

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

LA ACADEMIA ES ÓRGANO CONSULTIVO DEL GOBIERNO NACIONAL

VOLUMEN XXXVII

MARZO DE 2013

NÚMERO 142

DIRECTORA DE PUBLICACIONES : MARGARITA PEREA DALLOS



CONTENIDO - CONTENTS

Pág.	Pág.
Botánica (Botany)	
Bromeliaceae en algunos municipios de Boyacá y Casanaré, Colombia [Bromeliaceae in some of the Boyacá and Casanare Municipalities - Colombia] <i>Viviana Maritza Alvarado-Fajardo, María Eugenia Morales-Puentes, Edgar Fabián Larrota-Estupiñán</i>5	Dinámica del protón en materia condensada: polímeros y cristales iónicos [Proton-dynamics in condensed matter: polymers and ionic crystals] <i>Rubén A. Vargas</i>75
Novedades en Asteráceas Colombianas – III [Novelties in Colombian Asteraceae - III] <i>Santiago Díaz-Piedrahita, Betsy Viviana Rodríguez-Cabeza</i>19	Medio Ambiente (Environment)
Entomología (Entomology)	Variabilidad Espacial y Temporal del Almacenamiento de Agua en el Suelo en Colombia [Spatial and Temporal Variability of Soil Moisture in Colombia] <i>Germán W. Guarín Giraldo, Germán Poveda</i>89
Registro del género <i>Megaleas</i> (Lepidoptera: Hesperidae: Hesperinae) para Colombia con descripción de una nueva especie [Megaleas genus registration (Lepidoptera: Hesperidae: Hesperinae) for Colombia with description of a new species] <i>Efraín Reinel Henao Bañol, M. Gonzalo Andrade-C.</i>29	Química (Chemistry)
Física (Physics)	Materiales Poliméricos en Nanomedicina: Transporte y Liberación Controlada de Fármacos [Polymers in nanomedicine: controlled drug transport and delivery] <i>Cristiam Fernando Santa, Betty Lucy López Osorio</i>115
Coherencia espacial de la luz en el espacio-fase: procedimientos no-paraxiales e implicaciones físicas [Spatial coherence of light in the phase-space: non-paraxial procedures and physical implications] <i>Román Castañeda</i>37	Algunas aplicaciones del ácido poli-L-láctico [Some applications of acid poly-L-lactic] <i>Héctor Fabio Zuluaga</i>125
Modelos exactamente solubles en mecánica estadística de sistemas de coulomb [Exactly solvable models in statistical mechanics of coulomb systems] <i>Gabriel Téllez</i>61	Reseña de libros Dos interesantes y novedosos libros.....144
	Constitución de la Academia (Members of the Academy).....147
	Publicaciones de la Academia (Publications of the Academy).....150

BROMELIACEAE EN ALGUNOS MUNICIPIOS DE BOYACÁ Y CASANARE, COLOMBIA

Viviana Maritza Alvarado-Fajardo*, María Eugenia Morales-Puentes**, Edgar Fabián Larrota-Estupiñán***

RESUMEN

Alvarado-Fajardo, V.M., M.E. Morales-Puentes, E.F. Larrota-Estupiñán: Bromeliaceae en algunos municipios de Boyacá y Casanare, Colombia. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **36** (142): 111-114, 2013. ISSN 0370-3908.

Se realizó un estudio de la familia Bromeliaceae en algunas regiones de municipios en departamentos de Boyacá y Casanare, a partir de revisión de herbario y trabajo de campo. Se registraron en total 66 especies distribuidas en diez géneros, de los cuales, *Tillandsia* tiene 25 especies/38%, *Guzmania* con 11/17%, seguida de *Racinaea* con 9/14%, los restantes con menos de tres especies cada uno. Se registra a *Guzmania goudotiana* como una especie casi amenazada.

Palabras clave: Bromeliaceae, Casanare, Boyacá, diversidad.

ABSTRACT

In this article, the Bromeliaceae from different regions within Boyacá and Casanare, review from herbarium and field work. There were registered 66 species in 10 genera. The most representative genera are *Tillandsia* with 25 species/38%, followed by *Guzmania* with 11/17%, *Racinaea* with 9/14% and the rest of genera with less than three species each one. We considered specie near threatened to *Guzmania goudotiana*. Finally, a key to species is included.

Key words: Bromeliaceae, Boyaca, Casanare, diversity.

Introducción

Bromeliaceae es una de las familias más diversas dentro de las monocotiledóneas, que comprende especies como piñas, puyas, cardos, quiches, barbas de viejo, entre otros (**Betancur**

et al., 2007). Generalmente muestra gran adaptabilidad y resistencia a condiciones ambientales extremas, se encuentran tanto en zonas cálidas y lluviosas como en zonas secas y frías (**Miranda et al.**, 2007), se hallan en la mayoría de los tipos de vegetación, bosques húmedos, encinares, pinares y matorrales.

* Bióloga, Herbario UPTC, SisBio, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Correo electrónico: vivis.alvarado@gmail.com

** Profesora asistente, Herbario UPTC, SisBio, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Correo electrónico: mmoralespuentes183@gmail.com

*** Biólogo, Herbario UPTC, SisBio, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Correo electrónico: larryonce@gmail.com

Es así como las bromelias por su naturaleza, proporcionan albergue a insectos, ácaros, crustáceos, moluscos e incluso pequeños anfibios (Mondragón, 2002), siendo estos alimento para muchas especies; también estas plantas, desempeñan un papel importante en la productividad, captación de agua y recaudo de nutrientes en el ecosistema (García & Toledo, 2008).

La familia Bromeliaceae está constituida por cerca de 50 géneros (Grant & Zijlstra, 1998) y ~3010 especies en el mundo (Luther, 2004), tiene una mayor representatividad en el trópico americano y Colombia es el segundo país más rico en especies de quiches; a su vez, corresponde a la novena familia de plantas con el mayor número de especies (492), de las cuales, el 37% son endémicas de Colombia (Betancur & García, 2006).

A pesar de la importancia de Bromeliaceae, así como de la representación en Colombia, esta familia sigue siendo un grupo poco estudiado. Se destacan trabajos relevantes en el país como los de Ospina *et al.* (2004, 2008) sobre la diversidad de fauna asociada a bromelias; Isaza *et al.* (2004) con el estudio sobre la distribución vertical de bromelias en la cordillera Oriental; Betancur & Jaramillo (1998) quienes analizan la distribución de la Bromeliaceae en dos vertientes andinas del sur de Colombia, entre otros; no obstante, en la revisión de literatura asociada al tema para los departamentos de Boyacá y Casanare, la información existente es limitada; un estudio relevante para esta zona, es la guía de campo realizada en el municipio de Santa María, Boyacá por Betancur *et al.* (2007).

Materiales y métodos

Se revisaron 114 ejemplares de Bromeliaceae depositadas en los Herbarios UPTC de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia y FMB del Instituto Alexander von Humboldt, además de 162 registros revisados a través de Herbarios virtuales, COL (Universidad Nacional de Colombia), UDBC (Universidad Distrital Francisco José de Caldas) y COAH (Instituto de Investigaciones Amazónicas, Sinchi). Igualmente se realizaron salidas de campo a los municipios de Miraflores, Páez, Ramiriquí, San Luis de Gaceno y Zetaquirá (Boyacá) y en Sabanalarga y Monterrey (Casanare) (Figura 1), durante 2009 y 2010, y en diferentes épocas del año (con la recolecta de 308 ejemplares). Lo anterior, permite identificar dos momentos importantes de este trabajo, la revisión de herbario y el trabajo de campo en siete municipios.

a. *Revisión de herbario.* Se realizó un estudio detallado de los ejemplares, así como de la información registrada en los herbarios de las colecciones presentes en los de-

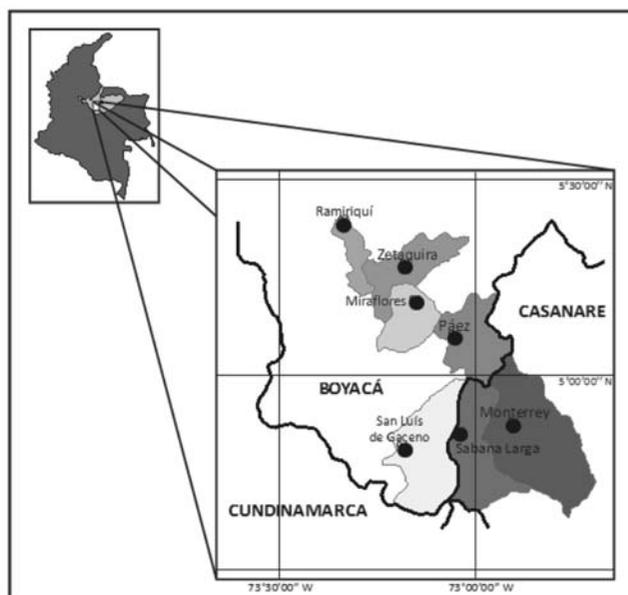


Figura 1. Área de estudio, sur del departamento de Boyacá y occidente de Casanare.

partamentos de Boyacá y Casanare, datos que ampliaron el conocimiento de la diversidad de las bromelias para estos departamentos (Anexo 1).

- b. *Trabajo de campo.* Muestreo realizado a partir de la siguiente metodología: Se tomaron datos de localidad (municipio, vereda, sector, coordenadas y altitud) y se recolectaron ejemplares de bromelias en estado reproductivo (debido a que las flores son fundamentales al momento de la determinación); el material fue procesado siguiendo las técnicas estandarizadas para el manejo de material vegetal en herbario. Finalmente el material fue determinado y depositado en el Herbario UPTC y con duplicados en el FMB (Tabla 1).

El presente estudio siguió la metodología propuesta por Rangel & Velázquez (1997). Se delimitaron 17 transectos en los siete municipios, cada transecto de 100 x 5 m a lado y lado. Para la delimitación de los transectos se tuvo en cuenta las zonas de vida, formaciones vegetales (Holdridge, 1967) y el estado de conservación que presentó cada parche de bosque.

El muestreo comprendió la recolección de bromelias terrestres y epífitas; se registró información de todos los individuos presentes dentro del transecto, así como los árboles (forófitos) que sirven de soporte para las especies de bromelias epífitas. Para la recolecta de las bromelias epífitas se utilizó la técnica de escalada a dosel según Perry (1978) y Ter Streege & Cornelisseu (1988). Johansson (1974) establece que los métodos más utilizados para el análisis de la

Tabla 1. Géneros y especies de Bromeliaceae presentes en los departamentos de Boyacá y Casanare.

Género	Especie	Boyacá	Casanare
Aechmea	<i>Aechmea bromeliifolia</i> (Rudge) Baker	X	
	<i>Aechmea</i> cf. <i>penduliflora</i> André		X
<i>Greigia</i>	<i>Greigia</i> sp1	X	
	<i>Greigia</i> sp2	X	
	<i>Greigia stenolepis</i> L.B. Sm.	X	
Guzmania	<i>Guzmania</i> cf. <i>glomerata</i> Mez & Wercklé	X	
	<i>Guzmania</i> cf. <i>gloriosa</i> (André) André ex Mez		X
	<i>Guzmania</i> cf. <i>lingulata</i> (L.) Mez	X	
	<i>Guzmania patula</i> Mez & Wercklé	X	
	<i>Guzmania goudotiana</i> Mez	X	
	<i>Guzmania</i> sp1	X	
	<i>Guzmania squarrosa</i> (Mez & Sodiro) L.B. Sm. & Pittendr.	X	
	<i>Guzmania triangularis</i> L.B. Sm.	X	
Mezobromelia	<i>Mezobromelia</i> cf. <i>capituligera</i> (Griseb.) J.R. Grant	X	
Pitcairnia	<i>Pitcairnia kalbreyeri</i> Baker	X	
	<i>Pitcairnia maidifolia</i> (C. Morren) Decne.	X	X
	<i>Pitcairnia</i> sp1	X	
Racinaea	<i>Racinaea</i> aff. <i>tetrantha</i> (Ruiz & Pav.) M.A. Spencer & L.B. Sm.	X	
	<i>Racinaea</i> cf. <i>subalata</i> (André) M.A. Spencer & L.B. Sm.	X	
	<i>Racinaea parviflora</i> (Ruiz & Pav.) M.A. Spencer & L.B. Sm.	X	
	<i>Racinaea riocreuxii</i> (André) M.A. Spencer & L.B. Sm.	X	
	<i>Racinaea schumanniana</i> (Wittm.) J.R. Grant	X	
	<i>Racinaea</i> sp2	X	
Tillandsia	<i>Tillandsia buseri</i> Mez	X	
	<i>Tillandsia complanata</i> Benth.	X	
	<i>Tillandsia</i> cf. <i>compacta</i> Griseb.	X	
	<i>Tillandsia</i> cf. <i>subalata</i> André	X	
	<i>Tillandsia fendleri</i> Griseb.	X	
	<i>Tillandsia</i> sp1	X	
	<i>Tillandsia</i> sp4	X	
	<i>Tillandsia</i> sp5	X	
	<i>Tillandsia turneri</i> Baker	X	
Vriesea	<i>Vriesea rubra</i> (Ruiz & Pav.) Beer	X	
	<i>Vriesea rubrobracteata</i> Rauh	X	
	<i>Vriesea</i> sp1	X	

distribución de epífitas implican la subdivisión del árbol en unidades ecológicas y están definidos principalmente por las diferencias en cada una de las zonas del árbol y se plantea la

subdivisión del árbol en cinco unidades ecológicas, así (Figura 2):

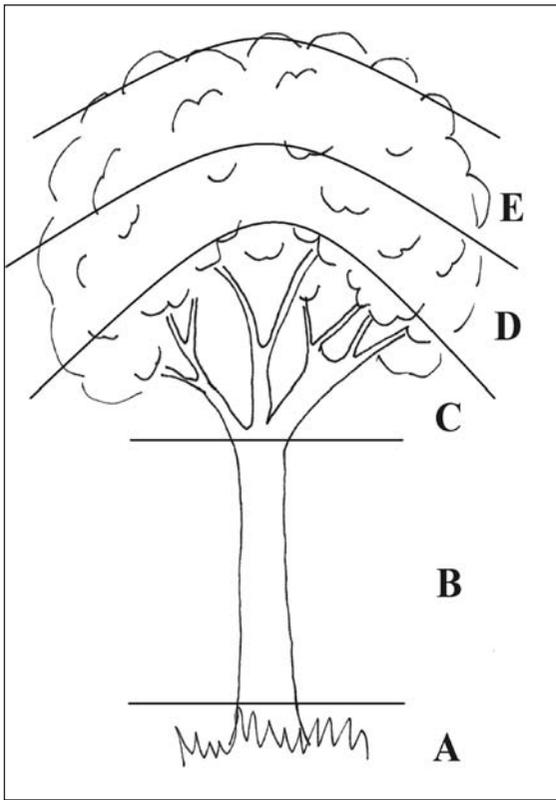


Figura 2. Estratificación del forófito (modificado de Johansson, 1974; modificado de Morales-P. *et al.* 2010).

- a. Zona uno: parte basal del tronco (0-3 m). Pueden incluir raíces tabloides.
- b. Zona dos: el tronco desde los tres metros hasta la primera ramificación.
- c. Zona tres: parte basal de las grandes ramas (1/3 del total del largo de las ramas), conforma la corona interna.
- d. Zonas cuatro: parte media de las ramas (1/3 del total del largo de las ramas), conforma la corona media.
- e. Zona cinco: parte externa de las ramillas (1/3 del total del largo de las ramas), conforma la corona externa”.

Para la determinación de las plantas se utilizaron claves taxonómicas como Flora Neotropica (Smith & Downs, 1974, 1977, 1979), Flora Mesoamericana (Utley *et al.*, 1994), Flora de Nicaragua (Utley *et al.*, 2001), entre otros. A su vez, se corroboró con especialistas.

La información registrada en cada una de las salidas de campo, fue sometida a cálculos estadísticos para estimar por rango altitudinal la diversidad, distribución y riqueza (índices de Margalef, Shannon & Wiener, Simpson). Los anteriores análisis, se llevaron a cabo con soporte del software PAST

(Hammer *et al.*, 2001). Para el análisis de distribución de las especies de bromelias se tuvo en cuenta los datos de localidad y altitud. Estos análisis solo se realizaron para el material colectado, no para el material revisado en herbario, puesto que no se tiene información de las metodologías empleadas para su recolección.

Resultados y discusión

Los resultados muestran que la revisión de herbario permitió identificar 62 especies de bromelias, presentes en 10 géneros, y los datos del trabajo de campo, evidencian la presencia de 35 especies en ocho géneros (Tabla 1), para un total de 66 especies y 10 géneros. A continuación se consignan y discuten los resultados del trabajo de campo.

Las nueve especies *Tillandsia* se consideran como el género más representativo, seguido de *Guzmania* con ocho especies y *Racinaea* con seis especies; *Mezobromelia* presenta una sola especie. Betancur & Jaramillo (1998) registran que los géneros *Tillandsia* y *Guzmania* además de presentar adaptaciones morfológicas especializadas, se encuentran distribuidos en los bosques situados entre los 2000 y 3000 msnm en la región andina, donde se concentra la mayor riqueza de especies de estos géneros, debido a las condiciones ambientales, tales como luz, humedad, temperatura, entre otras (Jiménez *et al.*, 2009), lo cual favorece su crecimiento y adecuado desarrollo.

Diversidad y distribución de especies en Boyacá y Casanare

Para Colombia se registra 492 especies de bromelias, de estas el 25% se encuentran en Boyacá y Casanare (110 sp.) (Anexo 1, Tabla 1). Las especies más abundantes fueron *Guzmania glomerata*, *G. patula*, *G. triangularis* y *Pitcairnia kalbreyeri*, estas especies presentan una amplia distribución en el país, entre 1500-2500 m (Betancur & Jaramillo, 1998). Un caso particular, se presentó con *G. patula*, con la mayor abundancia (100 individuos) y se encontraron establecidas sobre *Talisia cf. micrantha* (árbol de gran porte, con ramas de diferentes diámetros, además de estar en floración y fructificación para la época del estudio). Teniendo en cuenta las características del forófito como altura, grosor y diámetro de las ramas, sin olvidar propiedades físicas y químicas de la corteza, entre otras aspectos, todas estas posibles condiciones, determinan el grado de diversidad de bromelias epífitas (Bennett, 1986; Gullison & Nissan, 1999; Engwald *et al.*, 2000).

Según los análisis realizados a partir del trabajo de campo (índices de dominancia, Simpson; equidad, Shannon-Wie-

ner; riqueza específica, Margalef) (Figura 3), el rango altitudinal donde se registró la mayor diversidad de especies está entre los 2500 y 3000 msnm, correspondientes a los municipios de Ramiriquí y Zetaquirá; el tipo de cobertura vegetal que predominó es el bosque secundario. De acuerdo a los estudios de **Betancur & Jaramillo** (1998) y **Gentry & Dodson** (1987), en este tipo de bosques y rango altitudinal se presenta la mayor riqueza de flora epífita vascular, ya que ofrecen un ambiente óptimo para su establecimiento. En dichos parches de bosque, los hábitos de crecimiento predominantes son los árboles entre 8 y 15 msnm, con amplias coberturas que restringen el ingreso de luz al interior del bosque, lo que genera un ambiente húmedo, el cual favorece el mayor desarrollo de las bromelias.

Los resultados registrados en el área de estudio muestran que el índice de dominancia se acerca a uno (1), donde las especies dominantes, como *Racinaea subalata* y *Tillandsia complanata*, son taxones con amplia distribución en bosques nublados de los Andes; el rango de distribución de estos taxones va desde Venezuela hasta Bolivia y predominan en ambientes perturbados como bosques que han tenido algún tipo de intervención o asociadas a claros de bosque que permiten mayor ingreso de radiación solar (**Oliva & Steyermark**, 1987), contrario sucede en Sabanalarga donde el índice no supera un valor de 0.057.

En el rango altitudinal de 2500 a 3000 msnm se presentó el valor más alto en el índice de Shannon, con 2.5, seguido del rango entre los 2000 a 2500 msnm (2.3); lo anterior, indica que ambas zonas muestran especies con una distribución más equitativa de los individuos, siendo una vegetación más homogénea, y es el caso de Miraflores y Zetaquirá.

Contrario a lo que ocurre entre los 1000 y 1500 m, con valores más bajos (0.16, índice de Shannon), que indica poca uniformidad de la vegetación dentro de los transectos, debido a la alta intervención humana (pastizales abiertos con presencia de algunos pequeños matorrales).

Las diferencias en riqueza, dominancia y abundancia presentada entre los parches de bosque estudiados en cada uno de los municipios de Boyacá y Casanare, pueden ser el resultado de las diferencias estructurales entre ellos, y su estrecha relación con las variables microclimáticas (humedad e intensidad lumínica) propias de cada uno de los municipios (**Arévalo & Betancur**, 2004).

La revisión del inventario de especies amenazadas del Ministerio del Medio Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y el listado CITES, no registran ninguna de las especies de bromelias epífitas que estuviera con algún grado de amenaza en el área de estudio. En el libro rojo de plantas para Colombia, volumen 3, “las bromelias, las labiadas y las pasifloras”, se encontró que la especie *Guzmania goudotiana* según los criterios de la UICN (2001) se presenta como casi amenazada (NT) y además es endémica para Colombia. Es así como, se amplía el rango de distribución geográfica de esta especie, para los departamentos de Boyacá y Casanare, condición que puede utilizarse como soporte para la formulación de planes de manejo y conservación de este grupo y en particular de esta especie.

Muchas de las áreas muestreadas tienen diferentes grados de intervención, además corresponden a remanentes de bosques secundarios con entresaca y tala selectiva, así como, la reducción de los parches de bosque, generado por el crecimiento

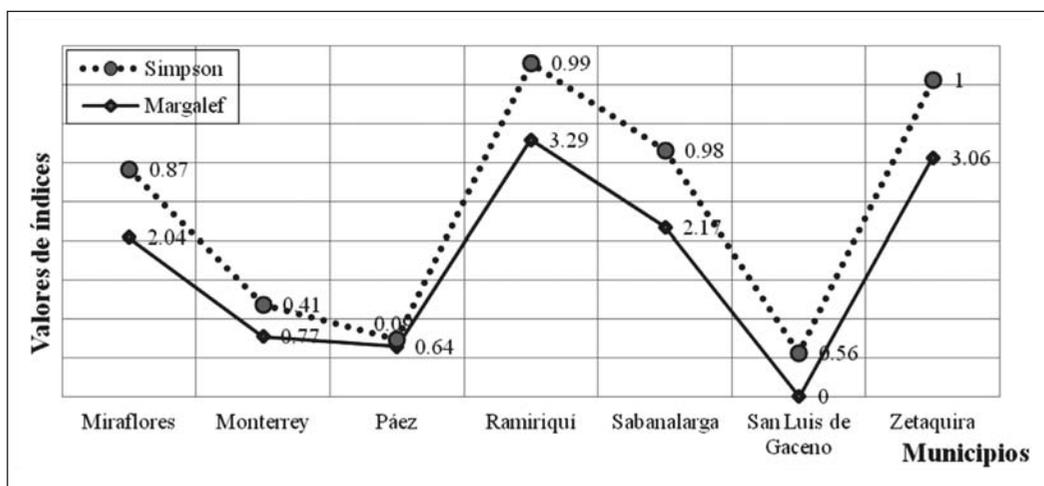


Figura 3. Los valores de riqueza y diversidad por municipios de los departamentos de Boyacá y Casanare.

progresivo de matrices de pastos para ganadería o frontera agrícola, y afecta la presencia de muchas plantas.

A continuación se relacionan las especies registradas en el área de estudio mediante una clave dicotómica y se presenta el material examinado.

Clave para las especies de bromelias registradas en los municipios estudiados de los departamentos de Boyacá y Casanare

1. Hojas con margen aserrada.
 2. Semillas desnudas sin ningún tipo de apéndice.
 3. Inflorescencia compuesta, racimosa, flores dispuestas dísticamente, glabra. Lámina foliar levemente ensanchada hacia la base, con el ápice truncado.
 -*Aechmea pendulifolia*
 - 3'. Inflorescencia simple, densamente espigada, con el indumento lanoso. Lámina foliar recta hacia la base, con el ápice acuminado.....*Aechmea bromeliifolia*
- 2'. Semillas bicaudadas-apéndices laterales.
 4. Lámina 88-90 cm largo x 4.5-5 cm ancho, glabra.....*Pitcairnia kalbreyeri*
 - 4'. Lámina 26 cm largo x 1 cm ancho, con indumento tomentoso.....*Pitcairnia* sp1
- 1'. Hojas con margen entera.
 5. Lámina glabra.
 6. Inflorescencia solitaria.
 7. Ápice de la lámina mucronado
 -*Guzmania* sp2
 - 7'. Ápice de la lámina sin mucrón.....8
 8. Lámina ligulada ≤ 26 cm largo, escapo visible, brácteas distantes.....*Tillandsia complanata*
 - 8'. Lámina triangular > 26 cm largo, escapo oculto, brácteas imbricadas.....*Guzmania triangularis*
 - 6'. Inflorescencia compuesta.
 9. Sépalos asimétricos (sí se parten por la mitad quedan dos partes desiguales).....10
 10. Sépalos con indumento de tricomas lepidotos....11
 11. Bráctea del escapo glabra, ápice agudo.....12
 12. Lámina triangular.....13
 13. Ápice de la lámina acuminado.....14
 14. Epífita > 1 m de altura hojas ≥ 30 cm largo y ≥ 6 cm ancho, escapo oculto
 -*Racinaea riocreuxii*
 - 14'. Epífita < 1 m de altura hojas ≤ 25 cm largo y ≤ 2 cm ancho, escapo visible
 -*Racinaea schumanniana*
 - 13'. Ápice de la lámina atenuado
 -*Racinaea* sp1
 - 12'. Lámina ligulada y/o lanceolada...15
 15. Lámina ligulada, > 20 cm largo y < 2.5 cm ancho, ápice agudo, escapo visible, sépalos con indumento de tricomas lepidotos.....*Racinaea* cf. *spiculosa*
 - 15'. Lámina lanceolada, ≤ 20 cm largo y ≥ 2.5 cm ancho, ápice atenuado, escapo oculto, sépalos glabros...*Racinaea subalata*
 - 11'. Bráctea del escapo con indumento de tricomas lepidotos y ápice aristado
 -*Racinaea parviflora*
 - 10'. Sépalos glabros.....*Racinaea* sp2
 - 9'. Sépalos simétricos (sí se parten por la mitad quedan dos partes iguales).....16
 16. Lámina lanceolada, ápice con mucrón.....17
 17. Sépalos ovados, glabros.....*Guzmania patula*
 - 17'. Sépalos lanceolados con indumento tomentoso.....18
 18. Carina presente, sépalos ≤ 0.8 cm largo y ≤ 0.3 cm ancho*Tillandsia subalata*
 - 18'. Carina ausente, sépalos > 0.8 cm largo y > 0.3 cm ancho
 -*Mezobromelia capituligera*
 - 16'. Lámina no lanceolada, ápice sin mucrón19
 19. Escapo visible.
 20. Sépalos elípticos.....21
 21. Sépalos ≤ 0.8 cm ancho y ≤ 0.3 cm largo, glabros.....*Vriesea* sp1
 - 21'. Sépalos > 0.8 cm ancho y > 0.3 cm largo, con indumento de Tricomas lepidotos.....*Guzmania glomerata*
 - 20'. Sépalos lanceolados
 -*Guzmania goudotiana*
 - 19'. Escapo oculto.
 22. Brácteas del escapo coriáceas.....23
 23. Epífita ≥ 50 cm, lámina ≥ 80 cm largo y ≥ 8 cm ancho
 -*Guzmania gloriosa*
 - 23'. Epífita ≤ 50 cm, lámina < 80 cm largo y < 8 cm de ancho
 -*Tillandsia buseri*
 - 22'. Brácteas del escapo foliáceas.....24
 24. Sépalos foliáceos
 -*Guzmania squarrosa*
 - 24'. Sépalos coriáceos.....25
 25. Brácteas florales elípticas
 -*Guzmania* sp1
 - 25'. Brácteas florales ovadas
 -*Tillandsia fendleri*
 - 5'. Lámina con indumento de tricomas lepidotos.
 26. Lámina rectangular, ápice redondeado
 -*Tillandsia* sp3

- 26'. Lámina ligulada y/o triangular, ápice agudo y/o atenuado.....27
 27. Lámina ligulada, ápice agudo, ≥ 35 cm largo y ≥ 3 cm ancho.....*Tillandsia compacta*
 27'. Lámina triangular, ápice atenuado, < 35 cm largo y < 3 cm ancho.....*Tillandsia turneri*

Agradecimientos

A los Herbarios COL (Universidad Nacional de Colombia) y FMB (Instituto Alexander von Humboldt) por el permiso de revisión y asesorías de especialistas (Pr. J. Betancur, Instituto de Ciencias Naturales). Al grupo de Investigación Sistemática Biológica (SisBio), a la Escuela de Ciencias Biológicas y a la Dirección de Investigaciones DIN de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Al Convenio DHS 185-2009 Ecopetrol S.A.-UPTC, mediante el consorcio ETSA-CONCOL. Al apoyo logístico y de seguridad en los municipios de Boyacá y Casanare (Ramiriquí, Zetaquirá, Miraflores, Páez, Monterrey y Sabanalarga), así como a los equipos logísticos de seguridad de Ecopetrol S.A. A J. M. Monsalve, M. A. Ramos, B. C. Jiménez e I. J. Valencia, por sus valiosos aportes durante la ejecución del trabajo y por la confianza depositada en el grupo. Finalmente a D. Torres y M. Cárdenas por su apoyo incondicional y trabajo.

Bibliografía

- Alvarado, V. 2011. Diversidad y distribución de Bromeliaceae asociada al poliducto Andino, Boyacá y Casanare, Colombia. Trabajo de grado. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Colombia.
- Arévalo, R. & J. Betancur. 2004. Diversidad de epífitas vasculares en cuatro bosques del sector suroriental de la serranía de Chiriquete, Guyana Colombiana. *Caldasia*, 26(2):359-380.
- Benett, B. C. 1986. Patchiness, diversity and abundance relationships of vascular epiphytes. *Selbyana*, 9:70-75.
- Betancur, J. & M. A. Jaramillo. 1998. Distribución de la familia Bromeliaceae en dos vertientes andinas del sur de Colombia. *Selbyana*, 19(1):52-65.
- Betancur, J. & N. García. 2006. Las bromelias: Pp. 51-384. En: García, N. & G. Galeano (Eds.). Libro Rojo de Plantas de Colombia. Volumen 3: Las bromelias, las labiadas y las pasifloras. Serie Libros Rojos de Especies Amenazadas de Colombia. Bogotá, Colombia. Instituto Alexander von Humboldt - Instituto de Ciencias Naturales de la Universidad Nacional de Colombia - Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Bogotá D.C.
- Betancur, J., A. Zuluaga, L. Clavijo, Z. Cordero-P. & N. R. Salinas. 2007. Santa María pintada de flores. Serie Guía de Campo del Instituto de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. 172 p.
- Engwald, S., V. Neuerburg & W. Barthlott. 2000. Epiphytes in rain forest of Venezuela-diversity and dynamics of biocenosis-in Breckle, S.W. Schweizer, B., & U., Arndt (Eds): Results of worldwide ecological studies. Proceedings of the 1 st symposium by the A.F.W. Schimper Foundation-from H. and E. Walter-Hoheneim, Ktober 1998-Stuttgart- Hohenheim, Verlag Günter Heimbach: 425-434.
- García, J. & T. Toledo. 2008. Epífitas vasculares: bromelias y orquídeas. Pp. 69-82. En: Manson, R. H., V. Hernández-Ortiz, S. Gallina & K. Mehlreter (Eds.). Agroecosistemas cafetaleros de Veracruz biodiversidad, manejo y conservación. Instituto de Ecología A.C. (INECOL) e Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMAR-NAT), México, 348 p.
- Gentry, H. & C. H. Dodson. 1987. Diversity and biogeography of neotropical vascular epiphytes. *Annals of the Missouri Botanical Garden* 74(2):205-233.
- Grant, J. R. & G. Zijlstra. 1998. An annotated catalogue of the generic names of the Bromeliaceae. *Selbyana*, 19(1):91-121.
- Gullison, R. & S. Nissan. 1999. Evaluación de la factibilidad del modelado de los impactos del manejo forestal sobre la biodiversidad en la concesión de Tarumá. Documento Técnico 77. Proyecto Forestal Sostenible Bolivia. Editorial Cuarto Anillo. Santa Cruz, Bolivia. 108 p.
- Hammer, Ø., D. A. T., Harper & P. D. Ryan. 2001. PAST: Paleontological Statistics software package for education and data analysis. *Palaeontología Electrónica*, 4(1):9.
- Holdridge, L. R. 1967. Life zone ecology. Tropical Science Center San José. Costa Rica. 206 pp.
- Isaza, C., J. Betancur & J. Estévez-Varón. 2004. Vertical distribution of bromeliads in a montane forest in the eastern cordillera of the Colombian Andes. *Selbyana* 25(1):126-137.
- Jiménez, F., D. Gómez & C. Ruano. 2009. Adaptaciones de las plantas vasculares epífitas al ambiente. *Seminario de Fisiología Vegetal Ambiental*. México.
- Johansson, D. 1974. Ecology of vascular epiphytes in west African rain forest. *Acta Phytogeographica Suecica*, 59:-136.
- Luther, H. E. 2004. An Alphabetical list of Bromeliads Binomials, 9th edition. The Bromeliad Society International. <http://ssl2.mysecure-server.com/selbyorg/research/ic/Binom_2004_Alpha.pdf>. [Consultado el 6 de septiembre de 2011].
- Miranda, M., J. Arellano, B. Salazar, F. Hernández, R. Quero & L. Pérez. 2007. Bases para el manejo comunitario de bromelias ornamentales. Grupo Autónomo para la Investigación Ambiental A.C. México. 98 p.
- Mondragón, D. C. 2002. Dinámica poblacional de *Tillandsia brachycaulos* Schltdl. en el Parque Nacional de Dzibilchaltún, Yucatán. Tesis doctoral. Mérida, México, Centro de Investigación Científica de Yucatán, AC (CICY).
- Morales, M. E., C. Díaz, L. Torres, P. Gil *et al.* 2010. Caracterización de la diversidad vegetal en zonas de influencia del poliducto Andino. Informe técnico. Convenio de colaboración DHS No. 183-09. Ecopetrol-UPTC. Grupo Sistemática Biológica. Escuela de Ciencias Biológicas. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja. 190 p.
- Oliva, F. & J. Steyermark. 1987. Las bromelias de Venezuela. Nativas y cultivadas. Ed. Armitano. Caracas, Venezuela. 398 p.
- Ospina-Bautista, F., J. V. Estévez, J. Betancur & E. Realpe. 2004. Invertebrados acuáticos asociados a *Tillandsia turneri* Baker (bromeliaceae) en un bosque altoandino (Cundinamarca, Colombia). *Acta Zoológica Mexicana* 20 (1):153-166.
- Ospina-Bautista, F., J. V. Estévez, J. Varón, E. Realpe & F. Gast. 2008. Diversidad de invertebrados acuáticos asociados a Bromeliaceae en un bosque de montaña. *Revista Colombiana de Entomología*, 34(2):224-229.
- Perry, D. R. 1978. A method of access into the crowns of emergent and

- canopy trees. *Biotropica*, 101:155-157.
- Rangel, J. O. & A. Velázquez.** 1997. Métodos de estudio de la vegetación. Pp.: 59-87. En: Rangel, O., Lowy P. & P.M. Aguilar. Colombia, diversidad Biótica II. Tipos de vegetación en Colombia. Instituto de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Colombia. Editorial Unibiblos, Bogotá, D.C. Colombia. 436 p.
- Smith, L.B. & W. J. Downs.** 1974. Pitcairniodeae, Bromeliaceae. *Flora Neotropica Monograph*, 14(1):1-658.
- _____. 1977. Tillandsioidae, Bromeliaceae. *Flora Neotropica Monograph*, 14(2):659-1942.
- _____. 1979. Bromeliodeae, Bromeliaceae. *Flora Neotropica, Monografía* 14(3):1767-1953.
- Ter Steege, H. & Cornelissen, J. H. C.** 1988. Collecting and studying bryophytes in the canopy of standing rain forest trees. In: J.M. Glime (Ed.) *Methods in bryology*. Proc. Bryol Meth. Workshop, Mainz. 285-290 p. The Hattori Botanical Laboratory, Nichinan.
- UICN**, Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza. 2010. Red list UICN (en línea). Disponible en <http://www.iucnredlist.org>.
- UICN**, Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza. 2001. Categorías y criterios de la lista roja de la UICN: Versión 3.1. Comisión de Supervivencia de Especies de la UICN. Gland, Suiza y Cambridge, Reino Unido.
- Utley, J. F. & K. Burt-Utley.** 1994. Bromeliaceae. Pp.: 89-156. En: G. Davidse, M. Sousa S. & A. O. Charter (Eds). *Flora Mesoamericana*. Volumen 6. Alismataceae a Cyperaceae Universidad Nacional Autónoma de México, Missouri Botanical Garden y The Natural History Museum.
- _____. 2001. Bromeliaceae. En: Steven, W. D., C. Ulloa Ulloa, A. Pool & O. M. Montiel (Eds). *Flora de Nicaragua*. Introducción Gimnospermas y Angiospermas (Acanthaceae-Euphorbiaceae). *Monograph Systematic Botany Missouri Botanical Garden*, 85(1):460-495.

Anexo 1. Material examinado

Aechmea angustifolia Poepp. & Endl. **COLOMBIA. Boyacá.** Santa María, carretera Santa María-San Luis de Gaceno, vereda Hoya Grande, 550-960 m, 19 Abr 1998, *Betancur J. 7721* (COL); Santa María, vereda La Esmeralda, km 1 entre Santa María y Juntas. Cercanías al río Garagoa, 4°50'60"N 73°16'0"W, 960 m, 03 Mar 2001, *Betancur J. et al. 8992* (COL, UDBC); Santa María, veredas de Santa Cecilia y San Rafael en la vía a Teguas entrando por Cachipay; 4°54'54"N 73°13'54"W, 800-900 m, 04 Abr 2000, *Betancur J. 11679* (COL); Santa María, paso desde el río Bata a vereda Caño Negro en dirección a la quebrada La Cristalina, 4°50'38"N 73°16'24"W, 515 m, 04 Abr 2005, *Fernández A. et al. 22964* (COL).

Aechmea bromeliifolia (Rudge) Baker. **COLOMBIA. Boyacá.** San Luis de Gaceno, vereda cafeteros, 04°59'35.8"N 73°03'07.6"W, 832 m, 22 May 2010, *Zabala-R. J.C. et al. 1172* (UPTC).

Aechmea cf. *pendulifolia* André. **COLOMBIA. Boyacá.** Puerto Boyacá, corregimiento de Puerto Pinzón, serranía de Las Quinchas, a 1 km, Reserva Natural El Paujil, junto a la quebrada La Reserva, 6°2'25"N 74°17'60"W, 200 m, 06 Dic 2004, *Aguirre S. 7* (COL). **Casanare.** Sabanalarga, vereda Caño Blanco, 1037201N 1037220E, 831 m, 26 May 2010, *Gil-L. P.A. et al. 751* (UPTC).

Aechmea tillandsioides (Mart. ex Schult. & Schult. f.) Baker. **COLOMBIA. Boyacá.** Puerto Boyacá, corregimiento de Puerto Pinzón, serranía de Las Quinchas, a 1 km, Reserva Natural El Paujil, aguas arriba del río El Ermitaño, subiendo por el caño Cristal hacia la cascada, 6°0'48"N 74°15'50"W, 240 m, 13 Jul 2004, *Aguirre J.A. II* (COL); Puerto Boyacá, corregimiento de Puerto Pinzón, serranía de Las Quinchas, finca de Don Alberto y Calvete, aprox. a 2 km de la finca, junto a una quebrada pequeña, 450 m, 17 Jul 2004, *Aguirre J.A. 14* (COL).

Aechmea veitchii Baker. **COLOMBIA. Casanare.** Monquirá, vereda Ajizal, Bella Isla, 1700 m, 20 Ene 2008, *Hernández A. 12* (UDBC).

Catopsis nutans (Sw.) Griseb. **COLOMBIA. Boyacá.** Monquirá, entre Monquirá y Barbosa, 1500 m, 20 Ago 1969, *Díaz F. M. 79* (UPTC).

Greigia danielii L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Duitama, corregimiento El Carmen, sitio Río Negro, vía a Virolín, cuenca Río Negro, 2700 m, 22 Nov 1994, *Betancur J. 5739* (COL).

Greigia stenolepis L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Duitama, vereda El Carmen, páramo La Rusia, 5°49'31"N 73°3'23"W, 3600 m, *Betancur J. 4200* (COL); Garagoa, vereda Ciénega Valvanera, finca el Secreto, 5°07'39"N 73°16'54"W, 2100-2500 m, 18 Abr 2003, *Betancur J. et al. 100199* (FMB); Ramiriquí, vereda El Chuscal, 1076813N 1087113E, 2737 m, 2 Jun 2010, *Díaz-P. C.N. et al. 145* (UPTC).

Guzmania coriostachya (Griseb.) Mez. **COLOMBIA. Boyacá.** Duitama, corregimiento El Carmen, vereda Santa Elena, cerca al río La Rusia. Finca La Sierra, 5°57'53"N 73°9'20"W, 2700 m, *Betancur J. 4167* (COL); Arcabuco, margen derecho del río Pómea, 10 Oct

1992, *Monroy S. 7* (UPTC); Moniquirá, vereda Ajizal, Bella Isla, 1700 m, 18 Mar 2008, *Crespo F. 91* (UDBC).

Guzmania glomerata Mez & Wecklé. **COLOMBIA. Boyacá.** Garagoa, vereda Ciénaga Valvanera, finca El Secreto, Reserva privada El Secreto, en la carretera a Miraflores, 5°07'39"N 73°16'54"W, 2100, *Betancur J. 10219* (COL); Santa María, vereda Caño Negro, camino entre las fincas Santa Rosita y El Tesoro, ruta a Palo Negro, 4°51'26"N 73°17'11"W, 1550 m, *Betancur J. 10351* (COL); Miraflores, vereda La Rusita, 05°12'007"N 073°11'558"W, 2140 m, 12 May 2010, *Zabala-R. J.C. et al. 962* (UPTC).

Guzmania gloriosa (André) André ex Mez. **COLOMBIA. Boyacá.** Santa María, vereda Caño Negro, finca Santa Rosita, ruta a Palo Negro, 4°51'32"N 73°17'57"W, 1550 m, 03 Nov 2003, *Betancur J. 10338* (COL); Tunja, vereda Barón Germania, Reserva Forestal Protectora El Malmo, 2900-3100 m, 17 Sep 2005, *Enciso F. et al. 18* (UPTC); Zetaquirá, vereda Guanatá, 05°17'0.23"N 073°16'865"W, 2954 m, 7 May 2010, *Zabala-R. J.C. et al. 674* (UPTC).

Guzmania goudotiana Mez. **COLOMBIA. Boyacá.** Miraflores, vereda La Rusita, 05°11'351"N 073°12'217"W, 2135 m, 12 May 2010, *Zabala-R. J.C. et al. 859* (UPTC).

Guzmania lingulata (L.) Mez. **COLOMBIA. Boyacá.** Puerto Boyacá, corregimiento de Puerto Pinzón, serranía de Las Quinchas, a 1 km, Reserva Natural El Paujil, aguas arriba del río El Ermitaño, subiendo por el caño Cristal hacia la cascada, 6°0'48"N 74°15'50"W, 240 m, 13 Jul 2004, *Aguirre J.A. 13* (COL). **Casanare.** Sabanalarga, vereda Caño Blanco, 1039529N 1120225E, 1512 m, 27 May 2010, *Gil-L. P.A. et al. 830* (UPTC).

Guzmania lingulata var. *lingulata*. **COLOMBIA. Boyacá.** El Humbo, 130 miles north of Bogota, *Lawrance 743* (CH).

Guzmania mitis L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Duitama, vereda Santa Elena, finca La Sierra, camino hacia el río La Rusia, 5°57'53"N 73°9'20"W, 2700 m, *Betancur J. 4209* (COL); Duitama, corregimiento el Carmen vía a Virolín, 1550 m, 20 Nov 1994, *Betancur J. 5693* (COL); Duitama, corregimiento El Carmen, carretera El Carmen-Virolín, 2300 m, *Betancur J. 6171* (COL); Garagoa, vereda Ciénaga Valvanera, finca El Secreto, Reserva privada El Secreto, en la carretera a Miraflores, 5°07'39"N 73°16'54"W, 2100 m, *Betancur J. 10215* (COL); Santa María, vereda Caño Negro, camino entre las fincas Santa Rosita y El Tesoro, ruta a Palo Negro, 4°51'26"N 73°17'11"W, *Betancur J. et al. 10353* (COL).

Guzmania monostachya (L.) Rusby ex Mez. **COLOMBIA. Boyacá.** Santa María, Hidroeléctrica de Chivor, Sendero ecológico, 1100 m, 20 Abr 1998, *Betancur J. 7733* (COL); Santa María, veredas de Santa Cecilia y San Rafael en la vía a Teguas entrando por Cachipay, 4°54'54"N 73°13'54"W, 800 m, 26 Abr 2010, *Betancur J. et al. 11684* (COL); Páez, carretera vía Páez, km 96, orilla de la carretera, 1400 m, 12 May 1998, *Rodríguez P. et al. 51* (UPTC).

Guzmania multiflora (André) André ex Mez. **COLOMBIA. Boyacá.** Santa María, vereda Caño Negro, camino entre las fincas Santa Rosita y El Tesoro, ruta a Palo Negro, 4°51'32"N 73°16'59"W, 1600 m, 04 Nov 2003, *Betancur J. et al. 10355* (COL).

Guzmania patula Mez & Wercklé. **COLOMBIA. Boyacá.** Santa María, vereda Calichana-San Rafael, vía a la Almenara, 4°53'30"N 73°15'30"W, 1600 m, 25 Abr 2005, *Betancur J. et al. 11608* (COL); Santa María, carretera Santa María-Bogotá, cercanías del embalse de Chivor, sector Cascada La Setenta, 4°55'4"N 73°18'51"W, 1200 m, 26 Abr 2005, *Betancur J. et al. 11633* (COL); Cubará, Raba-ría, 1100 m, 8 Ago 1973, *Guarín R. 1543* (UPTC); Pajarito, 1200 m, 5 Jun 1997, *Mendoza H. 3490* (FMB); Páez, vereda Loma Alta, 05°4'55.6"N 73°03'55.6"W, 1416 m, 23 May 2010, *Zabala-R. J.C. et al. 1240* (UPTC).

Guzmania rhonhofiana Harms. **COLOMBIA. Boyacá.** Puerto Boyacá, Reserva Natural de Aves El Paujil Norberto Vargas, 6°2'60"N 74°15'0"W, 22 Ago 2006, *Aldana et al. 215* (COL).

Guzmania sp. **COLOMBIA. Boyacá.** Duitama, corregimiento El Carmen, carretera El Carmen-Virolín, 2300 m, 04 Jun 1995, *Betancur J. et al. 6178* (COL); *Guicán*, vereda El Calvario, 3000-3400 m, 01 Ene 2007, *González R. 53* (UDBC); Ráquira, vereda Tapias, sector La Despensa, 1056000N 1101900E, 2682 m, *López R. 12383* (UDBC); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 5°41'31"N 73°27'20" W, 3250 m, 26 Jul 2002, *Prieto et al. 1377* (FMB); Miraflores, vereda La Rusita, 05°11'413"N 073°12'144"W, 2143 m, 12 May 2010, *Zabala-R. J.C. et al. 794* (UPTC).

