of the frog family Hylidae, with special reference to Hylinae: Phylogenetic analysis and taxonomic revision. *Bulletin of the American Museum of Natural History* (294): 1-240.
- Grant, T.** 2004. On the identities of *Colostethus inguinalis* (Cope, 1868) and *C. panamensis* (Dunn, 1933), with comments on *C. latinus* (Cope, 1863) (Anura: Dendrobatidae). *American Museum Novitates* (3444): 1-24.
- Heyer, W. R.** 1970. Studies on the genus *Leptodactylus* (Amphibia: Leptodactylidae). II. Diagnosis and distribution of the *Leptodactylus* of Costa Rica. *Revista Biología Tropical* **16**: 171-205.
- Kluge, A. G.** 1979. The gladiator frogs of Middle America and Colombia—a reevaluation of their systematics (Anura: Hylidae). *Occasional Papers of the Museum of Zoology, University of Michigan* (688): 1-24.
- Lynch, J. D.** 1998. La riqueza de la fauna anfibia de los Andes colombianos. *Innovación y Ciencia* **7**: 46-51.
- . 1999. Ranas pequeñas, la geometría de evolución y la especiación en los Andes colombianos. *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.* **23**: 143-159.
- Lynch, J. D. & Á. M. Suárez Mayorga.** 2004. Anfibios en el Chocó biogeográfico/ Catálogo de anfibios en el Chocó biogeográfico. Pp. 633-667, *In Rangel Ch, J. O.* (ed.), Colombia Diversidad Biótica IV/ El Chocó biogeográfico/ Costa Pacifica. Instituto de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Colombia & Conservación Internacional, Bogotá.
- McDiarmid, R. W. & R. Altig.** 1990. Description of a bufonid and two hylid tadpoles from western Ecuador. *Alytes* **8**: 51-60.
- . (Eds.). 1999. Tadpoles/ The Biology of Anuran Larvae. The University of Chicago Press. xiv + 444 pp.
- Morrone, J. J.** 2001. Toward a cladistic model for the Caribbean subregion: delimitations of areas of endemism. *Caldasia* **23**: 43-76.
- Nelson, C. E.** 1972. Distribution and biology of *Chiasmocleis panamensis* (Amphibia: Microhylidae). *Copeia* **1972**: 895-898.
- Renjifo, J. M. & M. Lundberg.** 1999. Guía de campo/ Anfibios y reptiles de Urrá. Editorial Colina, Medellín.
- Ruthven, A. G.** 1922. The amphibians and reptiles of the Sierra Nevada de Santa Marta. Museum of Zoology, University of Michigan, Miscellaneous Publications (8): 1-69.
- Silverstone, P. A.** 1975. A revision of the poison-arrow frogs of the genus *Dendrobates* Wagler. *Natural History Museum of Los Angeles County, Science Bulletin* (21): 1-55.
- Starrett, P.** 1960. Descriptions of tadpoles of Middle American frogs. Museum of Zoology, University of Michigan, Miscellaneous Publications (110): 1-37.
- Suárez Mayorga, Á. M. & J. D. Lynch.** 2001. Redescription of the tadpole of *Hyla vigilans* (Amphibia: Anura: Hylidae) with notes about possible taxonomic relationships of the species. *Caribbean Journal of Science* **37**: 116-119.
- Vélez, C.** 1995. Estudio taxonómico del grupo *Bufo typhonius* (Amphibia, Anura, Bufonidae) en Colombia. Unpublished undergraduate thesis, Universidad Nacional de Colombia.
- Wild, E. R.** 1995. New genus and species of Amazonian microhylid frog with a phylogenetic analysis of new world genera. *Copeia* **1995**: 837-849.

Recibido el 26 de mayo de 2006

Aceptado para su publicación el 27 de julio de 2006

# ACTIVIDAD ENZIMÁTICA DE ISOENZIMAS DE L-LACTATO: NAD<sup>+</sup> OXIDOREDUCTASA (LDH; EC. 1.1.1.27) DURANTE EL DESARROLLO EMBRIONARIO DEL PEZ COMBATIENTE SIAMES *BETTA SPLENDENS* (REGAN, 1909)

por

Ronald Maestre-Serrano & Ernesto Pachón-Muñoz\*

## Resumen

**Maestre-Serrano, R. & E. Pachón-Muñoz:** Actividad enzimática de isoenzimas de L-lactato: NAD<sup>+</sup> oxidoreductasa (LDH; EC. 1.1.1.27) durante el desarrollo embrionario del pez combatiente siames *Betta splendens* (Regan, 1909). Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (116): 459-464. 2006. ISSN 0370-3908.

Se determinó la actividad enzimática de las isoenzimas de L-lactato: NAD<sup>+</sup> oxido-reductasa (LDH; EC. 1.1.1.27), en cada una de las etapas del desarrollo embrionario de la especie *Betta splendens*. Se tomaron 200 huevos en cada estado de desarrollo embrionario (oocito fertilizado, clivajes, blástulas, gástrula y neurula), obtenidos a partir de cuatro parejas de peces sexualmente maduras, además de oocitos sin fertilizar, recolectados a partir de dos hembras. Las muestras de 200 embriones y 200 huevos sin fertilizar se homogeneizaron y centrifugaron durante 15 minutos a 10.000 rpm. A partir de los sobrenadantes, se corrieron las electroforesis en gel de agarosa y se midió la actividad total de LDH por métodos espectrofotométricos. Los electroforegramas, se cuantificaron en un densitómetro a 540 nm para calcular la concentración aproximada de cada banda y posteriormente determinar la actividad específica de las isoenzimas de LDH. Durante el periodo estudiado, LDH-3 y LDH-4 se caracterizaron por presentar la mayor actividad enzimática. LDH-2, se caracterizó por expresarse durante los estadios de gástrula y neurula y presentar la menor actividad.

**Palabras clave:** Actividad enzimática, *Betta splendens*, isoenzima, lactato deshidrogenasa.

\* Unidad de Genética y Biología del Desarrollo, Departamento de Biología, Pontificia Universidad Javeriana, Cra. 7ª N° 43-82. Laboratorio 240, Bogotá-Colombia. Correo electrónico: rmaestre22@yahoo.com



### Abstract

The enzymatic activity of L-lactate: NAD<sup>+</sup> oxide-reductase (LDH; EC. 1.1.1.27) isoenzymes in each of the embryonic development stages of *Betta splendens* was determined. Were taken 200 eggs in each embryonic stage (fertilized oocyte, cleavage, blastula, gastrula and neurula) from four sexually mature fish additionally, unfertilized oocytes were collected from two other females. Each sample (200 embryos or 200 unfertilized eggs) was homogenized and spun 15 minutes at 10000 rpm. The flotant was run by electrophoresis in agarose gels and total LDH activity was measured spectrophotometrically. The electrophoregrams were spun at 540 nm in a densitometer to calculate the LDH isoenzyme specific activity. During the embryonic period, LDH-3 and LDH-4 were characterized by presenting the most enzymatic activity. LDH-2 was expressed in all stages of gastrula and neurula stages but showed less activity.

**Key words:** Enzymatic activity, *Betta splendens*, isoenzyme, lactate dehydrogenase.

### Introducción

Los órganos, tejidos y compartimentos celulares de los diversos organismos pueden contener diferentes formas moleculares de una enzima que catalizan la misma reacción bioquímica. Estas múltiples formas moleculares se denominan isoenzimas, las cuales, están codificadas por genes diferentes y poseen propiedades físicas, químicas y cinéticas específicas que facilitan su caracterización (Dallos *et al.*, 1994; Porras, 1996).

La expresión particular de las isoenzimas en etapas específicas del desarrollo, reflejan los cambios bioquímicos y metabólicos que se llevan a cabo durante el proceso de embriogénesis. Además, la medición de su actividad enzimática permite correlacionar los cambios bioquímicos, con los estados de diferenciación morfológica propios de la embriogénesis y organogénesis (Frankel, 1980; Frankel & Wilson, 1984). La expresión, concentración y actividad enzimática de estas isoenzimas, cambia en forma programada durante el curso de la ontogenia en los distintos organismos, aspecto aún no determinado en la especie *Betta splendens*. Por tal motivo, se considera importante identificar cuándo aparecen las isoenzimas, cuáles son sus concentraciones y actividad enzimática, en los diferentes estados del desarrollo embrionario temprano de la mencionada especie, para ampliar su conocimiento en el área bioquímica y taxonómica.

La enzima lactato deshidrogenasa (L-Lactato: NAD<sup>+</sup> oxido-reductasa, LDH; EC. 1.1.1.27), actúa al final de la glicólisis (ruta metabólica inicial del catabolismo de los monosacáridos), específicamente en la conversión de lactato a piruvato de forma reversible, con la presencia de NAD<sup>+</sup> como molécula aceptor de hidrógenos.

Esta, fue la primera enzima en la cual se caracterizaron las isoenzimas (Markert & Moller, 1959; Basaglia, 1989). La LDH, es una proteína tetramérica que en la mayoría de los vertebrados se encuentra codificada por dos

loci que expresan dos tipos de subunidades ó polipéptidos, bioquímicamente diferentes. El locus Ldh-A, expresa la subunidad M, mientras que el locus Ldh-B expresa la subunidad H. Dichos polipéptidos se combinan de manera aleatoria, para generar cinco isoenzimas con la siguiente composición: H4 (LDH1), H3M (LDH2), H2M2 (LDH3), HM3 (LDH4) y M4 (LDH5) (Frankel, 1980; Frankel, 1985; Quattro *et al.*, 1993; Tsuji *et al.*, 1994; Brzuzan, 1995; Yoshikuni *et al.*, 2001).

El presente trabajo, es el segundo de una serie de investigaciones acerca de la expresión y actividad enzimática de isoenzimas de LDH, en el desarrollo embrionario y tejidos adultos de *Betta splendens*, y se encuentra incluido dentro de la línea de investigación isoenzimas en desarrollo embrionario, de la Unidad de Genética y Biología del Desarrollo de la Pontificia Universidad Javeriana; es el primero en Colombia en el que se utilizan peces como modelo biológico y su propósito es determinar la actividad enzimática de las isoenzimas de lactato deshidrogenasa por métodos espectrofotométricos, obtenidas en cada una de las etapas del desarrollo embrionario temprano.