Guzmania squarrosa (Mez & Sorido) L.B. Sm. & Pittendr. **COLOMBIA. Boyacá.** Villa de Leiva, Santuario de Flora y Fauna de Iguaque, cabaña de Carrizal, 2820 m, 13 Feb 2007, *Betancur J. 4089* (COL); Santa María, Empresa Hidroeléctrica de Chivor, vereda Caño Negro, cuenca del río Batá, 890 m, 22 Abr 1998, *Betancur J. 7771* (COL); Paipa, vereda Peña Blanca localidad San Luis, 5°55'38"N 70°07'45"W, 3065 m, 4 May 2005, *Camacho C. et al. 1* (UPTC); Moniquirá, vereda Ajizal, Bella Isla, 1700 m, 18 Mar 2008, *Crespo*

F. 90 (UDBC); Páez, vereda Colombia Chiquita, 05°3'4.3"N 73°04'02.7"W, 1518, 23 May 2010, *Zabala-R. J.C. et al. 1293* (UPTC).

Guzmania triangularis L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Duitama, corregimiento El Taladro, sitio Limite, finca La Esperanza, 5°59'19"N 73°13'10"W, 2250 m, 21 Nov 1994, *Betancur J. et al. 5715* (FMB); Duitama, carretera el Carmen-Virolín, 2320 m, 23 Nov 1994, *Betancur J. et al. 5796* (COL, UPTC); Quebrada El Pato, El Cidro, río Pomera, 11 km southeast of Moniquira, 5°47'N 73°21'W, 2355 m, 20 Ago 1944, *St. John 20664* (US); Zetaquirá, vereda Guanatá, 5°15'47"N 73°14'36"W, 2138 m, 6 May 2010, *Zabala-R. J.C. et al. 440* (FMB); Miraflores, vereda La Rusita, 05°11'413"N 073°12'144"W, 2143 m, 12 May 2010, *Zabala-R. J.C. et al. 791* (UPTC).

Mezobromelia capituligera (Griseb.) J. R. Grant. **COLOMBIA. Boyacá.** Páez, vereda Colombia Chiquita, 05°3'4.3"N 73°04'02.7"W, 1518 m, 23 May 2010, *Zabala-R. J.C. et al. 1317* (UPTC).

Mezobromelia pleisticha (Greiseb.) Uteley & H. Luther. **COLOMBIA. Boyacá.** Duitama, vía El Carmen-Virolín, 2320 m, 24 Nov 1994, *Betancur J. et al. 5861* (COL); Santa María, Sendero Ecológico de "Hyca Quye", carretera entre Santa María y Juntas. 1075 m, 28 Mar 2001, *Betancur J. et al. 9181* (COL).

Pitcairnia aff. *macarenensis* L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Santa María, carretera vía las Juntas Santa María, lado derecho de la carretera, 22 Abr 1997, *Barragán B. et al. 46* (UPTC); **Casanare.** Yopal, km 1 vía Yopal a Pore, cercanías río Cravo Sur, 750-800 m, 29 Abr 1997, *Contreras C. et al. 40* (UPTC); Yopal, vía Yopal predios río Cravo Sur, 29 Abr 1997, *Bolívar A. et al. 43* (UPTC); Yopal, vía al Moro, 24 Abr 1997, *Jimeno J. et al. 103* (UPTC).

Pitcairnia brachysperma André. **COLOMBIA. Boyacá.** Laguna Seca to Bacheva, Sierra Nevada de Cocuy, 19 Aug 1957, *Grubb P. 605* (K); Pajarito, vía Toquilla a Pajarito (vecindades a Corinto), 1500-1700 m, 25 Mar 1998, *López A. et al. 9* (UPTC); Pajarito, cercanías a Pajarito, 1400-1500 m, 25 Mar 1998, *Soracá V. et al. 10* (UPTC).

Pitcairnia guaritermae André. **COLOMBIA. Boyacá.** Moniquirá, 1916 m, 17 Jun 2008, *Hernández A. & F. Crespo 17* (UDBC).

Pitcairnia grubbiana L.B. Smith. **COLOMBIA. Boyacá,** hill sabana on path from Bachira to Bocota soon after it climbs up out of valley bottom, Sierra Nevada de Cocuy, 2150 m alt, 21 Aug 1957, *Curry G. & Fernández-P. 649* (US).

Pitcairnia kalbreyeri Baker. **COLOMBIA. Boyacá.** Miraflores, vereda La Rusita, 5°12'003"N 73°12'054"W, 2270 m, 11 May 2010, *Zabala-R. J.C. et al. 730* (UPTC).

Pitcairnia lehmannii Baker. **COLOMBIA. Boyacá.** Pajarito, corregimiento de Corinto, 5°18'2"N 72°46'31"W 2200 m, 13 Feb 2007, *Lozano G. 799* (COL).

Pitcairnia macarenensis L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Santa María, Hidroeléctrica de Chivor, Sendero ecológico, 1100 m, 20 Abr 1998, *Betancur J. 7746* (COL); Santa María, Carretera Santa María-Bogotá, cercanías del embalse de Chivor, sector cascada la setenta, 4°55'4"N 73°18'51"W, 1200 m, 26 Abr 2005, *Betancur J. et al. 11634* (COL); Santa María, Sendero Ecológico "Hyca Quye", Central Hidroeléctrica de Chivor S.A., 3 km de Santa María a Juntas, 1075 m, Mar 1998, *Piragua A. 16* (COL).

Pitcairnia maidifolia (C. Morren) Decne. **COLOMBIA. Boyacá.** Santa María, la Carbonera, carretera a Mámbita, 4°46'0"N 73°19'0"W, 600 m, *Betancur J. et al. 8710* (COL, UDBC); Santa María, vereda Caño Negro, camino entre las fincas Santa Rosita y El Tesoro, ruta a Palo Negro, 4°51'32"47"N 73°17'59"W, 1550 m, 03 Nov 2003, *Betancur J. et al. 10352* (COL); Santa María, camino a La Cristalina, 4°50'58"N 73°16'53"W, 850 m, *Jiménez L. C. et al. 311* (COL). **Casanare.** Sabanalarga, vereda Planadas, 1036990N 1124633E, 650 m, 9 Jun 2010, *Gil-L. P.A. et al. 1280* (UPTC); Aguazul, vereda Plan Brisas, 01 Oct 1997, *López R. 3539* (COAH); Sabanalarga, vereda Puerto Nuevo, 4°58'36.1"N 73°01'45.3"W, 580-645 m, 21 May 2010, *Zabala-R. J.C. et al. 1036* (UPTC).

Pitcairnia pungens Kunth. **COLOMBIA. Boyacá.** Garagoa, vereda Ciénaga Valvanera, finca El Secreto, Reserva privada El Secreto, en la carretera a Miraflores, 5°07'39"N 73°16'54"W, 2100 m, 18 Abr 2003, *Betancur J. et al. 10205* (COL).

Pitcairnia sp. **COLOMBIA. Boyacá.** Zetaquirá, vereda Guanatá, 05°15'47"N 073°14'36"W, 2138 m, 6 May 2010, *Zabala-R. J.C. et al. 480* (UPTC).

Pitcairnia squarrosa L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Garagoa, vereda Ciénaga Valvanera, finca El Secreto, Reserva privada El Secreto, en la carretera a Miraflores, 5°07'39"N 73°16'54"W, 2100 m, 18 Abr 2003, *Betancur J. et al. 10203* (COL).

Puya bicolor Mez. **COLOMBIA. Boyacá.** Duitama, corregimiento El Carmen, vía a Virolín, páramo de La Rusia, 3400 m, 19 Nov

1994, *Betancur J. et al. 5649* (COL); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, camino del Cañón de las Clusias, 5°37'20.0"N 73°31'14"W, 2700 m, 9 Jun 2001, *Chols O. et al. 061* (FMB); Pauna, on road to Muzo, "Las Curubitas" (km 114), *García-B. 13218* (COL, US); El Gran Hotel Termales, Paipa, 6 May 1944, Ewan 15642 (COL, US); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, Oct 1979, *Melampy M. 1249* (FMB); Aquitania, alrededores lago Tota, 3000 m, 13 Feb 2007, *Rangel O. 1980* (COL).

Puya boyacana Cuatrec. **COLOMBIA. Boyacá.** Páramo de Guantiva, between Alto de Canutos and Campohermoso, 3300-3400 m, 17 Jul 1940, *Cuatrecasas & García-B. 9756* (COL, F, GH, US).

Puya cf. *santosii* Cuatrec. **COLOMBIA. Boyacá.** Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 20 Jul 1979, *Melampy M. 283* (FMB).

Puya criptantha Cuatrec. **COLOMBIA. Boyacá.** Duitama, corregimiento El Carmen, vía a Virolín, páramo de La Rusia, 3400 m, 19 Nov 1994, *Betancur J. et al. 5648* (COL).

Puya floccosa (Linden) E. Morren ex Mez. **COLOMBIA. Boyacá.** Santa María, Hidroeléctrica de Chivor, Sendero ecológico, 1100 m, 20 Abr 1998, *Betancur J. 7744* (COL); Santa María, Sendero Ecológico de "Hyca Quye", carretera entre Santa María y Juntas. 1075 m, 28 Mar 2001, *Betancur J. et al. 9182* (COL).

Puya goudotiana Mez. **COLOMBIA. Boyacá.** Sierra Nevada del Cocuy, vereda La Cueva, El Cordón, 3550 m, 06 Jun 1973, *Cleef A. M. 10026* (COL); Carretera Sogamoso-Pajarito, Hoya del río Cusiana Vadohondo, carretera, Sogamoso-Pajarito, 2850 m, 30 Mar 1973, *Cuatrecasas J. 28705* (COL); Ráquira, Firta Peña Arriba Camino al páramo de Rabanal, 28 Jun 2012, *López R. et al. 13902* (UDBC).

Puya grubbii L.B. Smith. **COLOMBIA. Boyacá.** On broken cliffs by river, below Bachira, Sierra Nevada de Cocuy, 2050 m alt 25 Aug 1957. *Curry G. & Fernandez 711* (US).

Puya nitida Mez. **COLOMBIA. Boyacá.** Laguna de Tota, páramo de la Sarna, 3450 m, 30 Mar 1973, *Cuatrecasas J. 28700* (COL).

Puya nitida var. *glabrior* L.B. Sm. & Read. **COLOMBIA. Boyacá.** Belén, páramo de Guina, 3300 m, 05 May 1973, *Cleef A.M. 9740* (COL).

Puya santosii Cuatrec. **COLOMBIA. Boyacá.** Aquitania, vereda Hato, laguna, 5°30'0"N 72°55'42"W, 3025 m, Oct 1986, *Rangel O. 407* (COL).

Puya sp. **COLOMBIA. Boyacá.** Villa de Leyva, 29 Jun 1979, *Melampy M. 60* (FMB); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 19 Jul 1979, *Melampy M. 145* (FMB); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 20 Jul 1979, *Melampy M. 284* (FMB); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 13 Sep 1979, *Melampy M. 574* (FMB); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, Oct 1979, *Melampy M. 929* (FMB); Tutasá, páramo de Carnicerías, 3300 m, 26 Feb 1999, *Stancik D. & S. Medina 2602* (FMB).

Puya trianae Baker. **COLOMBIA. Boyacá.** Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 5°41'24"N 73°26'25"W, 3600 m, 12 Dic 2002, *Betancur J. et al. 9866* (FMB, COL).

Puya trianae var. *amplior* L.B. Sm. & Read. **COLOMBIA. Boyacá.** Duitama, páramo de La Rusia, NW-N de Duitama serranía Peña Negra; cerro 1 km al ESE de la laguna Agua Clara, 3970 m, 18 Dic 1972, *Cleef A. M. 7430* (COL).

Racinaea parviflora (Ruiz & Pav.) M. A. Spencer & L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Ramiriquí, vereda Ortigal, 1078815N 1086069E, 2871 m, 1 Jun 2010, *Díaz-P. C.N. et al. 1130* (UPTC); Zetaquira, vereda Guanatá, 05°15'47"N 073°14'36"E, 2138 m, 6 May 2010, *Zabala-R. J.C. et al. 502* (UPTC).

Racinaea penlandii (L.B. Sm.) M.A. Spencer & L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Moniquirá, vereda Ajizal, Bella Isla, 1700 m, 18 Mar 2008, *Crespo F. 86* (UDBC).

Racinaea riocreuxii (André) M. A. Spencer & L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Zetaquira, vereda Guanatá, 05°17'0.23"N 073°16'864"E, 2954 m, 7 May 2010, *Zabala-R. J.C. et al. 673* (UPTC).

Racinaea schumanniana (Wittm.) J. R. Grant. **COLOMBIA. Boyacá.** Miraflores, vereda La Rusita, 05°12'003"N 073°12'054"W, 2270 m, 11 May 2010, *Zabala-R. J.C. et al. 773* (UPTC).

Racinaea sp. **COLOMBIA. Boyacá.** Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 5°41'46"N 73°27'19"W, 2903 m, 30 Jul 2002, Prieto et al. 1424 (FMB); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 5°41'46"N 73°27'19"W, 2903 m, 30 Jul 2002, Prieto et al. 1428 (FMB); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 5°43'471"N 73°27'46"W, 2650 m, 10 Sep 2003, Prieto et al. 1653 (FMB).

Racinaea spiculosa (Griseb.) M. A. Spencer & L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Garagoa, vereda Ciénaga Valvanera, finca El Secreto, 5°07'39"N 73°16'54"W, 2100-2700 m, 18 Abr 2003, Betancur J. et al. 10192 (FMB); Santa Rosa de Viterbo, Finca Santa Rosita, ruta a Palo Negro, 4°51'32"N 73°17'37"W, 1550 m, 03 Nov 2003, Betancur J. et al. 10350 (COL); Santa María, Carretera Santa María-Bogotá, cercanías del embalse de Chivor, sector cascada la setenta, 4°55'4"N 73°18'51"W, 1200 m, 26 Abr 2005, Betancur J. et al. 11631 (COL); Miraflores, vereda La Rusita, 05°12'003"N 073°12'054"W, 2270 m, 11 May 2010, Zabala-R. J.C. et al. 701 (UPTC).

Racinaea subalata (André) M. A. Spencer & L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Duitama, corregimiento El Carmen, vía a Virofín, 2700 m, 20 Jul 1994, Betancur J. et al. 5691 (COL); Garagoa, vereda Ciénaga Valvanera, finca El Secreto, Reserva Privada El Secreto, 5°7'39"N 73°17'28"W, 2100 m, 18 Abr 2003, Betancur J. et al. 10221 (COL); Miraflores, vereda La Rusita, 05°11'351"N 073°12'217"W, 2871 m, 12 May 2010, Zabala-R. J.C. et al. 943 (UPTC).

Racinaea tetrantha (Ruiz & Pav.) M. A. Spencer & L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Duitama, corregimiento El Carmen, vía a Virofín, 2700 m, 20 Nov 1994, Betancur J. et al. 5654 (COL); Garagoa, vereda Ciénaga Valvanera, finca El Secreto, Reserva Privada El Secreto, en la carretera a Miraflores, 5°7'39"N 73°16'54"W, 2100 m, 18 Abr 2003, Betancur J. et al. 10193 (COL); Ramiriquí, vereda El Chuscal, 1084972N 1079598W, 2945 m, 2 Jun 2010, Díaz-P. C.N. et al. 1308 (UPTC); Tunja, vereda Barón Germania, Reserva Forestal Protectora El Malmo, 2900-3100 m, 17 Sep 2005, Enciso F. et al. 19 (UPTC); Finca la Palma, 2900 m, 5 Nov 2005, González A. et al. 12 (UPTC); Paipa, Ranchería el Infierno, 27 Sep 2001, López et al. 65 (UPTC); Villa de Leyva, vereda Capilla, 5°43'471"N 73°27'46"W, 2650-2700 m, 10 Sep 2003, Prieto et al. 1651 (FMB); Tunja, carretera Tunja-Arcabuco, páramo "El Sote", km 12, 3200 m, 14 Feb 1980, Silva R. & H. Pedraza 50 (UPTC); Arcabuco, Finca "La Esperanza", 2700 m, 20 Abr 1980, Silva R. & H. Pedraza 53 (UPTC).

Tillandsia adpressa var *tonduziana* (Mez) L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Bachira, Sierra Nevada de Cocuy, 20 Aug 1957, Grubb et al. 615 (CGE, US).

Tillandsia biflora Ruiz & Pav. **COLOMBIA. Boyacá.** Villa de Leiva, Santuario de Fauna y Flora, 25 Ago 1991, Bastidas S. sn (UDBC); Garagoa, vereda Ciénaga Valvanera, finca El Secreto, Reserva privada El Secreto, en la carretera a Miraflores, 5°07'39"N 73°16'54"W, 2100 m, 18 Abr 2003, Betancur J. et al. 10217 (COL); Moniquirá, 1061884N 1140441W, 1916 m, Hernández A. & F. Crespo 39 (UDBC); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 2700-3000 m, Mar 1989, Luangas R. & J. Franco sn (FMB); Arcabuco, Finca "La Esperanza", 2757 m, 28 Abr 1980, Silva R. & H. Pedraza 57 (UPTC).

Tillandsia brunonis André. **COLOMBIA. Boyacá.** Aquitania, Península de Suse, 5°30'38"N 72°55'0"W, 3050 m, Rangel O. 1976 (COL).

Tillandsia buseri Mez. **COLOMBIA. Boyacá.** Garagoa, vereda Ciénaga Valvanera, finca El Secreto, Reserva privada El Secreto, en la carretera a Miraflores, 5°07'39"N 73°16'54"W, 2100 m, 18 Abr 2003, Betancur J. et al. 10191 (COL); Ramiriquí, vereda El Chuscal, 1084972N 1079598W, 2945 m, 2 Jun 2010, Díaz-P. C.N. et al. 1310 (UPTC); Zetaquirá, vereda Guanatá, 05°17'0.23"N 073°16'864"E, 2954 m, 7 May 2010, Zabala-R. J.C. et al. 671 (UPTC).

Tillandsia clavigera Mez. **COLOMBIA. Boyacá.** Santa María, vereda Caño Negro. Camino a Copa Blanca, desviación del camino a Palo Negro, 4°51'47.8"N 73°17'27.8"W, 1600 m, 06 Nov 2003, Betancur J. et al. 10395 (COL).

Tillandsia cf. *fasciculata* Sw. **COLOMBIA. Casanare.** Paz de Ariporo, corregimiento La Hermosa, finca Nicaragua, 5°36'23.8"N 70°15'35.7"W, 113 m, 31 Oct 2004, Ramírez J. G. et al. 9139 (FMB).

Tillandsia chartacea L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Vereda Peña Blanca, 3058 m, 5 Nov 2010, Bernal V. et al. 54 (UPTC); Paipa, La Palma, finca la Palma, 5°55'44"N 73°08'09"W, 2999 m, 5 Nov 2005, González A. et al. 6 (UPTC).

Tillandsia clavigera Mez. **COLOMBIA. Boyacá.** Villa de Leiva, 2400 m, 27 May 1994, Gómez S. et al. 48 (UPTC); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, May 1989, Luangas R. & J. Franco sn (FMB); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, Jul 1989, Luangas R. & J. Franco sn (FMB).

Tillandsia compacta Griseb. **COLOMBIA. Boyacá.** Moniquirá, vereda Ajizal, Bella Isla, 1700 m, 18 Mar 2008, Crespo F. 97 (UDBC); Tunja, vereda Barón Germania, Reserva Forestal Protectora El Malmo, 2900-3100 m, 17 Sep 2005, Enciso F. et al. 20 (UPTC); Zetaquirá, vereda Guanatá, 05°17'0.23"N 073°16'864"E, 2954 m, 7 May 2010, Zabala-R. J.C. et al. 670 (UPTC).

Tillandsia complanata Benth. **COLOMBIA. Boyacá.** Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 5°42'N 73°27' W, 2800-2900 m, 10 Dic 2002, *Betancur J. et al. 9822* (FMB); Duitama, 2600 m, (COL); Arcabuco, 2730 m, (COL); Garagoa, vereda Ciénaga Valvanera, finca El Secreto, Reserva privada El Secreto, en la carretera a Miraflores, 5°07'39"N 73°16'54"W, 2100 m, 18 Abr 2003, *Betancur J. et al. 10216* (COL); Santa María, 1550 m, municipio de Santa María, vereda Caño Negro, finca Santa Rosita, ruta a Palo Negro, 4°51'32"N 73°17'59"W, 1550 m, 03 Nov 2003, *Betancur J. et al. 10355* (COL); Ramiriquí, vereda El Chuscal, 1078176N 1086415W, 2886 m, 1 Jun 2010, *Díaz-P. C.N. et al. 1081* (UPTC); vereda Ortigal, 1078815N 1086069E, 2871 m, 1 Jun 2010, *Díaz-P. C.N. et al. 1096* (UPTC); Villa de Leiva, Santuario de Fauna y Flora Iguaque, camino hacia las lagunas, 2840-3000 m, 19 Nov 1992, *González F. et al. 2624* (FMB, UPTC); Duitama a Charalá, 29 Ago 1953, *Langenheim J. H. 3625* (UC, US); La Rusia, Duitama, 14 Nov 1945, *Uribe-U. L. 1084* (COL).

Tillandsia confinis L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Duitama, vía Duitama-Charalá, 20 Ago 1991, *Ávila A. et al. 18* (UPTC); Arcabuco, Cañón del río Pomeca, 5°48'80"N 73°28'97" W, 2400 m, 15 Abr 1997, *Mendoza H.3470* (FMB).

Tillandsia denudata André. **COLOMBIA. Boyacá.** Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, vereda Capilla Dos, sector Carrizal, 5°42'25"N 73°27'35"W, 2700 m, 11 Dic 2002, *Betancur J. et al. 9846* (COL); Villa de Leiva, Santuario de Fauna y Flora Iguaque, quebrada San Francisco, 27 May 1994, *Leonoro C. et al. 36* (UPTC); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 2700-300 m, Jul 1989, *Luangas R. & J. Franco sn* (FMB); Sora, vereda Caitoque, 5°35'4"N 73°26'20"W, 25 Dic 2003, *González F. A. 4135* (COL); Villa de Leyva, carretera Villa de Leyva-Arcabuco, 5°42'N 73° 31'W, 2300 m, 30 Jun 1996, *Mendoza H. & C. Samper* (FMB); Arcabuco, finca La Esperanza, 29 Abr 1980, *Silva R. & H. Pedraza, 3* (UPTC).

Tillandsia elongata Kunth. **COLOMBIA. Casanare.** Paz de Ariporo, corregimiento La Hermosa, 5°38' 15.9"N 73°12'41.0"W, 120 m, 11 Nov 2004, *Ramírez J. & G. Morales 9426* (COAH).

Tillandsia fasciculata Sw. **COLOMBIA. Boyacá.** Santa María, vereda La Cristalina, 850 m, 26 Mar 2001, *Betancur J. et al. 9049* (COL).

Tillandsia fendleri Griseb. **COLOMBIA. Boyacá.** Santa María, Empresa Hidroeléctrica de Chivor, vereda Caño Negro, cuenca del río Batá, 890 m, 22 Abr 1998, *Betancur J. 7772* (COL); Santa María, vereda La Cristalina, 850 m, 26 Mar 2001, *Betancur J. 9049* (COL); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 5°41'24.2"N 73°26'25.3"W, 3000-3100 m, 13 Dic 2002, *Betancur J. et al. 9896* (COL, FMB); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 5°37'20"N 73°31'14"W, 2700 m, 9 Jun 2001, *Chols O. et al. 040* (FMB); Ramiriquí, vereda Ortigal, 1078815N 1086069E, 2871 m, 1 Jun 2010, *Díaz-P. C.N. et al. 1101* (UPTC); Villa de Leyva, subiendo por la montaña arriba del hotel Duruelo, 5°38'19"N 73°31'43"W, 2500 m, 5 Abr 1996, *Mendoza H. 1104* (FMB); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 5°41'46"N 73°27'19"W, 2903 m, 30 Jul 2002, *Prieto et al. 1431* (FMB).

Tillandsia fendleri var. *reducta* (L.B. Sm.) L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Santa María, vereda Caño Negro, finca Santa Rosita, ruta a Palo Negro, 4°51'32"N 73°17'59"W, 1550 m, 03 Nov 2003, *Betancur et al. 10341* (COL).

Tillandsia flexuosa Sw. **COLOMBIA. Boyacá.** Tipacoque, Quebrada seca La Chivatera, a 10 m (aprox) del río Chicamocha, 1100 m, 11 Jun 2003, *Díaz C. & S. Albesiano 1546* (COL). **Casanare.** Orocué, Reserva Natural Palmarito, 4°48'49.1"N 71°39'38.1"W, 147 m, Sep 2010, *Córdoba M. P. & H. Mendoza 5047* (FMB); Paz de Ariporo, corregimiento La Hermosa, finca Nicaragua, 5°36'23.8"N 70°15'35.7"W, 113 m, 8 Nov 2004, *Ramírez J. G. et al. 9244* (FMB); Paz de Ariporo, corregimiento La Hermosa, Finca Nicaragua, 5°36'37"N 70°21'49"W, 115 m, 08 Nov 2004, *Ramírez J. 9244* (COL).

Tillandsia incarnata Kunth. **COLOMBIA. Boyacá.** Villa de Leyva, camino del Cañón de las Clusias, 5°37'20.0"N 73°31'14"W, 2700 m, 9 Jun 2001, *Chols O. et al. 013* (FMB); Villa de Leyva, subiendo por la montaña arriba del hotel Duruelo, 5°38'19"N 73°31'43"W, 2500 m, 5 Abr 1996, *Mendoza H. 1110* (FMB); Motavita, anticlinal de Motavita, cerca de San Ricardo, 2740 m, 27 Ene 1984, *Melo M. 18* (UPTC); Aquitania, Península de Susaca, alrededores, lago Tota, 5°33'57"N 72°53'42"W, 3050 m, *Rangel O. 392* (COL); Villa de Leyva, vereda Llano de Árbol, 5°39'30.5"N 73°34'22.2"W, 2085 m, 7 Oct 2004, *Reyes S. & K. Vergara 44* (FMB); Villa de Leiva, Santuario de Fauna y Flora Iguaque, quebrada San Francisco, 2400 m, 27 May 1994, *Rojas G. et al. 30* (UPTC); Tunja, en bosque de eucalipto, 2820 m, 10 Ene 1980, *Silva R. & H. Pedraza 41* (UPTC).

Tillandsia longifolia Baker. **COLOMBIA, Boyacá.** Garagoa, vereda Ciénaga Valvanera, finca El Secreto, Reserva privada El Secreto, en la carretera a Miraflores, 5°07'39"N 73°16'54"W, 2100 m, 18 Abr 2003, *Betancur J. et al. 10214* (COL).

Tillandsia myriantha Baker. **COLOMBIA, Boyacá.** Santa María, Empresa Hidroeléctrica de Chivor, vereda Caño Negro, cuenca del río Batá, 890 m, 21 Abr 1998, *Betancur J. 7787* (COL).

Tillandsia pallescens Betancur & Néstor García. **COLOMBIA, Boyacá.** Tunja, vereda Barón Germania, Reserva Forestal Protectora El Malmo, 3100, 17 Sep 2005, *Enciso F. et al. 17* (UPTC).

Tillandsia pereziana André. **COLOMBIA, Boyacá.** Páez, vereda Yamontica, Dic 2003, *Barrera E. 25* (FMB).

Tillandsia polystachia (L.) L. **COLOMBIA, Boyacá.** Santa María, veredas de Santa Cecilia y San Rafael en la vía a Teguas entrando por Cachipay, 4°54'54"N 73°13'54"W, 800 m, 26 Abr 2005, *Betancur J. et al. 11681* (COL).

Tillandsia recurvata (L.) L. **COLOMBIA, Boyacá.** Villa de Leyva, cerca Infiernito, Ene 1994, *Barrera E. 86* (FMB); Villa de Leyva, Camino debajo de la plaza El Carmen, 2210 m, Jul 2003, *Bello M. A. 383* (FMB); Carretera hacia Arcabuco, vivero de Inderena, 23 Mar 1991, *Castillo R. 3* (UPTC); Tunja, alrededores de la UPTC, 14 Sep 1968, *Corredor H. sn* (UPTC); Villa de Leyva, Camino del Cañón de las Clusias, 5°37'20.0"N 73°31'14"W, 2700 m, 9 Jun 2001, *Chols O. et al. 083* (FMB); Soata, *Cuatrecasas 1001* (F, GH, US, COL); Tota, lago de Tota, isla Santa Helena, 20 Dic 1993, *Higuera L. 6* (UPTC); Ráquira, Resguardo Oriente, 5°33'08.4"N 73°37'55.5"W 2184 m, *López R. 12210* (UDBC); Soatá, vereda Los Molinos. En barranco rocoso, 1045 m, 10 Jun 1973, *Rincón C. 65* (UPTC); Villa de Leyva, Zona sur del Santuario de Iguaque, quebrada San Francisco, 27 May 1994, *Rojas S. et al. 19* (UPTC).

Tillandsia restrepoana André. **COLOMBIA, Boyacá.** Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 5°42'25"N 73°27'35"W, 2700-2800 m, 11 Dic 2002, *Betancur J. et al. 9854* (COL, FMB); Soacha, Carretera Socha-Los Pinos, km 41. Filo 2 km al N del Alto Las Pilas y 4 km de Socha, 2970 m, 22 May 1973, *Cleef A. M. 9892* (COL); Quebrada Chorro Grande, Sierra Arcabuco, Duitama a Charalá, 29 Aug 1953, *Langenheim J. H. 3622* (UC).

Tillandsia reversa L.B. Sm. **COLOMBIA, Boyacá.** Moniquirá, vereda Ajizal, Bella Isla, 1700 m, *Crespo F. 94* (UDBC).

Tillandsia schultzei Harms. **COLOMBIA, Boyacá,** río Pomeca, north- west of Arcabuco, 20 Aug 1944, *St. John 20677* (US).

Tillandsia sp. **COLOMBIA, Boyacá.** Villa de Leyva, vereda La Capilla, 5°42'02.5"N 73°31'10.1"W, Dic 2005, *Castellanos L. 257* (FMB); Ráquira, Resguardo Oriente. Sector La Quinta cerca a la quebrada la Fragua, 5°33'08.4"N 73°37'55.5"W, 16 Dic 2006, *López R. & A. Páez 12213* (FMB); Guicán, vereda El Calvario, 6°20'15.0"N 73°40'30.5"W 3300-3400 m, *López R. et al. 12295* (UDBC); Villa de Leyva, vereda La Capilla, 5°43'471"N 73°27'46"W, 2650-2700 m, 9 Sep 2003, *Prieto et al. 1603* (FMB); Villa de Leyva, vereda La Capilla, 5°43'471"N 73°27'46"W, 2650-2700 m, 9 Sep 2003, *Prieto et al. 1612* (FMB); Siachoque, vereda Cormechoque arriba, quebrada la Chapa, 5°30'53.8N 73°11'16.2"W, 3098 m, 20 Dic 2005, *Robles A. 186* (FMB); Villa de Leyva, vereda La Capilla, 2200 m, 18 Oct 1998, *Stancik D. et al. 974* (FMB); Sutamarchán, Serranía Marchán, vereda Cañón, 2500-2600 m, 29 Oct 1998, *Stancik D. 1122* (FMB); Gachantiva, vereda Savedras de Rocancio, 5°43'33"N 73°32'01"W, 2600 m, 2 Nov 1998, *Stancik D. 1164* (FMB).

Tillandsia subalata André. **COLOMBIA, Boyacá.** Quebrada Chorro Grande, Duitama to Charala, 29 Aug 1953, *Langenheim J. H. 3624* (UC, COL); Duitama, Finca la Pradera, vía Duitama-Charalá, 2700 m, 22 Mar 1994, *Rangel O. et al. 11928* (FMB).

Tillandsia suescana L.B. Sm. **COLOMBIA, Boyacá.** Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 2750-2890 m, Jul 1989, *Luangas R. & J. Franco sn* (FMB).

Tillandsia tetrantha Ruiz & Pav. **COLOMBIA, Boyacá.** Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 2800-3130 m, Jul 1989, *Luangas R. & J. Franco sn* (FMB); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 3 Jul 1979, *Melampy M. 144* (FMB); Duitama, km 32 carretera Virolín, 2900 m, *Uribe, L.* (COL).

Tillandsia tetrantha var *densiflora* (André) L.B. Sm. **COLOMBIA, Boyacá,** Duitama, Virolín, 2 Sep 1967, *Uribe 5957* (COL, US).

Tillandsia tovensis Mez. **COLOMBIA, Boyacá.** Santa María, vereda Caño Negro, camino entre las fincas Santa Rosita y El Tesoro, ruta a Palo Negro, 4°51'32"N 73°16'59"W, 1600 m, 04 Nov 2003, *Betancur J. et al. 10363* (COL).

Tillandsia turneri Baker. **COLOMBIA, Boyacá.** Ramiriquí, vereda El Chuscal, 1078176N 1086415W, 2846 m, 1 Jun 2010, *Díaz-P. C.N. et al. 1042* (UPTC); vereda Ortigal, 1078815N 1086069E, 2871 m, 1 Jun 2010, *Díaz-P. C.N. et al. 1098* (UPTC); vereda El Chuscal, 1084972N 1079598W, 2945 m, 2 Jun 2010, *Díaz-P. C.N. et al. 1309* (UPTC); Tunja, Santuario de Iguaque, 5°40'46"N 73°28'48"W, *Herbario Nacional Colombiano* (COL); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 3000-3200 m, Jul 1989, *Luangas R. & J. Franco sn* (FMB); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 3 Jul 1979, *Melampy M. 122* (FMB); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 9 Ago 1979, *Melampy M. 375* (FMB); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, Oct 1979, *Melampy M. 1270* (FMB); Arcabuco, vereda Rupavita, 25 Mar 1995, *Ortíz N. et al. 6* (UPTC).

Tillandsia turneri var *turneri*. **COLOMBIA. Boyacá**, Valle del Cocuy, 15 Sep 1938, *Cuatrecasas 1751* (F, US); Buenos Aires (Station 95) on Paramo Rusia, Duitama to Charala, 17 Aug 1953, *Langenheim J. H. 3486* (UC, US).

Tillandsia usneoides (L.) L. **COLOMBIA. Boyacá**. Santa María, Sendero Ecológico de “Hycá Quye”, carretera entre Santa María y Juntas, 1075 m, 27 Mar 2001, *Betancur J. et al. 9110* (COL); Santa María, vereda Caño Negro, camino entre las fincas Santa Rosita y El Tesoro, ruta a Palo Negro, 4°51'32"N 73°16'59"W, 1600 m, 03 Nov 2003, *Betancur J. 10359* (COL); Guateque to Guayatá, *Cuatrecasas J. 9706* (F, US, COL); Ráquira, Resguardo Oriente. Sector La Quinta cerca a la quebrada la Fragua, 5°33'08.4"N 73°37'55.5"W, 2184 m, 16 Dic 2006, *López R. & A. Páez 12215* (FMB); Sutamarchán, carretera Tunja-Chiquiquirá, *Sarmiento F. 1815* (COL).

Vriesea crenulipetala (Mez) L.B. Sm. (Mez) L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá**. Santa María, Empresa Hidroeléctrica de Chivor, vereda Caño Negro, cuenca del río Batá, 890 m, 22 Abr 1998, *Betancur J. 7748* (COL); Santa María, vereda Caño Negro. Camino a Copa Blanca, desviación del camino a Palo Negro, 4°51'47.8"N 73°17'27.8"W, 1600 m, 06 Nov 2003, *Betancur J. et al. 10394* (COL).

Vriesea chrysostachys E. Morren. **COLOMBIA. Casanare**. Aguazul, vereda Cupiagua, 02 Oct 1997, *López R. 3598* (COAH).

Vriesea didistichoides (Mez) L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá**. Santa María, Empresa Hidroeléctrica de Chivor, vereda Caño Negro, cuenca del río Batá, 890 m, 22 Abr 1998, *Betancur J. 7784* (COL).

Vriesea elata (Baker) L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá**. Cubará, Rabararía, 1100 m, 8 Ago 1973, *Guarín R. 1538* (UPTC).

Vriesea fragrans (André) L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá**. Duitama, corregimiento El Cármen, vía a Virofín, 2700 m, 20 Nov 1994, *Betancur J. 5695* (COL); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora Iguaque, capilla dos, 5°42'25"N 73°27'35"W, 2700-2800 m, 11 Dic 2002, *Betancur J. et al. 9855* (FMB, COL); Santa María, vereda Caño Negro, camino entre las fincas Santa Rosita y El Tesoro, ruta a Palo Negro, 4°51'32"N 73°16'59"W, 1550 m, 03 Nov 2003, *Betancur J. et al. 10337* (COL); Santa María, camino entre el río Batá y la finca San Antonio, 4°51'30.9"N 73°16'49.8"W, 900-1300 m, 7 Nov 2003, *Betancur J. et al. 10411* (COL, FMB); Arcabuco, Santuario de Fauna y Flora Iguaque, 2800 m, 1 Jun 1994, *Gómez G. et al. 79* (UPTC); Villa de Leyva, Santuario de Fauna y Flora Iguaque, 2700-2850 m, Jul 1989, *Luangas R. & J. Franco sn* (FMB); Arcabuco, Santuario de Fauna y Flora de Iguaque, 2750 m, 6 May 1990, *Rocha Y. sn* (UDBC).

Vriesea heliconioides (Kunth) Hook. ex Walp. **COLOMBIA. Boyacá**. Puerto Boyacá; corregimiento de Puerto Pinzón, Reserva Natural de Aves El Paujil, 6°2'60"N 74°15'0"W, 170 m, 22 Ago 2006, *Torres J. et al. 215* (COL).

Vriesea heterandra (André) L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá**, Bachira, Sierra Nevada del Cocuy, 20 Aug 1957, *Grubb, Curry & Fernández 614* (K, US).

Vriesea incurva (Griseb.) Read. **COLOMBIA. Boyacá**. Santa María, 1150 m, (COL); Santa María, Empresa Hidroeléctrica de Chivor, vereda Caño Negro, cuenca del río Batá, 890 m, 21 Abr 1998, *Betancur J. 7786* (COL); Santa María, vereda Caño Negro, camino entre las fincas Santa Rosita y la quebrada La cristalina, 4°51'24.1"N 73°17'07.1"W, 1150 m, 05 Nov 2003, *Betancur J. et al. 10372* (COL).

Vriesea ospinae H. Lutero. **COLOMBIA. Boyacá**. Santa María, Hidroeléctrica de Chivor, El Rebosadero, 890-1500 m, 18 Abr 1998, *Betancur J. 7707* (UDBC); Santa María, vereda Arrayanes, 4°50'57.8"N 73°13'45.3"W, 400-500 m, 24 Abr 2005, *Betancur J. et al. 11569* (FMB).

Vriesea pereziana (André) L.B. Sm. Villa de Leyva, Santuario de Flora y Fauna de Iguaque, Cabaña de Carrizal, 2740 m, *Betancur J. 4037* (COL).

Vriesea rubra (Ruiz & Pav.) Beer. **COLOMBIA. Boyacá**. Santa María, Carretera Santa María - San Luis de Gaceno, vereda Hoya Grande, 550 m, 19 Abr 1998, *Betancur J. 7727* (COL); Santa María, Empresa Hidroeléctrica de Chivor, vereda Caño Negro, cuenca del río Batá, 850 m, 22 Abr 1998, *Betancur J. 7777* (COL); Puerto Boyacá, corregimiento de Puerto Pinzón, serranía de Las Quinchas, finca de don Javier y Mañe, 350 m, 34 Jul 2004, *Aguirre J.A. 18* (COL). **Casanare**. Monterrey, vereda El Porvenir, 1036430N 1124766E, 981 m, 9 Jun 2010, *Gil-L. P.A. et al. 1188* (UPTC).

Vriesea rubrobracteata Rauh. **COLOMBIA. Boyacá**. Zetaquira, vereda Guanatá, 05°15'47"N 073°14'36"E, 2138 m, 6 May 2010, *Zabala-R. J.C. et al. 505* (UPTC).

Vriesea sanguinolenta Cogn. & Marchal. **COLOMBIA. Boyacá**. Puerto Boyacá, corregimiento de Puerto Pinzón, serranía de Las

Quinchas, a 1 km, Reserva Natural El Paujil, aguas arriba del río El Ermitaño, 6°2'45"N 74°19'12"W, 190 m, 23 Jul 2004, *Aguirre J.A. 17* (COL).

Vriesea sp. **COLOMBIA. Boyacá.** Ramiriquí, vereda Ortigal, 1078815N 1086069E, 2871 m, 1 Jun 2010, *Díaz-P. C.N. et al. 1137* (UPTC).

Vriesea tequendamae (André) L.B. Sm. **COLOMBIA. Boyacá.** Villa de Leyva, vereda Ciénaga Valvanera, finca El Secreto, Reserva privada El Secreto, en la carretera a Miraflores, 5°07'39"N 73°27'35"W, 2700 m, 11 Dic 2002, *Betancur J. et al. 9845* (COL); Garagoa, vereda Ciénaga Valvanera, finca El Secreto, Reserva privada El Secreto, en la carretera a Miraflores, 5°07'39"N 73°16'54"W, 2100 m, 18 Abr 2003, *Betancur J. et al. 10190* (COL).

Werauhia sanguinolenta (Cogn. & Marchal) J.R. Grant. **COLOMBIA. Boyacá.** Santa María, veredas de Santa Cecilia y San Rafael en la vía a Teguas entrando por Cachipay, 4°54'54"N 73°13'54"W, 800 m, 26 Abr 2002, *Betancur J. 11682* (COL); Puerto Boyacá, corregimiento de Puerto Pinzón, serranía de Las Quinchas, a 1 km, Reserva Natural El Paujil, aguas arriba del río El Ermitaño, 6°2'45"N 74°19'12"W, 190 m, 23 Jul 2004, *Aguirre J.A. 17* (COL).

NOVEDADES EN ASTERÁCEAS COLOMBIANAS III

Santiago Díaz-Piedrahita*, Betsy Viviana Rodríguez-Cabeza**

RESUMEN

Díaz-Piedrahita S., V.M., B.V. Rodríguez-Cabeza: Novedades en asteráceas colombianas III. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **36** (142): 166-177, 2013. ISSN 0370-3908.

En desarrollo de la revisión taxonómica de las especies colombianas de *Chromolaena* (Eupatorieae, Praxelinae) se encontraron tres novedades que enriquecen la flora de Colombia. Estas novedades son descritas e ilustradas; se discuten sus afinidades y se hacen comentarios en relación con su hábitat, distribución y época de floración.

Palabras clave: Asteraceae, *Chromolaena*, Eupatorieae, Praxelinae.

ABSTRACT

During the ongoing taxonomic revision of the genus *Chromolaena* (Eupatorieae, Praxelinae) in Colombia we have found three new species; these taxa are named, described and illustrated. Commentaries are given to their affinities and differences.

Kew words: Asteraceae, *Chromolaena*, Eupatorieae, Praxelinae.

Introducción

En esta tercera entrega de la serie Novedades en Asteráceas Colombianas (Díaz-Piedrahita & Rodr.-Cabeza, 2011; Díaz-Piedrahita & Rodr.-Cabeza, 2012), se describen e ilustran tres especies nuevas de *Chromolaena* DC. (Eupatorieae, Praxelinae) propias de la flora de Colombia y que se

encontraron en desarrollo de la revisión de este género para Colombia.

El género *Chromolaena* pertenece a la tribu Eupatorieae, subtribu Praxelinae (King & Robinson, 1987; Funk *et al.*, 2009) y comprende cerca de 170 especies (King & Robinson, 1987; Prusky, 1992; Badillo, 1995; Turner, 1997),

* Miembro de número Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Apartado 44763, Bogotá D.C., Colombia. Correo electrónico: sdiaz.piedrahita@gmail.com

** Candidata Maestría en Ciencias Biológicas -Línea Sistemática-, Universidad Nacional de Colombia. Correo electrónico: bvrodriuezc@unal.edu.co, betsyviviana@gmail.com

de las cuales 27 se registran para la flora colombiana. Este grupo se distribuye entre el nivel del mar y los 3900 m de altitud, desde el sur de los Estados Unidos hasta el sur de Argentina, con mayor concentración de especies en Brasil. Por su amplia distribución se destacan *Ch. ivifolia* (L.) R.M. King & H. Rob., *Ch. laevigata* (Lam.) R.M. King & H. Rob. y *Ch. odorata* (L.) R.M. King & H. Rob., esta última la única especie con individuos introducidos en África y Asia.

Las especies de *Chromolaena* se reconocen morfológicamente por ser hierbas, arbustos o, raras veces, lianas, con hojas opuestas, sinflorescencias de capítulos corimbosos o tirsoideos, raramente solitarios, involucreo cilíndrico alargado con filarias decrecientes, fuertemente imbricadas y con el ápice coloreado, las cuales permanecen agrupadas hasta después de la anthesis, cuando se abren y desprenden dejando el receptáculo completamente desnudo; el estilo es glabro y no se engrosa en su base, las ramas estigmáticas son lineales o ligeramente engrosadas distalmente, el aquenio es prismático y generalmente presenta cinco costillas; el papo presenta abundantes cerdas escábridas y persistentes (King & Robinson, 1987; Bremer, 1994). De acuerdo con King & Robinson (1970, 1987), *Chromolaena* se diferencia de los demás géneros de Praxelinae por presentar papo con numerosas cerdas capilares escábridas, receptáculo liso a ligeramente convexo, así como corolas con tubo delgado y lóbulos tan largos como anchos.

1. *Chromolaena baccharidifolia* Rodr.-Cabeza & S. Díaz, sp. nov. **Figs. 1, 4.**

TIPO: COLOMBIA. **Cundinamarca:** Camino real Nocaima-Vergara, vereda centro, 1250 m, 16 ene 2006, *W. Delgado 16* (Holotypus COL [512095]).

Etimología. El epíteto alude a la forma de las hojas, similares a las de algunas especies de *Baccharis*.

Chromolaena perglabrae affinis a qua imprimis differt capitulis cum pluribus filariis (32-43 vs 15-20) et flosculis plurimis (24-41 vs. 5-6); petiolis longioribus; tubis flosculorum minoribus.

Arbusto hasta 3 m de altura. **Ramas** cilíndricas, glabras. **Hojas** pecioladas, peciolo hasta 2.5 cm de largo, glabro; lámina cartácea, discolora, 10-15 x 2.5-3.5 cm, angostamente ova-da, la relación largo-ancho 3-6:1, ápice largamente acuminado, base obtusa o aguda, decurrente sobre el peciolo, margen aserrada, con 20-26 dientes por lado, dientes 0.8-2 x 2-9 mm, revoluta, haz lisa, nítida, glabra o con escasos pelos sobre la venación principal, rara vez glandulosa, envés glabro o con pelos escasos sobre la venación principal, glanduloso; triplinerve, venas principales prominentes tanto por la haz

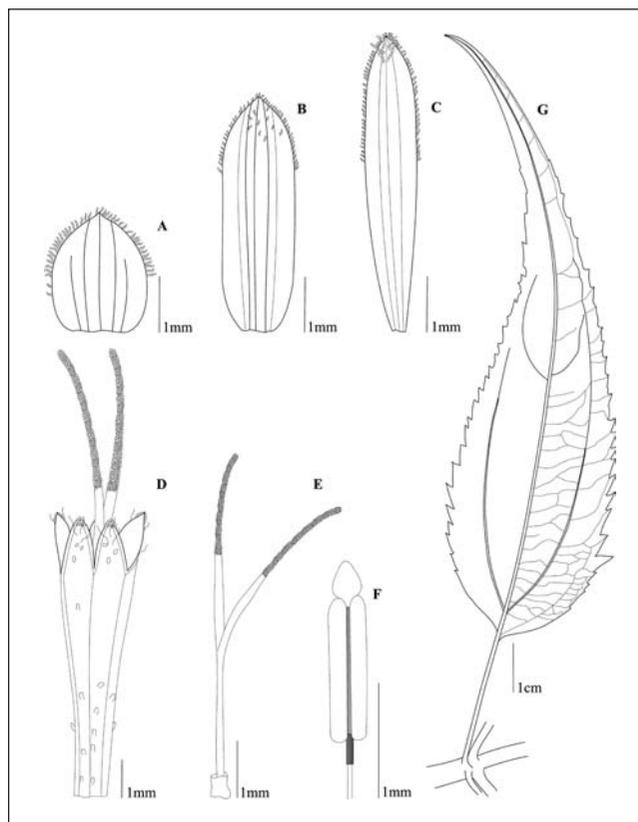


Figura 1. *Chromolaena baccharidifolia* **A.** Filaria externa vista por el envés; **B.** Filaria intermedia vista por el envés; **C.** Filaria interna vista por el envés; **D.** Flósculo; **E.** Pistilo; **F.** Estambres; **G.** Hoja. Diseño digital de B.V. Rodríguez-Cabeza, elaborado con base en el ejemplar tipo.

como por el envés, venas secundarias arqueadas, prominú-las en ambas caras. **Sinflorescencias** terminales de capítulos corimbosos, 18-26.5 cm de largo, glabras, rara vez glandu-losas, ramas profundamente canaliculadas; ramas inferiores 13.5-23 cm de largo con porción terminal fértil 4.5-10 cm de largo y 23-328 capítulos, porción vegetativa 6.5-15 cm de largo, ebracteada o hasta con 2 pares de brácteas. **Capítulos** 7.7-9 x 2.5-3.8 mm, en glomérulos 2-3 capitulados, sésiles o a veces pedicelados, pedicelos hasta 1.1 cm de largo, sostenidos por una bráctea angostamente ovada hasta 6 mm de largo, generalmente dispuesta en la base del pedicelo, gla-bros. **Involucreo** 6.2-8 x 2.5-3.8 mm, cilíndrico; filarias 32-43 por capítulo, dispuestas en 9-10 series, 1-5 nervadas, con ápice agudo, obtuso o redondeado, todas con margen ciliada o con cilios sólo en la mitad superior o ápice, dorsalmente glabras o con pelos escasos en el ápice; filarias externas 1.5-3 x 0.8-1.8 mm, ovadas u oblongas, filarias intermedias 3-4.2 x 0.9-2 mm, elípticas, oblongas o angostamente oblongas, filarias internas 5.1-6 x 0.7-1.5 mm, angostamente obova-

das o angostamente-elípticas. **Receptáculo** 1.2-2 x 0.7-1 mm, epaleáceo. **Flósculos** 24-41 por capítulo, corola 3-4.4 x 0.6-0.8 mm incluyendo los lóbulos de la corola, infundibuliforme abruptamente ensanchada desde la mitad, blancas o rosadas, externamente glabra o con tricomas glandulosos; lóbulos 0.5-0.7 x 0.4-0.5 mm, externamente glabros o glandulosos; tubo 1-1.2 mm de largo. **Anteras** 1.6-2 mm de largo, apéndices apicales 0.2-0.3 x 0.1-0.2 mm, collar 0.3 mm de largo, porción libre de los filamentos 0.7-0.8 mm de largo. **Pistilo** 6.3-7.3 mm de largo, estilo 3-3.3 mm de largo, ramas estigmáticas 3.3-4 mm de largo, nectario 0.3 x 0.2-0.3 mm. **Aquenio** 2.2-3.1 x 0.4-0.5 mm; costillas 4, setosas; espacios intercostales glabros; papo 2.7-3.8 mm de largo, con 30-32 cerdas.

Afinidad. *Chromolaena baccharidifolia* se distingue por sus hojas angostamente ovadas, glabras, notablemente aserradas y largamente acuminadas, así como por sus largos peciolo y por presentar capítulos sésiles. A primera vista se asemeja a *Ch. perglabra*, especie de la que se diferencia principalmente por el mayor número de flósculos (24-41 vs. 5-6 por capítulo) y el mayor número de filarias (32-43 vs. 15-20 por capítulo); adicionalmente presenta peciolo más largos (hasta 2.5 cm vs. hasta 1.8 cm de largo), lámina foliar a veces glandulosa por la haz, siempre glandulosa por el envés (vs. lámina foliar nunca glandulosa por la haz, rara vez glandulosa por el envés), capítulos sésiles o con pedicelos hasta 1.1 cm de largo (vs. capítulos sésiles o con pedicelos hasta 0.3 cm de largo), corola con lóbulos externamente glabros o glandulosos (vs. lóbulos externamente glandulosos o pilosoglandulosos) y tubo de menor longitud (1-1.2 mm vs. hasta 3 mm).

Hábitat. *Chromolaena baccharidifolia* crece en bordes de camino (*H. Sanint* 275).

Distribución. Esta especie es endémica de Colombia. Crece en la región Caribe en los departamentos de La Guajira y Magdalena y en la región Andina en los departamentos de Santander, Cundinamarca y Huila entre los 762-3000 m de altitud.

Floración. Se registraron flores y frutos en los meses de enero y diciembre.

Nombre vernáculo. “Jarilla” (Cundinamarca). El nombre jarilla hace alusión a la forma de la hoja, que evoca la lengua del jara o fara (*Didelphis marsupialis* L.). Este nombre se aplica a diferentes especies de la familia Asteraceae, entre ellas: *Alloispermum caracasenum* (Kunth) H. Rob., *Austro eupatorium inulifolium* (Kunth) R.M. King & H. Rob., *Bidens rubifolia* Kunth, *Calea prunifolia* Kunth, *Chromolaena odorata* (L.) R.M. King & H. Rob., *Chromolaena perglabra*

(B.L. Rob.) R.M. King & H. Rob., *Critoniella acuminata* (Kunt) R.M. King & H. Rob. y *Stevia lucida* Lag.

Especímenes examinados. **Huila:** Colombia, inspección de Santa Ana, quebrada La Lejía, 1350 m, 31 ene 1989 (fl, fr), *F. Llanos* 1284 (SURCO). **La Guajira:** Sierra Nevada de Santa Marta, Guamaca, camino de San Francisco al interior de Los Dominicos, 2000-3000 m, 31 ene 2008 (fl, fr), *H. Sanint* 275 (CUVC). **Magdalena:** Santa Marta, Onaca cerca de Minca, 762 m, 20 dic 1898-1899 (fl, fr), *H. Smith* 616 (NY). **Santander:** Mesa de los Santos, pendiente norte de La Mesa de Los Santos, 1000-1500 m, 15 dic 1926 (fl, fr), *Killip* 15384 (NY).

2. *Chromolaena lepidodisca* S. Díaz & Rodr.-Cabeza sp. nov. Figs. 2, 4.

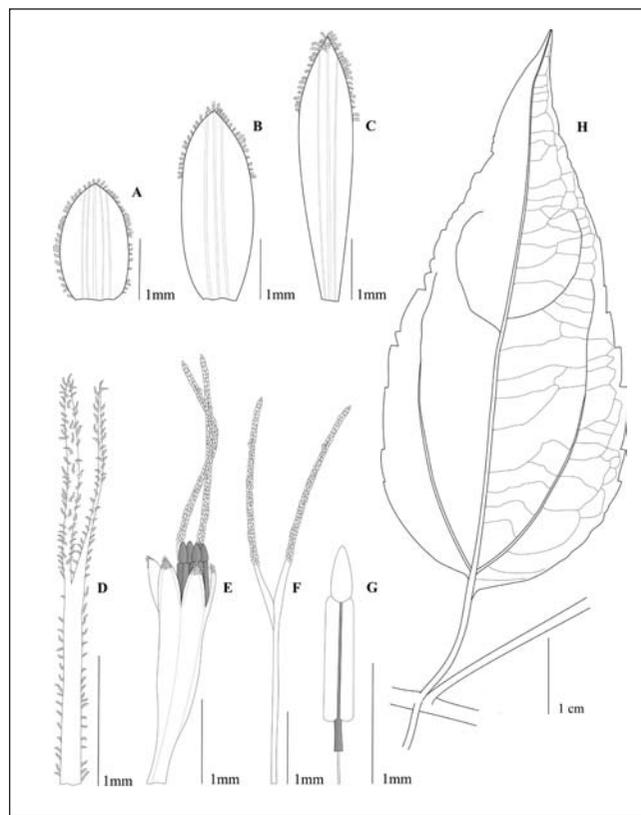


Figura 2. *Chromolaena lepidodisca* A. Filaria externa vista por el envés; B. Filaria intermedia vista por el envés; C. Filaria interna vista por el envés; D. Palea; E. Flósculo; F. Pistilo; G. Estambres; H. Hoja. Diseño digital de B.V. Rodríguez-Cabeza, elaborado con base en el ejemplar tipo.

TIPO: COLOMBIA. **Cundinamarca:** “4 km SW of Fugasugá, km post 61”, 1450 m, 8 ene 1974, *Davidse* 5555 (Holotypus COL [163594]).

Etimología. El epíteto específico alude a la presencia de páleas en el receptáculo.

Chromolaenae moritzianae affinis a qua imprimis differt ramis glabris vel parce puberulis, punctis glandularibus refulgentibus foliorum in utroque latere; marginibus foliorum serratis; reticulis trinerviis; lobulis floscolorum glandularibus; pappi setis longioribus et numerosioribus (31-32 vs. 25-26).

Arbusto ca. 1 m de altura. **Ramas** cilíndricas, glandulosas, glabras o cubiertas por indumento piloso escaso o puberulento. **Hojas** pecioladas, peciolo hasta 3 cm de largo, glabro o cubierto por indumento pubérulo escaso; lámina cartácea, discolora, 7.5-9 x 1.5-2.5 cm, angostamente ovada, la relación largo-ancho 3-5:1, ápice largamente acuminado, base largamente aguda o redondeada y ligeramente asimétrica, margen irregularmente aserrada, con 15-18 dientes por lado, dientes 1 x 1.5-4 mm, revoluta, glandulosa por ambas caras, haz lisa o tenuemente rugosa, opaca, glabra o cubierta por indumento piloso o pubérulo que se torna generalmente más denso sobre la venación principal, envés glabro o cubierto por indumento piloso o pubérulo que se torna generalmente más denso sobre la venación principal, triplinerve, venas principales prominulas por la haz, prominentes por el envés, venas secundarias ligeramente prominulas por ambas caras. **Sinflorescencias** terminales de capítulos corimbosos, 22-32 cm de largo, glabras o cubiertas por indumento pubérulo escaso; ramas inferiores 11.5-22 cm de largo con porción terminal fértil 3.5-7.2 cm de largo y 30-67 capítulos, porción vegetativa 7.8-16 cm de largo, con 1-7 pares de brácteas. **Capítulos** 5.5-8.8 x 3.5-3.7 mm, formando glomérulos 2-3 capitulados, sésiles o pedicelados, con pedicelos hasta 0.7 cm de largo, sostenidos por 1-2 brácteas ovadas o lineales hasta 2 mm de largo, dispuesta en la base a lo largo del pedicelo, glandulosos o no, glabros o cubiertos por indumento pubérulo escaso. **Involucro** 5-7.2 x 3.2-3.5 mm, cilíndrico; filarias 30-33 por capítulo, dispuestas en 9 series, 3-5 nervadas, con la margen ciliada o con cilios sólo hacia el ápice, dorsalmente glabras o con indumento piloso escaso y corto; filarias externas 1.3-1.4 x 0.6-1 mm, redondeadas o elípticas con ápice redondeado u obtuso, filarias intermedias 3.3-3.7 x 0.9-1 mm, angostamente ovadas o angostamente oblongas con ápice agudo o redondeado, filarias internas 4-5.5 x 0.7 mm, angostamente obovadas con ápice agudo y algunas veces mucronado. **Receptáculo** 1-1.5 x 0.7-0.8 mm, paleáceo, páleas 9-12 por capítulo hasta 5.5 mm de largo, lineales y divididas en la mitad superior. **Flósculos** 22-23 por capítulo, corola 2.8-4.4 x 0.6-0.7 mm incluyendo los lóbulos de la corola, infundibuliforme abruptamente ensanchada desde la mitad o tubular, purpúrea, externamente glabra o con escasos tricomas glandulosos en el tubo; lóbulos 0.5 x 0.4-0.5 mm,

externamente glandulosos; tubo 0.7-1.2 mm de largo. **Anteras** 1.3-2 mm de largo, apéndices apicales 0.3 x 0.1-0.2 mm, collar 0.2-0.3 mm de largo, porción libre de los filamentos 0.8-1 mm de largo. **Pistilo** 5-5.5 mm de largo, estilo 2.1-2.4 mm de largo, ramas estigmáticas 3-3.1 mm de largo, nectario 0.3-0.4 x 0.2 mm. **Aguenio** 2-3 x 0.4-0.5 mm; costillas 4-5, setosas; espacios intercostales glabros; papo 2.3-3.6 cm de largo, con 31-32 cerdas.

Afinidad. Esta especie se reconoce dentro del género por la siguiente combinación de caracteres: lámina foliar con margen aserrada, glandulosa en ambas caras, receptáculo paleáceo y lóbulos de la corola glandulosos. Por la presencia de receptáculo paleáceo, *Chromolaena lepidodisca* muestra afinidad con *Ch. macarenensis* y *Ch. moritziana*. De *Ch. macarenensis* difiere por tener ramas glandulosas, glabras o con indumento escaso piloso o pubérulo (vs. ramas con indumento piloso denso de tricomas reflejos), peciolo de mayor longitud (hasta 3 cm de largo vs. hasta 0.7 cm de largo), lámina foliar angostamente ovada (vs. ovada), con ápice largamente acuminado (vs. ápice obtuso o redondeado y siempre mucronado), margen aserrada (vs. entera o crenada) y glandulosa por ambas caras (vs. glandulosa sólo por el envés), capítulos con menor número de filarias (ca. 30-33 vs. 56) y flósculos (ca. 22-23 vs. 34), papo más corto (2.3-3.6 mm de largo vs. 4.5-4.8 mm de largo) y con menor número de cerdas (31-32 vs. ca. 48).

Difiere claramente de *Chromolaena moritziana* por poseer hojas con lámina foliar de menor tamaño (7.5-9 x 1.5-2.5 cm vs. 7.2-19.5 x 0.8-3 cm) y con relación largo-ancho 3-5/1 (vs. 5-10/1 o 12-16/1, raramente 3-4/1), glandulosas por ambas caras (vs. no glandulosa), con margen aserrada (vs. crenada o crenado-aserrada), venación trinerve o triplinerve (vs. pinnada) y lóbulos de la corola externamente glandulosos (vs. lóbulos externamente glabros).

Hábitat. *Chromolaena lepidodisca* crece en potreros intensamente sometidos a pastoreo y con árboles dispersos (*G. Davidse* 5555).

Distribución. Especie endémica de Colombia. Ha sido hallada en la región Andina, en los departamentos de Cundinamarca y Huila, entre los 800-1500 m de altitud.

Floración. En los especímenes estudiados se registran flores y frutos durante los meses de enero y agosto.

Comentarios: En la revisión taxonómica de *Eupatorium*, **B.L. Robinson** (1918), citó los especímenes *Lehmann* 8425 y *Rusby & Pennell* 1056 bajo *E. moritzianum* (= *Chromolaena moritziana*). Los especímenes mencionados fueron estudiados directamente, lo que permitió observar que por la

combinación de sus caracteres pertenecen a la nueva especie aquí propuesta, y no a *Ch. moritziana*.

Especímenes examinados: COLOMBIA. **Huila:** “East of Neiva”, 1000-1300 m, 1-8 ago 1917, *Rusby 1056* (NY!); “Altamira, más arriba del Tolima”, 800-1500 m, s. f., *Lehmann 8725* (NY!).

3. *Chromolaena macarenensis* Rodr.-Cabeza & S. Díaz, sp. nov. **Figs. 3, 4.**

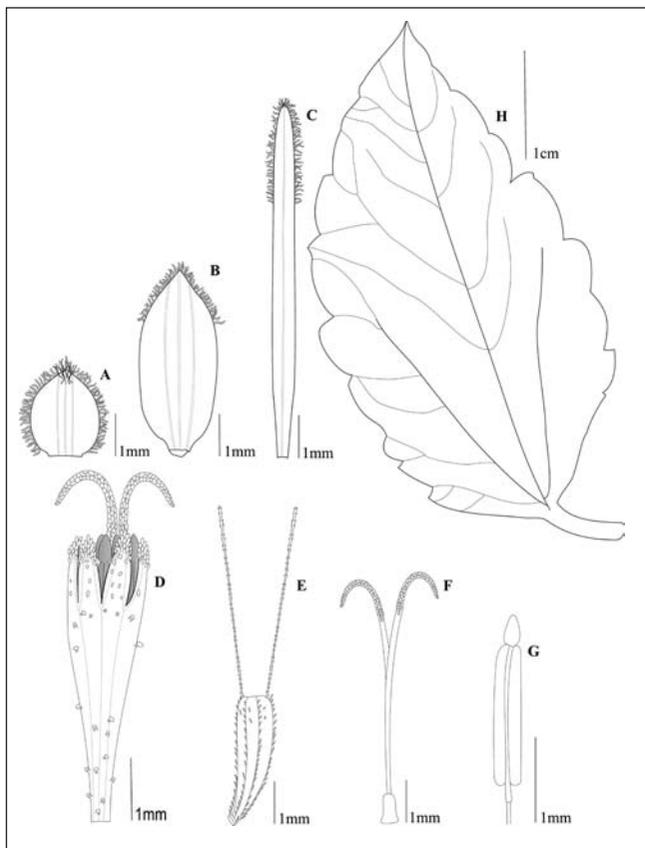


Figura 3. *Chromolaena macarenensis* **A.** Filaria externa vista por el envés; **B.** Filaria intermedia vista por el envés; **C.** Filaria interna vista por el envés; **D.** Flósculo; **E.** Aquenio y dos cerdas del papo; **F.** Pistilo; **G.** Estambres; **H.** Hoja. Diseño digital de B.V. Rodríguez-Cabeza, elaborado con base en el ejemplar tipo.

TIPO: COLOMBIA. **Meta:** Municipio San Juan de Arama, Estación La Curia, del Parque Nacional Natural Sierra de la Macarena, cerro El Tablazo, sabanas circundantes y vertientes del río Guejar, 480-650 m, 23 sep 1987, *Fernández-Alonso 7601* (Holotypus COL [336231]).

Etimología. El epíteto de la especie alude al Parque Nacional Natural Sierra de La Macarena, localidad donde esta especie fue recolectada por primera vez.

Chromolaena moritziana et *Ch. paleacea* affinis a quibus imprimis differt ramis dense pilosulis, foliis ovatis ad apicem rotundatis vel breviter apiculatis, superne pilosis, subtus dense pilosis; inflorescentiis sparse capituliferis sed cum pluribus filariis (56 vs. 30-41) et flosculis (34 vs. 19-25) in capitulo plurimis.

Arbusto ca. 1 m altura. **Ramas** cilíndricas, cubiertas por indumento piloso denso, con tricomas pluricelulares reflejos. **Hojas** pecioladas, peciolo hasta 0.7 cm de largo, cubierto por indumento piloso con tricomas pluricelulares reflejos; lámina coriácea, discolora, 2-4.5 x 1.2-2.4 cm, ovada, la relación largo-ancho 2:1, ápice redondeado u obtuso y siempre mucronado, base obtusa o aguda y cortamente atenuada sobre el peciolo, margen irregularmente crenada con 5-13 dientes por lado, dientes 1-2 x 3-6 mm, revoluta, haz lisa, opaca, cubierta por indumento piloso, envés cubierto por indumento piloso denso, glanduloso, triplinerve, venas principales y secundarias prominulas por la haz y prominentes por el envés. **Sinflorescencias** terminales de capítulos en dicasios compuestos, 4-6.5 cm de largo, cubiertas por indumento piloso denso; ramas inferiores 3.5-6 cm de largo con porción terminal fértil 1.2-2.5 cm de largo y 5-12 capítulos, porción vegetativa 2-3.5 cm de largo, ebracteada o con un par de brácteas. **Capítulos** 9.4 x 4.2 mm, pedicelados, pedicelos hasta 0.4 cm de largo, generalmente sostenidos por una bráctea angostamente ovada hasta 1.5 mm de largo, dispuesta a lo largo del pedicelo, cubiertos por indumento piloso denso. **Involucro** 8.1 x 4.2 mm, cilíndrico y ligeramente angosto hacia el ápice en la madurez; filarias ca. 56 por capítulo, dispuestas en ca. 11 series, 3 nervadas, agudas en el ápice, con la margen ciliada o con cilios sólo hacia el ápice, dorsalmente las más externas pilosas, las intermedias e internas glabras; filarias externas 1.4-2.2 x 1.1-1.7 mm, ovadas, filarias intermedias 3.8-4.7 x 1.5-2 mm, ovadas, filarias internas 6.5-9 x 0.7-1 mm, lineales. **Receptáculo** 2 x 1.4 mm, paleáceo, páleas ca. 21 por capítulo, 7.7 x 0.5 mm, lineales. **Flósculos** ca. 34 por capítulo, corola 4-4.5 x 1-1.3 mm incluyendo los lóbulos de la corola, infundibuliforme gradualmente ensanchada hacia el ápice, rosada, externamente con tricomas glandulosos dispersos en toda la superficie o sólo en el tubo; lóbulos 0.9-1 x 0.5 mm, externamente glandulosos; tubo 1-1.2 mm de largo. **Anteras** 1.8-2 mm de largo, apéndices apicales 0.4-0.5 x 0.2 mm, collar 0.3 mm de largo, porción libre de los filamentos 1 mm de largo. **Pistilo** 5.4-7 mm de largo, estilo 2.7-3.5 mm de largo, ramas estigmáticas 2.7-3.5 mm de largo, nectario 0.5 x 0.2 mm. **Aquenio** 3-3.3 x 0.5-0.7 mm; costillas 4-5, setosas; espacios intercostales glabros; papo 4.5-4.8 mm de largo y con ca. 48 cerdas.

Afinidad. *Chromolaena macarenensis* se diferencia de las demás especies del género presentes en Colombia por la combinación de los siguientes caracteres: receptáculo paleá-

ceo y lámina foliar ovada con ápice obtuso o redondeado y siempre mucronado. Por la presencia de receptáculo paleáceo esta especie resulta afín a *Ch. moritziana* y *Ch. lepidodisca*. De la primera se aparta principalmente por el tipo de venación (triplinerve vs. pinnatinerve) y adicionalmente por el indumento de las ramas (densamente pilosas con tricomas reflejos vs. glabras o escaso pilosas), por la forma y tamaño de la lámina foliar (ovada, 2-4.5 x 1.2-2.4 cm vs. angostamente ovada, 7.2-19.5 x 0.8-3 cm), por la consistencia de la hoja (coriácea vs. cartácea), por el ápice de la lámina foliar (obtusos o redondeados y siempre mucronados vs. largo acuminado o falcado), por la presencia de glándulas refringentes en la lámina foliar (presentes por el envés vs. ausentes), por los capítulos con mayor número de filarias (ca. 56 vs. 30-41) y de flósculos (ca. 34 vs. 19-25), por la presencia de tricomas glandulosos en la corola (corola glandulosa vs. corola glabra) y por el número de cerdas en el papo (ca. 48 vs. 25-30).

Chromolaena macarenensis difiere de *Ch. lepidodisca* por presentar ramas con indumento piloso denso formado por tricomas reflejos (vs. ramas glabras o con indumento escaso piloso o pubérulo), peciolo de menor tamaño (hasta 0.7

cm de largo vs. hasta 3 cm de largo), lámina foliar ovada (vs. angostamente ovada), con ápice obtuso o redondeado y siempre mucronado (vs. largamente acuminado), margen entera o crenada (vs. margen aserrada) y glándulas refringentes sólo por el envés (vs. glandulosa por ambas caras), involucreo con mayor número de filarias (ca. 56 vs. 30-33) y capítulos con mayor número de flósculos (ca. 34 vs. 22-23); el papo es más largo (4.5-4.8 mm de largo vs. 2.3-3.6 mm de largo) y muestra mayor número de cerdas (ca. 48 vs. 31-32).

Distribución. Esta especie hasta ahora es conocida sólo para la localidad donde se recolectó el ejemplar tipo.

Floración. La única colección conocida de esta especie fue recolectada en el mes de septiembre y muestra flores, frutos y botones florales.

Agradecimientos. Expresamos nuestro agradecimiento al padre Pedro Ortiz Valdivieso, S.J. (Q.E.P.D.) por la revisión de las descripciones latinas. Al Herbario Nacional Colombiano por facilitar la revisión de sus colecciones. A los herbarios CUVIC, NY y SURCO por facilitar el préstamo de algunos ejemplares tipo. A la Dirección de Investigación de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá -DIB- por el apoyo financiero concedido al proyecto "El género *Chromolaena* (Eupatorieae: Asteraceae) en Colombia: Revisión taxonómica y evaluación de su estatus genérico" mediante la convocatoria "Apoyo de la DIB a tesis de investigación en posgrado".

Bibliografía citada

- Badillo, V.M.** 1995. Dos nuevas Compuestas (Asteraceae) de los géneros *Ayapana* y *Chromolaena* de los Andes Venezolanos. *Ernstia* **5** (2): 81-87.
- Bremer, K.** 1994. *Asteraceae: Cladistics and classification*. Timber Press, Portland, Oregon.
- Díaz-Piedrahita, S & B.V. Rodríguez-Cabeza.** 2011. Novedades en Asteráceas colombianas – I. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* **35** (137): 411-424.
- Díaz-Piedrahita, S & B.V. Rodríguez-Cabeza.** 2012. Novedades en Asteráceas colombianas – II. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* **36** (141): 501-515.
- Funk, V.A., A. Susanna, T.F. Stuessy & R.J. Bayer (eds.)**. 2009. *Systematics, evolution, and biogeography of Compositae*. International Association for Plant Taxonomy. Institute of Botany. University of Vienna. Vienna.
- King, R.M. & H. Robinson.** 1970. Studies in the Eupatorieae (Compositae). XXIX. The genus *Chromolaena*. *Phytologia* **20** (3): 196-209.
- King, R.M. & H. Robinson.** 1987. The genera of the Eupatorieae (Asteraceae). *Monogr. Syst. Bot. Missouri Bot. Gard.* **22**: 1-581.
- Prusky, J.F.** 1992. Compositae of the Guayana Highland-VII. Noteworthy species of *Chromolaena* and *Mikania* (Eupatorieae) from Venezuela. *Brittonia* **44** (2): 213-219.
- Robinson, B.L.** 1918. A descriptive revision of the Colombian Eupatoriums. *Proc. Amer. Acad. Arts* **54** (4): 264-330.
- Turner, B.L.** 1997. New combinations in Mexican species of Eupatorieae (Asteraceae). *Phytologia* **82** (6): 386.

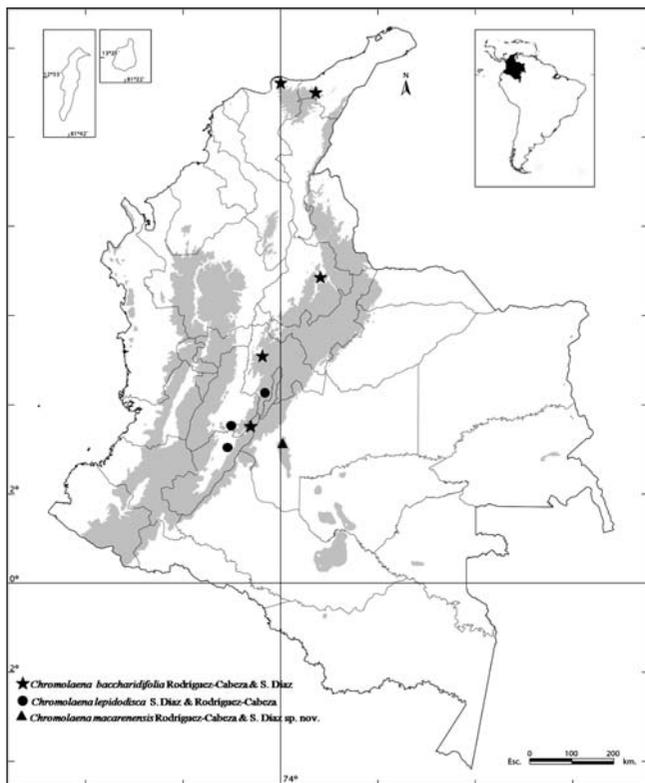


Figura 4. Distribución geográfica de *Chromolaena baccharidifolia* Rodr.-Cabeza & S. Díaz, *Chromolaena lepidodisca* Rodr.-Cabeza & S. Díaz y *Chromolaena macarenensis* Rodr.-Cabeza & S. Díaz en Colombia.

ENTOMOLOGÍA

REGISTRO DEL GÉNERO *MEGALEAS* (LEPIDOPTERA: HESPERIIDAE: HESPERIINAE) PARA COLOMBIA CON DESCRIPCIÓN DE UNA NUEVA ESPECIE

Efraín Reinel Henao Bañol*, M. Gonzalo Andrade-C.**

RESUMEN

Henao Bañol, E.R., M. Gonzalo Andrade-C.: Registro del género *Megaleas* (Lepidoptera: HesperIIDae: HesperIIDae) para Colombia con descripción de una nueva especie. Rev. Acad. Colomb. Cienc. XX(XX):XXX-XXX. ISSN 0370-3908.

Se analiza el área de distribución del género *Megaleas*, se registra por primera vez para Colombia y se describe una nueva especie *Megaleas angelae* n. sp. En Altaquer-Nariño, Sur de Colombia, con base en material depositado en la colección entomológica del Instituto de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá. Se discuten diferencias entre *Megaleas syrna* y la nueva especie.

Palabras clave: Endemismo, HesperIIDae, *Megaleas*, Mariposas de Colombia, Mariposas Saltarinas

ABSTRACT

We analyze the range *Megaleas* genus is recorded for the first time to Colombia and described a new species *Megaleas angelae* n. sp. In Altaquer-Nariño, Colombia South, based on material deposited in the entomological collection of the Institute of Sciences of the National University of Colombia in Bogotá. We discuss differences between *Megaleas Syrna* and the new species.

Key Words: endemism, HesperIIDae, *Megaleas*, Butterflies from Colombia, Skipper butterfly

Introducción

El género *Megaleas* fue descrito por Godman en 1901, con una especie *Megaleas syrna* (Godman & Salvin, 1879), (Figura 1), sus órganos genitales (Figura 2) fueron ilustrados

por (Evans 1955) y parte de la historia taxonómica ha sido tratada por (Lamas 2004), (Mielke 2005). Presenta palpos grandes y ampliamente cuadrados con el tercer segmento corto, grueso y curvado hacia adelante. Tibias media y posterior espinas. Alas anchas y amplias. Las AA con el extremo

* M.Sc., candidato a Doctor en Ciencias-Biología, Instituto de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Colombia Carrera 30 No. 45 - 03 Edificio 425, Bogotá D.C., Colombia Correo electrónico: erhenaob@unal.edu.co

** Profesor Asociado, Instituto de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Colombia Carrera 30 No. 45 – 03, Edificio 425, oficina 207, Bogotá D.C., Colombia Correo electrónico: mgandrdec@unal.edu.co, Twitter: @gonzaloandrdec

superior de la celda discal abierta. Macho con un estigma gris oscuro y transversal. Alas amplias y anchas, similar a los géneros *Gamia* de África y *Gangara* de la India (Evans, 1955).

Pertenece a la subfamilia Hesperinae, tribu Caltopini, (Lepidoptera Hesperidae), a nivel global la familia Hesperidae posee alrededor de 4000 especies (Bridges, 1993), actualmente distribuidas en 567 géneros (Warren *et al.*, 2008), de las cuales aproximadamente 2600 especies están en la región neotropical (Henaó *et al.*, en prensa).

En Colombia la familia contiene más de 1500 especies (Henaó & Andrade-C, en preparación) con amplia distribución tanto longitudinal como altitudinal con registros desde el nivel del mar hasta los 5150 m (Obando, 2009)

Megaleas era un género a la fecha sólo conocido para Costa Rica, monotípico, con la especie *Megaleas syrna*, endémica de Costa Rica, caracterizándose esta especie por ser grande y robusta de color marrón oscuro con manchas hialinas amarillas, sin embargo, podemos ahora confirmar la presencia del género en el territorio Colombiano. En este trabajo se cita su historia taxonómica, se realiza una comparación morfológica entre la especie previamente descrita y la nueva especie, ilustrando los ejemplares macho y hembra junto con sus órganos genitales.

Materiales y Métodos

Los ejemplares de *Megaleas angelae* n. sp. fueron colectados en el año de 1995 por el segundo autor en trabajo de campo en la Reserva Natural Rio Nambí ubicada en el Municipio de Barbacoas, inspección de policía de Altaquer en el departamento de Nariño, Colombia, examinados en el Instituto de Ciencias Naturales de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá.

Los órganos genitales fueron extraídos usando un tratamiento de KOH con base en lo propuesto por Birket-Smith (1974) y observados con un estereoscopio Zeiss Stemi 2000-C; y conservados en viales con glicerina.

Las fotografías de los genitales se realizaron bajo un estereoscopio Discovery V8 Zeiss equipado con cámara Canon Power Short G10. Se usó el programa AxioVision 3.1 para la medición de genitales y Photoshop CS3 para componer las imágenes. Las descripciones de los colores en Photoshop CS3 siguen el modelo RGB por ser un espacio de color independiente del equipo.

Para la descripción de la venación de las alas se utilizó la nomenclatura de (Miller 1969 -1970). Para la ilustración de la venación se empleó un estereoscopio Wild 308700 con

cámara lucida. La terminología de los genitales se basa en (Klots 1956). La nomenclatura siguiente y abreviaturas son usadas a través del texto o en las ilustraciones:

AA: Ala anterior. **AAD:** Ala anterior en vista dorsal. **AAV:** Ala anterior en vista ventral. **AP:** Ala posterior. **APD:** Ala posterior en vista dorsal. **APV:** Ala posterior en vista ventral. **T:** Tegumen. **U:** Uncus. **G:** Gnathos. **V:** Vinculum. **S:** Saccus. **Va:** Valva. **PA:** Papilas anales. **Db:** Ductus bursae. **Cb:** Corpus bursae. **Sc+R:** Vena subcostal mas radial. **Sc:** Vena subcostal. **Rs:** Vena subradial. **R2:** Vena radial 2. **R3:** Vena radial 3. **R4:** Vena Radial 4. **R5:** Vena radial 5. **M1:** Vena media 1. **M2:** Vena media 2. **M3:** Vena media 3. **Cu1:** Vena cubital 1. **Cu2:** Vena cubital 2. **A1+A2:** Vena anal 1 más anal 2. **3A:** Vena anal 3. Las siglas o acrónimos para la colección son: **ICN-MHN-L:** Instituto de Ciencias Naturales, Colección de Lepidoptera, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

La abreviatura Gen es para órganos genitales y RGB el modelo de color basado sobre rojo, verde y azul (red, green, blue).

Resultados

Historia taxonómica del género *Megaleas* y de la especie *Megaleas syrna*

Megaleas Godman, 1901

Megaleas Godman, 1901, in Godman & Salvin. Biol. Centr.-Amer., Lep.-Rhop. 2, p. 617; type-species - only included species: *Hesperia syrna* Godman & Salvin.- Mabilie, 1904, in Wytsman. Gen. Ins. 17, p. 121, 167.- Draudt, 1923, in Seitz. Gross-Schmett. Erde 5, p. 990.- Lindsey, 1925. Ann. Ent. Soc. Amer. 18: 92.- Hayward, 1934. Rev. Soc. Ent. Arg. 6: 101.- Evans, 1955. Cat. Amer. Hesp. 4, p. 205, 223.- Hemming, 1967. Bull. Brit. Mus. (Nat. Hist.), Ent., Suppl. 9: 280.- Lamas, 1969. Biota 7: 338.- Beattie, 1976. Rhop. Direct., p. 37.- Bridges, 1983. Lep. Hesp. 2, p. 19.- Bridges, 1988. Cat. Hesp. 2, p. 32; App. 2, p. 2.- Bridges, 1988. Cat. Fam.-Group & Gen.-Group Nam. 4, p. 77; 5, p. 3.- Mielke, 2004. Hesperioidea, p. 9, 71, in Lamas (ed.). Checklist: Part 4A, Hesperioidea-Papilionoidea, in Heppner (ed.). Atlas Neotrop. Lep. 5A.

Megaleas syrna (Godman & Salvin, 1879) (Figura 1)

Hesperia syrna Godman & Salvin, 1879. Proc. zool. Soc. London, p. 155; Irazu, Costa Rica, Rogers leg.; collection Godman & Salvin.

Megaleas syrna; Godman, 1901, in Godman & Salvin. Biol. Centr.-Amer., Lep.-Rhop. 2, p. 617; 3, pl. 104, figs



Figura 1. Ilustración de *Megaleas syrna* (Tomado de Godman & Salvin)

27, 28 (male d, v).- Mabille, 1904, in Wytzman. Gross-Schmett. Erde 5, p. 167.- Draudt, 1923, in Seitz. Gross-Schmett. Erde 5, p. 990, pl. 190e (d).- Lindsey, 1925. Ann. Ent. Soc. Amer. 18: 92.- Evans, 1955. Cat. Amer. Hesp. 4, p. 223, pl. 69 (male gen.).- DeVries, 1983, in Janzen. Costa Rican Nat. Hist., p. 677.- Bridges, 1983. Lep. Hesp. 1, p. 115; 2, p. 19.- Bridges, 1988. Cat. Hesp. 1, p. 182; 2, p. 32.- Mielke, 2004. Hesperioidea, p. 71, in Lamas (ed.). Checklist: Part 4A, Hesperioidea-Papilionoidea, in Heppner (ed.). Atlas Neotrop. Lep. 5A. (no genus) *syrna*; Beattie, 1976. Rhop. Direct., p. 269. Órganos genitales ilustrados de Evans, 1955 (Figura 2)

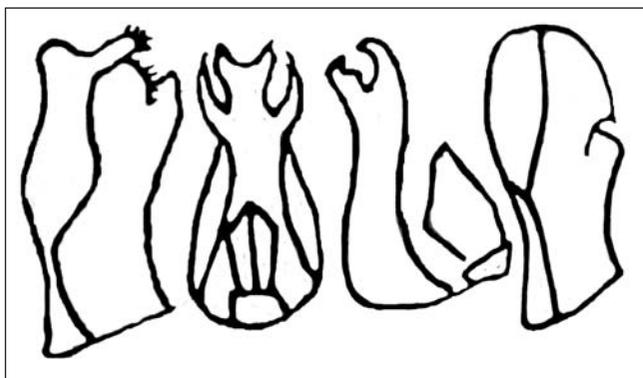


Figura 2. Ilustración de los órganos genitales de *Megaleas syrna* (Godman & Salvin, 1879) tomado de (Evans 1955).

Megaleas angelae n. sp. Henao & Andrade-C (Figura 3-7)

Diagnosis

Esta nueva especie se puede distinguir por sus alas anteriores de color marrón oscuro con manchas hialinas de color naranja, alas posteriores color marrón oscuro uniforme sin manchas, que difieren notablemente de la especie nominal. Estigma transversal. Presencia de escamas de color violeta y amarillo en regiones específicas de las alas.

Descripción

Macho (Figura 3A, 3B) Longitud alar 29 mm. AAD: Con siete manchas semi-hialinas de color naranja distribuidas de la siguiente manera: mancha grande que rodea la parte superior de CD, igual o levemente mayor a la mitad de su longitud. dos manchas pequeñas ovaladas y contiguas cerca a la región subapical, ubicadas cerca al origen y entre las celdas R4 y R5, mancha pequeña semiesférica en la región posmedial ubicada cerca al centro de la Celda M2, mancha mediana, semi-ovalada en la región posmedial ubicada en el inicio de las venas M3 y Cu1, mancha grande semirectangular entre las regiones posmedial y medial ubicada en el origen de Cu1 y cerca al origen de Cu2, conectada con las manchas de la celda discal y de M3 y Cu1, mancha pequeña de color naranja oscuro ubicada en la parte superior del origen de Cu2, mancha mediana irregular entre las regiones posmedial y medial de las venas Cu2 y A1. Estigma transversal, originándose en la región medial, tocando el borde inferior de Cu2 y extendiéndose al origen de Cu2. AAV Similar a la descripción del AAD, pero con escamas naranja-amarillas a lo largo del borde costal y celdas Sc hasta R3, al estereoscopio, escamas amarillo-claro hacia región apical entre R2 y M3, escamas violetas distribuidas en la región apical y subapical. APD: De color marrón oscuro uniforme, sin manchas. Al estereoscopio escamas violetas formando una franja delgada en el margen costal. Antenas que superan ligeramente la mitad del largo de la costa, con 18 segmentos antenales expuestos. APV con pequeño lóbulo tornal entre las venas A1+A2 y 3A. Con escamas generando 6 manchas tenues de color amarillo claro: mancha entre la región medial y submedial cerca al centro de la celda Sc+R, mancha cerca a la región medial y submedial en el origen de las venas Rs y M1, mancha submedial entre M1 y M2, mancha al interior de la celda discal, mancha poco notoria y pequeña en el extremo basal de la celda Cu1, mancha ubicada en las regiones submedial y posbasal cerca a la base de la celda Cu2. Al estereoscopio, escamas violetas ampliamente distribuidas en toda la extensión alar. Venación (Figura 4): Todas las R salen del extremo superior de la celda discal. Celda discal larga y abierta desde el origen de R4 y R5 hasta Cu1, pero cubierta



Figura 3. Macho de *Megaleas angelae* n. sp. A. Vista dorsal. B. Vista ventral

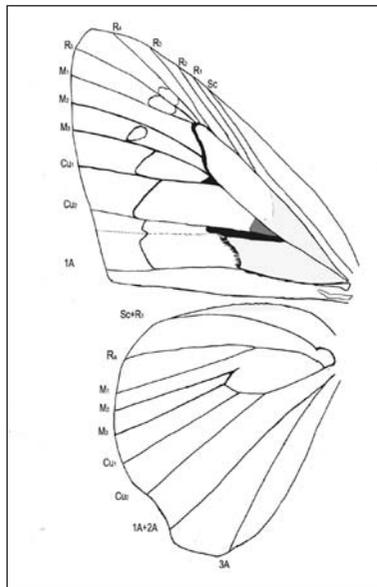


Figura 4. Venación del macho de *Megaleas angelae* n. sp.

por un conjunto de escamas setosas que dan la apariencia de ser cerrada.

Descripción órganos genitales macho (Figura 5)

Presencia de capsula genitálica muy pilosa, cubriendo las demás estructuras. Tegumen: corto, estrecho y liso. Uncus: Curvo, grueso, con borde superior muy notorio en forma de quilla. Gnathos: mayor a la mitad del uncus, con extremo

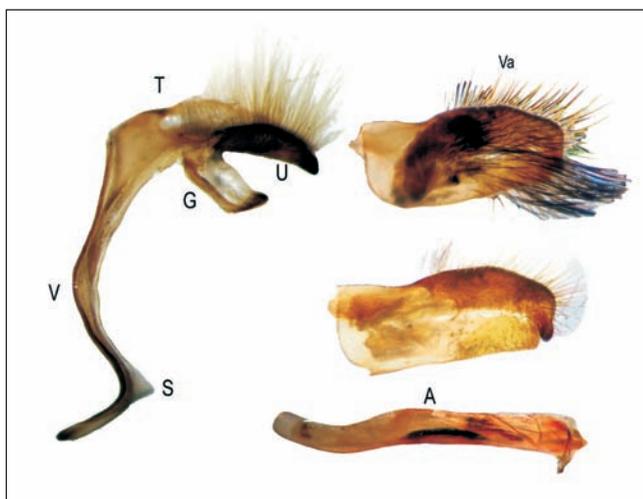


Figura 5. Órgano genital del macho de *Megaleas angelae* n. sp. T: Tegumen, G: Gnathos, U: Uncus, V: Vinculum, S: Saccus, A: Aedeagus, VaD: Valva derecha vista externa, VaI: Valva Izquierda vista interna.

distal fuerte y curvo. Valva (Va) vista lateral externa: Semi-rectangular, poco ornamentada y muy pilosa, vista lateral interna: con borde interno medio muy notorio. Ampula en forma de lóbulo, bien esclerizada y con pequeños dienteillos negros. Sacus: fuertemente curvado y amplio. Vínculo: largo y relativamente amplio. Aedeagus: más largo que la longitud de las valvas y muy grueso con membrana del ductus eyaculatorio muy amplia.

Hembra (Figura 6A, 6B), Longitud alar 31 mm. Se diferencia del macho por el tamaño, y coloración más clara. AAD carece de la mancha naranja oscuro del macho. AAV Similar a la descripción del macho. APD De color marrón oscuro, al estereoscopio escamas violetas distribuidas por encima de la celda discal formado una línea delgada. APV Al estereoscopio, escamas violeta oscuro distribuidas ampliamente en toda la extensión alar. Escamas amarillas entre la región medial a posbasal de cada una de las celdas de las venas excepto en la base de M2 y M3.

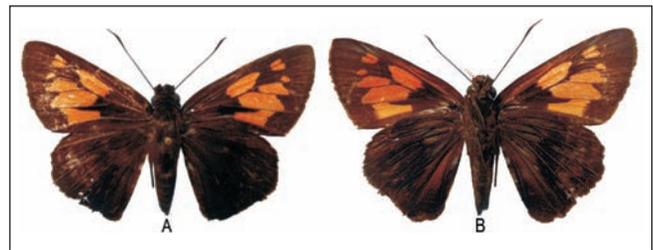


Figura 6. Hembra de *Megaleas angelae* n. sp. A. Vista dorsal B. Vista ventral

Descripción órganos genitales hembra (Figura 7)

Papilas anales (PA) grandes semi-ovaladas muy pilosas con la porción posterior estrecha. Ductus bursae (Db) en forma de campana invertida con porción posterior de cuatro pliegues notorios, tejido fino y fuerte, área anterior o membranosa vista al estereoscopio con una serie de pliegues sinuosos poco notorios. Corpus bursae (Cb): muy membranoso, pedunculado y globoso sin estructuras esclerizadas.

Holotipo Macho (Figura 3A, 3B), Colombia, Nariño, Barbacoas, Altaquer, Reserva Río Nambí, Julio 22 de 1995, G. Andrade-C., Leg., Altitud 1380 m. GAC-7675, ICN-MHN-L-14475, Código de Barras ICN 046752. Depositado en el Instituto de Ciencias Naturales de Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá.