### Materiales y métodos

A partir de cuatro parejas de peces y dos hembras sexualmente maduras de *Betta splendens*, obtenidas del laboratorio de embriología de peces de la Pontificia Universidad Javeriana, donde se encontraban adaptadas a condiciones de laboratorio; se tomaron 200 huevos en cada estado de desarrollo, desde oocito fertilizado hasta neurula; además, de oocito sin fertilizar. Dichos huevos y embriones, se mantuvieron separados según la pareja de origen. Se definió como fuente de variación, cada uno de los estados de desarrollo embrionario y oocito sin fertilizar (seis en total) y se realizaron 3 repeticiones por fuente de variación.

### Determinación de los estados de desarrollo embrionario

Guevara (1997), elaboró la tabla de desarrollo para *Betta splendens*. Esta se aplicó, para tomar los tiempos de desarrollo y para separar los embriones en cada etapa de desarrollo.

### Procesamiento de las muestras

Se homogeneizaron 200 embriones en cada estado de desarrollo embrionario. Este homogeneizado, se centrifugó a 10.000 rpm durante 15 minutos. Se retiró el sobrenadante y se centrifugó nuevamente a 10.000 rpm durante 5 minutos. Lo anterior, se realizó para eliminar la capa de lípidos ubicada en la parte superior del sobrenadante, debido a la gran cantidad de vitelo que se encuentra en los oocitos de la mayoría de peces teleósteos. Los sobrenadantes obtenidos, para huevos no fertilizados y etapas tempranas del desarrollo, se congelaron a  $-20^{\circ}\text{C}$ , hasta la realización de las electroforesis y medición de la actividad enzimática total.

### Electroforesis

Las isoenzimas de LDH, se separaron por electroforesis en una cámara modelo TITAN GEL CHAMBER, marca Helena laboratory; una fuente de poder modelo POWER STATION 300 PLUS, marca LABNET y utilizando un juego de reactivos TITAN GEL Isoenzyme (catálogo No 3043, helena laboratory). Se utilizó gel de agarosa tamponado a pH 8.3. Las electroforesis se corrieron a 100 voltios, 17 amperios, durante 15 minutos; una vez finalizadas, se incubaron los geles con un sustrato específico para la enzima durante 25 minutos a  $45^{\circ}\text{C}$  en cámara húmeda.

### Concentración de isoenzimas de LDH

Los electroforegramas se cuantificaron en un densitómetro marca Zeineh a 540 nm, con el fin de calcular la concentración para cada banda.

### Actividad enzimática de LDH

#### Control normal y elevado de actividad total de LDH

Para obtener datos confiables de la técnica de actividad total de LDH en cada una de las muestras, se usó un juego de reactivos normal y elevado (para humanos); se trata de sueros control liofilizados, estables con concentraciones/actividades de los distintos componentes de suero tanto para valores normales como elevados (Bayer, catálogo N° 6656).

### Medición de actividad enzimática total de LDH, en etapas tempranas del desarrollo embrionario de *Betta splendens*.

La actividad enzimática se midió en un espectrofotómetro marca Compur 2000, donde se siguió la desaparición de NADH a 340 nm. Se realizaron tres lecturas cada 60 segundos a  $37^{\circ}\text{C}$  (Bayer, catálogo BO1-4632-1).

### Determinación de la actividad enzimática para cada banda de LDH

Con los datos de actividad enzimática total y concentración para cada una de las bandas de isoenzimas, se calculó la actividad enzimática de las isoenzimas de LDH, como porcentaje de la actividad enzimática total.

### Análisis estadístico

Para el análisis estadístico de los datos, se utilizó un ANOVA de un factor (Diseño completamente al azar), para analizar si hay diferencias significativas en la actividad de las isoenzimas en cada etapa del desarrollo embrionario temprano. Los ANOVA, se complementaron con una prueba Duncan y por último, se aplicó una prueba t para analizar las diferencias en actividad de las isoenzimas entre parejas de estadios. En todos los casos, el nivel de significancia se estableció en 0.05. Los datos se procesaron con ayuda del paquete estadístico SPSS.

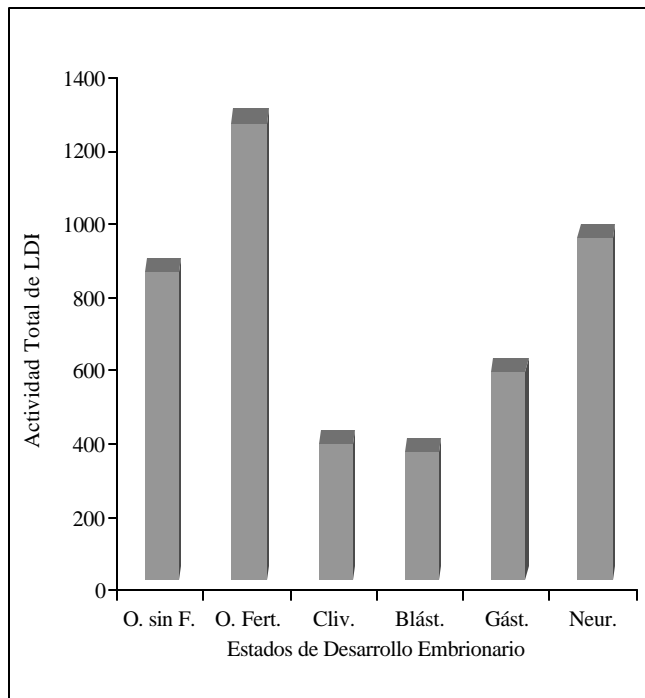
### Resultados

La tabla 1, muestra un resumen acerca de el número de bandas, isoenzima correspondiente a cada banda y su concentración promedio, en cada etapa del desarrollo embrionario temprano. Los datos de actividad total de LDH de suero control normal y elevado (para humanos), se ubicaron dentro del rango en cada repetición; por lo tanto, se consideran confiables los datos de actividad total de LDH en cada estadio del desarrollo embrionario estudiado. En las figuras 1 y 2, se observa el comportamiento de la actividad total y específica de las isoenzimas de lactato deshidrogenasa expresadas durante el desarrollo.

El análisis de varianza para la actividad enzimática de la isoenzima LDH-3, muestra que hay diferencias significativas ( $p = 8,32\text{E}-13$ ;  $gl = 5$ ;  $n = 5$ ); específicamente para los estadios de oocito sin fertilizar, oocito fertilizado, gástrula y neurula. Del mismo modo el análisis de varianza para la actividad de la isoenzima LDH-4, muestra que hay diferencias significativas ( $p = 1,62\text{E}-12$ ;  $gl = 5$ ;  $n = 5$ ); específicamente para los estadios de oocito sin fertilizar, oocito fertilizado y neurula. La prueba t, realizada para la isoenzima LDH-2, muestra que hay diferencias significa-

**Tabla 1.** Isoenzimas y su concentración promedio en cada etapa del desarrollo embrionario temprano de *Betta splendens*.

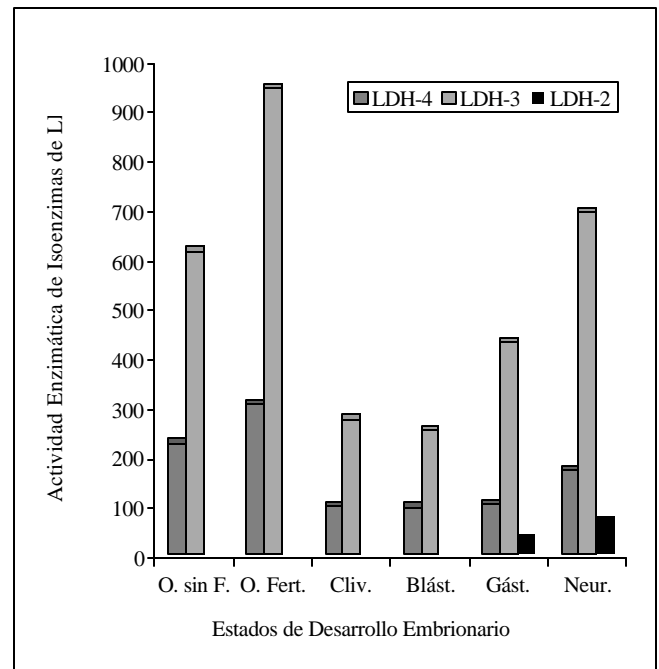
Estadio de desarrollo	Número de bandas	Isoenzimas	Concentración bandas (%)
Oocito sin fertilizar	2	LDH4	26,9
		LDH3	73,1
Oocito fertilizado	2	LDH4	24,4
		LDH3	75,6
Clivajes	2	LDH4	26,1
		LDH3	73,9
Blástulas	2	LDH4	27,7
		LDH3	72,3
Gástrula	3	LDH4	18
		LDH3	76
		LDH2	6
Neurula	3	LDH4	18,3
		LDH3	74,2
		LDH2	7,5

**Figura 1.** Actividad total de LDH, en cada etapa del desarrollo embrionario temprano de *Betta splendens*.

tivas ( $t = 5.22$ ;  $gl = 4$ ;  $n = 3$ ;  $p = 0.006$ ) entre los estadios de gástrula y neurula.

### Discusión

Según los resultados, la enzima lactato deshidrogenasa se encuentra metabólicamente activa y sufre importantes cambios en su actividad durante el desarrollo embriona-

**Figura 2.** Actividad específica para cada una de las isoenzimas de LDH expresadas en las etapas del desarrollo embrionario temprano de *Betta splendens*.

rio temprano como se puede comprobar al analizar la figura 1, donde se aprecian tres patrones básicos en la actividad total de LDH: Incremento en la actividad enzimática de LDH entre oocito sin fertilizar y oocito fertilizado. Disminución y relativa uniformidad, en la actividad enzimática de LDH durante los estadios de clivajes y blástula. Incremento en la actividad enzimática de LDH durante los estadios de gástrula y neurula.