Alotipo Hembra (Figura 6A, 6B): Colombia, Nariño, Barbacoas, Altaquer, Reserva Río Nambí, Julio 28 de 1995, G. Andrade-C. Leg., Altitud 1380 m., GAC-7732, ICN-MHN-L14474, Código de Barras ICN 046753. Depositado en el

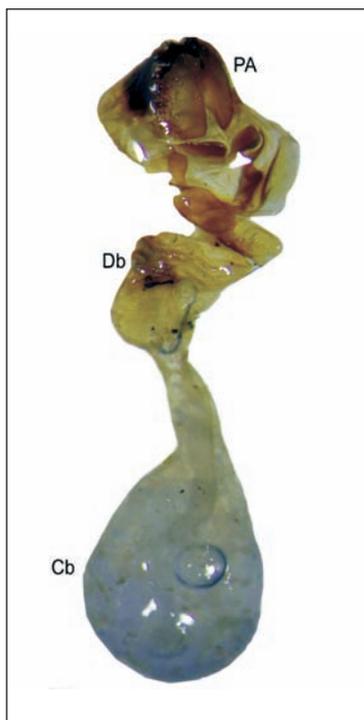


Figura 7. Órgano genital de la hembra de *Megaleas angelae* n. sp. **PA:** Papilas anales, **Db:** Ductus bursae, **Cb:** Corpus bursae.

Instituto de Ciencias Naturales de Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá.

Etimología del epíteto específico Femenino, dedicado a Ángela M. Suarez-Mayorga, esposa del segundo autor, por sus contribuciones al conocimiento de la herpetofauna Colombiana y a la consolidación del Sistema de Información sobre Biodiversidad para Colombia y madre de nuestras dos hermosas hijas Sofía y Elisa.

Discusión

Se observan diferencias en la longitud de la mancha hialina de la celda discal, en *Megaleas angelae* n. sp. es igual o ligeramente superior a la mitad del largo de la CD., y en la especie nominal, es casi toda la longitud de la CD. En *Megaleas syrna* hay presencia de tres manchas en la región subapical que la diferencian de *M. angelae* que sólo presenta

dos manchas. El estigma en *M. syrna* es diagonal y toca la CD mientras que en *M. angelae* es transversal, no toca la CD y se encuentra en la región medial de la parte inferior de Cu2.

Distribución Sólo conocida de la localidad tipo, sin embargo, es posible que se distribuya en parte del Cauca y Valle del Cauca sobre el flanco occidental de la Cordillera Occidental, en altitudes inferiores a los 1000 m.

Agradecimientos

En especial a Andrew Warren por todo su constante e incondicional apoyo y suministro de bibliografía. A Jhon Jairo Sarria y Juan Pablo López por ayudar en los procesos de Ilustración y realizar comentarios al manuscrito. A John Lynch, profesor del Instituto de Ciencias Naturales por estar siempre dispuesto a las diferentes discusiones en Sistemática y distribución de especies de mariposas.

Bibliografía

- Birket-Smith S.J.R.** 1974: Morphology of the male genitalia of Lepidoptera I. Ditrysia. Entomol. Scand. 5: 1–22.
- Bridges, C.A.** 1993. Catalogue of the Family-Group, Genus-Group and Species-Group Names of the Hesperidae (Lepidoptera) of the World. Published by Author, Urbana, IL. 234 p
- Evans, W.H.**, 1955. A Catalogue of the American Hesperidae Indicating the Classification and Nomenclature Adopted in the British Museum (Natural History). Part IV. Hesperinae and Megathyminae. British Museum, London. 498p.
- Godman, F.D. & Salvin, O.** 1879-1901. Biología Centrali-Americana. Insecta- Lepidoptera, London, DULAU & Co., Bernard Quaritch 2: 782 p., p. 617; 3, pl. 104, figs 27, 28
- Henoa, E. R., A. D. Warren & O. H. H. Mielke.** En prensa. Prioridades taxonómicas en Hesperidae de la region neotropical con prioridad en los países andinos. Willmott, K. R. (Ed.). *Mariposas Andinas Neotropicales*
- Klots, A.** 1956. Lepidoptera. In: Taxonomist's Glossary of Genitalia in Insects. Ejnar Munksgaard. Copenhagen. 97-111
- Lamas, G.** (Ed.). 2004. Checklist: Part 4A. Papilionoidea – Hesperioidea. In: Heppner, J.B. (Ed.), Atlas of Neotropical Lepidoptera. Scientific Publishers, Gainesville, Florida. 439 p.
- Mielke, O. H.H.** Catalogue of the American Hesperioidea: Hesperidae (Lepidoptera) / Curitiba : Sociedade Brasileira de Zoologia, 2005. Vol. 5. 284 pp. 6v.
- Miller, L. D.** "1969" (1970). Nomenclature of wing veins and cell. Journ. Res. Lep. 8 (2) 37-48.
- Obando, J. C.** 2009. Novedades en Historia Natural: Patas heladas a 5000 m. Bol. Cient. Mus. His. Natu. Universidad de Caldas. Vol. 13 (2) 269-270.

COHERENCIA ESPACIAL DE LA LUZ EN EL ESPACIO-FASE: PROCEDIMIENTOS NO-PARAXIALES E IMPLICACIONES FÍSICAS*

Román Castañeda**

RESUMEN

La representación de espacio-fase de campos ópticos en estados de coherencia espacial arbitrarios es una herramienta poderosa para determinar su propagación no-paraxial, sin restricción en distancia de propagación, tamaño de la fuente y área iluminada en el plano del detector. Este procedimiento tiene implicaciones fenomenológicas novedosas, siendo la más importante la modelación del campo óptico en términos de conjuntos discretos de fuentes puntuales radiantes y virtuales, donde el primero es obligatoriamente discreto, y el segundo representa el estado de coherencia espacial del campo. Además, sugiere un acercamiento novedoso entre las formulaciones clásica y cuántica de la óptica, conducente a nuevas áreas de estudio, al mostrar posibles correlatos clásicos de comportamientos que se han caracterizado como exclusivamente cuánticos.

Palabras clave: espectro de potencia marginal, difracción no-paraxial, representación de espacio fase.

ABSTRACT

The phase-space representation of optical fields in any state of spatial coherence is a powerful tool for determining their non-paraxial propagation, without restrictions on propagation distance, source size and illuminated area at the detector plane. This procedure deals to novel phenomenological implications, the most important of which is the optical field modelling in terms of sets of radiant and virtual point sources. The set of radiant point sources must be discrete and the set of virtual point sources represents the spatial coherence state of the field. Furthermore, it suggests a novel approach between the classical optics and the quantum optics, dealing to new research subjects. For instance, it points out potential classical counterparts of light behaviours, usually characterised as exclusively quantum phenomena.

Key words: marginal power spectrum, non-paraxial diffraction, phase-space representation.

* Disertación para la posesión como miembro correspondiente de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

** Escuela de Física, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, A.A. 3840, Medellín – Colombia
rcastane@unal.edu.co

Introducción

Dijo Dios: «Haya luz», y hubo luz.

Génesis 1:3.

A pesar de los esfuerzos por comprender la naturaleza de la luz, realizados a lo largo de la historia de la humanidad, y de los logros tecnológicos alcanzados en ese constante ejercicio, este fenómeno físico continúa siendo un misterio, al menos en sus aspectos fundamentales. Hoy en día no se requiere ser especialista para afirmar con la naturalidad que la luz es una onda electromagnética. Sin embargo, para muchos es motivo de sorpresa percatare de que tal afirmación fue construida, por partes y enteramente, apenas en el siglo IX.

En 1801, Thomas Young sorprendió con los resultados de un experimento planteado hacia 1650 por el jesuita Francesco María Grimaldi para “obtener oscuridad sumando luz” (1, 2), poniendo en tela de juicio la convicción, arraigada desde tiempos de Demócrito de Abdera (~S. IV A.C.), que concebía la luz como un efluvio continuo de partículas materiales inconmensurables, y con base en la cual fueron formuladas las leyes más antiguas de la óptica (y quizá de las ciencias naturales en su conjunto) y sus principios fenomenológicos: la ley de reflexión, reportada en *Los Elementos* de Euclides (~300 A.C.), el principio de la menor distancia, formulado por Herón de Alejandría (~50), la ley de refracción, sintetizada por Willebrod Snellius (1620) y el principio del menor tiempo, formulado por Pierre de Fermat (1657) (3). Mucho antes de la promulgación de la ley de Snellius, Abu Ali Hasan ibn al-Hasan ibn al-Haitam (latinizado Alhazen) convenció al mundo, hacia el año 1000, de que el mecanismo propuesto por Demócrito para explicar por qué podemos ver y que había permanecido sin alteraciones hasta esa época, era incorrecto: la luz no es emitida sino sólo detectada por los ojos; además, nombró las componentes oculares con los términos que usamos actualmente. Al demostrar que era un fenómeno externo al ser humano, Alhazen indicó también que la luz producida por cuerpos incandescentes, como las estrellas, las velas y las brasas, tenía la misma naturaleza, al igual que la luz reflejada por las superficies pulidas o la que atravesaba los cuerpos translúcidos. Su obra cumbre la constituyen los siete volúmenes titulados *Kitab-al-Manazirn* (Libro de Óptica), escritos entre el 1015 y el 1021, traducidos al latín hacia el 1270 como *Opticae thesaurus Alhazeni* y considerados como el tratado de óptica más importante de la edad media, que consagró a Alhazen como el padre de la óptica moderna (4).

En 1266, el *Doctor Mirabilis* Roger Bacon reportó el método para fabricar lentes esféricas como las usadas en la actualidad, en su *Opus Majus*, y hacia 1590, el holandés Zacharias

Janssen patentó un juguete óptico, consistente en un tubo con dos lentes, cada una fijada a uno de los extremos de un tubo, con la propiedad de hacer ver con claridad objetos que, por la distancia a la que estaban o por el tamaño que tenían, no podían apreciarse cabalmente a simple vista. Ese instrumento fue decisivo para el desarrollo de la revolución científica del siglo XVII, y constituyó el prototipo de los instrumentos ópticos de uso visual, desarrollados hasta la actualidad. A inicios de 1610, Galileo Galilei bautizó con los nombres de amantes del dios Júpiter (Europa, Calixto, Ganimedes e Io) cuatro de los cuerpos celestes que orbitan alrededor del planeta Júpiter; una observación que, si bien no brindó soporte directo a la teoría heliocéntrica de Nicolás Copérnico, minó el piso de la concepción geocéntrica resguardada por la Santa Inquisición: la tierra no era el centro único del universo. Años después, Sir Robert Hooke reprodujo en su *Micrographia* (1665) la primera imagen observada de la estructura regular de una delgada lámina de corcho, cuyos elementos bautizó *células*, término indispensable hoy en día para referirse a los atributos estructurales de los tejidos biológicos. Tanto Galileo como Hooke emplearon tubos de Janssen apropiados para la observación de objetos distantes (telescopio) y de objetos pequeños (microscopio) respectivamente (5).

No obstante, tal eficacia no le impidió a Grimaldi reconocer el profundo misterio de la naturaleza de la luz: “*Seamos honestos, nosotros no sabemos realmente nada sobre la naturaleza de la luz y es deshonesto emplear palabras rimbombantes carentes de sentido*” escribió en su única obra, publicada dos años después de su muerte (2). Tal sentencia, lejos de ser un reproche altanero, fue una humilde advertencia motivada por un descubrimiento que llamó *diffraction*, al cual llegó buscando aislar un rayo de luz. La difracción le demostró que su intento no era posible, le mostró que la luz podía cambiar de dirección por causas diferentes a la reflexión y a la refracción, y lo llevó a intuir que la luz “*saltem aliquando etiam undulatum*” (a veces incluso también ondulada). Experimentando con dos aberturas practicadas sobre una pantalla, Grimaldi concluyó que un cuerpo iluminado por dos haces de luz podía lucir más oscuro que cuando se iluminaba con un único haz. Pero su experimento debió ser refinado por Young, siglo y medio después, para mostrar que efectivamente era posible obtener oscuridad sumando luz, comportamiento que Young denominó *principio de interferencia* (1).

Las reacciones frente al descubrimiento de la interferencia luminosa por Young fueron disímiles, en buena parte porque los arraigados efluvios de partículas contaban con el respaldo del genio de Sir Isaac Newton (*Opticks*, 1704). Fue necesario que la Academia Ciencias de Francia convocara un concurso para “resolver de una vez por todas la cuestión

sobre la naturaleza de la luz” y, en 1818, declarara *Mémoire Courronné* al trabajo presentado por Augustin-Jean Fresnel, que formalizaba las ideas de Grimaldi y de Young: la luz dejó de ser un efluvio de partículas y pasó a ser una onda emparentada con las ondas mecánicas transversales. Mucho antes, René Descartes lo había intuido (*La Dioptrique*, 1637): “... recordando la naturaleza que yo he atribuido a la luz, cuando dije que no es otra cosa que un cierto movimiento o una acción concebida en una materia muy sutil, la cual llena los poros de todos los cuerpos...”, aceptando la hipótesis del éter, el 5° elemento del cosmos aristotélico.

Los indicios experimentales recogidos en los años posteriores a 1818, particularmente la medición de la velocidad de la luz (Fizeau y Foucault, 1849) y el *efecto Faraday* (Michel Faraday, 1845), que reveló la susceptibilidad de su polarización a campos magnéticos intensos, indujeron a James Clerk Maxwell a postular que las ondas electromagnéticas, predichas por las cuatro leyes de la electrodinámica que él había sintetizado y mejorado (1865), no eran otra cosa que ondas de luz. Hubo que esperar hasta 1887 para que Heinrich Hertz mostrara experimentalmente la existencia física de tales ondas. Así, el XIX fue el siglo de oro de la novedosa concepción ondulatoria de la luz, “una ondulación transversal del mismo medio que produce la electricidad y el magnetismo” en palabras de Maxwell, que hacen referencia directa a la versión luminífera del éter. En su carácter de fenómeno ondulatorio, la luz deja de ser considerada como una composición de partículas de materia.

Es llamativo que la hegemonía lograda por tal concepción en el siglo XIX, cediera apenas comenzado el siglo XX. En efecto, la Teoría de Relatividad Especial de Albert Einstein (1905) (6) erradica al éter de la física, y adopta una implicación del célebre experimento interferométrico, realizado por Albert Abraham Michelson y Edward William Morley (1887), como principio de la naturaleza: la velocidad de la luz es una constante universal, independiente del estado de movimiento de su fuente y de los observadores que la registran. Ese mismo año (1905), Einstein restituye la concepción corpuscular de la luz en su explicación del efecto fotoeléctrico (7), pero desde una perspectiva diferente: la luz está efectivamente compuesta por *quanta* de energía electromagnética, un término que introdujo Max Planck en 1900, como parte de su estrategia para el cálculo correcto de la distribución espectral de la energía emitida por un cuerpo negro [8].

Es importante tener en cuenta que estos avances no descalificaron a la teoría electromagnética de la luz, cuya vigencia actual se manifiesta en la idea generalizada, citada al comienzo de esta sección, de que la luz es una onda electromagnética; como tampoco la descalificaron avances posteriores, como

el de la Teoría General de la relatividad que predijo la “caída libre” de la luz en campos gravitacionales intensos en virtud de su masa relativística (comprobada por Sir Arthur Stanley Eddington en la observación de un eclipse solar, en 1919); y como el *efecto Compton*, prueba experimental, aportada por Arthur Holy Compton (1922), de la capacidad de los *quanta* de colisionar con partículas elementales como los electrones, predicha por Einstein (8).

El recorrido anterior muestra las dimensiones del misterio que rodea a la naturaleza más íntima de la luz, indicando además que los claros avances en su conocimiento, lejos de disminuirlo parecen haberlo aumentado. Más aún, el contexto conformado por la Electrodinámica, la Mecánica Cuántica y la Teoría de Relatividad no es el único que señala comportamientos misteriosos de la luz. Esta disertación se desarrolla en el marco de la Teoría de Coherencia Óptica (9), la cual, desde una concepción ondulatoria clásica, aborda el estudio de las condiciones que aseguran la interferencia de frentes de onda superpuestos, ya que esto no siempre ocurre. Dilucidarlas tomó algo más de la primera mitad del Siglo XX. Max von Laue dio el primer paso claro en esta dirección (10), al comprender que tales condiciones, a las que se refirió con el término *kohärenz* (coherencia), están íntimamente relacionadas con las propiedades de correlación de las perturbaciones que componen el campo óptico. Sugirió además definir un *grado de coherencia* como descriptor de la capacidad de interferir de las ondas luminosas superpuestas. En la década de 1930, estas ideas condujeron a P. H. Van Cittert y Frits Zernike a un célebre teorema, según el cual el campo óptico puede ganar coherencia sólo con propagarse (11, 12).

El teorema de Van Cittert – Zernike constituyó la piedra angular de la Teoría de Coherencia de Segundo Orden, consolidada por Emil Wolf hacia 1955 (9). A pesar de la eficacia predictiva y explicativa de esta teoría, relacionada con las propiedades de correlación del campo óptico, su generalidad fue restringida, casi desde su nacimiento, por los resultados experimentales conocidos actualmente como *efecto HBT*. En 1956, los astrónomos Robert Hanbury-Brown y Richard Twiss llevaron a cabo una observación astronómica con un curioso esquema de detección: las señales provenientes de estrellas lejanas eran registradas por dos radio-telescopios independientes, y las foto-corrientes generadas eran luego correlacionadas mediante un sistema electrónico (13). Dicha operación es equivalente a realizar una correlación entre las intensidades registradas por los telescopios, cuyo resultado es una cantidad de cuarto orden (intensidad al cuadrado), que presenta una modulación cosenoidal similar a franjas de interferencia. Esta modulación indica la existencia de correlaciones de orden superior al segundo (al menos de cuarto orden) en el campo óptico,

cuya descripción superó la capacidad de la teoría de Wolf. A esto se sumó, pocos años después, el advenimiento del láser, cuyas emisiones también tienen propiedades de coherencia de orden superior.

Tanto el efecto HBT como el láser fueron entonces caracterizados como fenómenos no-clásicos, a pesar de los modelos semi-clásicos que se habían desarrollado para explicarlos (14, 15); y con tal fin se propuso una Teoría Cuántica de la Coherencia Óptica (16). Sin embargo, la frontera entre el comportamiento clásico y el no-clásico de la coherencia óptica no está claramente definida, y se continúa examinando en la actualidad desde novedosas perspectivas, aportadas por la representación no-paraxial de espacio-fase para el campo óptico (17).

El principio de Huygens-Fresnel, que rige el comportamiento difractivo de la luz, fue formalizado en la Teoría de Difracción de Kirchhoff (18) en términos de una integral no lineal, cuya solución exacta sólo se ha calculado para casos muy simples, pues en la mayoría de situaciones de interés, sus soluciones analíticas o bien no existen o bien son inaccesibles. En contraste, su aproximación paraxial, útil cuando la distancia de propagación de la luz es significativamente mayor que las dimensiones de las fuentes y de los sensores, es muy popular y es la base de una teoría lineal, llamada *Óptica de Fourier* (19), soporte principal de la ingeniería óptica. Estas restricciones han sido impuestas también a la Teoría de Coherencia de Segundo Orden. En efecto, el núcleo de esta teoría es una ecuación integral, que llamaremos integral de Wolf, la cual describe la propagación de la densidad espectral cruzada (9) (cantidad que representa las propiedades de correlación del campo óptico en un plano dado) de manera íntimamente relacionada con la integral de difracción Kirchhoff-Fresnel; de hecho, la integral de Wolf es no-lineal, de segundo orden, y tiene cuatro dimensiones cuando se refiere a campos emitidos por fuentes planas y registrados por detectores planos (9). Su aproximación paraxial es la versión lineal que se ha empleado en las múltiples aplicaciones en las que esta integral se ha empleado.

A pesar de su utilidad, las aproximaciones paraxiales, tanto de la integral de difracción de Kirchhoff-Fresnel como de la integral de Wolf, han restringido significativamente el conocimiento del comportamiento de la luz cuando se propaga, con amplias aperturas numéricas, a distancias comparables con su longitud de onda. En este contexto, hemos realizado un aporte que permite superar tales restricciones en el caso de la integral de Wolf (20), hoy en día quizá más importante que la integral de difracción de Kirchhoff-Fresnel. El primer paso consiste en expresar la integral de Wolf en el espacio-fase (21) e introducir el

novedoso concepto de *soporte estructurado de coherencia espacial* (22), muy diferente al concepto convencional de *área de coherencia*. Esto permite dar el segundo paso: separar la integral de Wolf en dos términos, uno de ellos independiente del soporte estructurado y el otro enteramente referido a él.

Estos términos tienen un significado físico muy importante:

- El primero se refiere a la distribución de energía radiante emitida por la fuente, independientemente del estado de coherencia espacial del campo. En consecuencia es una cantidad positiva y registrable por detectores convencionales de módulo cuadrado.
- En contraste, el segundo se refiere a la energía moduladora debida precisamente al estado de coherencia espacial del campo, la cual toma valores positivos y negativos. Esta energía no es registrable de manera individual por los detectores convencionales, no sólo a causa de sus valores negativos sino también porque su valor neto es nulo, lo cual garantiza el cumplimiento de la ley de conservación de la energía radiante total del campo. Se identifica su presencia porque, al adicionarla a la energía radiante del campo en el plano de observación, produce zonas de mayor y de menor intensidad que la distribución de energía radiante, esto es, patrones de interferencia.

En las siguientes secciones se muestra que esta estrategia conduce a un procedimiento de cálculo no-paraxial de la integral de Wolf altamente eficiente, reportado por primera vez en (20), el cual además revela, o al menos predice, comportamientos novedosos de la luz cuando se propaga, con amplia apertura numérica, una distancia arbitraria desde la fuente. Quizá la predicción de mayor impacto es la que indica que, a pesar del origen ondulatorio de la densidad espectral cruzada, su estructura se compone de dos conjuntos de fuentes puntuales de diferente naturaleza, de los cuales, el de las fuentes radiantes es necesariamente discreto (23). Estos descubrimientos recientes, de los que nos ocuparemos en detalle a continuación, subrayan el profundo misterio que rodea la naturaleza íntima de la luz, luego de al menos 24 siglos de reflexión sobre ella.

1. Integral de Wolf en la representación de espacio-fase

La Figura 1 ilustra el esquema conceptual de la propagación en espacio libre de un campo óptico, de número de onda $k = 2\pi/\lambda$, longitud de onda λ y frecuencia ν , en un estado arbitrario de coherencia espacial, desde su emisión en el plano de apertura (PA) hasta su registro en el plano de observación (PO), separados una distancia z entre ellos. Las

coordenadas centro-diferencia (17) $(\hat{\mathbf{i}}_A, \hat{\mathbf{i}}_D)$ identifican unívocamente parejas de puntos con vector de separación $\hat{\mathbf{i}}_D$, contenidas en el soporte estructurado de coherencia espacial centrado en $\hat{\mathbf{i}}_A$, en el PA. Tal soporte estructurado es la región alrededor de la posición $\hat{\mathbf{i}}_A$, que contiene pares de radiadores elementales correlacionados, simétricamente

dispuestos con respecto a $\hat{\mathbf{i}}_A$, en las posiciones $\hat{\mathbf{i}}_A \pm \hat{\mathbf{i}}_D/2$ (esto es, con vector de separación $\hat{\mathbf{i}}_D$). Similarmente, las coordenadas $(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_D)$ identifican unívocamente parejas de puntos en el PO, con vector de separación \mathbf{r}_D , contenidas en el soporte estructurado centrado en \mathbf{r}_A ; dichos puntos se ubican simétricamente con respecto al centro del soporte, en las posiciones $\mathbf{r}_A \pm \mathbf{r}_D/2$.

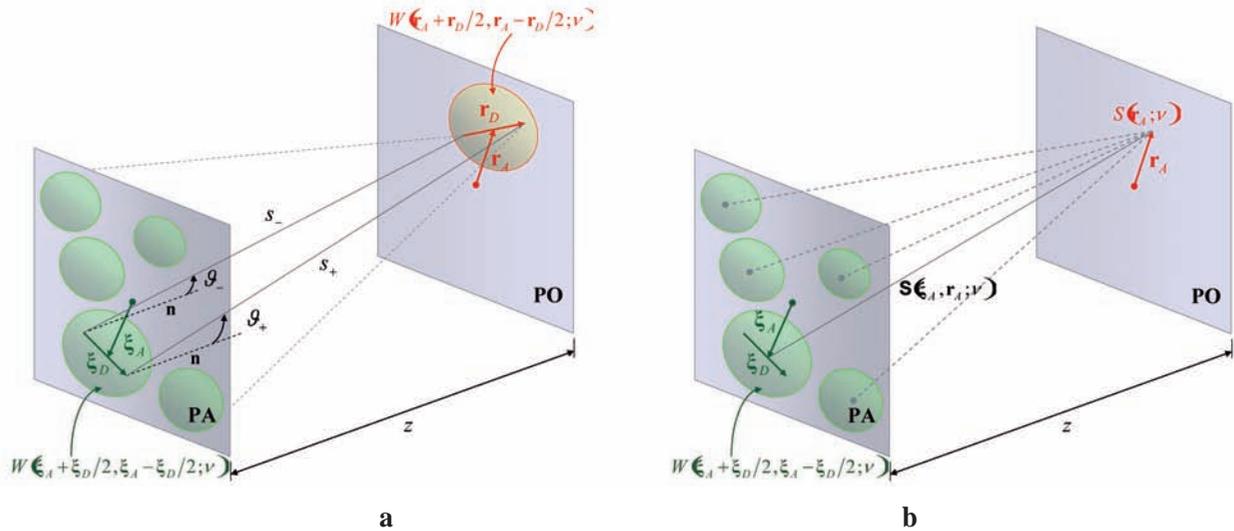


Figura 1. Esquema conceptual de la propagación del campo óptico: a) propagación de la densidad espectral cruzada de acuerdo con la integral de Wolf, b) propagación de la potencia de acuerdo con el espectro de potencia marginal.

La integral de Wolf (una deducción completa de esta fórmula se encuentra en (9))

$$W(\mathbf{r}_A + \mathbf{r}_D/2, \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_D/2; \nu) = \int_{PA} \int_{PA} W(\xi_A + \xi_D/2, \xi_A - \xi_D/2; \nu) \frac{\exp[ik(s_+ - s_-)]}{s_+ s_-} \Lambda(\vartheta_+) \Lambda^*(\vartheta_-) d\xi_A d\xi_D \quad (1)$$

describe tal propagación, donde $W(\xi_A + \xi_D/2, \xi_A - \xi_D/2; \nu)$ y $W(\mathbf{r}_A + \mathbf{r}_D/2, \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_D/2; \nu)$ representan las densidades espectrales cruzadas de dicho campo óptico, referidas a los soportes estructurados centrados en ξ_A en el PA y en \mathbf{r}_A en el PO respectivamente. Estas funciones determinan las propiedades de correlación del campo en los respectivos soportes estructurados. Así, la integral de Wolf indica que la densidad espectral cruzada en cada soporte estructurado del PO resulta de la superposición de contribuciones de las densidades espectrales cruzadas en todos los soportes estructurados del PA, propagadas a lo largo de caminos ópticos $s_{\pm} = |\mathbf{z} + \mathbf{r}_A \pm \mathbf{r}_D/2 - \xi_A \mp \xi_D/2|$ por onditas secundarias

esféricas no isotrópicas, es decir, afectadas por los factores de inclinación $\Lambda(\vartheta_{\pm})$, donde ϑ_{\pm} son los ángulos tomados con respecto a la normal \mathbf{n} a cada punto del PA (Figura 1a). Por simplicidad matemática y sin pérdida de generalidad, supongamos que el PA es iluminado con una onda plana, de

$$\text{manera que } \Lambda(\vartheta_{\pm}) = -\frac{i}{2\lambda} (1 + \cos \vartheta_{\pm}) = -\frac{i}{2\lambda} \left(1 + \frac{z}{s_{\pm}}\right) \quad (9).$$

Reemplazando las expresiones anteriores en la ecuación (1) y evaluándola para $\mathbf{r}_D = 0$, se obtiene la potencia espectral del campo en el PO, la cual puede ser registrada mediante un detector de módulo cuadrado, instalado en dicho plano. Esta cantidad puede expresarse como (Figura 1b) (20)

$$S(\mathbf{r}_A; \mathbf{v}) = W(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_A; \mathbf{v}) = \int_{PA} \mathbf{S}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \mathbf{v}) d^2 \xi_A \quad (2)$$

con

$$\mathbf{S}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \mathbf{v}) = \frac{1}{4\lambda^2} \int_{PA} \sqrt{S_0(\xi_A + \xi_D/2)} t(\xi_A + \xi_D/2) \sqrt{S_0(\xi_A - \xi_D/2)} t^*(\xi_A - \xi_D/2) \mu(\xi_A + \xi_D/2, \xi_A - \xi_D/2) \\ \times \left(\frac{\exp\left[ik \sqrt{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2 + |\xi_D|^2/4 + \xi_A \cdot \xi_D - \mathbf{r}_A \cdot \xi_D} \right]}{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2 + |\xi_D|^2/4 + \xi_A \cdot \xi_D - \mathbf{r}_A \cdot \xi_D} \right) \frac{\exp\left[-ik \sqrt{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2 + |\xi_D|^2/4 - \xi_A \cdot \xi_D + \mathbf{r}_A \cdot \xi_D} \right]}{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2 + |\xi_D|^2/4 - \xi_A \cdot \xi_D + \mathbf{r}_A \cdot \xi_D} \quad (3) \\ \times \left(z + \sqrt{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2 + |\xi_D|^2/4 + \xi_A \cdot \xi_D - \mathbf{r}_A \cdot \xi_D} \right) \left(z + \sqrt{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2 + |\xi_D|^2/4 - \xi_A \cdot \xi_D + \mathbf{r}_A \cdot \xi_D} \right) d^2 \xi_D$$

el espectro de potencia marginal no-paraxial

$$W(\xi_A + \xi_D/2, \xi_A - \xi_D/2; \mathbf{v}) = \sqrt{S_0(\xi_A + \xi_D/2; \mathbf{v})} t(\xi_A + \xi_D/2) \sqrt{S_0(\xi_A - \xi_D/2; \mathbf{v})} \quad (4) \\ \times t^*(\xi_A - \xi_D/2) \mu(\xi_A + \xi_D/2, \xi_A - \xi_D/2; \mathbf{v})$$

con $S_0(\xi_A \pm \xi_D/2; \mathbf{v})$ el espectro de potencia y $t(\xi_A \pm \xi_D/2) = |t(\xi_A \pm \xi_D/2)| \exp[i\phi(\xi_A \pm \xi_D/2; \mathbf{v})]$ la transmisión compleja en el PA. Además,

$$\mu(\xi_A + \xi_D/2, \xi_A - \xi_D/2; \mathbf{v}) = |\mu(\xi_A + \xi_D/2, \xi_A - \xi_D/2; \mathbf{v})| \exp[i\alpha(\xi_A + \xi_D/2, \xi_A - \xi_D/2; \mathbf{v})]$$

con $\alpha(\xi_A + \xi_D/2, \xi_A - \xi_D/2; \mathbf{v})$ la fase de la densidad espectral cruzada, es el *grado complejo de coherencia espacial* (9) determinado por la correlación entre las perturbaciones del campo en las posiciones $\xi_A \pm \xi_D/2$, dentro del soporte estructurado de coherencia espacial centrado en ξ_A . Este descriptor presenta las siguientes propiedades generales:

- $\mu(\xi_A + \xi_D/2, \xi_A - \xi_D/2; \mathbf{v}) = \mu^*(\xi_A - \xi_D/2, \xi_A + \xi_D/2; \mathbf{v})$, simetría hermitica que implica simetría par para su magnitud e impar para su fase.
- $0 \leq |\mu(\xi_A + \xi_D/2, \xi_A - \xi_D/2; \mathbf{v})| \leq 1$,
- y $\alpha(\xi_A, \xi_A; \mathbf{v}) = 0$.

Considerando que el soporte estructurado de coherencia espacial centrado en ξ_A se inscribe en una circunferencia

de radio R_D , la magnitud del grado complejo de coherencia espacial será nula o tomará valores despreciables para $|\xi_D| > R_D$.

El espectro de potencia marginal no-paraxial tiene unidades de irradiancia/área y representa el aporte en irradiancia del soporte estructurado centrado en la posición ξ_A del PA al espectro de potencia del campo en cada punto \mathbf{r}_A del PO. De esta manera, las definiciones de soporte estructurado de coherencia espacial y de espectro de potencia marginal aseguran el acceso a soportes específicos tanto en el PA como en el PO, lo cual no es posible en la formulación convencional de la Teoría de Coherencia de Segundo Orden. Así, $\mathbf{S}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \mathbf{v})$ constituye la representación de espacio-fase para la propagación del campo óptico del PA al PO, y en aproximación paraxial se reduce a una función de distribución de Wigner (WDF) [17].

Aunque la ecuación (3) no determina una trayectoria específica para la propagación de $\mathbf{S}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu)$, las direcciones de sus puntos de emisión y de registro son específicas, lo cual hace compatible al espectro de potencia marginal con la noción de *rayo*. En otras palabras, resulta razonable pensar que tal aporte energético es transportado a lo largo del segmento $\xi_A \rightarrow \mathbf{r}_A$ (Figura 1b), lo cual convierte al espectro de potencia marginal no-paraxial en un mapa de rayos en el espacio-fase, cada uno de los cuales propaga una contribución energética dada entre puntos específicos del PA y del PO. Es importante anotar que, como la ecuación (3) se obtiene directamente de la ecuación (1), no presenta restricciones en los tamaños de las áreas iluminadas en tales planos, ni en las longitudes de los rayos que unen sus puntos, ni en sus ángulos de inclinación.

2. Capas de fuentes puntuales

La densidad espectral cruzada definida en la ecuación (4) contiene la información de la potencia radiante, emitida en el centro de cada soporte estructurado de coherencia espacial en el PA, $S(\xi_A; \nu) = \mathcal{W}(\xi_A, \xi_A; \nu) = S_0(\xi_A; \nu) |t(\xi_A)|^2$, así como de la correlación del campo en la región delimitada por dichos soportes, determinada por $\mathcal{W}(\xi_A + \xi_D/2, \xi_A - \xi_D/2; \nu)$ para $\xi_D \neq 0$. Por motivos algorítmicos, resulta útil separar estos dos tipos de información en la ecuación (3), lo cual puede realizarse insertando la función $1 \equiv \delta(\xi_D) + [1 - \delta(\xi_D)]$ en el integrando de dicha ecuación, con $\delta(\xi_D)$ la función delta de Dirac (17) (en este procedimiento no se tiene en cuenta las unidades de la función delta de Dirac, de manera que la función 1 es adimensional). Como resultado de ello, el espectro de potencia marginal no-paraxial puede expresarse como $\mathbf{S}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu) = \mathbf{S}_{rad}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu) + \mathbf{S}_{vir}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu)$, con

$$\mathbf{S}_{rad}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu) = \frac{1}{4\lambda^2} S_0(\xi_A) |t(\xi_A)|^2 \left(\frac{z + \sqrt{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2}}{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2} \right)^2 \quad (5a)$$

la contribución debida a la potencia radiante emitida en ξ_A , determinada por el término $\delta(\xi_D)$, y

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{vir}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu) &= \frac{1}{2\lambda^2} \int_{\substack{PA \\ \xi_D \neq 0}} \sqrt{S_0(\xi_A + \xi_D/2)} |t(\xi_A + \xi_D/2)| \sqrt{S_0(\xi_A - \xi_D/2)} |t(\xi_A - \xi_D/2)| |\mu(\xi_A + \xi_D/2, \xi_A - \xi_D/2)| \\ &\times \left(\frac{z + \sqrt{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2 + |\xi_D|^2/4 + \xi_A \cdot \xi_D - \mathbf{r}_A \cdot \xi_D}}{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2 + |\xi_D|^2/4 + \xi_A \cdot \xi_D - \mathbf{r}_A \cdot \xi_D} \right) \left(\frac{z + \sqrt{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2 + |\xi_D|^2/4 - \xi_A \cdot \xi_D + \mathbf{r}_A \cdot \xi_D}}{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2 + |\xi_D|^2/4 - \xi_A \cdot \xi_D + \mathbf{r}_A \cdot \xi_D} \right) \\ &\times \cos \left[k \sqrt{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2 + |\xi_D|^2/4 + \xi_A \cdot \xi_D - \mathbf{r}_A \cdot \xi_D} - k \sqrt{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2 + |\xi_D|^2/4 - \xi_A \cdot \xi_D + \mathbf{r}_A \cdot \xi_D} + \Delta\phi + \alpha \right] d^2\xi_D \quad (5b) \end{aligned}$$

la contribución determinada por el término $1 - \delta(\xi_D)$, debida a las parejas correlacionadas pertenecientes al soporte estructurado centrado en ξ_A . En las ecuaciones (5) es evidente que:

- $\mathbf{S}_{rad}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu) \geq 0$, es independiente del estado de coherencia espacial del campo y tiene una envolvente de tipo Lorentziano, que se esparce a medida que la luz se propaga, aumentando su ancho y disminuyendo

su valor máximo como $1/z^2$. Dicha envolvente se ha denominado *envolvente de difracción de espacio libre* (20).

- $\mathbf{S}_{vir}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu)$ toma valores positivos y negativos a causa de la función coseno de su integrando, la cual se obtiene al asociar los factores exponenciales que resultan de considerar los dos grados de libertad en orientación para cada vector de separación ξ_D . Esta

cantidad está íntimamente relacionada con el estado de coherencia espacial del campo; en efecto, se anula si el campo es espacialmente incoherente. Debe tenerse en cuenta que $\Delta\phi = \phi(\xi_A + \xi_D/2) - \phi(\xi_A - \xi_D/2)$ y $\alpha = \alpha(\xi_A + \xi_D/2, \xi_A - \xi_D/2; \nu)$.

De acuerdo con la ecuación (2), el espectro de potencia del campo en el PO puede expresarse como $S(\mathbf{r}_A; \nu) = S_{rad}(\mathbf{r}_A; \nu) + S_{vir}(\mathbf{r}_A; \nu)$, con $S_{rad}(\mathbf{r}_A; \nu) = \int_{PA} \mathbf{S}_{rad}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu) d^2\xi_A$ la potencia radiante y $S_{vir}(\mathbf{r}_A; \nu) = \int_{PA} \mathbf{S}_{vir}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu) d^2\xi_A$ la potencia moduladora (20) en cada posición \mathbf{r}_A . En efecto, $S(\mathbf{r}_A; \nu) > S_{rad}(\mathbf{r}_A; \nu)$

$$\int_{PO} S(\mathbf{r}_A; \nu) d^2r_A = \frac{1}{4\lambda^2} \int_{PA} S_0(\xi_A) |t(\xi_A)|^2 \int_{PO} \left(\frac{z + \sqrt{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2}}{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2} \right)^2 d^2r_A d^2\xi_A + \int_{PO} \int_{PA} \mathbf{S}_{vir}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu) d^2\xi_A d^2r_A.$$

Por lo tanto, dicha ley implica $\frac{1}{4\lambda^2} \int_{PO} \left(\frac{z + \sqrt{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2}}{z^2 + |\mathbf{r}_A - \xi_A|^2} \right)^2 d^2r_A = 1$

y $\int_{PO} \int_{PA} \mathbf{S}_{vir}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu) d^2\xi_A d^2r_A = 0$, es decir, i) el área bajo la envolvente de difracción de espacio libre permanece normalizada a lo largo de la propagación, lo que explica su esparcimiento simultáneo con la ley de decaimiento $1/z^2$ o ley del inverso cuadrado (18) y ii) la energía moduladora total es nula, lo cual significa que su única función es redistribuir la energía radiante en el patrón de interferencia; en consecuencia, $\mathbf{S}_{vir}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu)$ constituye la componente virtual del espectro de potencia marginal, ya que, por sus propiedades, no es registrable independientemente por detectores de módulo cuadrado: su presencia se manifiesta en el patrón de interferencia detectado, $S(\mathbf{r}_A; \nu)$.

De acuerdo con los resultados anteriores, resulta razonable postular que tanto $\mathbf{S}_{rad}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu)$ como $\mathbf{S}_{vir}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu)$

en aquellas posiciones del PO donde $S_{vir}(\mathbf{r}_A; \nu) > 0$, mientras que $S(\mathbf{r}_A; \nu) < S_{rad}(\mathbf{r}_A; \nu)$ donde $S_{vir}(\mathbf{r}_A; \nu) < 0$. En este último caso $S_{rad}(\mathbf{r}_A; \nu) \geq |S_{vir}(\mathbf{r}_A; \nu)|$ debe cumplirse, dado que $S(\mathbf{r}_A; \nu) \geq 0$. Las variaciones del espectro de potencia en el PO causadas por la potencia moduladora generan, por lo tanto, los patrones de interferencia.

Por otra parte, la ley de conservación de la energía total del campo toma la forma de la invariante de propagación $\int_{PA} S(\xi_A; \nu) d^2\xi_A = \int_{PO} S(\mathbf{r}_A; \nu) d^2r_A = \int_{PO} \int_{PA} \mathbf{S}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu) d^2\xi_A d^2r_A$ con $\int_{PA} S(\xi_A; \nu) d^2\xi_A = \int_{PA} S_0(\xi_A; \nu) |t(\xi_A)|^2 d^2\xi_A$ y

son emitidas por fuentes puntuales situadas en ξ_A , pero de naturaleza física muy diferente: mientras la fuente de $\mathbf{S}_{rad}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu)$ es radiante, la fuente de $\mathbf{S}_{vir}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu)$ es virtual. En este punto es importante aclarar que (23):

- En las posiciones ξ_A alrededor de las cuales no es posible disponer un soporte estructurado de coherencia espacial, ya por razones geométricas (como puede ocurrir justo en el borde de aberturas) o porque el campo es espacialmente incoherente, se tendrá una fuente puntual radiante pura, de modo que $\mathbf{S}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu) = \mathbf{S}_{rad}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu)$.
- El punto medio entre parejas de fuentes puntuales radiantes consecutivas, correlacionadas en algún grado, es el centro ξ_A del soporte estructurado al que pertenece tal pareja. En virtud de su correlación, la pareja activará una fuente puntual virtual pura en tal punto, por lo que $\mathbf{S}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu) = \mathbf{S}_{vir}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu)$.
- Fuentes puntuales radiantes y virtuales que coinciden en las mismas posiciones ξ_A constituyen fuentes puntuales duales, para las cuales $\mathbf{S}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu) = \mathbf{S}_{vir}(\xi_A, \mathbf{r}_A; \nu)$.

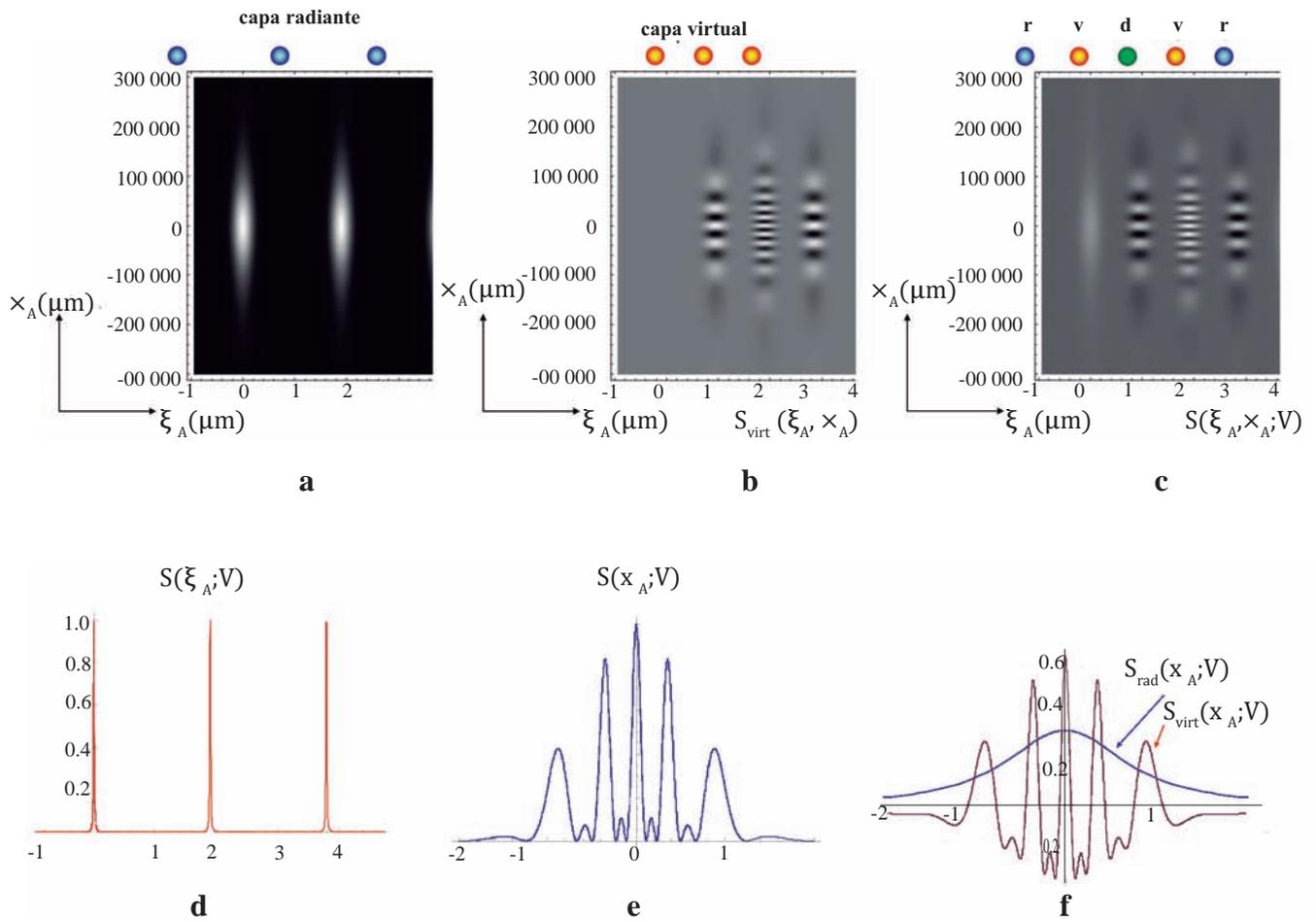


Figura 2. Componentes a) radiante y b) virtual del espectro de potencia marginal en c) que describe la propagación no-paraxial del campo espacialmente coherente, producido por 3 fuentes puntuales radiantes idénticas, equidistantes y colineales. Perfiles del espectro de potencia en d) el PA y e) el PO. f) Componentes de potencia radiante (envolvente Lorentziana de difracción de espacio libre) y potencia moduladora del perfil en e). Longitud de onda $0.632 \mu\text{m}$, distancia de propagación $10^5 \mu\text{m}$, separación entre fuentes radiantes consecutivas 3λ ; r: radiante, v: virtual, d: dual.

Como el análisis anterior es aplicable a todos los soportes estructurados de coherencia espacial que llenan el PA, se concluye que las fuentes puntuales radiantes y virtuales pueden disponerse en capas independientes, que se intercalan apropiadamente para caracterizar el campo óptico (específicamente la densidad espectral cruzada) en el PA. La Figura 2 ilustra estas ideas en el caso unidimensional más sencillo: tres fuentes puntuales radiantes idénticas, espacialmente coherentes, colineales y equidistantes en el PA, que activan tres fuentes puntuales virtuales. De manera que la distribución final consiste de cinco fuentes puntuales: dos radiantes puras (r) en los extremos del arreglo, dos virtuales puras (v) en los puntos medios entre radiantes consecutivas y una dual (d) en el punto medio del arreglo.