Según **Boulekbache** (1981), la glicólisis y el ciclo del ácido tricarboxílico son las rutas metabólicas generadoras de ATP y sustratos intermedios, requeridos para la biosíntesis y mantenimiento de la morfología embrionaria durante las primeras etapas del desarrollo. Esta idea soporta, la explicación biológica de los patrones obtenidos en la enzima LDH. Estos patrones, en la actividad total de LDH concuerdan con el estudio realizado por **Boulekbache** (1981), sobre la ontogenia de enzimas glicolíticas incluida la LDH en embriones de trucha, antes de la fertilización y durante los primeros estados del desarrollo (clivajes, blástula, gástrula, neurula y organogénesis temprana).

El comportamiento de la actividad total de LDH entre oocito sin fertilizar y oocito fertilizado, probablemente se debe a que durante la ovogénesis, los oocitos sintetizan y acumulan en su citoplasma macromoléculas como RNAm, enzimas activas e inactivas, entre otras, que posteriormente le van a permitir obtener la energía suficiente para ser fertilizados y llevar a cabo diversas actividades biosintéticas esenciales durante las primeras etapas del desarrollo embrionario (clivaje y blástula) (**Gueimundi**, 1989; **Gilbert**, 1997). El descenso notorio en la actividad total de LDH, observado en el segundo patrón se explica, dado que después de la fertilización, la demanda energética del embrión se incrementa ya que sufre intensas y rápidas divisiones celulares (clivajes y blástula) que no le permiten la síntesis de nuevas macromoléculas, sino que por el contrario se consumen las sintetizadas y acumuladas durante la ovogénesis (**Boulekbache**, 1981). Es importante aclarar que durante los estadios de clivaje, la enzima se distribuye al azar; mientras que en la etapa de blástula se inicia la formación de zonas presuntivas para las capas germinativas de ectodermo y endodermo. Aquí el embrión inicia una mayor diferenciación, lo que conlleva a que las isoenzimas de LDH ya no se distribuyan al azar, sino que lo haga de acuerdo con las características metabólicas propias de las células que conforman cada zona presuntiva.

El incremento en la actividad total de LDH durante las etapas de gástrula y neurula, posiblemente se debe a que en estas etapas del desarrollo, se llevan a cabo movimientos celulares (epibolía, invaginación, involución) para generar los primordios de los futuros tejidos, entre otros procesos biológicos que requieren grandes cantidades de energía en moléculas como ATP (**Gueimundi**, 1989; **Gilbert**, 1997).

En la etapa de gástrula, por medio de los movimientos de epibolía e involución principalmente, se forman propiamente las tres capas germinativas (ectodermo, mesodermo y endodermo), que originarán los diferentes tejidos y ór-

ganos en el adulto. Durante la etapa de neurula, unos de los procesos biológicos característicos es la inducción embrionaria que se lleva a cabo, cuando el cordomesodermo que originará la notocorda, induce al ectodermo para la formación de la placa neural y posteriormente el tubo neural, los cuales generan el sistema nervioso central en el organismo en desarrollo (**Gueimundi**, 1989; **Gilbert**, 1997; **Guevara**, 1997).

De acuerdo con los resultados obtenidos en la actividad específica de isoenzimas de LDH, se puede decir que estas sufren importantes cambios en su actividad durante las etapas estudiadas (Figura 2). La isoenzima LDH-3, se caracterizó por presentar la mayor actividad enzimática, seguido de LDH-4 durante todo el periodo embrionario estudiado. Los estadios de gástrula y neurula, presentan el mismo patrón, aunque la isoenzima LDH-2 se ubica con la menor actividad enzimática (Figura 2).

Según **Boulekbache** (1981), durante la ovogénesis los oocitos de teleosteos acumulan glicógeno que va a ser fuente de glucosa para la glicólisis. Esta ruta metabólica genera energía para las divisiones celulares que se llevan a cabo durante las primeras etapas del desarrollo temprano (clivaje y blástula). Por lo tanto, es posible considerar que la isoenzima LDH-4 relativamente anaerobia, actúa en la glicólisis en la conversión de piruvato a lactato, con el fin de reciclar moléculas de  $\text{NAD}^+$  y obtener nuevas moléculas de glucosa a partir del lactato producido. La isoenzima LDH-3 cuya composición de subunidades es de 2M y 2H, tiene el equilibrio de reacción desplazado hacia la conversión de piruvato a lactato para complementar la función de la isoenzima LDH-4, durante dichas etapas.

**Boulekbache** (1981), afirma que las etapas tardías (gástrula y neurula), se caracterizan por triplicar y quintuplicar el consumo de oxígeno; lo cual puede estar relacionado con la activación del ciclo de Krebs, ya que la energía generada por la glicólisis no es suficiente y requiere el aporte energético de esta ruta metabólica. Durante dicho periodo, se inicia aunque con poca actividad la expresión de la isoenzima LDH-2, relativamente aerobia ya que actúa en la glicólisis en la conversión de lactato a piruvato. Este último genera acetil coenzima A, sustrato del ciclo de krebs. Durante gástrula y neurula la isoenzima LDH-3 probablemente, tiene el equilibrio de reacción desplazado hacia la conversión de lactato a piruvato, complementando la función de la isoenzima LDH-2.

De acuerdo con la estadística aplicada, las isoenzimas expresadas muestran diferencias significativas en su actividad; por lo tanto, se puede decir que la función que cumplen es importante en la generación de energía para que se lleven a cabo la fertilización y otros procesos biológicos

durante gástrula y neurula, como proliferación celular, diferenciación, morfogénesis, e inducción embrionaria.

Según Whitt (1981), el tiempo de aparición de las isoenzimas puede concordar con eventos morfogenéticos específicos. Lo anterior, se observó con la expresión de la isoenzima LDH-2 en los estadios de gástrula y neurula, que puede estar asociada con la diferenciación de mesodermo. Durante la etapa de gástrula, cuando se detectó por primera vez la isoenzima LDH-2, se produjo la diferenciación de esta capa germinativa. Aquí, dicha isoenzima mostró baja actividad y se incrementó moderadamente durante el estadio de neurula; lo que puede estar relacionado, con la especialización de la capa germinativa en mesodermo epimérico, mesodermo intermedio y mesodermo hipomérico característicos de la neurulación.

### Conclusiones

La enzima lactato deshidrogenasa, se encuentra metabólicamente activa y sufre importantes cambios en su actividad total, durante el desarrollo embrionario temprano de *Betta splendens*. Las isoenzimas LDH-4, LDH-3 y LDH-2, sufren importantes cambios en su actividad, durante las diferentes etapas. La isoenzima LDH-3, se caracterizó por presentar la mayor actividad enzimática, seguida de la isoenzima LDH-4 durante todo el periodo. La isoenzima LDH-2 se expresó durante las etapas de gástrula y neurula, mostrando un constante aumento en su actividad enzimática; lo cual puede estar relacionado, con un posible incremento en los requerimientos energéticos para llevar a cabo la diferenciación y posterior especialización del mesodermo en estas etapas del desarrollo.

### Agradecimientos

Expresamos nuestros agradecimientos a las profesoras Irma Colmenares de Escamilla, Edilma Guevara y Lucía Jiménez, por el apoyo brindado en el desarrollo de esta investigación. También agradecemos a las Doctoras Ofelia Díez y Martha Guerra, por su colaboración en el desarrollo de las técnicas utilizadas, así como a quienes realizaron aportes para llevar a feliz término esta investigación.

### Bibliografía

- Basaglia, F.** 1989. Some aspects of isozymes of lactate dehydrogenase, malate dehydrogenase and glucosephosphate isomerase in fish. *Comp. Biochem. Physiol.* **92B** (2): 213-226.
- Boulekbache, H.** 1981. Energy metabolism in fish development. *Amer. Zool.* **21**:377-389.

- Brzuzan, P.** 1995. Isoenzyme expression during early development of whitefish (*Coregonus lavaretus*). *Ergebnisse der limnologie.* **46**: 33-37.
- Dallos, D., De Escamilla, I., Y Pachón, E.** 1994. Caracterización Molecular de Isoenzimas de Isocitrato NADP: Oxido Reductasa en *Hyla labialis*. *La Investigación en la Universidad Javeriana*. Tomo I. 454-457 pp.
- Frankel, J.** 1980. Lactate dehydrogenase isozymes of the *Leopard danio*, *Brachydanio nigrofasciatus*: their characterization and ontogeny. *Comp. Biochem. Physiol.* **67B**: 133-137.
- \_\_\_\_\_ 1985. Ontogenetic patterns of enzyme locus expression in *Barbus hybrids* (Cypriniformes, Teleostei). *Comp. Biochem. Physiol.* **82B** (3): 413-417.
- \_\_\_\_\_ & **Wilson R.** 1984. Comparison of the spatial and temporal expression of supernatant malate dehydrogenase in *Barbus hybrids* (Cypriniformes, Teleostei). *Comp. Biochem. Physiol.* **78B** (1): 179-182
- Gilbert, S.** 1997. *Developmental Biology*. Fifth edition, Sinauer Associates, Inc. Publishers. Massachusetts, USA. 912 pp.
- Gueimundi-Fachado, J.** 1989. Embriología. Editorial pueblo y educación. La Habana- Cuba. 118-129 pp
- Guevara-Roso, E.** 1997. Estudio embrionario y larval microscópico e histológico de *Betta splendens* (Regan, 1909). (Tesis de maestría). Pontificia Universidad Javeriana. Facultad de Ciencias. Bogotá, Colombia. 140 p.
- Markert, L. & Moller, F.** 1959. Multiple forms of enzymes: tissue, ontogenetic, and species specific patterns. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **45**: 753-762.
- Porras-Caicedo, A.** 1996. Contribución al estudio de patrones isoenzimáticos de la L-Malato: Nad oxidorreductasa en *Hyla labiales*. (Tesis de maestría). Pontificia Universidad Javeriana. Facultad de Ciencias. Bogotá, Colombia. 73 pp.
- Quatro, J., Woods, H., & Powers, D.** 1993. Sequence analysis of teleost retina-specific lactate dehydrogenase C: Evolutionary implications for the vertebrate lactate dehydrogenase gene family. *Evolution.* **90**: 242-246.
- Tsuji, S., Qureshi, M., Hou, E., Fitch, W., & Li, S.** 1994. Evolutionary relationships of lactate dehydrogenase (LDH) from mammals, birds, an amphibian, fish, barley and bacteria: LDH cDNA sequences from *Xenopus*, pig and rat. *Evolution.* **91**: 9392-9396.
- Whitt, G.** 1981. *Developmental Genetics of Fishes: Isozymic Analices of Differential Gene Expression*. *Amer. Zool.* **21**: 549-572.
- Yoshikuni, K., Matsuda, J., Paracova, J., & Sakai, A.** 2001. Phylogenetic study of denaturation of lactate dehydrogenase isoenzymes from different species by high and low temperature. *Annals of Clinical Biochemistry.* **38**: 248-556.

Recibido el 5 de mayo de 2005

Aceptado para su publicación el 27 de julio de 2006

## **SESIÓN SOLEMNE ESTATUTARIA REALIZADA EL 23 DE AGOSTO DE 2006**

### **DISCURSO PRONUNCIADO POR EL DR. MOISÉS WASSERMAN AL DEJAR LA PRESIDENCIA DE LA CORPORACIÓN**

Para la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales es un honor tenerlos a ustedes en esta sesión solemne. Por mandato estatutario se celebra en la tercera semana de agosto, coincidiendo con la fecha de su fundación. Hoy cumple 69 años de su más reciente etapa de vida institucional. Se suman a la efemérides otros ob-

jetivos. Tenemos siempre una conferencia de fondo. Este año está, por primera vez, a cargo de un académico de los recientemente creados capítulos regionales, Don Luis Fernando García de Medellín. Es un hecho simbólico que muestra la capacidad de renovación de la Academia y su compromiso con la construcción de un proyecto verdade-



Sesión solemne estatutaria del 23 de agosto de 2006. Dr. Moisés Wasserman Lerner, presidente saliente; Dr. Jaime Posada, presidente del Colegio Máximo; Dr. Jaime Rodríguez Lara, presidente de la Academia para el período 2006-2009.

ramente nacional y de acuerdo con los tiempos. En esta misma sesión otorgaremos nuestros premios, ya tradicionales en la comunidad científica nacional. El premio a una vida científica integral al Dr. Jairo Castaño Zapata, fitopatólogo profesor de la Universidad de Caldas y el destinado a un Joven Investigador, este año en el área de la Física, que otorgamos nosotros en cooperación con la Academia de Ciencias para el mundo en desarrollo TWAS al Dr. Gabriel Téllez Acosta de la Universidad de Los Andes. En la lectura de las actas de los jurados se demostró plenamente sus méritos. Quiero reiterar mi muy efusiva felicitación por el merecido honor. Se unen a un grupo extraordinario de científicos colombianos que los precedieron y que son orgullo para toda la Nación. Felicito también a los miembros de los jurados por su juicio riguroso, y a la Academia en general por mantener esta iniciativa durante tantos años, incluso durante épocas de gran estrechez económica. Este año se posesiona además una nueva junta directiva a la que quiero, en cabeza de su presidente el académico Jaime Rodríguez Lara, desear éxitos y un trabajo fructífero y placentero. Dejan la junta el académico Santiago Díaz Piedrahita, quien fue reemplazado en su cargo de director de publicaciones por el académico del capítulo de Cali don Pedro Prieto, y don Jorge Arias de Greiff quien es reemplazado en su calidad de último expresidente por mi persona. No puedo dejar de agradecer en nombre de toda la comunidad científica nacional la labor encomiable de estos dos Académicos. Don Santiago Díaz lleva 27 años en la Junta Directiva y 20 años como director de publicaciones. Su trabajo tesonero ha logrado que nuestra revista se publique trimestralmente con una puntualidad y calidad inobjetable. Nos deja además varias colecciones de libros científicos con 68 títulos. Don Jorge Arias de Greiff ha acompañado a la Academia, según sus propias palabras, desde que era niño, y la marca que ha dejado es tal que nadie podría hoy imaginarla sin su contribución. Sabemos que continuarán trabajando y colaborando con la Institución como hasta hoy.

Las Academias son organizaciones aparentemente extrañas. Algunos las consideran anacrónicas. A veces no resulta claro por qué subsisten estas entidades que se ocupan de promover el conocimiento, basadas en el trabajo totalmente voluntario y gratuito de personas muy ocupadas, que para hacerlo, deben añadir horas de trabajo a sus apretadas agendas. Es una sociedad ceremoniosa y elitista, que escoge a sus miembros en duros procesos de estudio de hojas de vida, libres de toda presión diferente a la que exige el Estatuto sobre la calidad científica y humana de sus miembros. Ceremoniosas, elitistas y anacrónicas pueden ser, pero a pesar de eso, o tal vez por eso mismo hay pocas instituciones más respetadas que ellas. Sus concep-

tos son solicitados con interés y recibidos con atención por ciudadanos y por gobiernos. Nadie discute la buena intención que hay en ellos, la honestidad y el compromiso social y ético con el que se producen.

La primera academia en Atenas, era realmente un jardín dedicado a la gimnasia y localizado en las afueras de la ciudad. Por supuesto con muchos contenidos rituales. Tenía templos y un jardín de olivos que según la fábula eran de origen sagrado y daban el aceite con el que se ungía a los vencedores del festival Panateniense. Platón poseía en él un pequeño jardín en el que fundó una escuela que llamó Academia. Según los historiadores hubo varias que la sucedieron. Cicerón habla de dos, la vieja y la nueva, Sextus Empiricus habla de cinco. La última fue clausurada por el emperador Justiniano el año 529, fecha que los historiadores señalan como el fin de la antigüedad, y el principio de una era más oscura y de menor libertad individual e intelectual.

Con la caída del Imperio Bizantino y el advenimiento del Renacimiento llegaron a Italia sabios griegos que difundieron en Europa la literatura griega y promovieron la creación de sociedades de estudio que llamaron, también, Academias. Posiblemente la primera fue la Academia Pontaniana de Nápoles (en 1433) y en 1439 Cosme de Medici impulsó en Florencia una nueva Academia Platónica dirigida por Marcelo Ficino las dos de corta duración. La idea fue retomada más de un siglo después por Giambattista Della Porta quien fundó en Nápoles la “Academia Secretorum Naturae”, sus miembros eran los “otiosi” u ociosos, en tiempos en los cuáles había reconocimiento social por ese ocio creativo. Los secretos de la naturaleza, que como sugería su nombre, estudiaban en la Academia incluían temas diversos como la meteorología, la óptica y la astronomía. Hizo una descripción (no la primera) de la cámara oscura. Pero fue cerrada por la inquisición, según órdenes del papa Paulo V bajo sospechas de brujería.

La Academia más importante de la época, y que subsiste hasta nuestros días como la Academia Nacional de Italia fue fundada en Roma, en 1603 por Federico Cesi, como la Academia dei Lincei. “De los linceos”, por la proverbial sagacidad y aguda visión de esos felinos. Se constituyó muy prontamente en un foco para el desarrollo de la revolución científica del momento. Su objetivo era la “Filosofía Natural” en oposición a la metafísica. Galileo fue nombrado miembro de ella en 1611, y le dio tal importancia a su pertenencia a ese cuerpo que en adelante se firmó Galileo Galilei Linceo. Sólo cambió de forma y de nombre en la época de Fascismo, como era de esperar, pero ambos, forma y nombre, se restituyeron en la República actual. El lema de Federico Cesi, que tal vez nos

puede enseñar mucho a muchos hoy era: “preocuparse por las cosas pequeñas si se quieren grandes resultados”.

Varias academias Europeas fueron fundadas por la época y tienen gran influencia hasta hoy. Cabe mencionar a la Academia Francesa (Academie Francaise) en París en 1635, La Sociedad Real (Royal Society) en Londres en 1662 y la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales en Madrid en 1713. Ellas y muchas otras con el fin claro de promover el conocimiento científico y de servir como cuerpos asesores a Gobiernos de los cuales estrictamente nunca dependieron. Sin duda la de mayor impacto ha sido la “Royal Society”, que empezó a reunirse informalmente, mucho antes de su fundación, en lo que Robert Boyle llamó “El Colegio Invisible”. Su lema es “Nullius in Verba”, “en palabras de nadie” para resaltar la preponderancia de la evidencia empírica sobre la autoridad escolástica.

En América surgieron las Academias en una forma muy relacionada con la consolidación de los gobiernos nacionales. La más grande e importante hoy, la National Academy of Sciences de EUA nació en la Guerra Civil con el acto de incorporación firmado por el Presidente Abraham Lincoln en 1863.

No es pues casual que en Colombia la idea surgiera inicialmente del General Santander y que finalmente fuera consolidada legalmente por el presidente López Pumarejo. En la Ley Orgánica de la Educación Pública se constituyeron simultáneamente la Universidad Central de Colombia y la Academia Nacional de Colombia que desapareció a mediados del siglo XIX para ser reemplazada por el Instituto de Ciencias Naturales, Físicas y Matemáticas con los mismos miembros pero diferente orientación. Varias asociaciones se fueron conformando en esa segunda mitad de siglo. La Academia de Ciencias Naturales y la Sociedad de Medicina y Ciencias Naturales, y a principios del siglo XX la Academia Nacional de Medicina, la Sociedad Colombiana de Ingeniería, la Sociedad Geográfica de Colombia y la Sociedad de Ciencias Naturales.

Gestiones del embajador de Colombia en España, don José Joaquín Casas consiguieron que la Real Academia Española respaldara la fundación de una correspondiente en Bogotá, y finalmente se expidió la Ley 34 de 1933 y sus decretos reglamentarios. La Academia Colombiana de Ciencias Exactas Físicas y Naturales se inauguró el 12 de agosto de 1937, en el mismo gobierno y un año después de que el presidente López diera inicio a la construcción de la Ciudad Universitaria, campus principal de la Universidad Nacional; dos proyectos en el marco de la mo-

dernización y adecuación del sector académico y educativo. El lema de la Academia “pedes in terra ad sidera visum” (con los pies en la tierra y la mirada en el firmamento) muestra el espíritu optimista y emprendedor, pero muy pertinente, de aquellos tiempos.