Las fuentes radiantes consecutivas están separadas 3λ , con $\lambda = 0.632 \mu\text{m}$ la longitud de onda del campo emitido, el cual se propaga una distancia de 10cm. Los cuadros a) y b) describen las contribuciones separadas de las capas radiante y virtual, y en cada una de ellas, las contribuciones de las respectivas fuentes puntuales. El perfil de la contribución de cada fuente puntual radiante es la envolvente (Lorentziana) de difracción de espacio libre. Las dos capas se intercalan apropiadamente para determinar el espectro de potencia marginal en el cuadro c). En el cuadro f) se muestran los perfiles de las potencias radiante y moduladora que llegan al PO y, al superponerse, conforman el patrón de interferencia en e), que constituye el espectro de potencia registrado en dicho plano. Tal patrón de interferencia consta de máximos

principales, separados por máximos secundarios de mucha menos potencia, como corresponde a la interferencia de tres fuentes puntuales. Sin embargo, a pesar de que el patrón es simétrico con respecto al máximo central, los máximos principales difieren tanto en altura como en ancho, lo cual se debe a los efectos de filtración y modulación de frecuencia espacial (*frequency chirping*) propio de la difracción no-paraxial [20].

3. Implicaciones físicas novedosas

Micro-difracción

La representación de espacio-fase del campo óptico, basada en el espectro de potencia marginal, abre por primera vez un campo de estudio importante, denominado micro-difracción, que atañe a la propagación de la luz producida por fuentes de tamaño comparable con la longitud de onda, a distancias en esta misma escala. La micro-difracción es una herramienta promisoría para el diseño y desarrollo de sistemas ópticos miniaturizados y compactos. Las Figuras 3 a 5 muestran los perfiles de las energías radiante (emitida por la capa de 10 fuentes puntuales radiantes, separadas consecutivamente $b = 0.3\mu m$) y moduladora (emitida por la capa de fuentes puntuales virtuales), así como los del espectro de potencia de un campo óptico uniforme y espacialmente coherente, de $\lambda = 0.632\mu m$, difractado por una rendija de ancho $L = 2.7\mu m$ y que se propaga a lo largo de las distancias $0.1\mu m \leq z \leq 0.5\mu m < \lambda < L$ (Figura 3), $b < 0.5\mu m \leq z \leq 3.5\mu m$ (Figura 4) y $b < \lambda < L \ll 11.5\mu m \leq z \leq 25.5\mu m$ (Figura 5). Estos perfiles, calculados con las expresiones (2), (5a) y (5b), revelan aspectos interesantes de la micro-difracción del campo óptico. La Figura 3 indica que:

- i) El modelo predice las distribuciones de potencia del campo en POs a distancias de propagación menores que la longitud de onda, lo cual supera las restricciones o limitaciones de los procedimientos convencionales para tales distancias [18]. De hecho, las envolventes (Lorentzianas) de difracción de espacio libre, proporcionadas por cada fuente puntual radiante en $z = 0.1, 0.2, 0.3\mu m$ (Figura 3a), permiten individualizar las fuentes radiantes (sus máximos indican las posiciones de tales fuentes). Estos perfiles sólo toman valores positivos, cuyo decaimiento obedece la ley $1/z^2$.
- ii) La existencia de energía moduladora a estas distancias de propagación indica que las interacciones del campo, que dan lugar a los fenómenos de interferencia y difracción, comienzan antes de que el campo se propague en la región de superposición. Es importante notar

que los valores positivos y negativos de la potencia moduladora no decaen de acuerdo con la ley $1/z^2$ (Figura 9b) al menos en estas distancias de propagación.

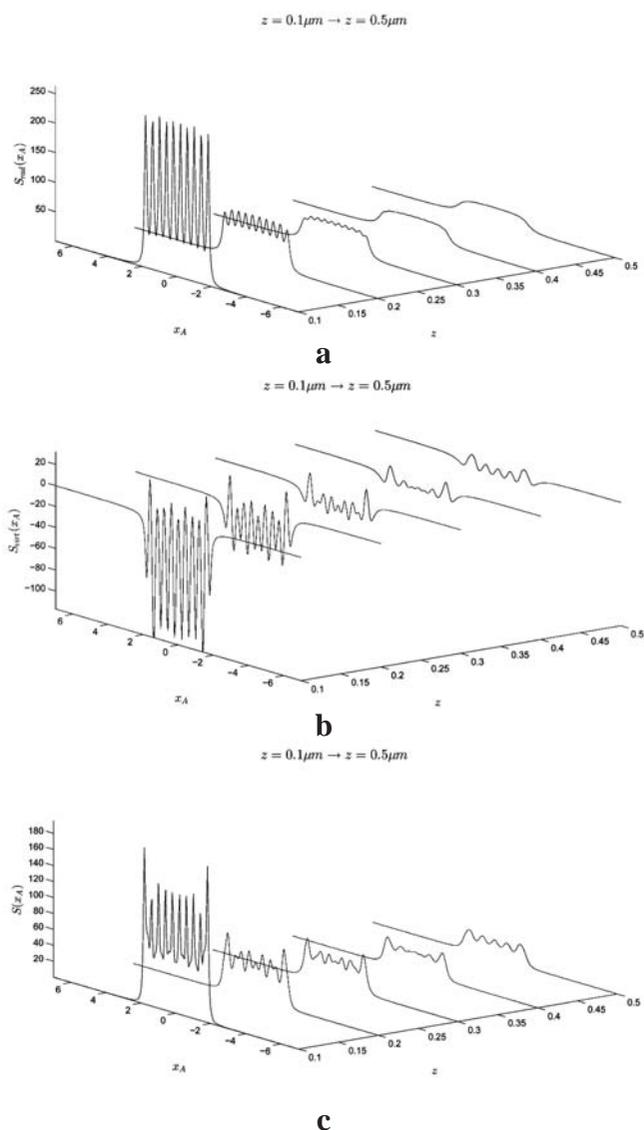


Figura 3: Propagación de a) la energía radiante, b) la energía moduladora y c) el espectro de potencia de un campo uniforme y espacialmente coherente. $\lambda = 0.632\mu m$. Rendija unidimensional de ancho $L = 2.7\mu m$.

- iii) Debido a la energía moduladora, el espectro de potencia difiere de la distribución de energía radiante en cada perfil. No obstante, el perfil para $z = 0.1\mu m$ (Figura 9c) permite individualizar el conjunto discreto de fuentes radiantes en la rendija. Además, los perfiles sólo toman valores positivos y decaen de acuerdo con la ley $1/z^2$,

como era de esperar. Esto confirma la afirmación de que la energía moduladora sólo redistribuye la energía radiante sin cambiarle sus atributos físicos.

Debido a su superposición, las envolventes de difracción de espacio libre individuales ya no son resolubles en los perfiles de la Figura 4a, de manera que el perfil total evoluciona hacia la forma de una Lorentziana individual a lo largo de la propagación del campo. Los valores positivos de dicho perfil decaen siguiendo la ley $1/z^2$. Las oscilaciones de la energía

moduladora disminuyen con la propagación y sus valores tienden a concentrarse en la región central del patrón (Figura 4b). El efecto de redistribución de la energía radiante por la energía moduladora es significativo en el espectro de potencia de la Figura 4c, cuyos perfiles toman valores positivos que decaen según la ley $1/z^2$.

Los perfiles de energía radiante total de la Figura 5a son ya invariantes de propagación y presentan la forma de una envolvente de difracción de espacio libre individual, debido a que los perfiles aportados por cada fuente radiante a una distancia de propagación específica son idénticos entre si y prácticamente coinciden. Tal envolvente, que caracteriza la propagación del campo en dominio de Fraunhofer-Fresnel [18], toma sólo valores positivos que decaen siguiendo la ley $1/z^2$.

Aunque los perfiles de la energía moduladora en la Figura 5b se esparcen sobre todo el PO, sus valores significativos se concentran alrededor del máximo principal, y decaen con la propagación. Estos perfiles determinan la distribución del espectro de potencia en el PO, la cual se aproxima a la forma de la función seno-circular al cuadrado, que caracteriza al patrón de difracción de Fraunhofer de un frente de onda plano, uniforme y espacialmente coherente por una rendija, a medida que la distancia de propagación aumenta, como se ilustra en la Figura 5c. Es importante subrayar que este resultado se obtuvo considerando un conjunto de sólo 10 fuentes puntuales radiantes idénticas uniformemente distribuidas dentro de la rendija, y 17 fuentes puntuales virtuales, en lugar de un frente de onda continuo.

Surgen entonces dos preguntas fundamentales, a saber: i) ¿es la discontinuidad del conjunto de fuentes puntuales radiantes una característica física del campo óptico? y si este es el caso, ii) ¿cuál es el criterio que permite predecir si una distribución dada de fuentes puntuales radiantes conduce a un patrón de interferencia o a uno de difracción, particularmente en el dominio de Fraunhofer-Fresnel?

En el contexto de la primera pregunta debe tenerse en cuenta que, un frente de onda continuo se caracteriza porque la distancia entre cualquier pareja de fuentes puntuales radiantes consecutivas puede ser arbitrariamente pequeña. Así, la selección de un conjunto discreto de fuentes radiantes resulta exclusivamente del procedimiento de muestreo aplicado al frente de onda. Por su parte, la representación de espacio-fase no-paraxial debe cumplir el requisito de que haya fuentes puntuales virtuales puras intercaladas entre las fuentes puntuales radiantes consecutivas. En consecuencia, la distancia entre parejas de fuentes radiantes consecutivas no puede ser arbitrariamente pequeña. Tal exigencia implica, por lo tanto, la discontinuidad del conjunto de fuentes radiantes como un

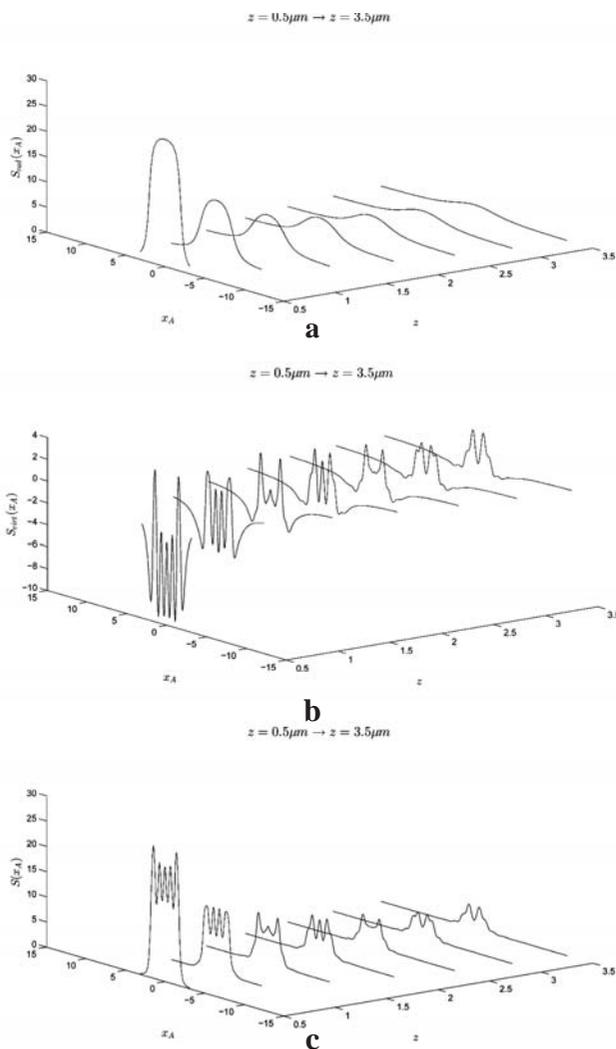


Figura 4: Propagación de a) la energía radiante, b) la energía moduladora y c) el espectro de potencia del campo en la Figura 3. $\lambda = 0.632 \mu\text{m}$. Rendija unidimensional de ancho $L = 2.7 \mu\text{m}$.

atributo estructural del campo óptico, independiente y previo al procedimiento de muestreo aplicado al conjunto. En otras palabras, cualquier procedimiento de muestreo tiene que dar cuenta de la discontinuidad del conjunto de fuentes puntuales radiantes y de la presencia de fuentes puntuales virtuales puras, intercaladas entre las fuentes radiantes en el PA. Para comprobarlo, se comparan los patrones de Fraunhofer

predichos por la representación de espacio-fase no-paraxial con y sin fuentes virtuales puras. Esta comparación se ilustra en la Figura 6 para una rendija de $10 \mu m$, que contiene 20 fuentes radiantes idénticas y uniformemente distribuidas con un paso de $0.5263 \mu m$, las cuales emiten luz espacialmente coherente de $\lambda = 0.632 \mu m$ que se difracta a lo largo de la distancia de propagación $0.055 \mu m \leq z \leq 0.3 \mu m$.

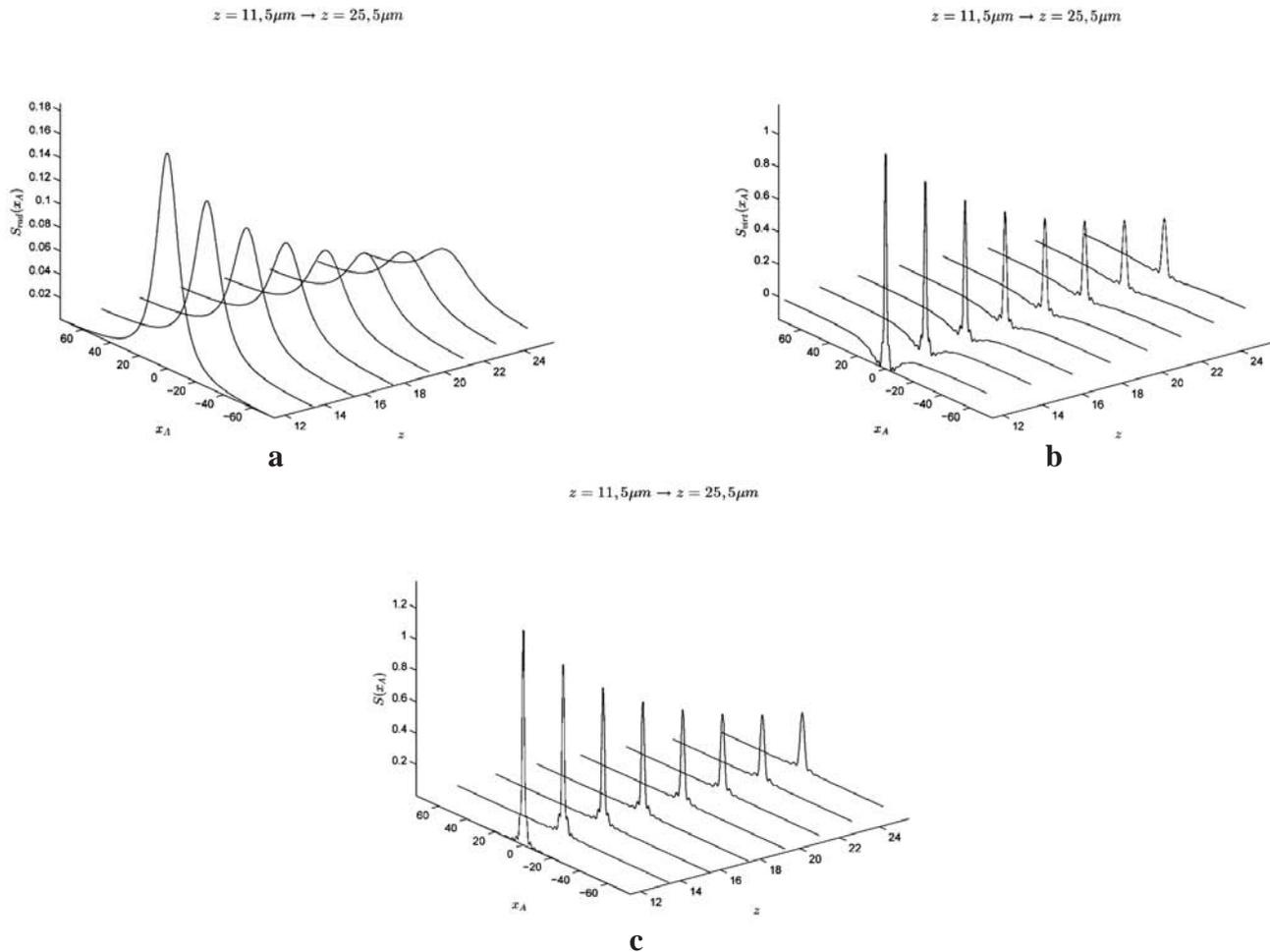


Figura 5: Propagación de a) la energía radiante, b) la energía moduladora y c) el espectro de potencia del campo en las Figuras 3 y 4. $\lambda = 0.632 \mu m$. Rendija unidimensional de ancho $L = 2.7 \mu m$. Estos patrones corresponden al dominio de Fraunhofer-Fresnel.

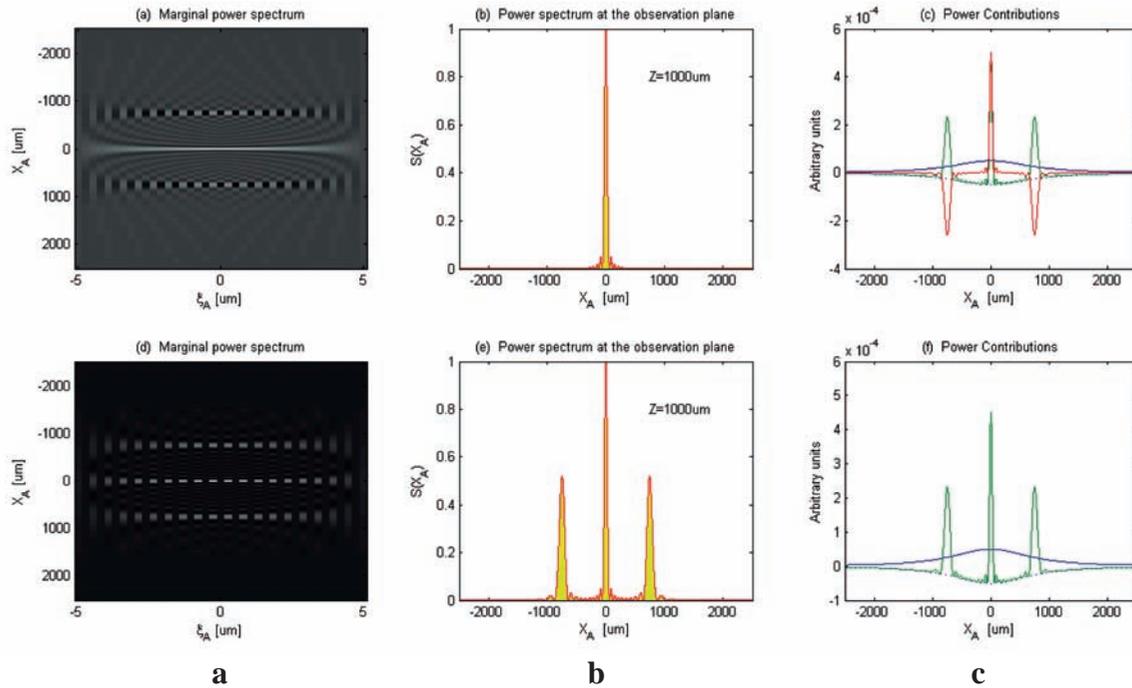


Figura 6: Difracción de Fraunhofer de un campo uniforme por una rendija, modelado en términos de un conjunto discreto de fuentes radiantes (esto es, con fuentes virtuales puras intercaladas) en la fila superior, y en términos de un conjunto continuo de fuentes puntuales radiantes (eliminando las fuentes virtuales puras intercaladas) en la fila inferior. Columnas: a) espectro de potencia marginal, b) espectro de potencia en el PO y c) contribuciones de potencia radiante (perfil azul), potencia de la componente virtual de las fuentes duales (perfil verde) y potencia de las fuentes virtuales puras intercaladas (perfil rojo, presente sólo en la fila superior).

En la fila superior, el frente de onda de segundo orden difractado por la rendija consta de 39 fuentes puntuales, de las cuales 2, ubicadas respectivamente en los bordes de la rendija, son radiantes puras, 19 son virtuales puras y 18 son duales. En esta configuración, el conjunto de fuentes puntuales de la capa radiante es discreto. En la fila inferior, el frente de onda de segundo orden consta de 20 fuentes puntuales, puesto que se han suprimido las 19 fuentes virtuales puras presentes en la fila superior. Así, el conjunto de fuentes puntuales radiantes considerado resulta de muestrear el continuo de la capa radiante. Los espectros de potencia marginal correspondientes se presentan en la columna a) y los espectros de potencia en POs en el dominio de Fraunhofer, en la columna b). Las contribuciones de las fuentes radiantes y virtuales a estos espectros de potencia se desglosan en la columna c). Los perfiles radiante (azul) y virtual proporcionados por las fuentes duales (verde) son los mismos en ambas figuras, pero el perfil aportado por las fuentes radiantes puras (rojo) en la fila superior no aparece en la inferior.

Bajo las mismas condiciones, la aproximación paraxial para difracción de Fraunhofer a distancia de propagación $z = 10^3 \mu m$ predice un patrón de perfil seno-circular al cuadrado, muy aproximado al perfil exacto presentado en la fila superior columna b) de la Figura 6, pero difiere significativamente del perfil en la fila inferior de la misma columna. Teniendo en cuenta que ambos perfiles fueron calculados a partir del mismo modelo matemático, se concluye el perfil de la fila superior columna b) no sólo es la mejor predicción sino la predicción exacta. En consecuencia, los perfiles de espectro de potencia que involucran fuentes virtuales puras se toman como figuras de mérito para determinar el error cuadrático medio que cuantifica su comparación con los perfiles de espectro de potencia en los que se han suprimido dichas fuentes. Las curvas de error cuadrático medio se muestran en la Figura 7 para a) $z \leq 10^2 \mu m$ y b) $z \leq 10^3 \mu m$.

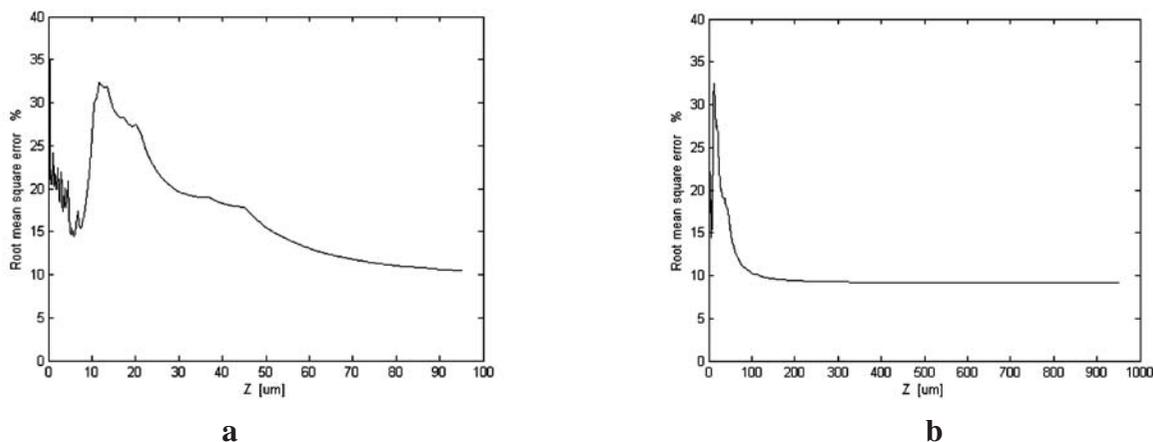


Figura 7: Curvas de error cuadrático medio que cuantifican la comparación entre los perfiles de espectro de potencia en la fila superior (figuras de mérito) e inferior de la Figura 6, para a) $z \leq 10^2 \mu m$ y b) $z < 10^2 \mu m$.

En adición a las claras diferencia morfológicas entre los perfiles de espectro de potencia comparados, las curvas de la Figura 7 muestran que el error cuadrático medio de la comparación fluctúa entre el 15% y el 35% para $z < 10^2 \mu m$ y se estabiliza alrededor del 10% para $10^2 \leq z \leq 10^3 \mu m$, magnitudes significativas si se tiene en cuenta que las tolerancias experimentales usuales en difracción no superan el 1%. Se concluye por lo tanto que el modelo sin fuentes virtuales puras no puede predecir acertadamente los patrones de espectro de potencia. En contraste, el modelo que incluye las fuentes virtuales puras parece ser el correcto y, por ende, el conjunto de fuentes puntuales de la capa radiante debe ser necesariamente discreto, independiente y previamente al procedimiento de muestreo empleado.

En otras palabras, la discontinuidad del conjunto de fuentes puntuales radiantes debe interpretarse como característica física del campo óptico, conclusión original y novedosa que, no obstante ser obtenida de una representación de espacio-fase clásica sin apelar a los conceptos cuánticos usuales, contrasta con el modelo convencional de difracción basado en frentes de onda continuos.

El mismo análisis es válido para los patrones de interferencia que se producen si la separación entre las fuentes puntuales radiantes se incrementa apropiadamente, como se muestra en la Figura 8. En este caso, 10 fuentes radiantes idénticas se distribuyen uniformemente dentro de la rendija de $10 \mu m$, configurando una rejilla de paso $1.11 \mu m$. La luz que emerge

de la rejilla es espacialmente coherente, de $\lambda = 0.632 \mu m$ y se propaga una distancia $0.055 \mu m \leq z \leq 10^3 \mu m$.

La representación de espacio-fase en la fila superior incluye las fuentes virtuales puras, mientras que en la fila inferior se han suprimido, como se advierte en los perfiles de las figuras en la columna c). En el primer caso, la rejilla selecciona las fuentes puntuales radiantes de un conjunto discreto, mientras que en el segundo lo hace de un continuo. Es importante notar que los espectros de potencia en la columna b) no sólo difieren en el número de máximos principales sino también en el de máximos secundarios entre máximos principales consecutivos. Se ha comprobado experimentalmente la regla de que el número de máximos secundarios es $N-2$, con N el número de rendijas de la rejilla [18]. Así, en el caso considerado deben aparecer 8 máximos secundarios entre máximos principales consecutivos, como ocurre en el perfil de la fila superior, columna b). En el perfil de la fila inferior de la misma columna sólo aparecen 3.

Las curvas de error cuadrático medio en la Figura 9 cuantifican la comparación entre los perfiles de espectro de potencia en las filas superior (figura de mérito) e inferior de la columna b) de la Figura 8. Para distancias de propagación $10^2 \leq z \leq 10^3 \mu m$, dicho error se estabiliza alrededor del 13%, pero fluctúa entre el 8% y el 32% para $z < 10^2 \mu m$, confirmando las afirmaciones concluidas en el caso de difracción.

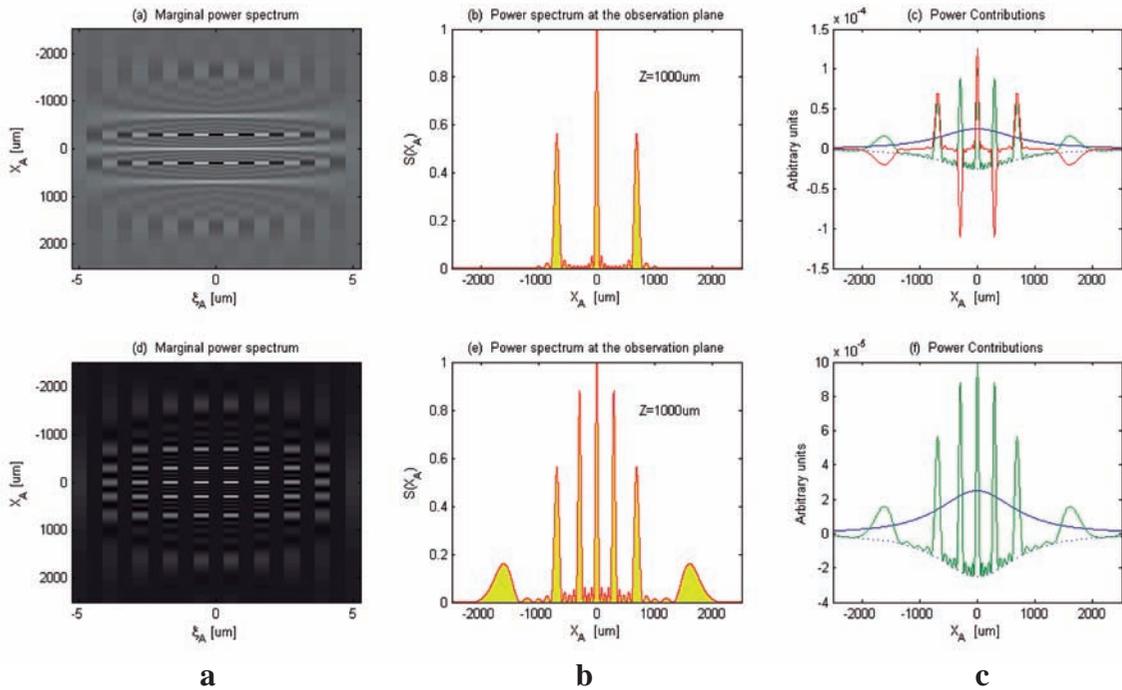


Figura 8: Interferencia en dominio de Fraunhofer producido por una rejilla uniformemente iluminada, modelado en términos de un conjunto discreto de fuentes radiantes (esto es, con fuentes virtuales puras intercaladas) en la fila superior, y en términos de un conjunto continuo de fuentes puntuales radiantes (eliminando las fuentes virtuales puras intercaladas) en la fila inferior. Columnas: a) espectro de potencia marginal, b) espectro de potencia en el OP y c) contribuciones de potencia radiante (perfil azul), potencia de la componente virtual de las fuentes duales (perfil verde) y potencia de las fuentes virtuales puras intercaladas (perfil rojo, presente sólo en la fila superior).

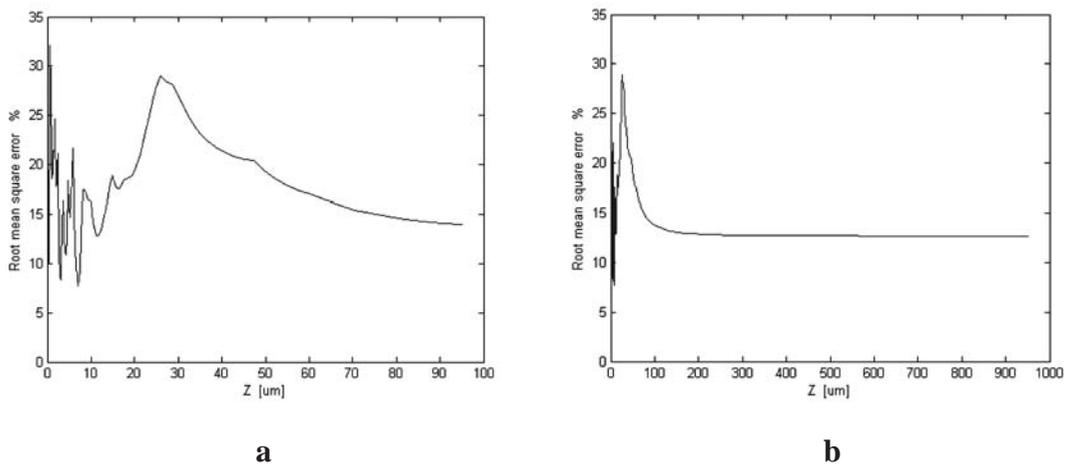


Figura 9: Curvas de error cuadrático medio que cuantifican la comparación entre los perfiles de espectro de potencia en la filas superior (figuras de mérito) e inferior de la Figura 8, para a) $z \leq 0^2 \mu m$ y b) $z \leq 0^3 \mu m$.

Tales resultados justifican la pertinencia de la segunda pregunta anteriormente formulada: ¿cuál es el criterio que permite predecir si una distribución dada de fuentes puntuales conduce a un patrón de interferencia o a uno de difracción, particularmente en el dominio de Fraunhofer-Fresnel? Partamos de un ejemplo representativo de comparación entre un patrón tomado como figura de mérito y patrones problema. La figura de mérito está constituida por el patrón de difracción no-paraxial en dominio de Fraunhofer-Fresnel, producido por una rendija de $100\mu\text{m}$ de ancho, que confina 11 fuentes puntuales radiantes uniformemente distribuidas, emisoras de luz de $\lambda \geq 10\mu\text{m}$, y 19 fuentes puntuales virtuales. El perfil de este patrón es muy similar al de la función

seno-circular al cuadrado predicho por la aproximación paraxial.

Los patrones problema son producidos por arreglos de diferente número N de fuentes puntuales radiantes, uniformemente distribuidas en la rendija, con una distancia $b = 100\mu\text{m}/(N - 1)$ entre fuentes consecutivas, las cuales emiten luz de la misma longitud de onda que la de la figura de mérito. La comparación se realiza calculando el error cuadrático medio entre los patrones considerados vs la razón b/λ para cada valor de N , como se ilustra en la Figura 10, en la que la longitud de onda varía para barrer todo el dominio de la gráfica. Los siguientes aspectos son evidentes en esta gráfica:

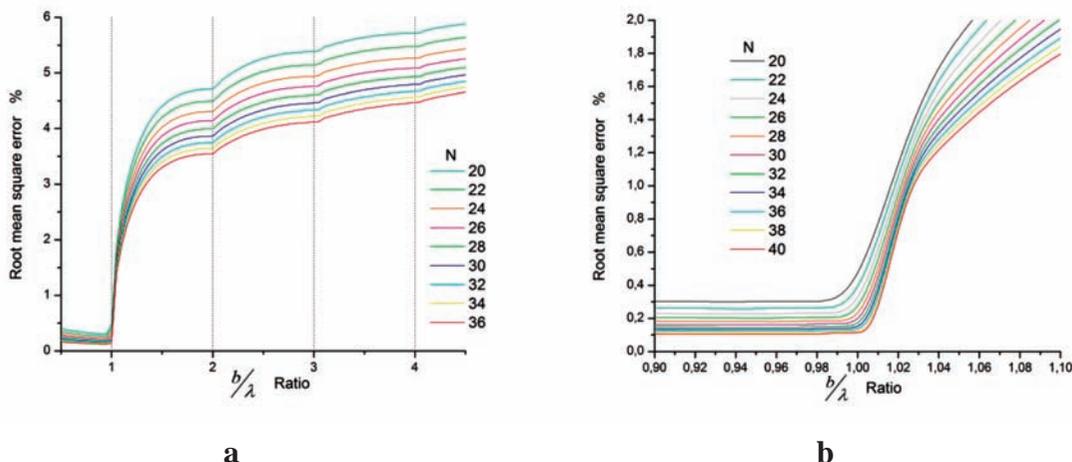


Figura 10: Curvas de error cuadrático medio que cuantifican la comparación entre los perfiles de espectro de potencia en OP y el patrón tipo seno-circular al cuadrado empleado como figura de mérito, para a) $0 \leq (b/\lambda) \leq 4.5$ y b) $0.9 \leq (b/\lambda) \leq 1.1$.

i) Los perfiles de la Figura 10a presentan inflexiones o cambios bruscos de crecimiento cuando la razón b/λ toma un valor entero. Esto se debe a la filtración realizada por la envolvente de difracción de espacio libre [20] a medida que b/λ tiende a 1, la cual suprime un máximo principal del patrón cada vez que b/λ toma un valor entero. El número de máximos principales del patrón entre dos valores enteros de b/λ es el del entero mayor. Así, para $(b/\lambda) \leq 1$ el patrón tendrá un único máximo principal, correspondiente al máximo central de difracción. Esto significa que $(b/\lambda) = 1$ es el límite que separa los comportamientos del arreglo de fuentes puntuales como rendija y como rejilla, es decir, para $(b/\lambda) \leq 1$ el arreglo se comporta como una rendija de difracción, mientras que para

$(b/\lambda) > 1$ lo hará como rejilla de interferencia. Este comportamiento se mantiene por fuera del dominio de Fraunhofer-Fresnel.

ii) Dichos perfiles crecen monótonicamente para $(b/\lambda) > 1$. Su valor para $(b/\lambda) = 2$ no es inferior a 3.5%, pero decae bruscamente a valores menores que 0.3% cuando $(b/\lambda) = 1$, manteniéndose prácticamente invariables para $(b/\lambda) < 1$, como se observa en mayor detalle en la Figura 10b. Estos porcentajes de error no sólo confirman lo dicho en i) sino que también revelan la estabilidad del comportamiento cuando se cambian los parámetros físicos del arreglo (longitud de onda y distribución de fuentes). Por lo tanto, es razonable tomar

la expresión $(b/\lambda) \leq 1$ como criterio general para identificar el comportamiento de un arreglo discreto de fuentes radiantes puntuales como una rendija de difracción.

- iii) El error cuadrático medio se reduce de manera no lineal con el incremento en el número de fuentes puntuales radiantes, conservando sin embargo la morfología de las curvas. En la región $(b/\lambda) \leq 1$ la reducción del error es menor, lo que significa que la ganancia de precisión en el modelo de difracción con el aumento del número de fuentes radiantes no es significativa, como si podría serlo para el modelo de interferencia. Esta conclusión confirma la afirmación de que pocas fuentes puntuales radiantes son suficientes en una representación apropiada de espacio-fase para la difracción.

Sólo resta establecer el número de fuentes del arreglo con paso $b = \lambda$ que reproducen el patrón de difracción con precisión adecuada. La Figura 11 muestra la curva de error cuadrático medio que cuantifica la comparación entre el perfil paraxial de difracción por rendija, seno-circular al cuadrado para $z = 10^5 \mu m$ y $\lambda = 632 nm$, empleado como figura de mérito, y los perfiles no-paraxiales de espectro de potencia para la misma distancia de propagación y longitud de onda, en función del número de fuentes puntuales radiantes. La aproximación monótonica de los perfiles no-paraxiales a la figura de mérito cuando el número de fuentes aumenta es evidente. La línea punteada indica que el error es menor que 0.2% para $N > 30$.

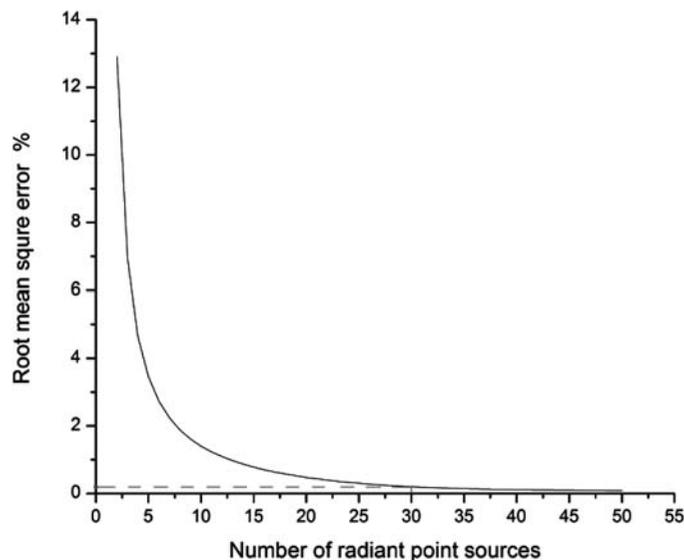


Figura 11: Curva de error cuadrático medio que cuantifica la comparación entre el perfil paraxial de difracción por rendija, seno-circular al cuadrado, empleado como figura de mérito y los perfiles no-paraxiales de espectro de potencia en función del número de fuentes radiantes puntuales para $z = 10^5 \mu m$ y $\lambda = 632 nm$.

Por lo tanto, el criterio general para caracterizar un arreglo uniforme de N fuentes puntuales radiantes, de paso b y longitud $a = (N-1)b$, como rendija de difracción puede formalizarse así: $b \leq \lambda$ y $a > \lambda$. Para $a > 5 \lambda$ el patrón no-paraxial difiere de la figura de mérito por menos del 1%. Es oportuno anotar que el arreglo se comportará como una rejilla de interferencia para $b > \lambda$ y como una fuente radiante puntual aislada para $a < \lambda$.

Límite entre la óptica clásica y la óptica cuántica

La representación no-paraxial de espacio-fase del campo óptico, basada en el espectro de potencia marginal, sugiere una revisión del límite entre la óptica clásica y la óptica cuántica, en el sentido de que dicha representación revela i) atributos físicos discretos de la luz, no referenciados anteriormente en la literatura especializada, y ii) correlatos clásicos de algunos

comportamientos de la luz que se habían establecido como exclusivamente cuánticos. La discretización del conjunto de fuentes de la capa radiante es quizá el atributo físico de mayor interés. Dicho atributo amerita un estudio futuro de mayor detalle, con el fin de establecer si corresponde a una cuantización espacial del campo, es decir, una cuantización en dominio diferente a la cuantización convencional.

Por otra parte, las analogías entre ciertas predicciones clásicas del modelo propuesto y las predicciones de la óptica cuántica en relación con interacciones no-locales, los estados *gato de Schrödinger* y *comprimidos (squeezed)* y la correlación de orden superior, en particular, la de cuarto

orden que se manifiesta en el efecto Hanbury-Brown y Twiss (HBT), han sido recientemente referenciadas [24, 25]. Con el fin de ilustrar el alcance del modelo, se comentan algunas de estas analogías a continuación, retomando para ello el experimento de Young con una pareja de fuentes radiantes espacialmente coherentes. Específicamente, se considera un experimento de Young cuya capa radiante contiene dos fuentes puntuales separadas $b = 5 \mu m$, emitiendo un campo óptico de $\lambda = 0.632 \mu m$, mientras que su capa virtual contiene sólo una fuente puntual (virtual pura), ubicada en el punto medio entre las fuentes radiantes. Su representación de espacio fase se calcula a partir de las ecuaciones (2), (5a) y (5b).

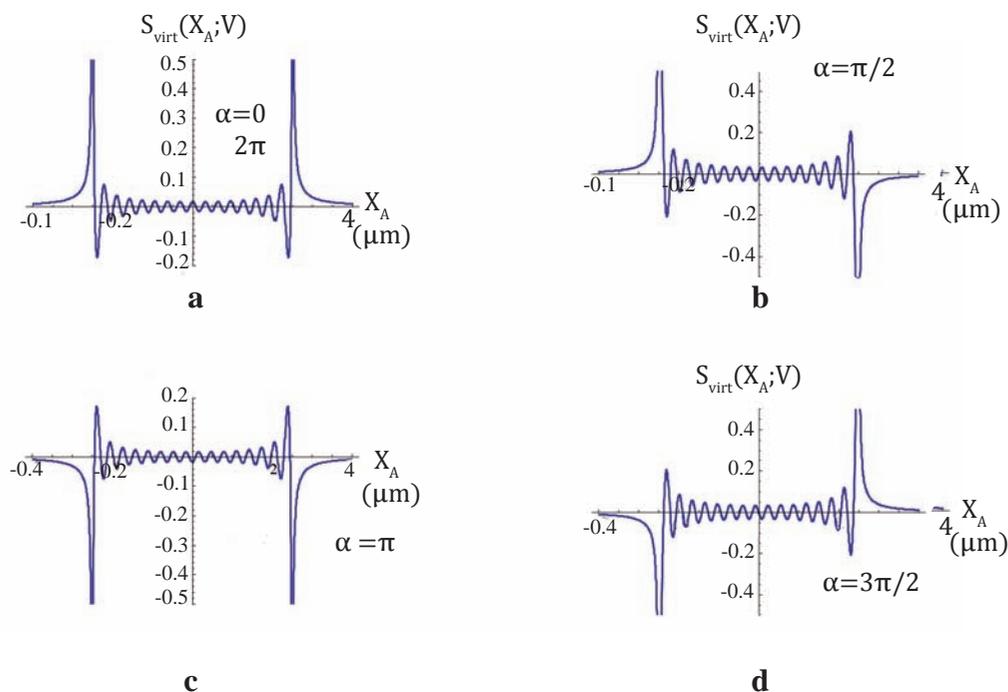


Figura 12: Perfiles de potencia moduladora en $z = 0$, para un experimento de Young con una pareja de fuentes puntuales radiantes espacialmente coherentes, separadas $b = 5 \mu m$, que radian un campo óptico de $\lambda = 0.632 \mu m$.

La Figura 12 muestra los perfiles de energía moduladora emitida por la fuente puntual virtual en $z = 0$, esto es, en el mismo PA. Todos ellos constan de dos picos principales separados $b = 5 \mu m$ unidos por un vínculo oscilante de menor energía; además, ambos decaen monótonicamente a cero para $|x_A| > 2.5 \mu m$. Los picos principales están ubicados justamente en las posiciones de las fuentes puntuales radiantes, y su orientación relativa está asociada a la diferencia de fase α entre las emisiones de las fuentes radiantes, de modo que ambos picos de valor positivo en a) corresponden

a $\alpha = 0, 2\pi$, el izquierdo positivo y el derecho negativo en b) indican que $\alpha = \pi/2$, ambos negativos en c) se debe a $\alpha = \pi$, y finalmente, el izquierdo negativo y el derecho positivo corresponden a $\alpha = 3\pi/2$. Esta energía moduladora describe la correlación existente entre las fuentes puntuales radiantes justo en el PA, la cual disminuye cuando el grado complejo de coherencia del campo disminuye, desapareciendo cuando eventualmente su módulo se anula, esto es, cuando las fuentes radiantes son espacialmente incoherentes.

Es destacable que ello ocurra en el PA, es decir, mucho antes de que las emisiones de las fuentes radiantes entren en la zona de superposición, donde se produce la interferencia. Tal comportamiento sugiere que la interacción entre dichas emisiones debida al estado de coherencia espacial del campo comienza en el PA y, al parecer, es de tipo no-local (téngase en cuenta que, dependiendo del grado de coherencia del campo emitido, la separación entre las fuentes podría ser de

muchas longitudes de onda). Para analizarlo en mayor profundidad, se adelanta un estudio basado en la realización de experimentos de Young no-locales (por ejemplo, disponiendo el par de fuentes en planos físicamente diferentes pero ópticamente equivalentes), que a su vez podría acercar la formulación clásica al problema cuántico de desigualdades de Bell desde una perspectiva novedosa.

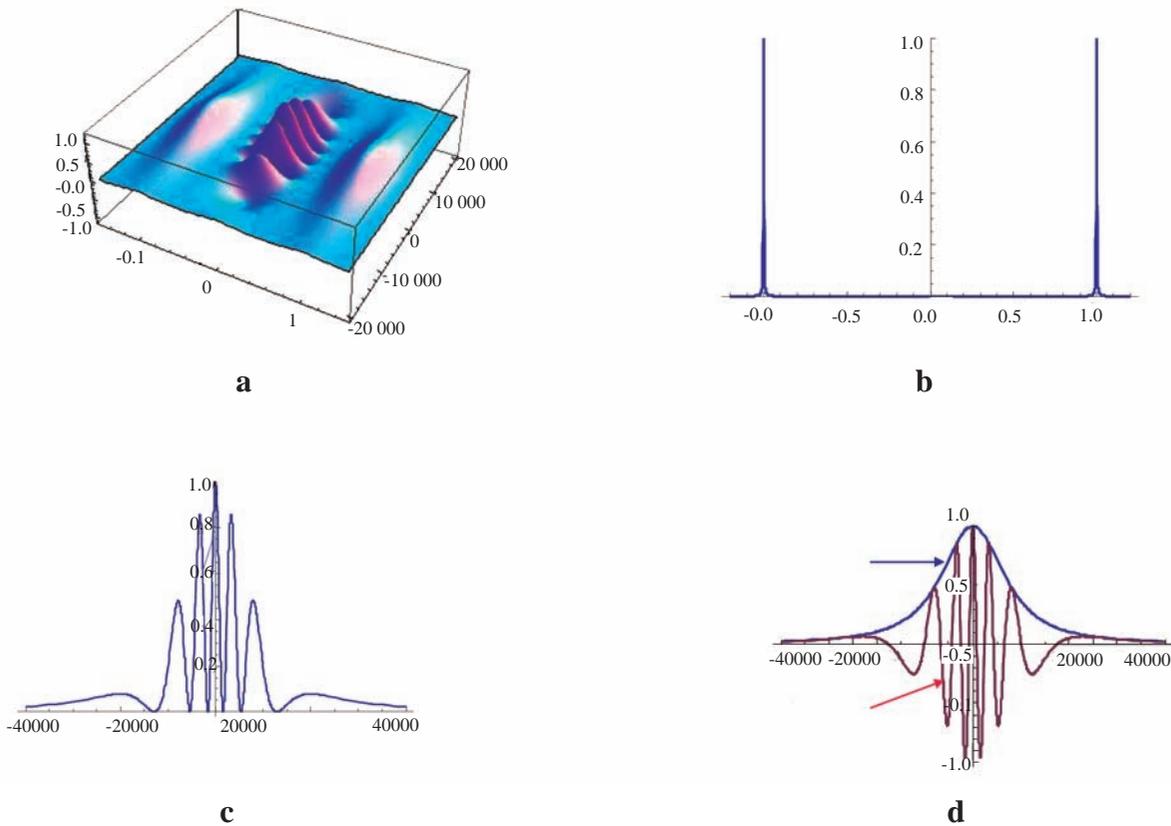


Figura 13: Experimento de Young con fuentes puntuales, en el dominio de Fraunhofer. a) espectro de potencia marginal, b) distribución de potencia en el PA, c) espectro de potencia en el PO y d) componentes radiante y virtual del espectro de potencia en el PO.