Esta historia conjunta ha sido una constante en la vida de la Academia y la Universidad Nacional. El Académico Luis López de Mesa fue quien unificó las facultades en el nuevo campus, don Julio Carrizosa Valenzuela como profesor, decano y rector incidió definitivamente en el pénsum de la Universidad, don Enrique Pérez Arbeláez fue decisivo en la consolidación de los estudios de ciencias naturales. Jorge Ancisar Sordo abrió el departamento de Química, Jesús Emilio Ramírez el de Geología y así muchos más académicos que no alcanzo a nombrar en esta corta intervención. El primer presidente de la Academia, Don Jorge Álvarez Lleras fue al tiempo director del Observatorio Nacional y en tal condición presidió el Consejo Académico de la Universidad Nacional. Debo mencionar que los últimos cuatro presidentes (incluido el que se posesiona hoy) hemos sido Decanos de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional y dos hemos tenido el honor de ser sus rectores.

No es la historia de una logia cerrada ni de una rosca. Se trata de un grupo de personas que tiene un compromiso fundamental con la ciencia, con la educación y con lo público. Por eso los encuentros, por eso los nombres repetidos en las dos instituciones, por eso, creo yo, la permanencia de la Institución y el respeto que mantiene en la sociedad, a pesar de lo que algunos ven como anacronismo, a pesar de ser una institución basada sobre todo en el mérito individual.

Para mí ha sido uno de los más grandes honores en la vida el haber sido escogido, primero como su miembro y después designado como su presidente. Fueron cuatro años muy exigentes pero así mismo fueron años de satisfacción que agradezco a todos inmensamente. Espero no haber defraudado la confianza que depositaron en mí y haber podido mantener a la Academia dinámica y presente en un lugar de preeminencia y de dignidad en el concierto científico y político nacional e internacional. Seguiré por supuesto trabajando en lo mismo, porque los compromisos éticos no se acaban con la terminación de los periodos. Le deseo al presidente entrante don Jaime Rodríguez Lara, sin tener la más mínima duda de que así va a ser, mucho éxito en su labor guiando los destinos de esta dignísima institución, y las mismas satisfacciones que yo tuve.



## **PALABRAS PRONUNCIADAS POR EL DR. JAIME RODRÍGUEZ LARA AL ASUMIR LA PRESIDENCIA DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS**

Doctor Jaime Posada Presidente del Colegio Máximo de Academias, Señores Miembros de la Junta Directiva de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Señores miembros de las Juntas Directivas de las Academias del Colegio Máximo, Señores Representantes del Cuerpo Diplomático, Señores Rectores de las Universidades de los Andes, de Caldas y de la Nacional, Señores Académicos, Distinguidos Señores y Señoras.

Es para mí un gran honor ocupar el cargo de Presidente de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, que otros distinguidos académicos, por sus méritos sobresalientes y su amplia experiencia estarían llamados, más que yo, a desempeñar. Cuando examinamos la nómina actual de académicos numerarios, honorarios y correspondientes, sus trayectorias en la investigación y la docencia universitaria, así como sus numerosas publicaciones científicas, valoramos más este especial honor de presidir la Academia Colombiana de Ciencias.

Hemos aceptado este reto y lo asumiremos con entereza y humildad, con el mejor discernimiento posible y con el gran deseo de servir digna y diligentemente a la Institución teniendo en la mira su misión y sus finalidades estatutarias: fomentar la investigación científica en los campos de las ciencias exactas, físicas y naturales; promover la conciencia pública sobre la importancia de la Ciencia en el desarrollo económico, social y cultural del país, como lo ha demostrado la historia reciente de nuestra humanidad respecto a otros países que en pocos decenios pasaron de ser países subdesarrollados a figurar entre las naciones desarrolladas. La Academia tiene igualmente como objetivos contribuir al mejoramiento permanente de la enseñanza de la Ciencia en los diferentes niveles de la educación; participar en el desarrollo de una cultura nacional de la Ciencia y en programas multinacionales de intercambio de científicos. No podemos olvidar, por supuesto, el mandato que la ley 34 de 1933 y el decreto 1228 de 1936 le fijaron a la Academia que fue el de “ser cuerpo consultivo del gobierno nacional en asuntos científicos” y que ha venido asumiendo con la seriedad y responsabilidad que la caracterizan.

Nos esforzaremos en cumplir cabalmente la tarea de proyectar dignamente la imagen enaltecida de la Institución tanto en el ámbito nacional como en el internacional, emulado por el ejemplo de nuestros ilustres antecesores.

No puedo dejar de señalar que hace 70 años, mediante el decreto 1218 de 1936, el Poder Ejecutivo, presidido por

el Dr López Pumarejo, “declaró oficialmente constituida la Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Colombia, correspondiente de la Academia española del mismo nombre”, la reestructuró, la dotó de recursos y elementos apropiados para la realización de su labor, así como de estatutos y reglamentos. Su inauguración se llevó a cabo el 12 de julio de 1937. Sus 15 primeros académicos de número fueron designados en el decreto antes mencionado; fueron ilustres personajes de la ciencia de entonces.

En estos siete últimos decenios las Ciencias Naturales y la Tecnología han ido alcanzando, en el mundo, un ritmo de crecimiento exponencial. Continuamente se publican nuevos conocimientos científicos y logros tecnológicos; no es necesario sustentar este fenómeno, pues ustedes todos son fieles testigos de ello. Permítanos aludir brevemente al caso colombiano: Desde los inicios del siglo XX se asistió a un gran avance de las ciencias naturales, en especial de la física; sin embargo en nuestro país, salvo algunos esfuerzos individuales, ese progreso realmente espectacular, permeó muy poco nuestra sociedad y las estructuras políticas y educativas de la nación. Poca conciencia se tuvo de su importancia para el desarrollo económico, social y cultural del país. Sólo a partir de las décadas de los años 60 y 70 del siglo pasado, comenzó a manifestarse tímidamente una conciencia nacional y colectiva de esa importancia. Políticamente ese interés comenzó por plasmarse en el decreto 2869 de la reforma administrativa del presidente Carlos Lleras Restrepo, de 1968, “por el cual se creó el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y el Fondo Colombiano de Investigaciones Científicas y Proyectos Especiales” (hoy Colciencias). Ese primer Consejo no funcionó y por eso 23 años después lo revivió el decreto 585 de 1992. Un año antes había sido expedida la ley 29 llamada “La Ley Nacional de Ciencia y Tecnología”. A pesar de algunos esfuerzos por incorporar en el marco político y legal los temas de Ciencia y tecnología y brindarles algún apoyo, son aún insuficientes el propósito y la decisión tanto de los estamentos del Gobierno como del sector privado para darles la prioridad que merecen. No se ha comprendido que es una inversión a largo y a mediano plazo impulsar y apoyar el desarrollo de la ciencia, de la tecnología y de la innovación científica.

Pero la ley universal del progreso se cumple. Por eso somos optimistas ante los avances logrados en el país en los campos de la Ciencia y la tecnología. Esto se comprueba en el número ya significativo de grupos de investigación científica impulsados por las nuevas generaciones de

científicos colombianos, apoyados y estimulados por las respectivas universidades e Institutos de investigación, de carácter oficial y privado, por Colciencias, y por entidades patrocinadoras internacionales y algunas nacionales. Testimonio de esos avances son el buen número de publicaciones científicas que producen estos grupos en revistas internacionales de reconocido prestigio; la participación en redes internacionales de investigación, la existencia de doctorados en las áreas de Ciencias, etc.

En Colciencias aparecen cerca de 542 grupos de investigación en Ciencias básicas, 135 en biotecnología, 173 en electrónica, comunicaciones e informática, 448 en ciencia y tecnología de salud y otros en otras áreas afines a las ciencias naturales. Estas informaciones y datos interesantes del Observatorio de Ciencia y Tecnología, son indicativos del progreso realizado en las últimas décadas en el país. Creemos que con unas políticas y unas estrategias gubernamentales más agresivas Colombia podría posesionarse mejor entre los países latinoamericanos, en el desarrollo en ciencia, tecnología e innovación.

Ante las situaciones planteadas, la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, tiene el

reto de incrementar su presencia y su participación activa en los diferentes escenarios, eventos, debates y organismos nacionales e internacionales donde se traten temas relacionados con las Ciencias, su desarrollo y fomento en el país, sus proyecciones tecnológicas, su divulgación y su enseñanza, su incorporación en el marco legislativo y constitucional, su internacionalización y globalización.

Incumbe también a esta Academia de Ciencias estrechar sus vínculos con organismos nacionales e internacionales dedicados a la Ciencia y de los cuales actualmente es miembro o lo podrá ser en el futuro: En el Informe anual de actividades de la Academia se mencionó ya esa vinculación a 14 organismos internacionales y varios nacionales.

Señores académicos los invito a brindar a nuestra apreciada Academia su colaboración a través de sus valiosos conocimientos y experiencias. Y a ustedes, estimados asistentes a esta sesión solemne, gracias por su compañía, gracias por el aprecio hacia nuestra Institución, ésta los invita a mantener sus vínculos con ella.



El Dr. Jaime Posada, presidente del Colegio Máximo de las Academias Colombianas toma el juramento a los miembros de la Junta Directiva elegida para el período 2006-2009. De izquierda a derecha: José A. Lozano, Diógenes Campos, Moisés Wasserman, Jaime Posada, Jaime Rodríguez, Inés Bernal y Pedro Prieto.

## INFORME SOBRE LAS ACTIVIDADES DESARROLLADAS DURANTE EL AÑO ACADÉMICO 2005-2006

### SESIONES

#### A. Junta Directiva

La Junta Directiva tomó las decisiones de su competencia, necesarias para el funcionamiento de la Academia, en doce reuniones ordinarias y una extraordinaria.

Se firmó el convenio No. 99 del 2006, por \$302.810.040, con el Ministerio de Educación Nacional, para el cumplimiento de sus funciones como cuerpo consultivo del Gobierno Nacional. En el año 2002 se recibieron por este mismo concepto \$349.968.650 pesos. Para no disminuir sus actividades, la Academia ha tenido que recurrir a su patrimonio.