Ahora bien, consideremos su espectro de potencia marginal y las distribuciones de potencia tanto en el PA como en el PO, descritos en la Figura 13. El espectro de potencia marginal en a) consta de tres lóbulos: dos laterales que corresponden las envolventes (Lorentzianas) de difracción de espacio libre, asociadas a la energía radiante emitida por las dos fuentes puntuales radiantes, y uno central (en el eje medio entre los laterales) que oscila entre valores positivos y negativos bajo una envolvente también de tipo Lorentziano,

el cual corresponde a la energía moduladora emitida por la fuente puntual de la capa virtual, ubicada en el punto medio entre las fuentes radiantes. El perfil en b) es la distribución de potencia en el PA, obtenida integrando el espectro de potencia marginal en a) a lo largo del eje x_A ; esta cantidad tiene el perfil de dos picos, tipo delta de Dirac, de valor positivo, ubicados en las posiciones de las fuentes puntuales radiantes, los cuales describen la potencia radiante emitida por dichas fuentes. El perfil en c) es el espectro de potencia

en el PO, que muestra un sistema de franjas cosenoidales afectadas por modulación de frecuencia espacial y bajo una envolvente Lorentziana; su frecuencia espacial en la zona media del patrón está íntimamente relacionada con la distancia entre las fuentes puntuales en el PA; dichas oscilaciones

(que dan lugar al patrón de franjas) constituyen la potencia moduladora emitida por la fuente puntual virtual, cuyo perfil se muestra en d), de manera separada del de las envolventes de difracción de espacio libre.

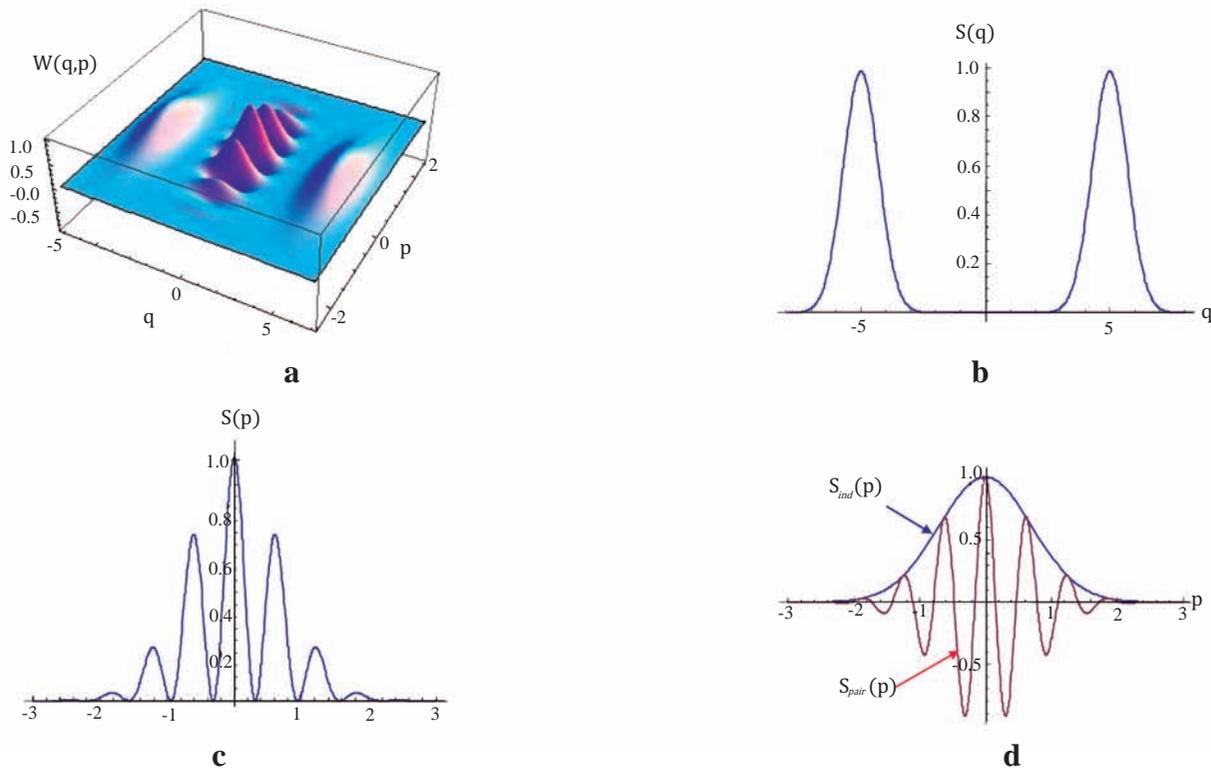


Figura 14: Superposición cuántica de dos estados coherentes unidimensionales. a) Función de distribución de Wigner; densidades de probabilidad b) de la coordenada generalizada q y c) del momentum generalizado p ; d) densidad de probabilidad de los estados individuales y pseudo-probabilidad de la superposición, que componen la densidad de probabilidad del momentum generalizado en c).

Por su parte, la Figura 14 ilustra la superposición cuántica de dos estados coherentes unidimensionales, de coordenada y momento generalizados q y p respectivamente. Estos estados están referidos a las posiciones generalizadas $\pm q_0$ en el espacio-fase, de suerte que su superposición es descrita por la función de distribución de Wigner (WDF) (no-normalizada) [26]

$$W(q, p) = \exp\left[-(q + q_0)^2 - p^2\right] + \exp\left[-(q - q_0)^2 - p^2\right] + 2 \exp\left[-q^2 - p^2\right] \cos(2q_0 p),$$

esquemática en a), los perfiles de cuyas marginales $S(q) = \int W(q, p) dp$ y $S(p) = \int W(q, p) dq$ se muestran en b) y c) respectivamente. Estas determinan las densidades de probabilidad de la coordenada y del momentum generalizados de la superposición cuántica. En d) se muestran

separadamente los perfiles de las densidades de probabilidad de los estados individuales y de pseudo-probabilidad de su superposición cuántica, que componen la densidad de probabilidad del momentum generalizado en c).

En los diagramas de espacio-fase de las Figuras 13a y 14a:

- Los ejes de las variables espaciales ξ_A y q , así como los de las variables de fase x_A y p (estrictamente, las coordenadas de fase son $k x_A/z$ y p/\hbar) son correspondientes.
- Los lóbulos asociados a las fuentes puntuales radiantes del experimento de Young son correspondientes a los lóbulos asociados a los estados coherentes, y el lóbulo asociado a la fuente puntual virtual en el experimento de Young es correspondiente al lóbulo asociado a la interacción entre los estados coherentes superpuestos. En consecuencia, las distribuciones de energía radiante normalizadas son correspondientes a las densidades de probabilidad de los estados cuánticos superpuestos, mientras que la distribución de energía moduladora es correspondiente a la densidad de pseudo-probabilidad asociada a la interacción entre los estados cuánticos.
- La frecuencia de oscilación de los módulos centrales depende esencialmente de la proximidad, esto es, de la separación de las fuentes radiantes y de la distancia $2q_0$ entre las posiciones generalizadas de los estados cuánticos coherentes.
- La principal diferencia morfológica entre dichos módulos correspondientes radica en sus envolventes: mientras los lóbulos del experimento de Young tienen envolventes Lorentzianas a lo largo del eje de la variable de fase y son arbitrariamente estrechos a lo largo de la variable espacial, los de la superposición cuántica de estados coherentes presentan envolventes Gaussianas a lo largo de ambos ejes, debidas al principio de incertidumbre (26).

Los perfiles de distribución de potencia en el PA para el experimento de Young y de densidad de probabilidad para la coordenada generalizada de la superposición cuántica, mostrados en las Figuras 13b y 14b, exhiben ambos dos picos, ubicados en las posiciones de las fuentes puntuales radiantes y de los estados superpuestos respectivamente. Es evidente que, mientras la envolvente Lorentziana del perfil clásico es arbitrariamente estrecha, la envolvente Gaussiana del perfil cuántico tiene un ancho determinado por el principio de incertidumbre. Estos atributos establecen la diferencia principal entre tales perfiles.

Los perfiles de espectro de potencia en el PO para el experimento de Young y de densidad de probabilidad para el momentum generalizado de la superposición cuántica, mostrados en las Figuras 13c y 14d, son patrones de franjas definidos en regiones finitas de su correspondiente variable de

fase, los cuales difieren esencialmente en la forma de su envolvente y en su frecuencia de oscilación. Para el experimento de Young, la envolvente es Lorentziana y la frecuencia espacial está modulada, mientras que para la superposición cuántica la envolvente es Gaussiana y la frecuencia es única. Sin embargo, la *proximidad*, mencionada anteriormente, es un atributo definitivo en la determinación de la estructura de franjas de ambos patrones. Adicionalmente, los patrones resultan de la adición de dos componentes correspondientes: el espectro de potencia en el PO, aportado por las dos fuentes radiantes, y la potencia moduladora aportada por la fuente puntual virtual, en el experimento de Young; y las densidades de probabilidad para el momentum generalizado, asociadas a los estados cuánticos individuales, así como la densidad de pseudo-probabilidad para dicha variable, asociada a su superposición, respectivamente.

Debe resaltarse que el origen tanto de la potencia moduladora como de la pseudo-probabilidad para el momentum generalizado son las correlaciones de las fuentes radiantes y de los estados cuánticos, respectivamente, las cuales constituyen el fundamento de sus estados de coherencia. Además, estas cantidades presentan un comportamiento oscilatorio similar, que define el patrón de franjas del espectro de potencia en el PO para el experimento de Young y la densidad de probabilidad para el momentum generalizado de la superposición cuántica respectivamente. Los valores positivos y negativos de tales oscilaciones les confiere, además, atributos correspondientes de *virtualidad*. En efecto, la potencia moduladora no puede ser registrada de manera individual mediante detectores convencionales de módulo cuadrado, como si ocurre con la potencia radiante; y no es posible obtener el perfil de pseudo-probabilidad de la superposición cuántica, de manera independiente, a partir de un histograma de frecuencias experimental. Estas cantidades se manifiestan en la redistribución de la energía radiante emitida por las fuentes radiantes puntuales en el experimento de Young, y de la densidad de probabilidad para el momentum generalizado de los estados cuánticos en su superposición, cantidades que son determinables experimentalmente por detección convencional y por levantamiento experimental de histogramas de frecuencia respectivamente.

Teniendo en cuenta que la amplitud de cuadratura (26) de la superposición cuántica de los dos estados coherentes es tanto $+q_0$ como también $-q_0$ (es decir, simultáneamente las coordenadas generalizadas que determinan las posiciones de ambos estados en el espacio-fase), dicha superposición cuántica queda caracterizada como un estado *gato de Schrödinger* (26). Se ha considerado que tal estado no tiene correlato clásico, específicamente que no tiene relación alguna con interferencia óptica, debido a que la interferencia

destruccion aniquila la amplitud del campo óptico, mientras que la superposición cuántica mantiene las amplitudes coherentes relativas a las coordenadas generalizadas $\pm q_0$.

No obstante, las representaciones de espacio-fase analizadas proporcionan una nueva visión de este asunto: la descomposición del espectro de potencia del experimento de Young, en términos de las energías radiantes y moduladora para $z \geq 0$, indica que no sólo es posible sino también necesario determinar la energía radiante a cualquier distancia de propagación, particularmente en la zona de superposición donde ocurre la interferencia. De hecho, no es posible determinar el patrón de interferencia sin contar explícitamente con la potencia radiante, la cual además se manifestará sin modulaciones con sólo reducir la coherencia espacial apropiadamente. Desde esta perspectiva, la interferencia se interpreta como una redistribución de energía radiante debida a la adición, punto a punto, de energías radiante y moduladora: la energía moduladora negativa causa un decremento local de la energía radiante (franja oscura), que va necesariamente acompañada de un incremento de la energía radiante por el mismo valor (franja brillante), en otro lugar del patrón, lo cual satisface además la ley de conservación de energía total del campo (18). Esta nueva visión aproxima conceptualmente la interferencia de Young al estado gato de una manera que no es posible lograr, considerando la interferencia destructiva como aniquilación del campo.

Por supuesto que las analogías anteriores no significan en modo alguno que el espectro de potencia marginal del experimento de Young sea equivalente a la WDF de la superposición cuántica de estados coherentes y, por lo tanto, que una de ellas pueda deducirse u obtenerse de la otra. Pero sugiere, por ejemplo, que el espectro de potencia marginal del experimento de Young sí podría considerarse como contraparte clásica del estado gato de Schrödinger.

Conclusiones y perspectivas

La representación de espacio-fase de campos ópticos en estados de coherencia espacial arbitrarios permite describir su propagación no-paraxial sin restricciones en distancia de propagación, apertura numérica y tamaño de áreas iluminadas tanto en el plano de apertura como en el plano de observación. Este resultado constituye un paso novedoso e importante en modelación de campos ópticos, ya que hasta ahora, esto había sido posible sólo de manera aproximada, en particular paraxialmente, debido a que las integrales de propagación son no-lineales y, usualmente, no presentan solución analítica. En general, dichas aproximaciones

linearizan las integrales y conducen, en muchos casos, a soluciones analíticas, válidas particularmente en el dominio de Fraunhofer-Fresnel, denominado también “campo lejano”, es decir, a distancias de propagación significativamente mayores que la longitud de onda empleada. En contraste, el procedimiento propuesto en este trabajo abre una nueva perspectiva de estudio, que denominamos *micro-difracción*, al permitir la descripción de la propagación emitida por fuentes extendidas de tamaño comparable con la longitud de onda a distancias también comparables con la longitud de onda. Dicho estudio es potencialmente útil como soporte para el desarrollo de dispositivos a escalas micro- y mesométricas.

Tal procedimiento tiene implicaciones fenomenológicas aún más importantes. Modela el campo óptico en términos de conjuntos discretos e independientes de fuentes puntuales radiantes y virtuales, distribuidas en capas separadas. Muestra que el conjunto de fuentes de la capa radiante es necesariamente discreto, pero que el frente de onda de segundo orden, asociado a la propagación de la densidad espectral cruzada del campo, puede configurarse como un continuo sólo si las fuentes virtuales se intercalan en el conjunto de fuentes radiantes. Dicha estructura del campo óptico no se había reportado en la literatura especializada. Más aún, la misma descripción predice que una distribución de fuentes puntuales radiantes se comportará como una abertura de difracción si la separación entre fuentes consecutivas es menor que la longitud de onda; de lo contrario, se comportará como una rejilla de interferencia; criterio que también se reporta por primera vez.

Estos resultados sugieren la revisión del límite entre la óptica clásica y la óptica cuántica, puesto que revela contrapartes clásicas de atributos que se caracterizaron como exclusivamente cuánticos, como el estado gato de Schrödinger. Además, plantean nuevas preguntas sobre la estructura del campo óptico, como por ejemplo, si el carácter discreto del conjunto de fuentes puntuales de la capa radiante constituye un tipo de cuantización espacial del campo.

Agradecimientos

Sinceros agradecimientos a los profesores Jorge García (Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín) y Herbert Vinck (Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá), y a mis estudiantes Gustavo Cañas, Hernán Muñoz, Juan González, David Vargas y Esteban Franco, por sus inspiradoras discusiones y apoyo en los cálculos presentados.

Referencias

- Young, T.**, *The Bakerian lecture. Experiments and calculations relative to physical optics*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **94** (1804) 1-16.
- Grimaldo, F. M.**, *Physico-Mathesis de Lumine Coloribus et Iride*, Bononiae: Ex Typographia Haeredi Victorij Benatij, 1665.
- Iizuka, K.**, *Engineering Optics*, Springer Verlag, Berlin, 1985.
- Sabra, A. I.**, *The optics of ibn al-Haytham* (2 Vols.), London, 1989.
- Castañeda, R.**, *Un faro en la oscuridad*, Cátedra abierta de Filosofía: Luces y Sombras en la Edad Media. Universidad de Antioquia, Abril de 2007.
- Einstein, A.**, Zur Elektrodynamik bewegter Körper, Ann. Physik 17 (1905) 31.
- Einstein, A.**, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, Ann. Physik 17 (1905) 17.
- Eisberg, R y R. Resnick**, *Física Cuántica*, Editorial Limusa, México, 1978
- Mandel, L. and E. Wolf**, *Optical Coherence and Quantum Optics*, Cambridge University Press, Oxford, 1995.
- von Laue, M.**, *Die Entropie von partiell kohärenten Strahlenbündeln*, Ann. Physik **23** (1907) 1-43.
- Van Cittert, P.H.**, *Die wahrscheinliche Schwingungsverteilung in einer von einer Lichtquelle direkt oder mittels einer Linse beleuchteten Ebene*, Physica **1** (1934) 201-210.
- Zernike, F.**, *The concept of Degree of Coherence and its application to optical problems*. Physica **5** (1938) 785-795.
- Hanbury-Brown R. and R. Twiss, *Correlation between photons in two coherent beams of light*, Nature **177** (1956) 27-29.
- Svelto, O. and D.C. Hanna**, *Principles of lasers*, Heyden, London, 1976.
- Padula, S.**, *HBT interferometry: historical perspective*, Braz. J. Phys. **35** (2005) 70-99.
- Glauber, R. J.**, *The quantum theory of Optical Coherence*, Phys. Rev. **130** (1963) 2529-2539.
- Castañeda, R.**, *The Optics of Spatial Coherence Wavelets*. In Peter W. Hawkes, editor: *Advances in Imaging and Electron Physics, Vol. 164*, Burlington: Academic Press (2010) 29-255.
- Born, M. and E. Wolf**, *Principles of Optics 6th ed*, Pergamon Press, Oxford, 1993.
- Goodman, J. W.**, *Introduction to Fourier Optics*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- Castañeda, R. and J. Garcia-Sucerquia**, *Non-approximated numerical modelling of propagation of light in any state of spatial coherence*, Opt. Express **19** (2011) 25022-25034.
- Torre, A.**, *Linear ray and wave optics in the phase-space*, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- Castañeda, R., H. Muñoz-Ossa and G. Cañas-Cardona**, *The structured spatial coherence support*, J. Mod. Opt. **58** (2011) 962-972.
- Castañeda, R., G. Cañas-Cardona and J. Garcia-Sucerquia**, *Radiant, virtual, and dual sources of optical fields in any state of spatial coherence*, J. Opt. Soc. Am. A **27** (2010) 1322-1330.
- Castañeda, R., G. Cañas, and H. Vinck-Posada**. *Analogies between classical scalar wave fields in any state of spatial coherence and some quantum states of light*. J. Opt. Soc. Am. A **29** (2012) 463-472.
- Castañeda, R., G. Cañas-Cardona, J. González-Toro, H. Vinck-Posada**. *Classical modelling of the fourth-order spatial coherence state of scalar wave-fields*. 22nd Congress of the International Commission for Optics: Light for the Development of the World, edited by Ramón Rodríguez-Vera, Rufino Díaz-Urbe, Proc. of SPIE Vol. **8011** (2011) 80116F-1, 80116F-10.
- Leonhardt, U.**, *Measuring the quantum state of light*, Cambridge University Press, 1997.

MODELOS EXACTAMENTE SOLUBLES EN MECÁNICA ESTADÍSTICA DE SISTEMAS DE COULOMB

por

Gabriel Téllez¹

Resumen

Téllez, Gabriel: Modelos exactamente solubles en mecánica estadística de sistemas de Coulomb. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **37** (42): xxx–xxx, 2013. ISSN 0370-3908.

Se presenta una revisión de modelos exactamente solubles de física estadística clásica en dos dimensiones de sistemas de Coulomb, que son sistemas compuestos por un gran número de partículas cargadas eléctricamente. En especial se estudian el plasma de dos componentes y el plasma de un componente. Se exploran las analogías que hay entre estos sistemas de física estadística clásica con teorías de campo cuánticas, que permiten su resolución analítica. Para el plasma de un componente se presentan algunos resultados nuevos para la energía libre de este sistema.

Palabras Clave: Física estadística, modelos exactos, electrostática.

Abstract

A review of two-dimensional exactly solvable models of statistical mechanics of Coulomb systems is presented. These are systems composed of charged particles. Two models are considered: the two-component plasma and the one-component plasma. Analogies between these classical systems and quantum field theories are exploited, which allow for an analytic resolution of the models. For the one-component plasma, new results for the free energy are presented.

Key Words: Statistical physics, exact models, electrostatic.

¹Departamento de Física, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia. Email: gtellez@uniandes.edu.co

1. Introducción

Una buena parte de la actividad científica en física consiste en plantear modelos matemáticos para describir algún sistema físico de interés, para después desarrollar dicho modelo y obtener predicciones que puedan ser eventualmente contrastadas con experimentos. Aunque en el planteamiento de un modelo se hacen a menudo drásticas simplificaciones con respecto al fenómeno físico real que se pretende describir, muchos de los modelos resultantes son complejos desde el punto de vista matemático y requieren posteriores aproximaciones y un tratamiento numérico para poder ser resueltos y obtener resultados.

Existen sin embargo una clase de modelos que permiten un tratamiento completamente analítico sin tener que recurrir a aproximaciones, que se conocen como modelos exactamente solubles, o exactamente resueltos. En física estadística, uno de los primeros modelos exactamente solubles no triviales es el modelo de Ising en dos dimensiones que sirve para describir la transición de fase ferromagnética – paramagnética, que fue resuelto por [Onsager 1944]. Este abrió el campo a una serie de nuevos modelos de física estadística sobre red también exactamente solubles. La importancia de estos modelos radica en varios aspectos. Primero, como los resultados de estos modelos son exactos, estos proveen un campo firme para verificar resultados de otros modelos que requieren aproximaciones, o de resultados numéricos. También el estudio de estos modelos ha impulsado nuevos desarrollos en otras ramas de la ciencia, como en matemáticas, ya que las técnicas utilizadas en el desarrollo de las soluciones exactas, en muchas ocasiones, resultan ser parte de nuevas estructuras matemáticas no conocidas anteriormente. Otro aspecto muy interesante de estos modelos es que permiten describir varios sistemas físicos diferentes, ya que un mismo modelo admite transformaciones que permiten interpretarlo de maneras diferentes.

La mayoría de los modelos exactamente solubles en física estadística han sido planteados sobre red. Existen pocos que describan sistemas continuos, como por ejemplo gases o fluidos, en que las partículas puedan moverse libremente en todo el espacio, y no estén limitadas a estar sobre los sitios de una red particular. En este trabajo se presentará una revisión de varios modelos exactamente solubles de física estadística de sistemas de fluidos continuos: los modelos del plasma de un componente y el de dos componentes, en dos dimensiones. Estos modelos describen un sistema de muchas partículas

con carga eléctrica que interactúan entre ellas a través de la interacción de Coulomb.

Además del interés matemático de estos modelos, ya mencionado anteriormente, estos modelos de sistemas de Coulomb, sirven para describir sistemas físicos tales como plasmas ionizados, o en el campo de la físico-química, soluciones de electrolitos o de coloides estabilizados por carga.

Este manuscrito está organizado de la siguiente forma. En la sección 2, se presentan algunas generalidades sobre los sistemas de Coulomb. En la sección 3, se presenta el modelo del plasma de dos componentes, y se estudia como es que se puede llegar a una solución exacta para este modelo. En la solución exacta de este modelo, existe un caso especial en que el modelo es equivalente a una teoría de campos de fermiones libres lo que permite una solución relativamente sencilla. Este caso se conoce como el punto fermiónico libre. Más allá del punto fermiónico libre, también es posible una solución exacta, pero esta es más compleja. Se presentarán ambos aspectos de la solución de este modelo, y se mencionarán algunas aplicaciones de esta solución en las cuales el autor ha contribuido a su desarrollo. En la sección 4, se presenta el modelo del plasma de un componente. Este también tiene una solución exacta para un punto fermiónico libre. Adicionalmente tiene una analogía interesante con otro problema físico importante, el efecto Hall cuántico. Aunque aún no se ha hallado una solución fuera del punto fermiónico libre, han habido avances importantes en este aspecto que también se presentarán.

2. Los sistemas de Coulomb

El potencial de Coulomb que da la interacción entre dos partículas, de carga $+1$, situadas en \mathbf{r} y \mathbf{r}' , es solución de la ecuación de Poisson

$$\Delta v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = s_d \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.1)$$

en donde $\delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es la distribución de Dirac en la variedad espacial, de dimensión d , en que se encuentran las partículas, y s_d es una constante de normalización. Usando unidades Gaussianas s_d es el área de una esfera de dimensión d y de radio 1 ($s_2 = 2\pi$, $s_3 = 4\pi$). Si la variedad en la que viven las partículas es el espacio libre \mathbb{R}^d , y se impone la condición de frontera que el campo eléctrico $-\nabla v$ creado por una partícula tienda a cero en

infinito, el potencial es

$$v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{cases} -\ln \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{L}, & d = 2 \\ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, & d = 3. \end{cases} \quad (2.2)$$

en donde L es una longitud arbitraria que fija el cero del potencial. En tres dimensiones es el bien conocido potencial en $1/r$, sin embargo todos los modelos considerados a continuación se estudiarán en dos dimensiones, ya que es en esta situación en que es posible una solución exacta. Entonces la interacción entre partículas tiene una dependencia logarítmica con la distancia entre éstas.

Un sistema compuesto por varias partículas que interactúan con el potencial de pares definido en (2.1) y (2.2) se conoce como sistema de Coulomb. Varios modelos diferentes se pueden plantear dependiendo de las diferentes cargas que puedan tener las partículas. Por ejemplo, si sólo hay un tipo de partículas todas con la misma carga q , se habla del modelo del plasma de un componente. También se puede considerar la situación en que hay dos especies de partículas con diferentes cargas q_+ y q_- , se habla entonces del plasma de dos componentes. El plasma de dos componentes puede ser simétrico, en el caso en que $q_+ = -q_- = q$ o asimétrico en el caso contrario. También existen modelos con más de dos componentes, pero estos no se estudiarán aquí.

En tres dimensiones, un sistema con cargas de signos diferentes, no es estable contra el colapso de partículas de cargas opuestas. Por lo tanto, usualmente, es necesario introducir un potencial adicional repulsivo a cortas distancias que impida el colapso de partículas de cargas de signos opuestos. En dos dimensiones, la situación es menos drástica. Por ejemplo, para el plasma de dos componentes simétrico, se puede notar que si $q^2/(k_B T) < 2$ (en donde T es la temperatura y k_B la constante de Boltzmann), la agitación térmica es suficiente para impedir el colapso de partículas de signo opuesto, y no es necesario introducir un potencial repulsivo de corto alcance.

En dos dimensiones, el potencial de Coulomb es logarítmico como se observa en la ecuación (2.2). Este potencial es invariante de escala: un re-escalamiento de todas las longitudes se manifiesta únicamente por la adición de una constante en la energía potencial. Como consecuencia, se puede obtener fácilmente la dependencia de energía libre del sistema en función del área que éste ocupa, y por consiguiente la presión p de este sistema. La ecuación de estado es particularmente sencilla en dos dimensiones. Tanto para el plasma de dos componentes

simétrico, como para el plasma de un componente, ésta es

$$\beta p = \left(1 - \frac{\Gamma}{4}\right) n \quad (2.3)$$

en donde n es la densidad, $\Gamma = \beta q^2$, y la temperatura inversa es $\beta = 1/(k_B T)$. La parte de la termodinámica no trivial que queda por determinar es la dependencia de las cantidades termodinámicas en función de la temperatura, o de manera equivalente de la constante de acoplamiento Γ .

3. El plasma de dos componentes

Consideremos el plasma de dos componentes, con N_+ partículas de carga q_+ y N_- partículas de carga q_- . La energía potencial de este sistema es

$$H = \sum_{1 \leq i < j \leq N_+} q_+^2 v(\mathbf{r}_i^+, \mathbf{r}_j^+) + \sum_{1 \leq i < j \leq N_-} q_-^2 v(\mathbf{r}_i^-, \mathbf{r}_j^-) + \sum_{i=1}^{N_+} \sum_{j=1}^{N_-} q_+ q_- v(\mathbf{r}_i^+, \mathbf{r}_j^-) \quad (3.1)$$

en donde se han etiquetado las posiciones de las partículas de carga q_+ como \mathbf{r}_i^+ , y similar para la otra especie de partículas. Se propone hacer la descripción del sistema usando el formalismo de la mecánica estadística clásica (no-cuántica). La función de partición gran canónica del sistema, a una temperatura T y potenciales químicos μ_+ , μ_- es

$$\Xi = \sum_{N_+=0}^{+\infty} \sum_{N_-=0}^{+\infty} \frac{\zeta_+^{N_+} \zeta_-^{N_-}}{N_+! N_-!} \int e^{-\beta H} \prod_{i=1}^{N_+} d\mathbf{r}_i^+ \prod_{j=1}^{N_-} d\mathbf{r}_j^- \quad (3.2)$$

en donde se han definido las fugacidades $\zeta_{\pm} = e^{\beta \mu_{\pm}} / \lambda_{\pm}^d$ (λ_{\pm} es la longitud térmica de de Broglie de las partículas de carga q_{\pm} , que contiene la contribución de la energía cinética a la función de partición).

3.1. La transformación de Hubbard-Stratonovich. Aunque el cálculo explícito de esta función de partición parece una tarea formidable, veremos a continuación como es éste posible cuando la dimensión del espacio es $d = 2$. Sin embargo, antes de especializarnos en el caso de dos dimensiones, es interesante recordar una transformación que se puede hacer a la función de partición de este sistema de partículas clásicas, que muestra que el mismo formalismo matemático también describe una teoría de campos cuántica. Este es un aspecto muy interesante de este sistema, que también ocurre con el plasma de un componente que

se estudiará en la sección 4: iniciamos estudiando un sistema de partículas clásicas (no cuánticas) sometidas a fluctuaciones térmicas a una temperatura T . Pero el modelo matemático para describir este sistema se puede reformular y éste termina describiendo también un problema de mecánica cuántica de muchas partículas (teoría de campos cuántica) diferente al sistema original y a temperatura $T = 0$: en este no hay fluctuaciones térmicas, pero si hay fluctuaciones cuánticas.

La transformación en cuestión se llama transformación de Hubbard-Stratonovich y está basada en la integral gaussiana

$$e^{\frac{1}{2}(B, A^{-1}B)} = \frac{\int dX e^{-\frac{1}{2}(X, AX) + (B, X)}}{\int dX e^{-\frac{1}{2}(X, AX)}} \quad (3.3)$$

en donde $A = (a_{ij})$ es una matriz cuadrada simétrica definida positiva, $m \times m$, $X = (x_1, \dots, x_m)$, $B = (b_1, \dots, b_m)$ son vectores de \mathbb{R}^m y $dX = \prod_{k=1}^m dx_k$. El símbolo $(B, X) = \sum_{k=1}^m b_k x_k$ denota el producto escalar de B y X . Asimismo, $(X, AX) = \sum_{k,j} x_k a_{kj} x_j$ es el producto escalar entre X y AX , que de manera equivalente puede verse como la acción sobre X de la forma cuadrática definida por la matriz A .

Como se puede observar en (3.1), la energía potencial del sistema es una forma cuadrática de la densidad microscópica de carga de las partículas $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_+} q_+ \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i^+) + \sum_{i=1}^{N_-} q_- \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i^-)$, en efecto,

$$H = \frac{1}{2} \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tilde{\rho}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \frac{1}{2} (\tilde{\rho}, v \tilde{\rho}) \quad (3.4)$$

por lo tanto se puede aplicar una generalización al caso de dimensión infinita de la identidad (3.3) a $e^{-\beta H}$ con $B = i\beta\rho$ y $A^{-1} = \beta^{-1}v$. La ecuación de Poisson (2.1) nos dice que A sería entonces proporcional al operador diferencial laplaciano, $A = -\beta s_d^{-1} \Delta$. Tenemos

$$e^{-\beta H} = \frac{\int \mathcal{D}\phi e^{\frac{\beta}{2s_d} \int \phi(\mathbf{r}) \Delta \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + i\beta \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}}{\int \mathcal{D}\phi e^{-\frac{\beta}{2s_d} \int \phi(\mathbf{r}) \Delta \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}} = \langle e^{i\beta \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \rangle_0. \quad (3.5)$$

En la ecuación anterior $\phi(\mathbf{r})$ juega el rol de X de la ecuación (3.3). Al ser este un campo indexado por una variable continua \mathbf{r} , la integral m -dimensional de (3.3) se vuelve aquí una integral funcional, en donde, intuitivamente, $\mathcal{D}\phi = \prod_{\mathbf{r}} \phi(\mathbf{r})$ es el elemento diferencial de integración correspondiente. Matemáticamente, se le puede dar un significado riguroso al elemento de integración $\mathcal{D}\phi e^{\frac{\beta}{2s_d} \int \phi(\mathbf{r}) \Delta \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}$ en el contexto de la integral de Wiener, ver por ejemplo [Klauder 2011].

En (3.5), se introdujo la notación

$$\langle O \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \int \mathcal{D}\phi e^{\frac{\beta}{2s_d} \int \phi(\mathbf{r}) \Delta \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} O \quad (3.6)$$

con $Z_0 = \int \mathcal{D}\phi e^{-\frac{\beta}{2s_d} \int \phi(\mathbf{r}) \Delta \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}$. Esta última notación pone en evidencia que el sistema se puede también entender como un sistema de partículas independientes interactuando en un campo fluctuante gaussiano $\psi = -i\phi$. Reemplazando (3.5) en la función de partición gran canónica se obtiene [Samuel 1978, Brydges, Martin 1999, Torres, Téllez 2004]

$$\Xi = \frac{Z}{Z_0} \quad (3.7)$$

en donde

$$Z = \int \mathcal{D}\phi e^{-\int \mathcal{L}(\phi(\mathbf{r}), \partial_\mu \phi(\mathbf{r})) d\mathbf{r}} \quad (3.8)$$

es la funcional generatriz de una teoría de campos cuyo lagrangiano es

$$\mathcal{L} = -\frac{\beta}{2s_d} \phi(\mathbf{r}) \Delta \phi(\mathbf{r}) - \zeta_+ e^{i\beta q_+ \phi(\mathbf{r})} - \zeta_- e^{i\beta q_- \phi(\mathbf{r})}. \quad (3.9)$$

La funcional generatriz de una teoría de campos permite obtener los promedios y correlaciones del campo. En el caso particular del plasma de dos componentes simétrico $q_+ = -q_- = q$, y neutro $\zeta_+ = \zeta_- = \zeta$, la teoría de campos correspondiente es la teoría de sine-Gordon

$$\mathcal{L} = -\frac{\beta}{2s_d} \phi(\mathbf{r}) \Delta \phi(\mathbf{r}) - 2\zeta \cos(\beta q \phi(\mathbf{r})). \quad (3.10)$$

La evaluación completa de la función de partición requiere sumar sobre todas las configuraciones del campo fluctuante ϕ como lo indica la ecuación (3.8). Para el caso general (plasma asimétrico, dimensión d arbitraria) esta es una tarea no trivial que no puede hacerse analíticamente de manera exacta. Un primer punto de partida es la evaluación de la integral funcional (3.8) usando una aproximación semi-clásica, es decir considerando el campo ϕ_0 que minimiza la acción $S = \int \mathcal{L}(\phi(\mathbf{r}), \partial_\mu \phi(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$. Este campo satisface la ecuación de Euler-Lagrange asociada al lagrangiano (3.9), que es

$$\Delta \psi_0(\mathbf{r}) = -s_d \left(\zeta_+ q_+ e^{-\beta q_+ \psi_0(\mathbf{r})} + \zeta_- q_- e^{-\beta q_- \psi_0(\mathbf{r})} \right) \quad (3.11)$$

en donde $\psi_0 = -i\phi_0$. Es interesante notar que (3.11) es la ecuación de Poisson-Boltzmann [Gouy 1910], [Chapman 1913], [Debye, Hückel 1923], [Verwey, Overbeek 1948], que describe la teoría de campo medio para el plasma de dos componentes. En efecto (3.11), es la ecuación de Poisson de la electrostática

$$\Delta \psi_0(\mathbf{r}) = -s_d \rho(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

para el campo electrostático promedio ψ_0 correspondiente a una densidad de carga $\rho(\mathbf{r}) = \zeta_+ q_+ e^{-\beta q_+ \psi_0(\mathbf{r})} + \zeta_- e^{-\beta q_- \psi_0(\mathbf{r})}$. Proponer una densidad de carga así, es equivalente a hacer una aproximación de campo medio, cambiando la interacción de pares entre partículas por una interacción efectiva con el campo promedio ψ_0 .

3.2. Resultados exactos en campo medio. La ecuación de Poisson–Boltzmann (3.11) es una ecuación diferencial de derivadas parciales no-lineal difícil de resolver en general. Si la energía electrostática es pequeña comparada con la energía térmica $\beta q \psi_0 \ll 1$, la ecuación (3.11) se puede linealizar $e^{-\beta q \psi_0} = 1 + \beta q \psi_0 + O((\beta q \psi_0)^2)$, obteniendo la ecuación de Debye–Hückel [Debye, Hückel 1923]

$$\Delta \psi_0 = -\kappa^2 \psi_0 \quad (3.13)$$

con $\kappa^2 = s_d \beta (\zeta_+ q_+^2 + \zeta_- q_-^2)$. $1/\kappa$ se conoce como la longitud de Debye y es la longitud característica de apantallamiento de una carga del plasma por las demás cargas que la rodean.

Existen sin embargo un par de situaciones de interés en que es posible resolver la ecuación no-lineal de Poisson–Boltzmann, sin recurrir a la aproximación de Debye–Hückel. En una dimensión de espacio, o si se supone que el campo depende de una sola coordenada espacial, ésta puede ser integrada. En esta situación, la ecuación de Poisson–Boltzmann describe, por ejemplo, una placa plana infinita cargada sumergida en un electrolito. Esto fue estudiado independientemente por [Gouy 1910] y [Chapman 1913], quienes resolvieron analíticamente la ecuación de Poisson–Boltzmann en una dimensión. Estos estudios constituyen ahora la base fundamental de la ciencia coloidal [Verwey, Overbeek 1948].

Otra geometría para el estudio de la ecuación de Poisson–Boltzmann de interés para la ciencia de coloides, es la situación de dos dimensiones con simetría radial. Imaginemos una macromolécula coloidal cilíndrica recta muy larga cargada, sumergida en un electrolito. A nivel de campo medio ésta puede ser descrita por la ecuación de Poisson–Boltzmann, en dos dimensiones (las dos dimensiones del plano transversal a la molécula). En este caso la resolución analítica de la ecuación no lineal resulta mucho más compleja. Al plantear la ecuación diferencial (3.11) para esta geometría usando coordenadas cilíndricas, la ecuación resultante resulta ser una ecuación de tipo Painlevé III. La ecuación para un plasma simétrico de

carga, fue estudiada y resuelta en un contexto completamente diferente por [McCoy, Tracy, Wu 1977], quienes estudiaron la función de correlación del modelo de Ising en dos dimensiones. Esta función de correlación se expresa en términos de una función que satisface la misma ecuación no lineal (3.11), de interés para el plasma de dos componentes. Posteriormente [Widom 1997] desarrolló la solución para los casos asimétricos 1:2 ($q_- = -2q_+$) y 2:1 ($q_+ = -2q_-$) y [Tracy, Widom 1998] estudiaron el comportamiento de las soluciones de esta ecuación a largas y cortas distancias. Estos estudios se realizaron en el contexto de la física matemática, sin relación directa con el estudio de los plasmas y electrolitos. En paralelo y posteriormente se aplicaron estos resultados matemáticos a la teoría de Poisson–Boltzmann de los plasmas y electrolitos [McCaskill, Fackerell 1988], [Tracy, Widom 1997], [Trizac, Téllez 2006], [Téllez, Trizac 2006], [Trizac, Téllez 2007].

3.3. El punto fermiónico libre. La teoría de campo medio presentada en la sección anterior, es sólo válida si el acoplamiento electrostático entre las cargas del sistema es pequeño. En el caso contrario, es necesario considerar la teoría completa. En su formulación como teoría de campos, es necesario sumar sobre todas las configuraciones del campo fluctuante en (3.8). En esta sección consideraremos únicamente el caso del plasma simétrico en dos dimensiones.

Tal como se presentó en la sección anterior, la teoría de campos equivalente es la teoría de campo de sine–Gordon (3.10). En dos dimensiones, [Coleman 1975] demostró que esta teoría es equivalente al modelo de Thirring masivo, que es una teoría de campos de fermiones acoplados. El modelo de Thirring, en dos dimensiones, describe un campo de dos componentes (“spinor”) ψ que obedece a reglas de anti-conmutación, es decir es un campo fermiónico. Su Lagrangiano es

$$\mathcal{L} = \bar{\psi}(i\sigma_\mu \partial^\mu - m)\psi - \frac{g}{2}(\bar{\psi}\sigma_\mu\psi)(\bar{\psi}\sigma^\mu\psi) \quad (3.14)$$

en donde σ_μ ($\mu = 1, 2$) son las matrices de Pauli y m la masa del campo en el caso que no hubiera interacción $g = 0$. La constante de acoplamiento del modelo de Thirring g está relacionada con la del modelo de sine–Gordon $\Gamma = \beta q^2$ por

$$\Gamma = \frac{2}{1 + \frac{g}{\pi}}. \quad (3.15)$$

De ahí se puede notar que $\Gamma = 2$ corresponde a $g = 0$, es decir que el modelo de Thirring se reduce a una teoría

de fermiones libres para ese valor particular del acoplamiento. Este valor particular $\Gamma = 2$ se conoce entonces como el punto fermiónico libre.

Esta equivalencia del plasma de dos componentes en $\Gamma = 2$ con un modelo de fermiones libres se puede obtener también de manera independiente sin recurrir a la transformación de Hubbard-Stratonovich y la relación con el modelo de sine-Gordon. Cuando $\Gamma = 2$, se puede demostrar directamente que la función de partición gran-canónica (3.2) del plasma de dos componentes es igual al determinante de un cierto operador integral [Gaudin 1985, Cornu, Jancovici 1989]. Pero este operador integral resulta ser el inverso del operador de Dirac (en dos dimensiones), de modo que la función de partición del plasma de dos componentes resulta ser

$$\Xi = \det [1 + m(\sigma_x \partial_x + \sigma_y \partial_y)^{-1}] \quad (3.16)$$

en donde m es la fugacidad renormalizada (proporcional a ζ), y σ_x y σ_y las matrices de Pauli.

Como la teoría de fermiones libres resultante es bastante sencilla, esto permite estudiar el plasma de dos componentes en una gran variedad de geometrías diferentes, e inclusive en presencia de un campo externo adicional. Algunas aplicaciones concretas en este caso han sido las siguientes: estudio de la doble capa eléctrica en la vecindad de un electrodo plano o interfaz plana [Cornu, Jancovici 1989], estudio de correcciones de talla finita al confinar el plasma en diferentes geometrías (esfera, banda) [Forrester, Jancovici, Téllez 1996], y entender una relación inesperada entre sistemas de Coulomb y sistemas críticos [Jancovici, Manificat, Pisani 1994, Jancovici, Téllez 1996], estudio de la sedimentación de coloides [Téllez 1997], efectos en el plasma en un espacio con curvatura negativa [Jancovici, Téllez 1998], estudio de películas de jabón electrolíticas [Téllez, Merchán 2002], efectos de impurezas absorbentes en el plasma [Ferrero, Téllez 2007], entre muchas otras.

3.4. Más allá del punto fermiónico libre. En dos dimensiones, la teoría de sine-Gordon, a la cual es equivalente el plasma de dos componentes, es una teoría integrable, tanto a nivel clásico como cuántico, para cualquier valor del acoplamiento Γ . A nivel clásico, esto es lo que permite una resolución exacta de la ecuación de Poisson-Boltzmann, como ya se mencionó en la sección 3.2.

A nivel cuántico la teoría de sine-Gordon resulta ser un prototipo de los modelos integrales. Primero fue resultado de manera semi-clásica por [Dashen, Hasslacher, Neveu, 1975]. Posteriormente [Zamolodchikov 1979] resolvió la teoría exactamente sin aproximaciones semi-clásicas. Sin embargo, la solución obtenida por [Dashen, Hasslacher, Neveu, 1975] resultó ser exacta [Zamolodchikov 1979]. Ocurre algo similar a lo que pasa con algunos modelos sencillos de mecánica cuántica como el oscilador armónico y el átomo de hidrógeno: su tratamiento semi-clásico arroja resultados exactos idénticos a los que se obtienen con un tratamiento completamente cuántico.

Sin embargo, la traducción de los resultados de teoría cuántica de campos a la física estadística del plasma de dos componentes no resulta ser trivial. La razón radica en que la fugacidad ζ de las partículas del plasma, aparece en la teoría de campos de sine-Gordon como un parámetro de acoplamiento con el campo que no tiene un significado claro si no se ha especificado el esquema de renormalización de la teoría. La energía potencial del plasma planteada en la ecuación (3.4), no es exactamente igual a la expresión (3.1), ya que esta última (3.1) no incluye términos de auto-energía (interacción de una partícula consigo misma $v(\mathbf{r}, \mathbf{r})$), mientras que (3.4) sí los incluye cuando $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ en la integral. En principio estos deben ser restados a la ecuación (3.4), pero al ser constantes, en la función de partición gran-canónica éstos pueden absorberse en una renormalización de la fugacidad [Torres, Téllez 2004]

$$\zeta' = \zeta e^{\beta q^2 v(\mathbf{r}, \mathbf{r})/2}. \quad (3.17)$$

Cabe notar que en realidad la auto-energía $v(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ es infinita a menos de regularizar el potencial de Coulomb a cortas distancias. Es esta renormalización de la fugacidad que hace ambigua la equivalencia entre el plasma de dos componentes y el modelo de sine-Gordon.