Se firmó el acta de liquidación del contrato No. 146 de 2005 suscrito con el Ministerio de Educación. Se renovó el contrato con CableNet para acceso simultáneo de los equipos a Internet. Se firmaron dos contratos, uno con Construcciones Barandica para realizar las obras de adecuación de la sede que ocupará la Biblioteca y otro con el ingeniero Gonzalo Gómez Díaz, como interventor. La obra está terminada y se está iniciando el traslado de la Biblioteca. Se firmó un convenio con la Universidad Nacional de Colombia para la publicación conjunta del libro "Elementos de mecánica estadística", del académico Don Diógenes Campos y para tener acceso a la base de datos J.Store.

El 3 de marzo se firmó el Acta de transferencia del legado documental de Don José Jerónimo Triana, dado en comodato por la Academia, a la Universidad Nacional de Colombia. La División de Archivo y Correspondencia de la sede Bogotá, a través del Archivo General e Histórico, se encargará de custodiar, conservar y divulgar este conjunto documental, patrimonio de los colombianos.

Se firmó el convenio de cooperación con Conservación Internacional para desarrollar de manera conjunta el proyecto denominado "Construcción de la primera base de datos nacional de los especímenes de mariposas diurnas (Lepidoptera: Papilionoidea) depositados en las principales colecciones de Colombia utilizando el Proyecto Diversidad de las Mariposas Andinas Tropicales (TABDP) como plataforma de trabajo". Coordina el proyecto el académico Don Gonzalo Andrade.

#### B. Reuniones Ordinarias

Durante las nueve reuniones ordinarias, ocho de ellas celebradas los terceros miércoles de cada mes, se dictaron las siguientes conferencias:

Septiembre 21: Don Juan Manuel Díaz: "Arrecifes de Coral"

Octubre 19: Don Guillermo Páramo: "Algunas ideas sobre la lógica de la discernibilidad temporal de hechos sociales"

Noviembre 16: Don Santiago Díaz Piedrahita: "Dos arbitrariedades que afectaron la investigación y la libertad de cátedra en la Universidad Nacional"

Febrero 15: Don John D. Lynch: "La clave hacia una nueva frontera del estudio biológico: los renacuajos como herramienta de conservación".

Marzo 15: Don Armando Espinosa: "Historia Sísmica de Colombia. Estado actual"

Abril 19: Don José María Rincón: "Combustibles Alternos"

Mayo 17: Don José A. Lozano: "Actividades de la Academia"

Junio 21: Don Augusto Rivera: "Hombre: hongo. Relación agrídulce"

Julio 12: En esta sesión especial, de acuerdo con los estatutos, se eligió la Junta Directiva para el periodo 2006-2008, que quedó constituida así:

Presidente, Don Jaime Rodríguez Lara

Vicepresidente, Don Xavier Caicedo Ferrer

Secretario, Don José A. Lozano Iriarte

Tesorera, Doña Inés Bernal de Ramírez

Director de Publicaciones, Don Pedro Prieto Pulido

Director de Biblioteca, Don Diógenes Campos Romero

Expresidente, Don Moisés Wasserman Lerner

#### C. Sesiones solemnes

Durante la sesión Solemne Estatutaria del 17 de agosto de 2005, Don Moisés Wasserman presentó el estudio de fondo titulado: "Las visiones ética y religiosa de Albert Einstein"

En sesiones solemnes se posesionaron un miembro de número y tres miembros correspondientes en la ciudad de

Medellín y cinco miembros correspondientes en la ciudad de Bogotá. Quienes se posesionaron en Bogotá presentaron los siguientes trabajos científicos preparados especialmente para la ocasión:

Septiembre 14: Doña Ana María Groot: Pobladores tempranos del valle alto del río Checua (8.500 a 3.000 AP), Municipio de Nemocón: Patrimonio arqueológico y su apropiación social”.

Septiembre 21: Don John M. Horváth: “Viejos y nuevos resultados sobre integrales singulares e hipersingulares”. Como no le fue posible venir, lo representó el académico de número Don Jaime Lesmes.

Octubre 12: Doña Myriam Sánchez de Gómez: “Significancia biológica del eje Hormona de Crecimiento (GH) / Factor de Crecimiento similar a la insulina (IGF)”.

Noviembre 9: Don Felipe García Vallejo: “Caracterización molecular y genómica del proceso de integración de provirus del virus linfotrópico humano (HTLV) tipo I”.

Noviembre 23: Don Edgar Páez: “Efecto de la sensibilización en oxidación foto-catalítica”.

El capítulo de Antioquia organizó, el 25 y 26 de abril de 2006 la sesión de posesión de un miembro de número y tres nuevos miembros correspondientes.

En esta sesión solemne Doña Ángela Restrepo Moreno fue exaltada a Miembro de Número y, de acuerdo con los estatutos, presentó el trabajo titulado “*Coccidioides immitis* Rixford et Gilchrist 1895, y *Paracoccidioides brasiliensis* (Splendore 1912) Almeida 1930: Dos hongos patógenos restringidos al continente americano”. El Comentario crítico estuvo a cargo de Don Moisés Wasserman Lerner.

Los tres nuevos miembros correspondientes presentaron sus respectivos trabajos de posesión así:

Don Pablo Jesús Abad Mejía: “El Vidrio: Nuevos procesos y nuevas propiedades”. Don Jhon Jairo Ramírez Restrepo: “Representación limnológica de un sistema tropical somero: El caso de la Laguna del Parque Norte”. Don Luis Fernando García Moreno: “El estudio de la respuesta inmune: Entre la célula, el paciente y la comunidad”.

#### D. Sesiones especiales

El 24 de octubre, en el paraninfo del Liceo Francés Pasteur, en reunión auspiciada por la Alianza Pequeños Científicos y la Academia, se firmó el convenio entre las Academias Francesa y Colombiana para el intercambio de personal y materiales para la educación en ciencias basada en el método de indagación, adoptada en Colombia por el Proyecto “Pequeños Científicos”.

El Profesor Pierre Lená dictó una conferencia y la Viceministra de Educación Juana Inés Díaz Tafur se dirigió a los asistentes (ver Rev. Acad.Colom.Cienc.V. XXIX No. 113 pags. 598, 599)

Con motivo del Año Internacional de la Física, la Academia programó las siguientes conferencias, en el auditorio de la Hemeroteca Nacional:

Octubre 11: Don Rolando Roldán: “La gravitación universal de Einstein”

Noviembre 8: Don Luis Quiroga Puello: “Einstein: Fotones y Qbits”

Noviembre 28: Don José Fernando Isaza: “Relatividad general: Un acercamiento didáctico”.

El 22 de Marzo Don Luis Enrique Moreno Armella, académico radicado en México, dictó su conferencia “Del icono al símbolo: Una perspectiva evolutivo-digital”.

El 20 de abril se realizó la sesión en la cual la Academia Colombiana de Ciencias fue la anfitriona del Colegio Máximo de Academias y Don José María Rincón presentó el resumen del Taller Visión Colombia 2019.

El 10 de Mayo La Dra. Martha Fandiño y Dr. Willem van Wyngaarden, del grupo ARCO, consultor de la Unidad de Parques Nacionales Naturales, dictaron la conferencia: “Prioridades de conservación biológica para Colombia”.

El 9 de agosto, el profesor David Millar, de la Universidad de Warwick, Inglaterra, dictó la conferencia “La corroboración de las teorías falseadas”.

#### Capítulo de Antioquia

El capítulo de Antioquia sigue reuniéndose mensualmente con la coordinación de Doña Ángela Restrepo y la secretaría de Don Michel Hermelin.

Además de la sesión solemne de posesión de miembros del capítulo del 25 y 26 de abril, el 28 de noviembre de 2005 celebró el segundo año de creación del capítulo. En esta celebración participaron todos sus miembros y, como invitado, Don Thomas van der Hammen quien dictó la conferencia de fondo.

#### PARTICIPACIÓN EN ACTIVIDADES NACIONALES E INTERNACIONALES

La Academia Colombiana de Ciencias continuó su afiliación y participación en el Consejo Internacional para la Ciencia (ICSU), el Programa Internacional Geosfera-Biosfera (IGBP), la Red de Derechos Humanos de las Aca-

demias de Ciencias y Sociedades Científicas, la Federación Latinoamericana de Academias de Ciencias (FELAC), el Comité sobre Ciencia y Tecnología en países en Desarrollo y Red Internacional de Biociencias (COSTED-IBN), la Academia de Ciencias del Tercer Mundo (TWAS), la Fundación Internacional para la Ciencia (IFS), la Unión Internacional para la Investigación del Cuaternario (INQUA), la Unión Internacional de Historia y Filosofía de la Ciencia (IUHPS), el Consejo Internacional de Ciencia (ICS), el Panel Internacional de Academias de Ciencias (IAP), la Red Interamericana de Academias de Ciencias (IANAS) y ejerce la Secretaría de la Comunidad Científica del Caribe (CCC).

A nivel nacional es miembro del Colegio Máximo de Academias, de la Fundación Pro- Sierra Nevada de Santa Marta, miembro de la Junta Directiva de la Asociación Colombiana para el Avance de la Ciencia, miembro de la Junta Directiva de la Alianza Pequeños Científicos, es aliado estratégico del Observatorio Colombiano de Ciencia y Tecnología (OcyT), miembro afiliado de la Asociación Colombiana de Facultades de Ciencias (ACOFACIEN) y preside el Comité Directivo de la Red Colombiana de Formación Ambiental (RCFA).

La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales cuenta con comités y grupos de trabajo internos, participa en comités y grupos externos a través del Presidente o sus delegados. Estos y otros grupos permanentes u ocasionales propenden por el mejoramiento del nivel de la investigación y de la calidad de la enseñanza de las ciencias y participan en el cumplimiento de su función como órgano consultivo del gobierno.

La Academia participó a través de su Presidente, Don Moisés Wasserman, o sus delegados en numerosos eventos y reuniones, de carácter nacional e internacional, de los cuales se mencionan algunos.

Don Moisés Wasserman viajó a China, con los Doctores María del Rosario Guerra, Eduardo Posada, Jaime Restrepo, y Francisco Miranda. Visitaron varias instituciones, incubadoras de empresas, parques industriales, y otras entidades. Hay un convenio entre los dos países y en este viaje se acordó que vendría una comitiva de China para tratar temas como biotecnología, nanotecnología, nuevos materiales, medicina tradicional y otros.