Una manera de levantar esta ambigüedad de manera adecuada, es a través del estudio del comportamiento de la función de correlación de pares a corta distancia. Es de esperar que la función de correlación de dos cargas opuestas separadas por una corta distancia $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ (comparada con la longitud de apantallamiento), sea de la forma $n_{+-}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sim \zeta^2 e^{\beta q^2 v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} = \zeta^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-\beta q^2}$. Pero en la teoría de campos de sine-Gordon la función de correlación de pares se expresa como $n_{+-}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \zeta^2 \langle e^{i\beta q\phi(\mathbf{r})} e^{-i\beta q\phi(\mathbf{r}')} \rangle$. Lo anterior fija entonces cuál es el comportamiento de la función de correlación del modelo

de sine-Gordon a cortas distancias

$$\langle e^{i\beta q\phi(\mathbf{r})} e^{-i\beta q\phi(\mathbf{r}')}\rangle \sim |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-\beta q^2} \quad (3.18)$$

y esto fija entonces la normalización del campo $e^{i\beta q\phi(\mathbf{r})}$ y de ζ . Esta normalización se conoce como normalización conforme, ya que la teoría de sine-Gordon puede interpretarse como la perturbación de la teoría conforme de bosones libres por el campo $\cos(\beta q\phi)$. En este esquema de renormalización, [Zamolodchikov 1995] estableció la relación entre la fugacidad ζ y la masa del solitón fundamental del modelo de sine-Gordon, en términos del cuál ya se conocía la función de partición Z . Juntando todos estos resultados, [Šamaj, Travěnek 2000] pudieron determinar la función de partición gran-canónica del plasma de dos componentes y de ahí deducir las cantidades termodinámicas de interés de este sistema tales como la energía interna y la capacidad calorífica.

Posteriormente, se ampliaron estos resultados, determinando también la termodinámica del plasma de dos componentes asimétrico 1:2 y 2:1 [Šamaj 2003] y el comportamiento de las funciones de correlación a largas distancias [Šamaj, Jancovici 2002] y a cortas distancias [Téllez 2005]. Una aplicación interesante de estos modelos exactamente solubles es al estudio del apantallamiento de coloides. En el caso de un coloide en un electrolito asimétrico, estos modelos más allá de campo medio mostraron que puede existir un fenómeno de inversión de carga, en el cual un coloide de carga determinada, puede atraer coloides de misma carga por un efecto de sobre apantallamiento [Téllez 2006].

Todos estos resultados exactos son válidos dentro del régimen de estabilidad del plasma contra el colapso de partículas de signo opuesto, es decir $\Gamma < 2$, como se discutió en la sección 2. Cuando $\Gamma \geq 2$, es necesario introducir una regularización a cortas distancias (por ejemplo introducir un núcleo duro para las partículas, en vez de considerarlas puntuales) que destruye la invariancia de escala del potencial de interacción entre partículas, y además modifica la equivalencia del plasma de dos componentes con el modelo de sine-Gordon. Sin embargo, si el radio del núcleo duro de las partículas es pequeño, (en comparación con la distancia promedio entre partículas que está fijada por la densidad), es posible seguir usando la teoría de sine-Gordon para obtener algunos resultados exactos de la termodinámica del sistema [Kalinay, Šamaj 2002], y de la ecuación de estado del sistema [Téllez 2007].

4. El plasma de un componente

El plasma de un componente está compuesto por un sólo tipo de partículas de carga q . Como es necesario tener un sistema neutro para que la termodinámica del sistema esté bien definida [Lieb, Lebowitz 1972], se considera que el sistema está sumergido en un fondo continuo de carga opuesta $-qn_b$, en donde usualmente n_b es igual a la densidad promedio de partículas. Para fijar las ideas supongamos que el plasma está confinado en un disco de radio R , aunque el sistema también se ha estudiado en otras geometrías tales como la esfera [Caillol 1981]. La energía potencial de un sistema de N partículas, incluyendo las interacciones con el fondo neutralizante, $n_b = N/(\pi R^2)$, es [Jancovici 1981, Forrester 2010]

$$H = -\frac{3N^2q^2}{8} + \frac{Nq^2}{2} \ln \frac{R}{L} + \frac{Nq^2}{2} \sum_{j=1}^N (r_j/R)^2 - \frac{q^2}{2} \sum_{1 \leq j < k \leq N} \ln \left(\frac{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|}{R} \right)^2. \quad (4.1)$$

Es interesante notar que el factor de Boltzmann

$$e^{-\beta H} = A_{N,\Gamma} |\Delta(z_1, \dots, z_N)|^\Gamma \prod_{i=1}^N e^{-\pi n_b \Gamma r_i^2/2} \quad (4.2)$$

es proporcional a un determinante de Vandermonde

$$\Delta(z_1, \dots, z_N) = \prod_{1 \leq i < j \leq N} (z_j - z_i) = \det(z_i^{j-1})_{1 \leq i, j \leq N} \quad (4.3)$$

elevado a la potencia $\Gamma = \beta q^2$. En la ecuación (4.2), $A_{N,\Gamma}$ es una constante independiente de las posiciones de las partículas y se ha definido la posición compleja de la partícula número j con $z_j = r_j e^{i\theta_j}/R$, en donde (r_j, θ_j) son las coordenadas polares correspondientes.

4.1. El punto fermiónico libre y la relación con el efecto Hall cuántico. Si se define

$$\psi_j(\mathbf{r}) = e^{-\pi n_b r^2/2} z^j \quad (4.4)$$

el factor de Boltzmann se puede escribir como

$$e^{-\beta H} = A_{N,\Gamma} |\det(\psi_{j-1}(z_i))_{1 \leq i, j \leq N}|^\Gamma. \quad (4.5)$$

Cuando $\Gamma = 2$, la expresión anterior se presta para una interpretación interesante: el factor de Boltzmann se puede interpretar como el cuadrado de la norma de la función de onda de N fermiones independientes que están en los estados de una partícula caracterizados por las funciones de onda $\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_{N-1}$. Estas funciones son ortogonales entre sí. El determinante formado por

ellas en (4.5) es el determinante de Slater necesario para satisfacer el principio de exclusión de Pauli y la antisimetría de la función de onda de los N fermiones. Las funciones de onda dadas por (4.4) resultan ser las funciones de onda del estado base de Landau de una partícula cargada que vive en un plano y que está sometida a un campo magnético perpendicular al plano.

Así el problema de física estadística clásica (no cuántica) de N partículas cargadas interactuando entre ellas (el plasma de un componente), se puede transformar en un problema de mecánica cuántica de N fermiones independientes, pero en un campo magnético y a temperatura cero, pues sólo es de interés el estado base de este sistema. Al ser un problema de fermiones independientes, de nuevo podemos hablar de un punto fermiónico libre cuando $\Gamma = 2$, al igual que lo era para el plasma de dos componentes.

Esta analogía llevó a [Laughlin 1983] a proponer funciones de onda efectivas (no normalizadas)

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = (\det(\psi_{j-1}(z_i))_{1 \leq i, j \leq N})^{\Gamma/2} \quad (4.6)$$

para el problema del efecto Hall cuántico fraccionario con fracción de llenado $2/\Gamma$. Cuando $\Gamma \neq 2$ se trata de un sistema de electrones en un campo magnético pero con una interacción entre ellos, ya no es un sistema de fermiones independientes como es el caso cuando $\Gamma = 2$.

El cálculo de la función de partición canónica del plasma de un componente se reduce a calcular la norma de la función de onda (4.6). Cuando $\Gamma = 2$, esto es particularmente simple, pues como los fermiones son independientes, la norma de la función de onda de las N partículas es el producto de las normas de las funciones de onda individuales, por lo que estas son ortogonales entre ellas,

$$\|\Psi\|^2 = N! \prod_{j=0}^{N-1} \|\psi_j\|^2 \quad (4.7)$$

y las normas $\|\psi_j\|^2$ se calculan directamente a partir de la definición (4.4), quedan expresadas en términos de funciones gamma incompletas

$$\|\psi_j\|^2 = n_b^{-1} N^{-j} \int_0^N e^{-t} t^j dt = n_b^{-1} N^{-j} \gamma(j+1, N). \quad (4.8)$$

Al tratarse de un problema de fermiones independientes, el cálculo de las funciones de correlación también es posible hacerlo de manera analítica explícita [Jancovici 1981]. En este modelo las partículas están confinadas en un disco de radio R . Si se permite que las

partículas se muevan en todo el espacio, pero con el fondo que se extiende hasta infinito, el resultado anterior se simplifica reemplazando la función gamma incompleta por la función gamma completa, que es una factorial $j! = \Gamma(j+1)$. Este modelo se conoce como el modelo del disco suave, ya que a pesar que las partículas no están confinadas por las paredes duras de un disco, el potencial creado por el fondo las confina armónicamente y estas se encuentran en su mayoría de nuevo en un disco de radio $R = \sqrt{N}/(\pi n_b)$, aunque algunas pueden salir de este disco haciendo que la densidad no sea nula afuera del disco, pero que decae rápidamente afuera del disco.

Además de la analogía con el efecto Hall cuántico, el problema del plasma de un componente está también relacionado con estudio de la distribución de los valores propios de una matriz aleatoria con elementos de matriz distribuidos con probabilidad gaussiana, estudiado por [Ginibre 1965]. Una revisión más amplia sobre este otro aspecto del plasma de un componente y su relación con la teoría de matrices aleatorias se puede encontrar en [Mehta 1991, Forrester 2010].

4.2. Más allá de $\Gamma = 2$. Hasta ahora no ha sido posible hacer el cálculo analítico exacto de la función de partición del plasma de un componente cuando $\Gamma \neq 2$ en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$. [Šamaž 2004] discute sobre la posibilidad que el modelo sea exactamente soluble para $\Gamma \neq 2$, y muestra algunas estrategias para su resolución. A continuación presentamos algunos esfuerzos que se han hecho en el caso en que $\Gamma/2$ es un entero, en que se puede hacer un cálculo explícito, pero para un número finito de partículas en el plasma. La técnica presentada a continuación, desarrollada por [Téllez, Forrester 1999] es en el fondo equivalente a la de [Šamaž, Percus 1995, Šamaž 2004] pero su formulación inicial es diferente, lo que hace que ambas se complementen.

Cuando $\Gamma = 2$, el hecho que el factor de Boltzmann quedaba expresado en términos de funciones de onda ortogonales era lo que permitía el cálculo explícito de la función de partición. Cuando $\Gamma \neq 2$, siguiendo la interpretación de [Laughlin 1983], de pensar en el factor de Boltzmann del plasma de un componente (4.5) como el cuadrado de la norma de la función de onda Ψ (4.6), para calcular la función de partición es necesario calcular la norma de Ψ . Para esto es conveniente expandir esta función en una base de funciones ortogonales. Poniendo en factor los términos gaussianos $e^{-\pi \rho_b r_j^2/2}$, la función

de onda Ψ es esencialmente proporcional a

$$\Delta(z_1, \dots, z_N)^{\Gamma/2} = \prod_{i < j} (z_j - z_i)^{\Gamma/2} \quad (4.9)$$

Se puede notar que si $\Gamma/2$ es un entero entonces $\Delta(z_1, \dots, z_N)^{\Gamma/2}$ es un polinomio homogéneo de grado $\Gamma N(N-1)/2$. Este polinomio es simétrico si $\Gamma/2$ es impar, y es antisimétrico en el caso que $\Gamma/2$ sea impar. Por lo tanto es conveniente expandir dicho polinomio en funciones monomiales simétricas (o antisimétricas) según el caso. Por ejemplo, si $\Gamma/2$ es par,

$$\Delta(z_1, \dots, z_N)^{\Gamma/2} = \sum_{\mu} c_{\mu} m_{\mu}(z_1, \dots, z_N) \quad (4.10)$$

en donde $\mu = (\mu_1, \dots, \mu_N)$ es una partición de $\Gamma N(N-1)/2 = \sum_k \mu_k$ con

$$\Gamma(N-1)/2 \leq \mu_1 \leq \dots \leq \mu_N \leq 0 \quad (4.11)$$

y

$$m_{\mu}(z_1, \dots, z_N) = \frac{1}{\prod_i m_i!} \sum_{\sigma \in S_N} z_{\sigma(1)}^{\mu_1} \dots z_{\sigma(N)}^{\mu_N} \quad (4.12)$$

son las funciones monomiales simétricas. En la ecuación anterior, S_N es el grupo de permutaciones de N elementos y m_i es la multiplicidad del entero i en la partición μ . Las funciones m_{μ} son ortogonales entre ellas, lo que permite simplificar el cálculo de la norma de Ψ . Más generalmente, en el cálculo de cualquier integral de la forma

$$I = \int_{\mathbb{R}^{2N}} \prod_{i=1}^N (d^2 \mathbf{r}_i g(r_i)) \prod_{1 \leq j < k \leq N} |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|^{\Gamma} \quad (4.13)$$

el uso de la expansión (4.10) y la ortogonalidad de las funciones m_{μ} permite llegar al resultado

$$I = N! \sum_{\mu} \frac{c_{\mu}^2}{\prod_i m_i!} \prod_{k=1}^N \int_0^{\infty} r^{2\mu_k} g(r) 2\pi r dr. \quad (4.14)$$

Cuando $\Gamma/2$ es un entero impar, el formalismo anterior se adapta fácilmente, considerando expansión en funciones monomiales antisimétricas. El resultado es de nuevo de la forma (4.14).

Por ejemplo, para el modelo del plasma de un componente en el disco suave, $g(r) = e^{-\pi n_b \Gamma r^2}$, y la función

de partición del sistema es

$$Q = \frac{1}{N! \lambda^{2N}} \int e^{-\beta H} \prod_{k=1}^N d^2 \mathbf{r}_k = e^{3\Gamma N^2/8} \left(\frac{L}{\lambda}\right)^{2N} (\pi n_b L^2)^{N(\frac{\Gamma}{4}-1)} \times \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^{N(\frac{\Gamma}{4}-1)-\frac{\Gamma}{4}N^2} N^{-\Gamma N^2/4} \pi^N Z_s, \quad (4.15)$$

en donde se definió una función de partición reducida del sistema que es igual a

$$Z_s = \frac{1}{N! \pi^N} \int_{\mathbb{R}^{2N}} \prod_{i=1}^N d^2 z_i e^{-|z_i|^2} \prod_{1 \leq j < k \leq N} |z_k - z_j|^{\Gamma} = \sum_{\mu} \frac{c_{\mu}^2}{\prod_i m_i!} \prod_{k=1}^N \mu_k! . \quad (4.16)$$

Se puede observar que el caso $\Gamma = 2$ está incluido en este formalismo. En este caso sólo hay una partición en la expansión (4.10), y las sumas sobre μ en (4.14), se reducen a un sólo término con $\mu = (N-1, N-2, \dots, 0)$ y $c_{\mu} = 1$.

Teniendo ya una expresión formal como (4.16) para la función de partición del plasma de un componente, queda la tarea de determinar los coeficientes c_{μ} de la expansión para obtener un resultado explícito. [Téllez, Forrester 1999] realizaron un cálculo directo de estos con hasta una decena de partículas. Curiosamente en ese cálculo se observó que muchos de los coeficientes c_{μ} resultaban ser cero. La razón de esto no se entendió sino varios años más tarde gracias a los trabajos de [Bernevig, Haldane 2008, Bernevig, Regnault 2009] y otros grupos interesados en el efecto Hall cuántico. Resulta que el polinomio (4.9) es un caso particular de polinomio de Jack, el cual efectivamente puede expandirse como en (4.10), pero de las propiedades de los polinomios de Jack se sabe que en esta expansión sólo intervienen particiones que estén dominadas por una partición particular llamada partición raíz del polinomio de Jack [Macdonald 1995]. Adicionalmente los polinomios de Jack son funciones propias de un cierto operador diferencial. Reemplazar la expansión (4.10) en la ecuación de valores y vectores propios asociada a los polinomios de Jack, provee una serie de relaciones de recurrencia entre los coeficientes c_{μ} [Bernevig, Haldane 2008, Bernevig, Regnault 2009, Téllez, Forrester 2012] que permite calcularlos de manera más eficaz que con los algoritmos anteriores de [Téllez, Forrester 1999].

4.3. Implementación numérica y resultados nuevos para $\Gamma = 8$. Aunque estos nuevos algoritmos y avances en los computadores en los últimos años permiten el cálculo de los coeficientes c_μ y de la función de partición del plasma de un componente para un número de partículas cada vez mayor, el número de particiones admisibles involucradas crece de manera más que exponencial con el número de partículas. Así el cálculo numérico se enfrenta a dificultades relacionadas no solo con el tiempo de cálculo necesario para obtener resultados, sino también de almacenamiento de los datos. En la tabla 6.1 se muestra el número de particiones en función del número partículas.

Para el cálculo de la función de partición del plasma de un componente (4.16) y otras cantidades de interés como la densidad y las funciones correlación, es conveniente primero evaluar los coeficientes c_μ , usando el algoritmo de [Bernevig, Regnault 2009], y almacenar los datos para una posterior evaluación del modelo del plasma de un componente que se estudie (por ejemplo el plasma en un disco con frontera dura, o suave, o el plasma confinado en una esfera, etc.).

Para realizar el cálculo numérico posterior de la función de partición, el autor recientemente implementó un algoritmo en paralelo usando segmentación (pipeline). En éste, un hilo (thread) de ejecución del programa lee de manera secuencial el archivo con los datos de los coeficientes, y pone a disponibilidad de otros hilos de ejecución paquetes de datos. Los demás hilos trabajan en paralelo realizando sumas parciales de la suma dada en la ecuación (4.16). Un hilo termina el proceso consolidando las sumas parciales para dar el resultado final. En un computador multiprocesador y/o multinúcleo, la ganancia en tiempo para la obtención de resultados puede ser considerable comparado con un algoritmo sencillo que realice la suma de manera lineal y no paralela. La tabla 6.1 muestra la función de partición para el plasma en un disco suave, para un número de partículas de hasta $N = 14$ para $\Gamma = 4$ y $\Gamma = 6$ y hasta $N = 11$ para $\Gamma = 8$. La tabla 6.1 muestra igualmente la energía libre $\beta F = -\ln Q$, para la cuál, en la expresión de la función de partición Q de la ecuación (4.15) se fijaron las escalas de longitud irrelevantes L y λ imponiendo $n_b L^2 = 1$ y $\lambda/L = 1$, siguiendo la misma convención que en [Téllez, Forrester 1999]. Esta tabla complementa los resultados ya obtenidos en [Téllez, Forrester 1999], con nuevos resultados para un mayor número de partículas y para $\Gamma = 8$.

Con estos resultados numéricos se puede hacer una extrapolación de talla finita para obtener la energía libre en el límite termodinámico cuando $N \rightarrow \infty$. Para $\Gamma = 4$ y $\Gamma = 6$, esto está detallado en [Téllez, Forrester 1999]. Para obtener mejores resultados, es conveniente estudiar el plasma en la superficie de una esfera en vez del disco suave, por dos razones principalmente. Primero, en la esfera al no tener ésta fronteras, la energía libre del plasma no presenta correcciones de tensión “superficial” proporcionales a \sqrt{N} que sí aparecen en el disco. Segundo, como la esfera es homogénea, se puede fijar una partícula en el polo norte en el cálculo de la función de partición y así la función de partición de N partículas se puede expresar en términos de otra función de partición de $N - 1$ partículas. La función de partición de N partículas en la esfera de radio R es [Téllez, Forrester 1999, Téllez, Forrester 2012]

$$\begin{aligned} Q_N &= \frac{e^{\Gamma N^2/4}}{N!(2R)^{2N(\frac{\Gamma}{4}-1)}} \int_{\mathbb{R}^{2N}} \prod_{1 \leq j < k \leq N} |z_k - z_j|^\Gamma \times \\ &\quad \prod_{j=1}^N \frac{d^2 z_j}{(1 + |z_j|^2)^{2+(N-1)\frac{\Gamma}{2}}} \\ &= \frac{e^{\Gamma N^2/4} \pi}{N!(2R)^{2N(\frac{\Gamma}{4}-1)}} \int_{\mathbb{R}^{2(N-1)}} \prod_{1 \leq j < k \leq N-1} |z_k - z_j|^\Gamma \times \\ &\quad \prod_{j=1}^{N-1} |z_j|^\Gamma \frac{d^2 z_j}{(1 + |z_j|^2)^{2+(N-1)\frac{\Gamma}{2}}}. \quad (4.17) \end{aligned}$$

Usando (4.14) se obtiene, para $N + 1$ partículas

$$Q_{N+1} = \frac{e^{\Gamma(N+1)^2/4} \pi^{(N+1)\Gamma/4} n_b^{(N+1)(\frac{\Gamma}{4}-1)}}{((N\frac{\Gamma}{2} + 1)!)^N (N+1)^{N(\frac{\Gamma}{4}-1)+\frac{\Gamma}{4}}} Z_N^{\text{es}} \quad (4.18)$$

con

$$Z_N^{\text{es}} = \sum_{\mu} \frac{c_\mu^2}{\prod_i m_i!} \prod_{k=1}^N \left(\mu_k + \frac{\Gamma}{2} \right)! \left((N-1)\frac{\Gamma}{2} - \mu_k \right)! \quad (4.19)$$

En la tabla 6.2 se muestra la energía libre $\beta F = -\ln Q_N$ en la esfera, y la figura 1 muestra estos datos gráficamente en función del número de partículas N , en el caso $\Gamma = 8$. La figura también muestra una extrapolación, usando los tres valores más grandes de N disponibles (10, 11 y 12), de la energía libre con la forma esperada en el límite $N \rightarrow \infty$ [Jancovici, Téllez 1996, Téllez, Forrester 1999]

$$\beta F = N\beta f + \frac{1}{6} \ln N + C + \frac{D}{N} + O(1/N^2) \quad (4.20)$$

que permite obtener el siguiente estimado de la energía libre por partícula, cuando $\Gamma = 8$,

$$\beta f = -4,639 \quad (4.21)$$

con 4 cifras significativas. Adicionalmente, $C = 0,2487$ y $D = 0,057357$.

Además del cálculo de la función de partición, este formalismo ha sido usado para entender las correcciones de talla finita en sistemas de Coulomb [Téllez, Forrester 1999]. La expansión formal (4.10) ha servido como herramienta para demostrar ciertas propiedades del plasma, sin requerir realizar explícitamente la suma. Por ejemplo, [Téllez, Forrester 1999] encontraron y demostraron ciertas reglas de suma que satisface la función de correlación de pares en el disco. También este formalismo permitió estudiar los momentos de la densidad en el disco suave y de la función de correlación de pares en la esfera [Téllez, Forrester 2012].

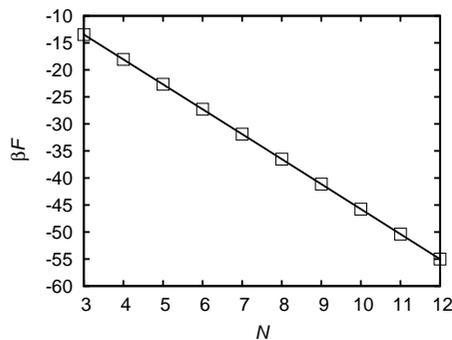


Figura 1. Energía libre del plasma de un componente cuando $\Gamma = 8$ en función del número de partículas (símbolos cuadrados) y una extrapolación de los datos (línea continua) a la forma esperada dada por la ecuación (4.20).

5. Conclusiones

En este trabajo se hizo una revisión de dos sistemas de Coulomb exactamente solubles: el plasma de dos componentes y el plasma de un componente. Para ambos modelos, que son modelos de física estadística clásica, existe una analogía con un problema de mecánica cuántica (o teoría de campos) a temperatura cero. Cuando el acoplamiento $\Gamma = 2$ los modelos cuánticos correspondientes son sin interacción, lo que permite resolverlos.

Cuando $\Gamma \neq 2$, los modelos cuánticos equivalentes son acoplados lo que dificulta su solución. Sin embargo para

el plasma de dos componentes, el modelo equivalente (el modelo de sine-Gordon) sigue siendo exactamente soluble. Para el plasma de un componente, aún no se ha encontrado una solución exacta cuando $\Gamma \neq 2$, sin embargo se presentó un formalismo que permite obtener resultados para un número finito de partículas y cuando $\Gamma/2$ es entero. Se presentaron algunos resultados nuevos para $\Gamma = 8$ que complementan los ya existentes en la literatura para $\Gamma = 4$ y $\Gamma = 6$.

Agradecimientos. Este trabajo fue en parte financiado por la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes.

Bibliografía

- [Brydges, Martin 1999] D. C. Brydges and Ph. A. Martin, “Coulomb systems at low density: A review”, *J. Stat. Phys.* **96**, 1163 (1999).
- [Bernevig, Haldane 2008] B. A. Bernevig, F. D. M. Haldane, “Model fractional quantum Hall states and Jack polynomials”, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 246802 (2008).
- [Bernevig, Regnault 2009] B. A. Bernevig, N. Regnault, “Anatomy of abelian and non-abelian fractional quantum Hall states”, *Phys. Rev. Lett.* **103** 206801 (2009).
- [Caillol 1981] J. M. Caillol, “Exact results for a two-dimensional one-component plasma on a sphere”, *J. Physique – Lettres* **42**, L-245 (1982).
- [Chapman 1913] D. L. Chapman, “A contribution to the theory of electrocapillarity”, *Philos. Mag.* **25** 475 (1913).
- [Coleman 1975] S. Coleman, “Quantum sine-Gordon equation as the massive Thirring model”, *Phys. Rev. D* **11**, 2088 (1975).
- [Cornu, Jancovici 1989] F. Cornu, B. Jancovici, “The electrical double layer: A solvable model”, *J. Chem. Phys.* **90**, 2444 (1989).
- [Dashen, Hasslacher, Neveu, 1975] R. F. Dashen, B. Hasslacher, A. Neveu, “Particle spectrum in model field theories from semiclassical functional integral techniques”, *Phys. Rev. D* **11**, 3424 (1975).
- [Debye, Hückel 1923] P. Debye, E. Hückel, “The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena”, *Phys. Z* **24** 185 (1923).
- [Ferrero, Téllez 2007] A. Ferrero, G. Téllez, “Two-dimensional two-component plasma with adsorbing impurities”, *J. Stat. Phys.* **129**, 759 (2007).
- [Forrester 2010] P. J. Forrester, *Log-Gases and Random Matrices*, Princeton University Press (2010).
- [Forrester, Jancovici, Téllez 1996] P. J. Forrester, B. Jancovici, G. Téllez, “Universality in some classical Coulomb systems”, *J. Stat. Phys.* **84**, 359 (1996).
- [Gaudin 1985] M. Gaudin, “L’isotherme critique d’un plasma sur réseau ($\beta = 2$, $d = 2$, $n = 2$)”, *J. Phys. (France)* **46**, 1027 (1985).
- [Ginibre 1965] J. Ginibre, “Statistical ensembles of complex, quaternion, and real matrices”, *J. Math. Phys.* **6**, 440 (1965).
- [Gouy 1910] G. L. Gouy, “Sur la constitution de la charge électrique a la surface d’un électrolyte”, *J. Phys.* **9**, 457 (1910).

- [Jancovici 1981] B. Jancovici, “Exact results for the two-dimensional one-component plasma”, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 386 (1981).
- [Jancovici, Manificat, Pisani 1994] B. Jancovici, G. Manificat, C. Pisani, “Coulomb systems seen as critical systems: Finite-size effects in two dimensions”, *J. Stat. Phys.* **76**, 307 (1994).
- [Jancovici, Téllez 1996] B. Jancovici, G. Téllez, “Coulomb systems seen as critical systems: Ideal conductor boundaries” *J. Stat. Phys.* **82**, 609 (1996).
- [Jancovici, Téllez 1998] B. Jancovici, G. Téllez, “Two-dimensional Coulomb systems on a surface of constant negative curvature”, *J. Stat. Phys.* **91**, 953 (1998).
- [Kalinay, Šamaj 2002] P. Kalinay, L. Šamaj, “Thermodynamic properties of the two-dimensional Coulomb gas in the low-density limit”, *J. Stat. Phys.* **106**, 857 (2002).
- [Klauder 2011] J. R. Klauder, *A modern approach to functional integration*, Springer (2011).
- [Laughlin 1983] R.B. Laughlin, “Anomalous quantum Hall effect: An incompressible quantum fluid with fractionally charged excitations”, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1395 (1983).
- [Lieb, Lebowitz 1972] E. H. Lieb, J. L. Lebowitz, “The constitution of matter: Existence of thermodynamics for systems composed of electrons and nuclei”, *Adv. Math.* **9**, 316 (1972).
- [Macdonald 1995] I. G. Macdonald, *Hall polynomials and symmetric functions*, 2nd ed., Oxford University Press, (1995).
- [McCaskill, Fackerell 1988] J. S. McCaskill, E. D. Fackerell, “Painlevé solution of the Poisson-Boltzmann equation for a cylindrical polyelectrolyte in excess salt solution”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **2**, 161 (1988).
- [McCoy, Tracy, Wu 1977] B. M. McCoy, C. A. Tracy, T. T. Wu, “Painlevé functions of the third kind”, *J. Math. Phys.* **18**, 1058 (1977).
- [Mehta 1991] M. L. Mehta, *Random Matrices*, Academic Press, 2nd ed. (1991).
- [Onsager 1944] L. Onsager, “Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition”, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
- [Šamaj 2003] L. Šamaj, “Exact solution of a charge-asymmetric two-dimensional Coulomb gas”, *J. Stat. Phys.* **111**, 261 (2003).
- [Šamaj 2004] L. Šamaj, “Is the two-dimensional one-component plasma exactly solvable?”, *J. Stat. Phys.* **117**, 131 (2004).
- [Šamaj, Jancovici 2002] L. Šamaj, B. Jancovici, “Large-distance behavior of particle correlations in the two-dimensional two-component plasma”, *J. Stat. Phys.* **106**, 301 (2002).
- [Šamaj, Percus 1995] L. Šamaj, J. K. Percus, “A functional relation among the pair correlations of the two-dimensional one-component plasma”, *J. Stat. Phys.* **80**, 811 (1995).
- [Šamaj, Travěnc 2000] L. Šamaj, I. Travěnc, “Thermodynamic properties of the two-dimensional two-component plasma”, *J. Stat. Phys.* **101**, 713 (2000).
- [Samuel 1978] S. Samuel, “Grand partition function in field theory with applications to sine-Gordon field theory”, *Phys. Rev. D* **18** 1916 (1978).
- [Téllez 1997] G. Téllez, “Two-component plasma in a gravitational field”, *J. Chem. Phys.* **106**, 8572 (1997).
- [Téllez 2005] G. Téllez, “Short-distance expansion of correlation functions for charge-symmetric two-dimensional two-component plasma: Exact results”, *J. Stat. Mech. : Theory and Experiment*, P10001 (2005)
- [Téllez 2006] G. Téllez, “Charge inversion of colloids in an exactly solvable model”, *Europhys. Lett.* **76**, 1186 (2006).
- [Téllez 2007] G. Téllez, “Equation of state in the fugacity format for the two-dimensional Coulomb gas”, *J. Stat. Phys.* **126**, 281 (2007).
- [Téllez, Forrester 1999] G. Téllez, P. J. Forrester, “Exact finite size study of the 2dOCP at $\Gamma = 4$ and $\Gamma = 6$ ”, *J. Stat. Phys.* **97**, 489 (1999).
- [Téllez, Forrester 2012] G. Téllez, P. J. Forrester, “Expanded Vandermonde powers and sum rules for the two-dimensional one-component plasma”, *J. Stat. Phys.* **148**, 824 (2012).
- [Téllez, Merchán 2002] G. Téllez, L. Merchán, “Solvable model for electrolytic soap films: the two-dimensional two-component plasma”, *J. Stat. Phys.* **108**, 495 (2002).
- [Téllez, Trizac 2006] G. Téllez, E. Trizac, “Exact asymptotic expansions for the cylindrical Poisson-Boltzmann equation”, *J. Stat. Mech.* P06018 (2006).
- [Torres, Téllez 2004] A. Torres, G. Téllez, “Finite-size corrections for Coulomb systems in the Debye-Huckel regime”, *J. Phys. A: Math. and Gen.* **37**, 2121 (2004).
- [Tracy, Widom 1998] C. A. Tracy, and H. Widom, “Asymptotics of a class of solutions to the cylindrical Toda equations”, *Comm. Math. Phys.* **190**, 697 (1998).
- [Tracy, Widom 1997] C. A. Tracy, H. Widom, “On exact solutions to the cylindrical Poisson-Boltzmann equation with applications to polyelectrolytes”, *Physica A* **244**, 402 (1997).
- [Trizac, Téllez 2006] E. Trizac, G. Téllez, “Onsager-Manning-Oosawa condensation phenomenon and the effect of salt”, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 038302 (2006).
- [Trizac, Téllez 2007] E. Trizac, G. Téllez, “Preferential interaction coefficient for nucleic acids and other cylindrical polyions”, *Macromolecules* **40** (4), 1305 (2007).
- [Verwey, Overbeek 1948] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier (1948).
- [Widom 1997] H. Widom, “Some classes of solutions to the Toda lattice hierarchy”, *Comm. Math. Phys.* **184**, 653 (1997). **84**, 161 (1988).
- [Zamolodchikov 1995] Al. B. Zamolodchikov, “Mass scale in the sin-Gordon model and its reductions”, *Int. J. Mod. Phys. A* **10**, 1125 (1995).
- [Zamolodchikov 1979] A. B. Zamolodchikov, Al. B. Zamolodchikov, “Factorized S-matrices in two dimensions as the exact solutions of certain relativistic quantum field theory models”, *Ann. Phys.* **120**, 253 (1979).

Recibido el 15 de diciembre de 2012

Aceptado para su publicación el 31 de abril de 2013

6. Anexos

CUADRO 6.1. Número de particiones, función de partición y energía libre del plasma de un componente en el disco suave.

Γ	N	Número de particiones	Z_s	βF
4	2	2.00000000×10^0	4.000000000×10^0	-4.130576688
4	3	5.00000000×10^0	2.640000000×10^2	-6.384303538
4	4	1.60000000×10^1	6.370560000×10^5	-8.672467719
4	5	5.90000000×10^1	$9.943492608 \times 10^{10}$	-10.981791362
4	6	2.47000000×10^2	$1.564844770 \times 10^{18}$	-13.306058227
4	7	1.11100000×10^3	$3.569410025 \times 10^{27}$	-15.641497884
4	8	5.30200000×10^3	$1.604265998 \times 10^{39}$	-17.985645820
4	9	2.63760000×10^4	$1.854020057 \times 10^{53}$	-20.336822797
4	10	1.35670000×10^5	$6.968395364 \times 10^{69}$	-22.693827898
4	11	7.16542000×10^5	$1.051060905 \times 10^{89}$	-25.055765205
4	12	3.86814200×10^6	$7.695050490 \times 10^{110}$	-27.421944618
4	13	2.12658840×10^7	$3.253268939 \times 10^{135}$	-29.791821463
4	14	1.18741369×10^8	$9.318836795 \times 10^{162}$	-32.164957286
6	2	2.00000000×10^0	2.400000000×10^1	-5.960298961
6	3	5.00000000×10^0	1.339200000×10^5	-9.191669011
6	4	1.60000000×10^1	$5.533774848 \times 10^{11}$	-12.467150516
6	5	5.90000000×10^1	$3.995690511 \times 10^{21}$	-15.769625685
6	6	2.47000000×10^2	$9.863763980 \times 10^{34}$	-19.095091912
6	7	1.11100000×10^3	$1.434702719 \times 10^{52}$	-22.437790138
6	8	5.30200000×10^3	$1.947302351 \times 10^{73}$	-25.793196865
6	9	2.63760000×10^4	$3.676940905 \times 10^{98}$	-29.158849783
6	10	1.35670000×10^5	$1.374190481 \times 10^{128}$	-32.533159202
6	11	7.16542000×10^5	$1.393477082 \times 10^{162}$	-35.914875485
6	12	3.86814200×10^6	$5.099989193 \times 10^{200}$	-39.302977990
6	13	2.12658840×10^7	$8.741927741 \times 10^{243}$	-42.696643685
6	14	1.18741369×10^8	$8.919195799 \times 10^{291}$	-46.095213695
8	2	3.00000000×10^0	1.920000000×10^2	-7.973471304
8	3	1.30000000×10^1	1.743897600×10^8	-12.275746054
8	4	7.60000000×10^1	$3.291231685 \times 10^{18}$	-16.617970960
8	5	5.21000000×10^2	$4.073760556 \times 10^{33}$	-20.982031598
8	6	3.99600000×10^3	$8.232729716 \times 10^{53}$	-25.379776579
8	7	3.29230000×10^4	$5.606729944 \times 10^{79}$	-29.802426931
8	8	2.86202000×10^5	$2.363768117 \times 10^{111}$	-34.239039832
8	9	2.59034700×10^6	$1.051632746 \times 10^{149}$	-38.687241974
8	10	2.42039350×10^7	$7.911509959 \times 10^{192}$	-43.146307016
8	11	2.32050202×10^8	$1.533194399 \times 10^{243}$	-47.614935052

CUADRO 6.2. Energía libre del plasma de un componente en la esfera.

Γ	N	βF
4	3	-6.88455786
4	4	-9.28902964
4	5	-11.70315639
4	6	-14.12360907
4	7	-16.54847858
4	8	-18.97661213
4	9	-21.40725661
4	10	-23.83989231
4	11	-26.27414571
4	12	-28.70973941
4	13	-31.14646172
4	14	-33.58414743
4	15	-36.02266513

Γ	N	βF
6	3	-10.11581348
6	4	-13.59099914
6	5	-17.07325460
6	6	-20.56211958
6	7	-24.05507825
6	8	-27.55117758
6	9	-31.04972067
6	10	-34.55019847
6	11	-38.05225175
6	12	-41.55561570
6	13	-45.06008536
6	14	-48.56550018
6	15	-52.07173242

Γ	N	βF
8	3	-13.46162588
8	4	-18.06550189
8	5	-22.66844522
8	6	-27.28108063
8	7	-31.89646097
8	8	-36.51496906
8	9	-41.13594380
8	10	-45.75876347
8	11	-50.38309125
8	12	-55.00871526

DINÁMICA DEL PROTÓN EN MATERIA CONDENSADA: POLÍMEROS Y CRISTALES IÓNICOS

Rubén A. Vargas

RESUMEN

Usando medidas de espectroscopia de impedancias en el rango de las radiofrecuencias en dos tipos de conductores protónicos con estructuras desordenadas, cristales iónicos con enlaces de hidrógeno desordenados (MH_2PO_4 , $\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}$) y polímeros sólidos basados en poli alcohol de vinilo (PVOH), se ha investigado la dinámica de protones. Se encuentra que obedecen a similares características en los espectros de la conductividad, permitividad y módulo eléctrico complejos. En efecto, muestran una activación térmica de la conductividad tipo Arrhenius; sus conductividades son descritas a altas frecuencias ($\omega/2\pi$) por una ley de potencia ω^n , donde $0 < n \leq 1$ (Jonscher) y el módulo eléctrico en el dominio del tiempo sigue una función de decaimiento exponencial $\exp[-(t/\tau)^\beta]$, donde τ es un tiempo de relajación térmicamente activado, y $0 < \beta < 1$ describe esa rapidez de los procesos de relajación como consecuencia del salto protónico.

Palabras clave: polímeros, cristales iónicos, dinámica protónica, relajación eléctrica, comportamiento universal.

ABSTRACT

Using impedance spectroscopy measurements in the radio-frequency range in two types of proton conducting materials with disordered structure, ionic crystals with disordered hydrogen bonds (MH_2PO_4 , $\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}$) and solid polymers based on poly (vinyl alcohol) (PVOH), the proton dynamics have been investigated. They display similar characteristics of their complex conductivity, permittivity and electric modulus spectra. Both materials show an Arrhenius-type thermally activated dc conductivity; their conductivities are described at high frequencies ($\omega/2\pi$) by a power-law dependency ω^n , where $0 < n \leq 1$ (Jonscher's law) and the electric modulus spectra follows in the time domain an exponential decay function, where t is temperature activated and relaxation time, and $0 < \beta < 1$ describes the slowing down of the relaxation process as a result of proton hopping.

Key words: polymers, ionic crystals, proton dynamics, electrical relaxation, universal behavior.

1. Introducción

La conductividad protónica juega un papel muy importante en procesos tan diversos como la fotosíntesis de las plantas y la producción de electricidad en una celda de combustible de

hidrógeno. Por consiguiente, el transporte y los fenómenos de transferencia de protones requieren de amplios estudios fundamentales bajo diferentes enfoques investigativos por científicos de materiales, químicos, físicos y biólogos. Desafortunadamente, los datos disponibles, aunque abundantes,

son bien heterogéneos, y el entendimiento acumulado hasta el presente de los pasos elementales subyacentes, incluyendo sus mutuas dependencias, estas aún en sus inicios.

Se encuentra más allá del propósito de este artículo relacionar los sistemas materiales para los cuales se tenga referencia del transporte protónico incluyendo sus colisiones a altas energías que tienen lugar en los colimadores atómicos para investigar la estructura de la materia. Nuestro propósito en este trabajo se basa, **más bien, en presentar y analizar resultados** que hemos obtenido del estudio de la dinámica de protones en materiales iónicos con estructuras desordenadas, principalmente basados en polímeros y ácidos sólidos con hidrógenos estructurales.

Materiales poliméricos que sean conductores iónicos en estado sólido son materiales atractivos para desarrollar separadores electrolíticos, puesto que su estructura y morfología puede variarse en amplios rangos y por ende adaptarse a necesidades específicas. Ellos pueden usarse en muchos dispositivos, tales como baterías, ventanas electrónicas, sensores químicos, celdas de combustible y supercondensadores (Yuan *et al.* 2011, Peighambardoust *et al.* 2010, Smolinka 2009; Yang & Wu 2009). En todas estas aplicaciones se necesitan altas conductividades iónicas para optimizar los electrolitos poliméricos y es por consiguiente, importante encontrar métodos para aumentar la conductividad iónica en la mezcla de diferentes tipos de precursores que intervienen en la síntesis del complejo polimérico. Además, los polímeros y los compósitos poliméricos han ganado una importancia cada vez más creciente en la tecnología que se requiere hoy para reducir la contaminación del medio ambiente y por ser considerados apropiados para desarrollar una electroquímica en estado sólido (Yang *et al.* 2008; Cheng *et al.* 2007).

Entre los materiales poliméricos que han llamado la atención para desarrollar membranas que reúnan las propiedades de estabilidad térmica, mecánica y electroquímica para ser usados como separadores electrolíticos en estado sólido están los polialcoholes como el polialcohol de vinilo (PVOH) que es un polímero sintético, no tóxico, hidrofílico y biodegradable. Debido a estas excelentes propiedades y a su bajo costo, ha sido usado en diferentes áreas de investigación, desarrollo y producción que se extienden desde los campos de la técnica (textiles, empaques, celdas polares, cementos) (Lee *et al.* 2009) hasta los de los biomateriales (Wan *et al.* 2010) y aplicaciones médicas (Jiang *et al.* 2011).

Nuestro programa de investigación en membranas poliméricas intercambiadoras de protones (PEMs) usando como polímero precursor macromoléculas de PVOH, se basa en la hipótesis de poner coordinar los grupos OH de las cadenas poliméricas con especies iónicas suministradas por sales y

ácidos disueltos en la matriz polimérica con alto grado de hidrólisis (Vargaset *al.* 1999, 2000, 2001; Palacios *et al.* 2003; Zapata *et al.* 2007).

Las temperaturas de operación óptima de las membranas poliméricas hidratadas pueden incrementarse si materiales nanoestructurados como óxidos metálicos (esto es, TiO_2 , ZrO_2 y SiO_2), fosfatos metálicos (esto es, ZrP, TiP) o heteropolíácidos (HPA) se introducen en la estructura de la membrana (Yang 2007). La naturaleza higroscópica de estos materiales o su porosidad, pueden ayudar a retener agua en la matriz, permitiendo así operaciones por encima de los 100°C , usualmente alrededor de $120\text{-}130^\circ\text{C}$. Estas combinaciones pueden también suministrar mayor estabilidad mecánica a las membranas de composites poliméricos (Vargas *et al.* 2011).

Otros materiales orgánicos, tal como el poli-benzimidazole (PBI), pueden usar ácidos como transportador de protones, como el H_3PO_4 en el caso del PBI, que permitan operar a más altas temperaturas que los hidratados, siendo este límite de aproximadamente 180°C para el PBI + H_3PO_4 (Goñi-Urtiaga *et al.* 2012).

Entre los materiales inorgánicos, que también son objeto de nuestro estudio y que son promisorios para desarrollar membranas intercambiadoras de protones, son los denominados ácidos sólidos (Norby 1999), los cuales pueden operar a temperaturas intermedias ($150\text{-}300^\circ\text{C}$). Estos materiales lo constituyen compuestos con hidrógenos estructurales, como los que pertenecen a la familia $\text{M}_x\text{H}_y(\text{AO}_4)$, ($\text{M}=\text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{A}=\text{S}, \text{Se}, \text{P}, \text{As}$), los heteropolíácidos y los pirofosfatos (Goñi-Urtiaga *et al.* 2012). Nuestro grupo de trabajo investiga los ácidos sólidos, en forma cristalina o formando compositas en las que se dispersan nanopartículas de óxidos metálicos, y de los cuales presentaré en este artículo algunos resultados recientes.

En el caso de los ácidos en soluciones acuosas como el ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) o ácido perclórico (HClO_4), se disocian de acuerdo con su tasa de disociación protónica pK_a , generando protones hidratados y por consiguiente conductividad protónica. Sin embargo, compuestos con hidrógenos estructurales como los sulfatos, arsenatos y fosfatos, exhiben en estado anhídrido conducción protónica a temperaturas intermedias ($T \geq 150^\circ\text{C}$). Estos compuestos consisten usualmente de un metal alcalino (o NH_4) y cadenas de oxianiones tetraédricas, enlazados entre sí por puentes de hidrógeno. La fórmula general es $\text{M}_x\text{H}_y(\text{AO}_4)$, ($\text{M}=\text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{A}=\text{S}, \text{Se}, \text{P}, \text{As}$). Estos materiales exhiben baja conducción protónica a temperatura ambiente pero por encima de ciertas temperaturas, la conducción protónica se crece por varias órdenes de magnitud.

En la Tabla 1 se ilustra la conductividad eléctrica de un número de materiales conductores de protones y otros iones y sus correspondientes temperaturas de operación, principalmente para su uso en celdas de combustible.

Resumiendo, los materiales que pueden usarse como conductores protónicos para desarrollar membranas intercambia-

doras de protones (PEM) se dividen en dos grandes grupos principales: materiales orgánicos o inorgánicos. Sin embargo, se ha inferido de varios estudios (Matosa *et al.* 2011), que la mezcla de componentes inorgánico/orgánico ofrece una sinergia para combinar las ventajas técnicas de cada material con el objetivo de formar membranas híbridas o compositos nan o estructurados con propiedades mejoradas.

Tabla 1. Conductividad eléctrica de varios tipos de conductores iónicos para aplicaciones en celdas de combustible y sus correspondientes rangos de temperatura de operación óptima.

Electrolito	Nafion®, PVOH	Ácidos sólidos	PBI- H3PO4	Li2CO3/K2CO3 fundido	Óxido sólido ZrO2/Y2O3
Temperatura de operación	30 – 80°C	120 – 200°C	180 – 250°C	500-650°C	800-1000°C
Conductividad S cm-1	10 ⁻² – 10 ⁻¹	10 ⁻⁴ – 10 ⁻²	10 ⁻² – 10 ⁻¹	10 ⁻³ – 10 ⁻¹	10 ⁻³ – 10 ⁻¹
Carga móvil	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ⁼	O ⁼

Aunque se ha estudiado el efecto de los grupos funcionales o de las nanopartículas inertes de óxidos cerámicos en las propiedades macroscópicas (bulto) de los compositos poliméricos o cristalinos, es poco lo que se conoce de la dinámica, esto es, de las escalas de tiempo y longitud de los movimientos moleculares que expliquen la respuesta fisicoquímica de estos materiales. Esta información es importante a medida que nuestro objetivo sea el uso de los conceptos de una física a nanoescala para explicar su comportamiento macroscópico.