Igualmente viajó a Boston, invitado por estudiantes de MIT y Harvard para dictar una conferencia sobre el estado actual y futuro de la ciencia en Colombia. Participaron todas las universidades de la costa del este de Estados Unidos. En la primera parte de su charla usó el informe del

2005 del Observatorio de Ciencia y Tecnología para mostrar el estado actual de desarrollo de la ciencia. Para las perspectivas utilizó el libro 2019 de Planeación Nacional y el Plan 2020 de Colciencias. Terminó haciendo un análisis sobre si se debe regresar o no a Colombia. Si se quiere contribuir al desarrollo científico de nuestro país de la mejor manera posible, se debe regresar. Si por alguna razón se queda, la mejor forma de ayudar es trabajar en proyectos conjuntos con investigadores colombianos, en igualdad de condiciones. También participaron el rector y el vicerrector de la Universidad de los Andes y el ex ministro Perry.

El 28 de febrero participó con Don José Lozano y el comité de parques en la reunión con la Directora de la Unidad de Parques Naturales, Dra. Julia Miranda, y su equipo asesor, para intercambiar opiniones sobre las actividades presentes y futuras de la Unidad de Parques.

En la reunión del Colegio Máximo que se realizó con asistencia del Viceministro de Educación Superior, Dr. Javier Botero, se acordó que las Academias revisaran conjuntamente el libro “2019 – Visión Colombia II Centenario - Propuesta para Discusión”. Para cumplir con este propósito la Academia de Ciencias realizó el 11 de noviembre un taller coordinado por Don José María Rincón en el que varios académicos analizaron diferentes capítulos del documento.

Don José María Rincón y Doña Inés Bernal prepararon un resumen de las ponencias presentadas por los varios académicos. Don Moisés Wasserman preparó un resumen ejecutivo del análisis del documento, que fue entregado al Presidente del Colegio Máximo y al Director de Planeación Nacional, con la copia en CD de todas las ponencias presentadas en el Taller por los académicos.

El Presidente y el Secretario están participando en el Foro Maloka- Política Nacional de Ciencia y Tecnología.

Don Moisés Wasserman fue elegido miembro del Comité de ICSU sobre la libertad y responsabilidad en la conducción de la ciencia “ICSU Committee on Freedom and Responsibility in the conduct of Science”. En el mes de mayo fue nombrado Rector de la Universidad Nacional.

Como VicePresidente Don Jaime Rodríguez Lara ha representado a la Academia en la Junta Directiva de la ACAC, en la Asamblea General del Observatorio Colombiano de Ciencia y Tecnología y en la Asamblea de Buinaima.

También representó a la Academia en la reunión de la Comunidad Científica del Caribe, que se realizó en República Dominicana los días 5, 6 y 7 de julio de 2006.

Dentro de sus actividades como Secretario de la Academia y punto focal del proyecto de Educación de IANAS Don José A. Lozano viajó para atender dos compromisos: El primero en Estocolmo en las instalaciones de la Royal Swedisch Academy of Sciences, en la cual se inició el trabajo de perfeccionamiento de una metodología de evaluación aplicable globalmente para el método de Enseñanza por Indagación y el segundo en Edmonton Canadá para participar en el “IANAS Science Education Focal Points, Meeting”.

También participó en la reunión “Education for Sustainable Development”, convocada por CARISCIENCE y UNESCO respaldada por IAP-IANAS y realizada en Kingston Jamaica, entre el 19 y 20 de octubre. Allí dictó dos conferencias: una sobre los Programas Latinoamericanos de Educación en Ciencias Basados en Indagación (ECBI), auspiciados por IANAS y el IAP, con énfasis en el programa colombiano y otra conferencia sobre “Formación Investigativa Participativa”. Los programas ECBI latinoamericanos han sido apoyados por Francia y Estados Unidos, las islas del Caribe decidieron solicitar ayuda directa a Canadá.

El 3 de marzo se reunió con algunos miembros del capítulo de Antioquia para discutir la posibilidad de trabajar en la propuesta de implementación de la metodología ECBI (Enseñanza de las Ciencias Basada en Indagación), en los colegios oficiales de Medellín.

Del 21 al 24 de marzo participó en la Asamblea de ACOFACIEN, realizada en Manizales, en donde se aprobó la propuesta de realizar conjuntamente, entre la Academia y ACOFACIEN, un foro para contrastar el estado del conocimiento en dos líneas de investigación en Colombia y los países desarrollados, en el año 2007. En Armenia, el 20 de marzo, participó en una reunión con la CRQ, la Universidad del Quindío, las directivas de ACOFACIEN, las Secretarías de Educación del Quindío y Armenia y el académico Alfonso López Reina para discutir la posibilidad de trabajar en la propuesta de implementación de un programa de posgrado para profesores de secundaria siguiendo el esquema de formación investigativa participativa.

Viajó a Brasil, del 28 de abril al 4 de mayo de 2006, para atender dos reuniones, organizadas por IANAS: “V Latin-American LAMAP Meeting” (del 29 al 30 de abril) y “IANAS Workshop on Evaluation of Inquiry-Based Science Education (IBSE)” (del 2 al 3 de mayo), que se realizaron en el Instituto de Pesquisas Jardim Botânico, Río de Janeiro.

Participará en la reunión de seguimiento del Taller de evaluación de programas ECBI, que se realizará en San-

tiago de Chile los días 25 y 26 de septiembre donde también, el día 27, se realizará la reunión de puntos focales del programa de educación de la Red Interamericana de Academias de Ciencias (IANAS), en la cual asumirá las funciones de coordinador del programa.

Se enviaron 5 fichas con información básica para la Dirección de Cooperación Internacional de la Agencia Presidencial, para la actualización del catálogo de capacidades y experiencias colombianas para la cooperación sur - sur, que se distribuye a nivel internacional. Los cuatro temas de las cinco fichas son: Medio Ambiente, Recursos Hídricos, Desastres Naturales y Educación.

La Academia avaló la declaración del IAP sobre enseñanza de la evolución.

Don Gabriel Roldán es el punto focal del programa Internacional de Investigación y Manejo del Agua de IANAS y como tal ha participado en varios eventos: En noviembre de 2005 fue conferencista principal del III Congreso Nacional de Limnología en Concepción, Chile. El tema principal versó sobre los macroinvertebrados como indicadores de la calidad del agua. En marzo de 2006 participó en la reunión de exbecarios de la Fundación Alexander von Humboldt de Alemania, en Lima, Perú. Su conferencia versó sobre los macroinvertebrados como indicadores de la calidad del agua. En mayo del 2006 invitado por el IICA, en San José Costa Rica, participó en el foro sobre el agua. Dictó tres conferencias: 1) Macroinvertebrados como indicadores de la calidad del agua, 2) Limnología de embalses y 3) Tratamiento de aguas residuales con plantas acuáticas.

Entre el 24 y el 30 de julio participó en la segunda reunión de puntos focales de IANAS y en el “Taller regional para las Américas del programa de agua del IAP”.

Don Germán Poveda es el coordinador nacional del programa Internacional Geosfera Biosfera (IGBP). Participó en 5 reuniones internacionales y 2 nacionales en donde presentó como autor o coautor más de 15 ponencias.

Taller Nacional de Expertos en Hidrología. IDEAM, Bogotá Febrero 14-16, de 2006.

G. Poveda. Scientific Challenges towards Understanding and Modelling Precipitation Regimes in the Tropical Andes at Different Timescales. Simposio sobre Cambio Climático: Organizando la Ciencia para la Cordillera Americana (CONCORD), NOAA & MRI, Mendoza, Argentina, Abril 4-6, 2006.

L. F. Salazar y G. Poveda. Validation of Diverse Evapotranspiration Estimation Methods using the Long-

term Water Balance in the Amazon River Basin. 8th International Conference on Southern Hemisphere Meteorology and Oceanography, American Meteorological Society & INPE, Foz de Iguazú, Brasil, 24-28 de Abril, 2006.

XIX Reunión del Comité Internacional de Dirección Científica del Experimento de Gran Escala de la Biosfera-Atmósfera en la Amazonia (LBA). Brasilia, Brasil. Mayo 18 y 19 de 2006.

G. Poveda and M. D. Zuluaga, Classification of Mesoscale Convective Systems over Colombia: Annual and Diurnal Cycles during 1998-2002. 2nd International Symposium on Quantitative Precipitation Forecasting and Hydrology, 4-8 June, 2006, Boulder, Colorado, USA.

Con su grupo de investigación presentó diez ponencias en el VII Congreso Colombiano de Meteorología. Bogotá, Junio 5-8, 2006, así: María M. Quiceno y Germán Poveda.. Modelamiento estocástico de crecientes usando la distri-

bución generalizada de valores extremos (GEV). Oscar A. Rueda y Germán Poveda. Variabilidad espacial y temporal del chorro del Chocó y su efecto en la hidroclimatología del Pacífico Colombiano. Alejandro Becerra R., y Germán Poveda Variabilidad anual, interanual y escalamiento temporal de los incendios forestales en la Amazonía. Paola Andrea Roldán V., y Germán Poveda. Variabilidad Espacio – temporal de los índices NDVI y EVI. Aplicación a cinco regiones colombianas. Manuel Zuluaga y Germán Poveda. Sistemas convectivos de mesoescala sobre Colombia durante 1998-2002. Yuley M. Cardona. y Germán Poveda. Estimación del espectro multifractal de la disipación de energía en flujos de viento en bosques Amazónicos y Canadienses. Juan Fernando Salazar V., y Germán Poveda J. Ciclo hidrológico en el mundo de las Margaritas. Felipe Quintero Duque y Germán Poveda, Uso de cascadas aleatorias multiplicativas en la precipitación de un modelo hidrológico distribuido. Oscar David Álvarez Villa y Germán Poveda J. Disponibilidad potencial de recursos hídricos en Colombia según el criterio de la entropía



El Dr. Jairo Castaño Zapata, Profesor Titular de la Universidad de Caldas, recibe el “Premio a la obra integral de un científico”, durante la posesión solemne celebrada el pasado 23 de agosto.

informativa. Joany Sánchez y Germán Poveda. Aplicación de los métodos MARS, Holt-Winters y ARIMA generalizando en el pronóstico de caudales medios mensuales en ríos de Antioquia. Poveda, G., M. V. Vélez y J. I. Vélez, Space-time variability of precipitation in the tropical Andes of Colombia and its association with the occurrence of landslides. The Annual Meeting of the Association for Tropical Biology and Conservation, July 18-21, 2006, Kunming, China. Evaluó el "Chapter 13 of the IPCC Fourth Assessment Report", por solicitud del Dr. Paul van der Linden, Deputy Head (IT) IPCC WGII TSU, Met Office, United Kingdom, que será publicado en 2007.

Doña Inés Bernal participó, en representación de la Academia en las reuniones, convocadas por el ICBF, del capítulo colombiano de "Latin Foods". Igualmente participa en las reuniones del Comité de Evaluación de la "Oferta Bibliográfica de FUNDALECTURA".

El académico Don Armando Espinosa, participó del 23 al 25 de noviembre, en la reunión de CERESIS denominada "Encuentro de expertos suramericanos en el tema de los catálogos de intensidad sísmica". En la ciudad de Lima. Presentó una charla sobre la investigación que dirige en la Academia y la Universidad del Quindío «Enciclopedia de Desastres Naturales Históricas de Colombia» y propuso el proyecto "Historia Sísmica de América". Fue designado coordinador del proyecto "Actualización y divulgación de la información sísmológica de Suramérica", que actualmente está en proceso de formulación y que se desarrollará en el próximo quinquenio.

Dentro del Convenio de Cooperación suscrito entre la Academia Colombiana de Ciencias y la Universidad del Quindío, el académico Don Armando Espinosa, está desarrollando el proyecto: «Enciclopedia de Desastres Naturales Históricas de Colombia», este año hizo entrega de tres volúmenes de la obra, así:

Volumen 2. Introducción al Estudio de los Desastres Naturales ocurridos en Colombia.

Volumen 4. Documentos para la Historia Sísmica de Colombia

Volumen 5. Erupciones históricas de los volcanes colombianos, 2ª edición.

Estos tres nuevos volúmenes serán publicados próximamente en formato electrónico.

El 27 de marzo Don Sven Zea representó a la Academia en la Asamblea General de la Fundación Prosierra Nevada de Santa Marta.

El académico Don Luis Alejandro Barrera, organizó en la Universidad Javeriana, con la participación y respaldo de las Academias de Ciencias y Medicina, Colciencias y el Instituto Nacional de Salud, el Simposio "Presente y Futuro de la Medicina Genómica en Latinoamérica y en el Mundo", que se realizó el 27 de abril de 2006. El conferencista central fue el Dr. Gerardo Jiménez Sánchez, Director del Instituto Nacional de Medicina Genómica de México.

Don Humberto Rodríguez asistió a la reunión convocada por el IDEAM sobre la segunda comunicación de país a la convención marco de cambio climático y ofreció la colaboración de la Academia para participar en el proceso de elaboración de esta comunicación. La Academia envió una carta de intención al director del IDEAM en este sentido, proponiendo colaborar en los tres grupos de trabajo propuestos por el IDEAM: . Educación en medio ambiente, páramos y alta montaña e inventario de gases de efecto invernadero (GEI)

El grupo de Gases de Efecto Invernadero y Energías alternativas, coordinado por el académico Humberto Rodríguez, está igualmente trabajando en una propuesta de colaboración con el gobierno alemán para el desarrollo de energías alternativas y en la preparación de un proyecto de instalación de una línea de interconexión eléctrica Colombia-Ecuador como proyecto MDL.

Por solicitud de la Unión Internacional de Historia y Filosofía de la Ciencia se está organizando el comité nacional. Esta labor la están desarrollando los académicos Luis Carlos Arboleda y Víctor Albis.

El académico Don Pedro Prieto, profesor de la Universidad del Valle, recibió el Premio Ciencia Tecnología e Innovación, del Grupo 77 de las Naciones Unidas y la TWAS.

El académico Don Alex Enrique Bustillo, investigador de CENICAFÉ, fue distinguido con el "Premio Internacional 2005 en Ciencias Agrícolas" otorgado por la TWAS.

## CONCEPTOS

La Comisión Permanente de Parques, constituida por Don Julio Carrizosa, Don Jhon Lynch y Don Gonzalo Andrade, mantiene un contacto permanente con la Unidad de Parques del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Emitió el siguiente concepto, avalado por la Academia en su sesión del 21 de septiembre:

Consideramos urgente y necesaria la declaración de la ampliación del Parque Nacional Natural Las Orquídeas,



incluyendo el Páramo de Frontino; el límite inferior de esta ampliación no puede ser menor a los 2.500 m.s.n.m.

Consideramos también que la región que une el Páramo de Frontino y el límite vigente del Parque de Las Orquídeas, no deberá ser declarada como corredor biológico sino que, dadas las actuales condiciones de esta zona, se deberá declarar como “área de manejo especial”.

Actualmente se está estudiando la solicitud de declarar como Parque Nacional el Complejo Volcánico Doña Juana.

### APOYO A EVENTOS

Se apoyó la realización de los siguientes eventos:

- XIV Congreso Colombiano de Química.
- VII Escuela Nacional de Física de la Materia Condensada. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.
- IV Foro Nacional del Agua realizado en Bogotá, los días 26 y 27 de septiembre de 2005.
- XIV Seminario Internacional sobre Viticultura y Enología Tropicales en Altitud, que se realizó el 2 de diciembre en Loma de Puntalarga, Boyacá.
- VII Semana de Geología e Ingeniería Geológica
- Encuentro ALTENCOA 2006 (Álgebra, Teoría de Números y la Combinatoria en Colombia), este evento se realizó en Popayán del 10 al 14 de julio de 2006, en la Universidad del Cauca.
- Conmemoración de los 50 años de la Creación de la Escuela de Geología, 3 y 4 de agosto de 2006.
- XLI Congreso Nacional de la Asociación Colombiana de Ciencias Biológicas, capítulo de Quibdó, que se realizará del 10 al 13 de octubre de 2006



El profesor Gabriel Téllez Acosta de la Universidad de los Andes, recibe el “Premio Academia de Ciencias para el Mundo en Desarrollo (TWAS) para científicos jóvenes colombianos”, durante la sesión solemne celebrada el pasado 23 de agosto.

## PREMIOS

Con el objetivo de premiar la consagración de una vida a la investigación científica y de promover las vocaciones de jóvenes científicos, se convocó a concurso nacional para los premios. Premio a la Obra Integral de un Científico y Premio Academia de Ciencias del Tercer Mundo (TWAS) para científicos jóvenes colombianos, en el área de física.

En la Sesión Solemne, realizada el 17 de agosto, fue entregado a Don Jorge Arias de Greiff, el Premio a la Obra Integral de un Científico y a Don Jorge Armando Sánchez, profesor de la Universidad de los Andes, el Premio Academia de Ciencias del Tercer Mundo (TWAS) para científicos jóvenes colombianos en el área de Biología.

## BIBLIOTECA LUIS LÓPEZ DE MESA

La Academia mantiene su biblioteca «Luis López de Mesa». Sus volúmenes se incrementan principalmente a través del canje que recibe por las publicaciones propias. La Academia adquiere, por compra, únicamente tres títulos de revistas científicas. Se pueden consultar en la página electrónica de la Academia 9.279 registros de libros y las referencias bibliográficas de los 1447 artículos publicados hasta ahora en la Revista de la Academia y 2153 títulos de publicaciones seriadas.

## PUBLICACIONES

El 23 de agosto de 2006, Don Santiago Díaz es reemplazado por Don Pedro Prieto en el cargo de Director de Publicaciones de la Academia, luego de 18 fructíferos años en los cuales se desempeñó como Director de la Revista y Director de Publicaciones. Durante el tiempo de la Dirección Del Doctor Díaz se publicaron 52 números de la Revista y 68 libros en las varias colecciones de la Academia.

En este año se publicaron y distribuyeron los números 112, 113, 114 y 115 de la Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, catalogada en categoría B por Publindex. La lista de distribución y canje de la Revista cuenta con 524 direcciones así: 180 en Colombia, 178 en América y 166 en Europa y resto del mundo.

Actualmente la Revista esta registrada en el Índice Internacional “Actualidad Iberoamericana”

A través de Don Diógenes Campos se logró diligenciar el formato de licenciamiento y el convenio respectivo con la editorial Thomson Gale para que la Academia forme parte del “Informe Académico”, una base de datos compuesta por revistas de Ibero-América. El estar dentro de la base “no tiene ningún costo” y el convenio tiene carácter de “no exclusividad”. El principal beneficio es la difusión de la Revista, a nivel internacional.

Se publicó y distribuyó el libro “Elementos de mecánica estadística”, de Don Diógenes Campos.

Se encuentra en proceso de publicación, conjuntamente con el Jardín Botánico, el libro “Memorias del Encuentro de Ecología Regional Aplicada a la Conservación de la Flora y los Ecosistemas Altoandinos y de Páramo”.

En colaboración con la Universidad EAFIT, los miembros del Capítulo de Antioquia, con la coordinación de Don Michel Hermelín, están próximos a terminar el libro Geografía de Antioquia, que esperan publicar en el segundo semestre de este año.

Se encuentran en proceso de publicación en formato electrónico los tres nuevos volúmenes de la “Enciclopedia de Desastres Naturales Históricas de Colombia” de Don Armando Espinosa.

La Academia autorizó a los autores de la versión española de las Disquisiciones de Gauss, publicada por nuestra Academia, a producir la versión digital y colocarla en Internet, posteriormente se colocará un espejo en la página de la Academia.

Se cofinanció la impresión de un número de la Revista de Educación en Ciencias.

## GACETA

Se publicaron 8 números sencillos y 2 dobles del órgano divulgativo «Gaceta», editada por Don Víctor Albis, quien además, supervisa la página electrónica de la Academia que contiene la información de la Biblioteca, diez libros en versión digital y otros datos y noticias de la Academia.

José A. Lozano  
Secretario