El objetivo de nuestro estudio es analizar el efecto de las variables moleculares que incluyen el tipo, la concentración, la arquitectura de los los grupos funcionales o de las nanopartículas inertes, así como las características de la matriz polimérica o de la estructura cristalina del material hospedero en los aspectos dinámicos de las compositas resultantes. Para nuestro conocimiento, el uso de las técnicas de espectroscopia de relajación dieléctrica y de conducción iónica ha sido poco usada investigar del efecto de la arquitectura molecular de las fases que intervienen en una composita.

2. Marco teórico

2.1. Permittividad, conductividad y pérdidas dieléctricas:

La respuesta eléctrica de un material se describe básicamente por las ecuaciones de Maxwell, en especial la relacionada con la densidad de corriente total dependiente del tiempo, $\vec{J}(t)$,

$$\vec{J}(t) = \sigma_0 \vec{E}(t) + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1)$$

donde son el campo eléctrico externo y el vector de desplazamiento eléctrico, respectivamente, relacionados por

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon^* \vec{E} \quad (2)$$

donde ϵ_0 es la permitividad dieléctrica del vacío ($=8.854 \times 10^{-12}$ Mm-1) y ϵ^* la permitividad relativa del material.

Tomando la transformada de Fourier de la Ec.(1), obtenemos:

$$\vec{J}(\omega) = \sigma_0 \vec{E}(\omega) + i\omega \vec{D}(\omega) \quad (3)$$

O en término de la susceptibilidad eléctrica, χ^* , teniendo en cuenta que, la parte real y la parte imaginaria de la permitividad relativa, $\epsilon^* = \epsilon' - \epsilon''$, son respectivamente,

$$\epsilon'(\omega) = 1 + \chi'(\omega), \epsilon''(\omega) = \chi''(\omega) \quad (4)$$

Con lo cual, las Ecs. (2) y (3) se convierten en:

$$\vec{D}(\omega) = \epsilon_0 [1 + \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)] \vec{E}(\omega) \quad (5)$$

$$\vec{J}(\omega) = \{\sigma_0 + \epsilon_0 \omega \chi''(\omega) + i\epsilon_0 \omega [1 + \chi'(\omega)]\} \vec{E}(\omega) \quad (6)$$

En la Ec. (6), solamente el componente de \vec{J} en fase con \vec{E} contribuye a la pérdida de potencia debido al efecto Joule, de tal forma que nos referimos a χ'' como la pérdida dieléctrica. Además, por la ley de Ohm, $\vec{J} = \sigma^* \vec{E}$, donde $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$ es la conductividad compleja, obtenemos

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 + \epsilon_0 \omega \chi''(\omega) + i\epsilon_0 \omega [1 + \chi'(\omega)] \quad (7)$$

O, en término de la permitividad eléctrica, Ec. (4),

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 + i\epsilon_0\omega\epsilon^*(\omega) \quad (8)$$

Sin embargo, un impedancímetro mide la respuesta eléctrica de un material iónico, que para una configuración de caras paralelas delgadas, ($d \ll A^{1/2}$), M|material iónico|M (M= electrodo metálico), la impedancia $Z^*(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega)$ se obtiene de la función respuesta

$$V(\omega) = Z^*(\omega)I(\omega) \quad (9)$$

donde $V = Ed$ y $I = JA$. Además, la conductividad compleja se obtiene de la admitancia $Y^*(\omega) = 1/Z^*(\omega)$, que en término del espectro de impedancias llega a ser

$$\sigma^*(\omega) = \left(\frac{d}{A}\right) \frac{1}{Z^*(\omega)} = \left(\frac{d}{A}\right) \left[\frac{Z'(\omega) + iZ''(\omega)}{|Z|^2} \right] \quad (10)$$

Además, usando la Ec. (8), la permitividad eléctrica relativa, se calcula de

$$\epsilon'(\omega) = -\frac{Z''(\omega)}{\omega C_0 |Z|^2}; \quad \epsilon''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega C_0 |Z|^2} - \frac{\sigma_0}{\omega \epsilon_0} \quad (11)$$

donde C_0 , capacitancia del condensador vacío.

2.2 Módulo eléctrico

Una imagen en el dominio del tiempo de los efectos de correlación en la relajación de la conductividad con la frecuencia puede obtenerse del formalismo del módulo eléctrico, el cual describe la relajación del campo eléctrico \vec{E} a un vector de desplazamiento constante, \vec{D} (Rivera *et al.* 2001). Por otra parte, en el dominio de la frecuencia, el módulo eléctrico complejo, $M^*(\omega)$, definido por el inverso de la Ec. (2), o sea por $\vec{E} = M^* \vec{D}$ puede obtenerse de los datos de impedancia mediante la expresión:

$$M^*(\omega) = iC_0\omega Z^*(\omega) = C_0\omega[-Z''(\omega) + iZ'(\omega)] \quad (12)$$

El factor de pérdida, $\tan\delta$ se define como:

$$\tan\delta = -\frac{Z'}{Z''} = \frac{\sigma'}{\sigma''} = \frac{M''}{M'} \quad (13)$$

Los efectos de correlación en el salto de los iones, como respuesta a las señales eléctricas, se describen mediante una función de decaimiento del campo eléctrico $\Phi(t)$, la cual se obtiene del espectro del módulo (Ec. 12), ajustándolo a (Rivera *et al.* 2001):

$$M^*(\omega) = M_\infty \left[1 - \int_0^\infty (-d\Phi/dt) e^{-i\omega t} dt \right] \quad (14)$$

donde M_∞ es el inverso de la permitividad eléctrica a altas frecuencias, $\epsilon(\omega \rightarrow \infty) = \epsilon(\infty)$. Funciones de decaimiento exponencial estiradas tipo Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), de la forma

$$\Phi(t) = \exp[-(t/\tau^*)^\beta] \quad (15)$$

se han obtenido mediante el ajuste de datos del módulo dependiente de la frecuencia a la ecuación (14). τ^* es un tiempo de relajación activado térmicamente y $1 < \beta < 1$. El parámetro exponencial de estiramiento β describe la disminución del proceso de relajación como resultado de la correlación en el salto de los iones, (Rivera *et al.* 2001), tal que uno espera que sea cercano a cero movimientos iónicos fuertemente correlacionados y uno para saltos aleatorios tipo Debye.

Para el caso no correlacionado de Debye, cuando los saltos iónicos no están correlacionados $\beta=1$, entonces la Ec. (15) es

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_D} e^{-t/\tau_D}, \quad \tau_D = \text{tiempo de relajación de Debye,}$$

Con lo cual, reemplazando en la Ec.(14), obtenemos

$$M^*(\omega) = M_\infty \left(1 - \frac{1}{1 + i\omega\tau_D} \right) = M_\infty \left[\frac{(\omega\tau_D)^2}{1 + (\omega\tau_D)^2} + i \frac{\omega\tau_D}{1 + (\omega\tau_D)^2} \right] \quad (16)$$

En la **figura 1** se ilustra la variación con la frecuencia de la parte imaginaria del módulo eléctrico para varios valores del exponente β .

Utilizando la relación entre la conductividad y el módulo eléctrico (combinando las ecuaciones (10) y (12), se puede obtener la respuesta en el formalismo de la conductividad del caso no correlacionado $\beta=1$:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{i\omega\epsilon_0}{M_\infty} \left(\frac{1 + i\omega\tau_D}{i\omega\tau_D} \right) = \frac{\epsilon_0\epsilon_\infty}{\tau_D} + i\omega\epsilon_0\epsilon_\infty \quad (17)$$

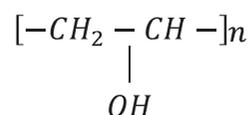
Esta ecuación muestra como en el caso de que la respuesta del campo eléctrico sea una exponencial pura, la parte real de la conductividad es independiente de la frecuencia y toma el valor:

$$\sigma' = \sigma_0 = \frac{\epsilon_0\epsilon_\infty}{\tau_D} \quad (18)$$

3. Métodos experimentales

3.1. Características estructurales de los materiales

El PVOH consiste de unidades monoméricas con grado de polimerización n :



en las que la estereoregularidad del grupo OH a lo largo de la cadena principal genera diferentes combinaciones poliméricas (**Ram& Mandal.2004**), esto es, cuando todos los grupos OH se ubican en el mismo lado del plano de las cadenas poliméricas (isotáctico); o alternándose (sindiotáctico); o en forma aleatoria (atáctico). Estudios previos (**Ram& Mandal.2004**), presentan fuertes indicios de que bajo condiciones favorables la distribución secuencial de los grupos OH a cada lado de la cadena principal se puede explorar para diseñar un puente regular con moléculas de H₂O en una estructura de capas.

La absorción de agua en el PVOH es una de las importantes características que determinan sus propiedades fisicoquímicas y sus aplicaciones. En membranas de PVOH-H₃PO₂-H₂O, hemos inferido que contienen cavidades nanométricas capaces de absorber gran cantidad de electrolito (H₃PO₂ + H₂O). Como en el caso del Nafion®, que es un polímero de ácido perfluorosulfónico desarrollado por la compañía DuPont y ampliamente usado como PEM, el nuestro basado en PVOH, tiene una buena conducción protónica y buenas propiedades mecánicas.

En el Nafion®, se cree que tiene lugar un mecanismo de conducción protónica llamado "mecanismo vehicular (**Kreuer. 1996**). El protón se difunde junto con un vehículo (como H₃O⁺) donde la difusión opuesta de un vehículo no protonado (H₂O) permite el transporte neto de protones. En este polímero, la trayectoria de conducción para protones se forma entre grupos ácidos laterales (esto es, -HSO₃⁻) unidos a la cadena perfluorinada del polímero (**Kreuer. 1996**). Durante la absorción de agua, el grupo ácido se ioniza y atrae las moléculas de H₂O para formar inicialmente cavidades rodeadas de grupos (-SO₃⁻) de dimensiones nanométricas donde se ubica el agua absorbida. El resto de red polimérica formada por una columna hidrofóbica de poli-tetrafluoroetileno (PTFE) mantiene la estructura o estabilidad mecánica de la membrana. Cuando, debido a la absorción de agua, el polímero llega a una densidad volumétrica crítica, estas regiones nanométricas comienzan a interconectarse entre sí y forman una ruta continua para la conductividad protónica y la difusión de las moléculas de H₂O a través de la membrana (fenómeno denominado percolación). Una separación de fases nanoestructuradas por las membranas de ácidos perfluorosulfónicos (PFSA) hidratados con un promedio del diámetro de las regiones entre 3 y 6 nm han sido validadas experimentalmente a través de varios métodos como por ejemplo dispersión con neutrones a pequeños y amplios ángulos (SANS), así como por rayos X (SAXS) **Kusogluet al. 2010**. Aunque al respecto no existe un consenso entre los investigadores sobre el tamaño y forma de los canales que interconectan las regiones. Es claro, sin embargo, que se requiere, o bien una fase hidrofílica continua

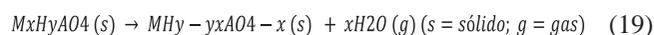
o que percola a través de la matriz polimérica, similar a una estructura porosa, para explicar el mecanismo de transporte de carga asistido por la presencia de agua, que explique la conductividad iónica en las membranas PFSA.

En las membranas basadas en PVOH, creemos que también se forman regiones en la matriz polimérica coordinadas con sus grupos OH en las que se segregan fases o regiones líquidas ricas en H₃PO₂ + H₂O, que se interconectan para grandes cantidades de agua y ácido, y explicar así, por un fenómeno de percolación, a partir de una concentración crítica de estos componentes en el polímero, similar a lo que se asume ocurre en el Nafion®. Por lo tanto, el mecanismo de transporte protónico en estas membranas, también es el vehicular (**Var-gas et al. 1999**).

Las temperaturas de operación óptima de las membranas poliméricas hidratadas pueden incrementarse si materiales nanoestructurados como óxidos metálicos (esto es, TiO₂, ZrO₂ y SiO₂), fosfatos metálicos (esto es, ZrP, TiP) o heteropolia-cidos (HPA) se introducen en la estructura de la membrana. La naturaleza higroscópica de estos materiales o su porosidad, pueden ayudar a retener agua en la matriz, permitiendo así operaciones por encima de los 100°C, usualmente alrededor de 120-130°C. Estas combinaciones pueden también suministrar mayor estabilidad mecánica a las membranas de compositos poliméricos (**Matosae et al.2011**, **Moritaet al. 2006**; **Hasani-Sadrabadiet al.2009**)

Un nivel de desorden estructural diferente a las de los materiales poliméricos puede distinguirse en los materiales cristalinos. En un sólido iónico con ordenamiento cristalino perfecto, es imposible la difusión de carga. Sin embargo, existen cristales iónicos con subredes estructuralmente desordenadas como el α-AgI (T > 147°C) con alta conductividad iónica en estado sólido (**Funke&Banhatti. 2006**). En nuestro grupo de trabajo desarrollamos un programa de investigación en los denominados ácidos sólidos, los cuales pueden operar como excelentes conductores protónicos sólidos a temperaturas intermedias (150-300°C). Estos materiales son compuestos con hidrógenos estructurales como los sulfatos, arsenatos y fosfatos, y consisten usualmente de un metal alcalino (o NH₄) y cadenas de oxianiones tetraédricas, enlazados entre sí por puentes de hidrógeno. La fórmula general es M_xH_y(AO₄)_z, (M=Li,K,Rb, Cs, NH₄; A=S, Se, P, As) [4]. Contrario al caso de los ácidos en soluciones acuosas como el ácido fosfórico (H₃PO₄), ácido sulfúrico (H₂SO₄) o ácido perclórico (HClO₄), los cuales se disocian de acuerdo con su tasa de disociación p_{ka}, generando protones hidratados, los ácidos sólidos exhiben en estado anhídrido conducción protónica a temperaturas intermedias (T ≥ 150°C).

Los compuestos cristalinos exhiben baja conducción protónica a temperatura ambiente, e inclusive ordenamiento polar a bajas temperaturas, pero por encima de ciertas temperaturas, la conducción protónica crece por varias órdenes de magnitud. Hay una disputa en la literatura con relación al mecanismo por el cual este cambio de conducción protónica. Nuestro grupo de trabajo (Ortiz *et al.* 1999; Ortiz *et al.* 2006; Jurado *et al.* 2012) y Lee (Lee, 1996), explicamos este aumento en la conducción por reacciones de deshidratación que se inicia en sitios localizados en la superficie del material y luego se prolonga hacia su interior al aumentar la temperatura. El agua generada es responsable de la movilidad de protones a través del material electrolítico. El mecanismo que proponemos es el siguiente:



Otros autores, tales como Baranov (Baranov *et al.* 1982) atribuyen este aumento de la conductividad a un cambio de fase en el volumen del material. De acuerdo con este modelo, a temperaturas por encima de 130°C (dependiendo de su composición química), el material experimenta un cambio estructural a una fase estable a altas temperaturas. En esa fase "superprotónica", los grupos oxianiónicos adquieren altos grados de libertad rotacionales en la red cristalina. Esto conduce a un desorden en los enlaces de hidrógeno entre los grupos aniónicos, a causa de un nuevo arreglo de la red, permitiendo más combinaciones de posibles enlaces de hidrógeno, lo que resulta en la formación de una ininterrumpida trayectoria para la migración de protones de sitios ocupados a otros desocupados (saltos de protones). Este mecanismo es frecuentemente llamado "el mecanismo de Grotthuss" (Kreuer, 1996). Este mecanismo se diferencia del vehicular en que la conducción se logra por saltos de protones entre oxianiones en lugar de una conducción por un solvente protónico

Como en el caso de las membranas poliméricas, también preparamos compositos nanoestructurados mediante la dispersión de nanopartículas cerámicas (TiO_2 , ZrO_2 y SiO_2) en la matriz volumétrica, observando, en general que la concentración del dispersor y su naturaleza (morfología, tamaño) juegan un papel crucial en la conductividad del composito (Vargas *et al.* 2011). También se observan modificaciones en el comportamiento de las fases como función de la temperatura.

Una descripción detallada de la preparación de las muestras se presenta en las referencias (Vargas *et al.* 2011) para las membranas poliméricas y en las referencias (Jurado *et al.* 2012) para las cristalinas.

3.2. Técnicas experimentales

Las medidas de espectroscopía de impedancias han sido realizadas usando los medidores LCR (inductancia,

capacitancia, resistencia) de alta precisión HP4284A y HP4285A, controlados automáticamente, en el rango de frecuencia entre 20 Hz y 20 MHz y para temperaturas por encima del ambiente hasta 400°C. Las muestras fueron en forma de membranas circulares de 10 mm de diámetro y alrededor de 1-1.5 mm de espesor, en cuyas caras se depositaron electrodos de plata. Las medidas fueron realizadas bajo una atmósfera de nitrógeno para asegurar un ambiente inerte. Más detalles de las medidas de impedancia en sistemas iónicos se discuten en la referencia (Zapata *et al.* 2012).

La caracterización térmica de las muestras se realizaron con las técnicas usuales de calorimetría de barrido diferencial en la opción modulada (MDSC) usando un equipo TA Instruments modelo Q100, así como de análisis termogravimétrico (TGA) (usando un equipo TA Instruments modelo 2050. Las medidas se realizaron bajo un flujo de nitrógeno de 50 ml/min. Las caracterizaciones estructurales se realizaron por difracción de rayos X, usando un difractor X'Pert de Panalytical, con filtro de Níquel y radiación $\text{Cu-K}_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ nm}$.

4. Resultados y discusión

4.1. Membranas poliméricas basadas en PVOH.

La figura 2 muestra los patrones de difracción de rayos X, tomado a temperatura ambiente, de una membrana preparada de PVOH puro (espectro superior) y otra con PVOH- H_3PO_2 en la relación molar P/OH = 0.5 con contenidos de agua menor que el 10% en peso (espectro inferior). Se observa claramente el carácter amorfo de las membranas, siendo evidente solo un pico amplio alrededor de $2\theta \approx 20^\circ$, indicando cierto grado de cristalinidad en los polímeros. Sin embargo, la altura de este pico disminuye para la membrana con ácido, indicando su mayor grado de amorficidad. Los resultados de análisis térmico de una membrana basada en PVOH y AgI se muestra en la figura 3, donde se identifica claramente un evento térmico en forma de escalón alrededor de 70°C asociado a la transición vítrea del polímero, seguida de un pequeño pico endotérmico cerca de 150°C atribuible a la transición estructural del AgI de la fase hexagonal a la cúbica y, finalmente, un gran pico endotérmico que se inicia cerca de 200°C debido a la fusión de la parte cristalina del polímero y discutido para membranas con composición similar en la referencia (Fernández *et al.* 2005).

La figura 4 muestra un espectro típico de impedancias, $-Z'(\omega/2\pi)$ vs. $Z''(\omega/2\pi)$ (diagrama de Nyquist) para una muestra de PVOH- H_3PO_2 con una fracción molar de P/OH = 0.10, registrado a 30 y a 150°C (recuadro), entre 10 Hz y 10 MHz. Nótese que el espectro tomado a 30°C

muestra claramente una variación lineal a bajas frecuencias que decrece monótonicamente con el aumento de la frecuencia, seguido de un arco de circunferencia a altas frecuencias. Este es un comportamiento que frecuentemente se observa en la respuesta eléctrica en materiales iónicos con estructuras desordenadas, incluyendo cristales, vidrios y complejos poliméricos (**Funke & Banhatti**, 2006). La parte lineal del espectro a bajas frecuencias se debe a los procesos de transferencia de carga entre las superficies interfaciales de los electrodos (metal) con ambas caras de la muestra; mientras que el parte circular del espectro está relacionada con los procesos de conducción en el volumen de la muestra. Es importante enfatizar que el comportamiento de la impedancia observado a bajas frecuencias cambia ligeramente cuando se usan electrodos de metales diferentes (oro, platino, acero, plata, acero inoxidable), pero la respuesta eléctrica volumétrica de la muestra y su intercepto con el eje real es esencialmente constante. La conductividad dc de la muestra se obtiene del intercepto del arco con el eje real, usando la Ec.(10) para $Z'' = 0$, esto es, $\sigma_{dc} = (d/A)Z^{-1}$.

En el espectro tomado a 150°C para la misma muestra, mostrado en el recuadro de la figura 4, se observa que el intercepto con el eje real se reduce varios órdenes de magnitud, además de que predomina el efecto de los electrodos hasta frecuencias más altas, indicando el rápido incremento de la conductividad dc con la temperatura.

En la **figura 5**, se grafican los datos para varias isoterms entre 30 y 100°C, de la parte real de la conductividad como función de la frecuencia, $f = \omega/2\pi$, en una escala de logaritmo, para la misma muestra P/OH = 0.10. Todos los gráficos se caracterizan por una región dispersiva a bajas frecuencias que corresponde a los efectos de los electrodos, seguida por una región plana o poca dispersiva a frecuencias intermedias, y por último, una región con un crecimiento potencial de la conductividad con el aumento de la frecuencia. Las líneas punteadas son una guía a los ojos para identificar los diferentes cambios de regímenes de la variación de la conductividad con la frecuencia a medida que aumenta la temperatura de la muestra. La respuesta eléctrica en el volumen de la muestra (esto es, a frecuencias intermedias y altas, que corresponden a las regiones planas y las dependientes como una ley de potencia, respectivamente) son frecuentemente descritas para materiales con estructuras desordenadas por la expresión fenomenológica de Jonscher (**Jonscher**, 1996):

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} \left[1 + A(\omega/\omega_p)^n \right] \quad (17)$$

El exponente n varía entre 0.0 y 1.0 y está relacionado con el parámetro exponencial de estiramiento $\beta = 1-n$ (Ec. 14), cuyo valor indica el grado de correlación de los saltos iónicos; ω_p

es una frecuencia característica que marca el cruce a la región potencial; σ_{dc} es la conductividad dc de la muestra, y A un parámetro de ajuste del orden de 1 que varía poco con la temperatura. En consecuencia, las leyes de potencia en la conductividad ac han sido atribuidas a un mecanismo de salto no aleatorio que resulta de las interacciones de muchos cuerpos entre las cargas móviles.

En la **figura 6** se presenta la dependencia con la temperatura de la conductividad dc de varias muestras con varias concentraciones de ácido y con contenido de agua de 10% en peso. Basados en análisis de los datos por mínimos cuadrados, líneas rectas ajustan bien (excepto para la muestra con la más baja concentración, P/OH = 0.10) los gráficos de Arrhenius, $\log \sigma_{dc}$ vs $1000/T$, si se seleccionan segmentos de datos a bajas temperaturas para cada muestra (el punto final el alrededor de 70°C para las más bajas concentraciones, 80°C para la de P/OH = 2.25 y 100°C para la de P/OH = 3.0). Las energías de activación, E_a , calculada del ajuste de los datos a la ecuación de Arrhenius $\log \sigma_{dc} = \log \sigma_0 - E_a/k_B T$ (k_B = constante de Boltzmann, T = temperatura absoluta) se ubican entre 0.20 eV (para P/OH = 0.20) y decrece con el contenido de ácido hasta 0.10 eV (para P/OH = 3.00). Nótese también el rápido crecimiento de la conductividad dc con la concentración del ácido. El cambio de pendiente a valores más bajos, observado en los diferentes gráficos a altas temperaturas es atribuible a la pérdida de agua en las muestras, como lo comprueban análisis de termogravimetría en muestras similares (**Fernández et al.** 2006) La **figura 7** muestra la dependencia de la conductividad dc con la concentración del ácido, tanto para muestras sin tratar previamente (frescas) como las tratadas térmicamente para deshidratarlas, notándose el rápido incremento de la conductividad con el contenido del ácido para ambas series de muestras.

En la **figura 8** se presenta el espectro de la parte real de la conductividad para una muestra deshidratada con contenido de ácido bajo, P/OH = 0.075, en un amplio rango de temperatura, entre -100°C y 100°C. Se observa que, cuando la temperatura decrece, el exponente n crece hacia 1.0. Este régimen, conocido como de "perdidas constantes", que ha sido previamente observado en otros materiales (**Funke & Banhatti**, 2006), y aunque su origen no se entiende bien, parece estar relacionado a la vibración de los iones dentro de su pozo de potencial.

En la **figura 9** se comparan el comportamiento de Arrhenius de la conductividad dc y la frecuencia característica de relajación, ω_p , para la misma muestra deshidratada con contenido de ácido bajo, P/OH = 0.075 (ajustando los datos a la expresión (17) de Jonscher (**Jonscher**, 1996) en el rango de temperatura, entre -40 y 100°C. Se observan energías de

activación similares para ambos procesos, del orden de 0.90 eV, indicando que los el transporte iónico a largo alcance (conductividad dc) y la relajación de la conductividad o las correlaciones entre los iones móviles, obedecen al mismo mecanismo, esto es, al salto de los iones entre sitios disponibles en la matriz polimérica y a sus interacciones con las cadenas poliméricas. Los valores de exponente fraccionario n , que describe el comportamiento de la conductividad a altas frecuencia fueron del mismo orden, con un valor de 0.65 aproximadamente, verificando que las correlaciones iónicas son similares en el rango de temperatura considerado.

Los fenómenos de relajación dieléctrica, observable en la parte imaginaria de la permitivida (Ec. 11) como un pico, los cuales son originados por correlaciones dipolares inducidas por el campo eléctrico externo, son frecuentemente apantallados en este tipo de materiales iónicos de alta conducción, debido a la fuerte contribución de la conductividad dc, explicable por el último término de la Ec. (11). Hemos, sin embargo, observado relajación dieléctrica en una muestra de PVOH puro y con una concentración baja, de solo 0.01 de AgI, por lo tanto de conductividad dc baja. El espectro dieléctrico a temperatura ambiente, representado por la parte real e imaginaria de la permitividadse presenta en la **figura 10**. Se observa un pico de relajación en ϵ'' entre 10^8 y 10^9 Hz, que se desplaza ligeramente a más altas frecuencias para el polímero dopado con la sal. Estos procesos de relajación dipolar a altas frecuencias en los polímeros (relajación b) es debido a movimientos localizados de las cadenas poliméricas. Espectros similares en la lapermitividad dieléctrica del sistema polimérico PVOH-CF₃COONH₄ fueron publicados previamente por nuestro grupo de trabajo (**Castillo et al. 2009**).

4.2. Compuestos cristalinos basados en sales hidrogenadas

En la **figura 11** se presentan gráficos de Nyquist típicos del espectro de impedancias de $(\text{NH}_4)_{0.925}\text{K}_{0.075}\text{H}_2\text{PO}_4$ tomados a varias temperaturas entre 100 y 330°C. Las curvas continuas corresponden a ajustes a un circuito equivalente mostrado en la figura (Castillo. 2012). En la figura 12 se muestran en una escala doble logarítmica, la parte real de la conductividad como función de la frecuencia, a varias isothermas en el mismo rango de temperatura. Las líneas continuas son ajustes, usando los modelos de circuitos equivalentes que describen los espectros de impedancias mostrados en la **figura 11**. En la figuras 13y 14se muestran las partes real e imaginaria del módulo eléctrico como función de la frecuencia en una escala logarítmica, a varias isothermas Se observan picos de relajación atribuibles a las correlaciones de los saltos iónicos durante el transporte de carga. Las líneas sólidas representan los ajustes a los datos experimentales utilizando la expresión

tipo KWW de las ecuaciones (14) y (15). En la **figura 15** se comparan los diferentes picos de relajación observables en M'' al escalar los datos a M''/M''_{\max} contra w/ω_{\max} , observándose ligeras variaciones del exponente β con la temperatura asociada a la transición de fase del material cerca de 180°C (**Jurado et al. 2000**).

Las curvas de dispersión de la respuesta dieléctrica de los compuestos hidrogenados cristalinos, también las hemos observado en trabajos previos (**Diosa et al. 2004, 2005, 2006, Checa et al.2009**) como picos en la parte imaginaria de la permitividad corregida, ϵ''_{corr} , Estas relajaciones dipolares pueden ser debidas al salto del protón H^+ y a la reorientación de los grupo PO_4^{3-} , lo cual causa distorsión y cambio en la polarisibilidad local de la red induciendo cierto tipo de dipolos H_2PO_4^- .

5. Conclusiones

En este trabajo hemos investigado la existencia e importancia de los efectos de correlación protón-protón y protón-red en la relajación de la conductividad eléctrica en dos tipos de materiales con diferentes niveles de desorden estructural, esto es, en conductores poliméricos basados en PVOH y en cristales iónicos basados en sales hidrogenadas del tipo MH_2PO_4 ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}$).Las fases sólidas presentes en los materiales como función de la temperatura fueron caracterizadaspor análisis térmico y estructural. Los análisis de los resultados relacionados con la respuesta eléctrica de ambas clases de conductores protónicos muestran características similares en sus espectros de impedancias, cuando se analizan en la representación más apropiada según el comportamiento eléctrico predominante: conductividad, permitividad o módulo eléctrico complejos. Al analizar el transporte protónico de largo alcance (conductividad dc), ambos grupos de materiales muestran similares energías de activación siguiendo un modelo de Arrhenius (menores que 1.0 eV)Análogamente, sus conductividades ac se caracterizan a altas frecuencias por una dependencia como una ley de potencia, ω^n , con un exponente fraccionario $0 \leq n \leq 1.0$, el cual se asocia con el grado de correlación de los saltos protónicos. El paso de una amplia región no dispersiva en frecuencia (conductividad dc) a la región con dispersión potencial, determina una frecuencia característica de relajación, ω_p . Esta frecuencia de corte resulta activada térmicamente como la conductividad dc, con energías de activación del mismo orden, indicando mecanismos similares en los procesos de transporte protónico de largo y corto alcance en ambos materiales, esto es, saltos del protón. En el domino del tiempo, usando la representación del módulo eléctrico, se obtiene una función de decaimiento del campo eléctrico, que para ambos sistemas llega a ser de la forma $\exp[-(t/\tau^*)^\beta]$, siendo $\beta=1-n$, y τ^*

un tiempo de relajación medio, también activado térmicamente. Se encuentra de igual forma que variaciones de estos parámetros en función de la temperatura se asocian a cambios de fases en los materiales estudiados. En resumen, se ha demostrado un comportamiento “universal” en la respuesta eléctrica asociada al salto de los protones en dos tipos de conductores diferentes, lo que sugiere fuertemente que la activación térmica de su conducción protónica tanto de largo como de corto alcance obedece al mismo tipo de correlaciones protón-protón y protón-red (cadenas poliméricas).

Referencias

- Baranov A.I., Shuvalou L.A., Schagina N.M.** (1982). Superionic conductivity and phase transitions in CsHSO_4 and CsHSeO_4 . *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **36**:459-462.
- Castillo J., Chacón M., Castillo R., Vargas R. A., Bueno P. R., Varela J. A.** 2009. Dielectric relaxation and dc conductivity on the PVOH- $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ polymer system. *Ionics* **15**: 537-544.
- Castillo R.** 2012. Estudio de relajación dieléctrica en cristales mixtos de $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$. Tesis de doctorado en Ciencias-Física, Universidad del Valle.
- Checa O., Diosa J.E., Vargas R.A., Santamaría J.** 2009. Dielectric relaxation of CsHSeO_4 above room temperature. *Solid State Ionics* **180**: 673-676.
- Cheng X., Shi Z., Glass N., Zhang L., Zhang J., Song D., Liu Z.-S., Wang H., Shen J.** 2007. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanism and mitigation”. *Journal of Power Sources* **165**: 739-756.
- Diosa J. E., Vargas R.A., Albinsson I., Mellander B. E.** 2004. Dielectric relaxation in single crystal $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ in the high-temperature regime. *Solid State Communications* **132**: 55-58.
- Diosa J. E., Vargas R.A., Albinsson I., Mellander B. E.** 2005. Dielectric relaxation of KHSO_4 above room temperature. *Solid State Ionics* **176**: 2913-2916.
- Diosa J. E., Vargas R.A., Albinsson I., Mellander B. E.** 2006. Dielectric relaxation in NH_4HSO_4 above room temperature. *Solid State Ionics* **177**:1107-1110.
- Fernández M.E., Delgado I., Diosa J.E., Vargas R.A.** 2005. Thermal and transport properties of the polymer electrolyte base donpoly(vinyl alcohol)- $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. *phys. stat. sol. (c)* **2**: 3738-3741.
- Funke K., Banhatti R.D.** 2006. Ionic motion in materials with disordered structure. *Solid State Ionics* **177**: 1551-1557.
- Goñi-Urtiaga A., Presvytes D., Scott K.** (2012). Solids acids as electrolytes materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis: Review. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**: 3358-3372.
- Hasani-Sadrabadi M. M., Ghaffarian S. R., Mokarram-Dorri N., Dastimoghaddama E., Majedi F. S.** 2009. Characterization of Nano-hybrid membranes for direct methanol fuel cell applications”. *Solid State Ionics* **180**: 1497-1504.
- Jiang S., Lin S., Feng W.** (2011). *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **4**:1228-1233.
- Jonscher A. K.** (1966). *Universal Relaxation Law*. Chelsea Dielectrics Press, London.
- Jurado J.F., García A., Vargas R.A.** 2000. High Temperature phase transition in $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. *Solid State Ionics* **136-137**: 985-989.
- Kreuer K.-D.** 1996. Proton conductivity: Materials and Applications. *Chemistry of Materials* **8**:610-641.
- Kusoglu A., Karlsson A.M., Santare M. H.** (2010). Structure property relationship in ionomer membranes. *Polymer* **51**: 1457-1464.
- Lee B.Y., Kim J.-K., Kim J.-Su., Kim Y.Y.** (2009). Quantitative evaluation technique of polyvinyl alcohol (PVOH) fiber dispersion in engineered cementitious composites. *Cement and Concrete Composite* **31**: 408-417.
- Lee K.-S.** (1996). Hidden nature of high- temperature phase transitions on crystals of KH_2PO_4 - type: is it a physical change? *Journal of Physico-Chemical Solids* **57**: 333-342.
- Matosa B.R., Santiago E.I., Reyb J.F.Q., Ferlauro A.S., Traversad E., Linardia M., Fonseca F.C.** 2011. Nafion-based composite electrolytes for proton exchange membrane fuel cells operating above 120°C with titania nanoparticles and nanotubes as fillers. *Journal of Power Sources* **196**: 1061-1068.
- Morita M., Noborio H., Yoshimoto N., Ishikawa M.** 2006. Ionic conductance of composite electrolytes based on network polymer with ceramic powder”. *Solid State Ionics* **177**: 715-720.
- Norby T.** (1999). Solid-state proton conductors: principles, properties, progress and prospects. *Solid State Ionics* **125**: 1-11.
- Palacios I., Castillo R., Vargas R. A.** 2003. Thermal and transport properties of the polymer electrolyte based on poly(vinyl alcohol)/ $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$. *Electrochimica Acta* **48**: 2195-2199.
- Peighambaroust S.J., Rowshanzamir S., Amjadi M.** 2010. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen* **35**: 9343-9384.
- Ram S., Mandal T. K.** 2004. Photoluminescence in small isotactic, atactic and syndiotactic PVA polymer molecules in water. *Chemical Physics* **303**: 121-128.
- Rivera A. Santamaría J. and León C.** (2001). Electrical conductivity relaxation in thin-film yttria-stabilized zirconia. *Applied Physics Letters* **78**: 610-612.
- Smolinka T.** 2009. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Freiburg, Germany: Institute for Solar Energy Systems USE, pp 394-400.
- Vargas M. A., Vargas R. A., Mellander B-E.** 1999. New Proton Conducting Membranes based on PVAL/ $\text{H}_3\text{PO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ”. *Electrochimica Acta* **44**: 4227-4232.
- Vargas M. A., Vargas R. A., Mellander B-E.** 2000. More studies on PVAL+ $\text{H}_3\text{PO}_2+\text{H}_2\text{O}$ proton conductor gels”. *Electrochimica Acta* **45**: 1399-1403.
- Vargas R. A., Zapata V.H., Matallana E. and Vargas M.A.** 2001. More thermal studies on the PVAL+ $\text{H}_3\text{PO}_2+\text{H}_2\text{O}$ solid proton conductor gels. *Electrochimica Acta* **46**: 1699-1702.
- Vargas R.A., Bedoya F., Castillo J. E., Rodríguez L. A. and Chacón M.** 2011. Mechanical Relaxation in polymer electrolyte membranes based on PVOH- $\text{H}_3\text{PO}_2\text{-ZrO}_2$. *Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites* **6/3**: 87-92.
- Wan X., Yucel T., Lu Q., Hu X., Kaplan D-L.** (2010). Silk nanosphere and microsphere from silk/PVOH blend films for drug delivery. *Biomaterials* **31**:1025-1035.
- Yang C.-C., Wu G.M.** 2009. Study of microporous PVA/PVC composite polymer membrane and its application to MnO_2 Capacitors”. *Materials Chemistry and Physics* **114**: 948-955.
- Yang C.-C.** 2007. Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/ TiO_2 composite polymer membrane for alkaline DMFC”. *Journal of Membrane Science* **288**: 51-60.
- Yang C.-C., Lin C.-T., Chiu S.-J.** 2008. Preparation of the PVA/HAP composite polymer membrane for alkaline DMFC application”. *Desalination* **233** (2008) 137-146.

- Yang C.-C.**(2006). Study of alkaline nanocomponent polymer electrolytes based on PVA-ZrO₂-KOH. *Materials Science and Engineering B* **131**: 256-262.
- Yang C.-C.**(2007). Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/TiO₂ composite polymer membrane for alkaline DMFC. *Journal of Membrane Science* **288**:51-60.
- Yuan X.-Z., Li H., Zhang S., Martin J., Wang H.** 2011. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols. *Journal of Power Sources* **196**: 9107– 9116.
- Zapata V.H., Castro W.A., Vargas R.A., Mellander B.-E.** 2007. More studies on the PVOH-LiH₂PO₄ polymer system. *Electrochimica Acta* **53**: 1476–1480.

Ilustración de las figuras

- Figura 1.** Parte imaginaria del módulo eléctrico, M'' vs. $\text{Log}(\omega\tau_0)$, donde τ_0 es el tiempo de relajación, calculada por integración de la ecuación (14) para varios valores de b .
- Figura 2.** Patrones de difracción de rayos X de una membrana de PVOH puro (curva superior) y PVOH-H₃PO₂ (relación molar P/OH = 0.5) (curva inferior).
- Figura 3.** Curva DSC de una membrana de PVOH dopada con AgI.
- Figura 4.** Espectro típico de impedancias, (diagrama de Nyquist) para una muestra de PVOH-H₃PO₂, con una fracción molar de P/OH = 0.10, registrado a 30 y a 150°C (recuadro), entre 10 Hz y 10 MHz.
- Figura 5.** Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad en escala doble logarítmica a varias isothermas entre 30 y 100°C para P/OH = 0.10.
- Figura 6.** Dependencia con la temperatura de la conductividad dc para P/OH = 0.10 con un contenido de agua del 10 % en peso. Las líneas sólidas son ajustes a la ecuación de Arrhenius (ver texto).
- Figura 7.** Variación de la conductividad dc (escala logarítmica) con la concentración del ácido para muestras frescas y con tratamiento térmico previo (muestras deshidratadas), a una temperatura de 30°C.
- Figura 8.** Dependencia con la frecuencia del polímero conductor protónico PVOH-H₃PO₄ (P/OH= 0.075) a varias isothermas en el rango de temperatura entre -100 y 100°C.
- Figura 9.** Dependencia con la temperatura de la conductividad dc, s , y de la frecuencia característica de relajación, ω_p , en la representación de Arrhenius.
- Figura 10.** Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad a temperatura ambiente (27°C).
- Figura 11.** Diagramas de Nyquist representativos del cristal mixto (NH₄)_{0.925}K_{0.075}H₂PO₄, a temperaturas entre 313 K (40°C) y 513 K (240°C), en el ciclo de calentamiento. Las líneas sólidas representan el ajuste al modelo del circuito equivalente mostrado en el recuadro superior izquierdo.
- Figura 12.** Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad en escala doble logarítmica a varias isothermas para (NH₄)_{0.925}K_{0.075}H₂PO₄. Las líneas sólidas son el ajuste a circuitos equivalentes (descritos en la figura 11).
- Figura 13.** Dependencia con la frecuencia (escala logarítmica) de la parte real del módulo eléctrico a varias isothermas para (NH₄)_{0.925}K_{0.075}H₂PO₄. Las líneas sólidas son el ajuste al modelo KWW (ecuaciones 14 y 15).
- Figura 14.** Dependencia con la frecuencia (escala logarítmica) de la parte imaginaria del módulo eléctrico a varias isothermas para (NH₄)_{0.925}K_{0.075}H₂PO₄. Las líneas sólidas son el ajuste al modelo KWW (ecuaciones 14 y 15).
- Figura 15.** Curvas normalizadas de la parte imaginaria del módulo, M''/M''_{max} vs. $\log(\omega/\omega_{\text{max}})$, a las mismas isothermas de la figura 14, para (NH₄)_{0.925}K_{0.075}H₂PO₄. Las líneas sólidas son el ajuste al modelo KWW (ecuaciones 14 y 15).

**VARIABILIDAD ESPACIAL Y TEMPORAL DEL
ALMACENAMIENTO DE AGUA
EN EL SUELO EN COLOMBIA**

**SPATIAL AND TEMPORAL VARIABILITY OF SOIL MOISTURE IN
COLOMBIA**

Germán W. Guarín Giraldo, Germán Poveda *

RESUMEN

Se estudia la variabilidad espacio-temporal de la humedad del suelo y la precipitación en el territorio Colombiano en el periodo agosto de 2002 - febrero de 2008, y su relación con respecto al sistema El Niño/Oscilación del Sur (ENSO). Para la estimación se usan series de tiempo del espesor de agua equivalente (EWH) obtenido de la misión GRACE (*Gravity Recovery and Climate Experiment*), así como de almacenamiento de agua en el suelo obtenido del Reanálisis Climático del NCEP/NCAR, y datos de precipitación de la misión TRMM (*Tropical Rainfall Measuring Mission*). El territorio Colombiano se dividió en 5 grandes regiones climáticas: Caribe, Pacífica, Andina, Orinoquia y Amazonía. Se observó una respuesta inversa de la anomalía del EWH con las variaciones del ONI, uno de los índices que caracterizan el sistema ENSO. Los coeficientes de correlación entre el modelo de humedad y EWH fueron mayores a 0.6 para todas las regiones al evaluar las series simultáneamente, mientras que con la precipitación los mayores valores se encontraron con uno y dos meses de rezago.

Palabras Claves: GRACE, TRMM, Reanálisis NCEP/NCAR, Modelo Humedad de Suelo, Colombia, El Niño/Oscilación del Sur (ENSO).

ABSTRACT

The conjoint space-time dynamics of monthly soil water content and precipitation is studied, and their association with El Niño/Southern Oscillation (ENSO) is quantified for Colombia during the period spanning from August 2002 to February 2008. For estimation purposes, soil and groundwater data consists of equivalent water thickness (EWH) obtained from the Gravity Recovery and Climate Experiment (GRACE), as well as soil moisture depth from the NCEP/NCAR Climate Reanalysis Project, and rainfall data from the Tropical

* gwguarin@unal.edu.co, gpoveda@unal.edu.co, Posgrado en Aprovechamiento de Recursos Hidráulicos Escuela de Geociencias y Medio Ambiente Universidad Nacional de Colombia, Medellín – COLOMBIA

Rainfall Measuring Mission (TRMM). Analyses are performed for the five major hydro-climatic and ecological regions of Colombia, namely Caribbean, Pacific, Andean, Orinoco and Amazonia. Results evidence an inverse relationship between EWH and the Oceanic Niño Index (ONI), one of the indices used to characterizing the ENSO system. Simultaneous correlation coefficients between EWH from the GRACE Mission and soil moisture data from the NCEP/NCAR Reanalysis are greater than 0.6 for all the Colombian regions, whereas 1 and 2 months- lagged correlation coefficients between precipitation and EWH and soil moisture evidence the delayed temporal response of groundwater and soil moisture with respect to rainfall in Colombia.

Key words: GRACE, TRMM, NCEP/NCAR Reanalysis, Soil Moisture, Colombia, El Niño/ Southern Oscillation (ENSO).

1. Introducción

El intercambio de agua entre el océano, la atmósfera y la corteza terrestre constituye el ciclo hidrológico. Se estima que aproximadamente el 95.7% del volumen total de agua en la tierra está almacenada en los océanos, mientras que el agua atmosférica representa cerca del 0.001%, el agua polar alrededor del 1.7% y el agua continental cerca del 2.7% (**Chow et al.**, 1994), donde el volumen de cada reservorio es correlativo con la escala de tiempo en la cual controla el clima en la tierra (**Poveda**, 2004). La superficie continental cubre el 30% de la superficie de la tierra y juega un papel fundamental en los balances de agua, energía y carbono del planeta, condicionando el clima y su variabilidad natural (**Peixoto and Oort**, 1992; **Hillel et al.**, 1998) que actúa sobre la dinámica de la humedad del suelo como un forzador externo a través de complejos mecanismos no lineales retroalimentando sus fluctuaciones (**D'Orico et al.**, 2000; **Poveda & Mesa**, 1997).

Entender la dinámica temporal y espacial de la humedad de suelo es crucial para el estudio de diferentes procesos hidrológicos: la partición de la precipitación en escorrentía, infiltración, percolación y evapotranspiración (**Ridolfi et al.**, 2003; **D'Orico et al.**, 2000), el intercambio de masa y energía entre el suelo y la atmósfera, las complejas relaciones entre la humedad del suelo y la vegetación (**Ridolfi et al.**, 2003; **Poveda et al.**, 2002; **Puma et al.**, 2005), los procesos bioquímicos y ecológicos (**Poveda et al.**, 2002), la partición entre los flujos de calor latente y calor sensible en la superficie de la tierra (**D'Orico et al.**, 2000), el entendimiento y modelación de los procesos climáticos en distintas escalas de espacio y tiempo (**Hillel et al.**, 1998; **Committee on Earth Gravity from Space et al.**, 1997), la predicción del clima de largo plazo, la valoración del estado de las tierras agrícolas, los suministros de aguas subterráneas (**Committee on Earth Gravity from Space et al.**, 1997) y la modelación ecohidrológica (**Puma et al.**, 2005).

Los cambios en la humedad del suelo reflejan en mucho el comportamiento de la precipitación (**Poveda et al.**, 2002;

Laio et al., 2002; **Rueda**, 2008). A escala continental la precipitación es dependiente de la humedad del suelo, jugando un papel importante en esta dinámica la retroalimentación regional, denominada precipitación reciclada (**Rodriguez-Iturbe et al.**, 1999). La variabilidad de la lluvia tropical y la humedad del suelo a escalas anual e interanual son alta y rápidamente interdependientes (**Poveda & Mesa**, 1997; **Poveda et al.**, 2001; **Poveda et al.**, 2006b).

En la actualidad la información recolectada mediante sensores remotos y particularmente los acoplados a satélites o aviones permiten un mejor análisis de los procesos que ocurren en las diferentes capas de la tierra, permiten monitorear grandes superficies, de manera objetiva en un paso de tiempo periódico facilitando los análisis de variabilidad espacio – temporal (**Chuvieco**, 2008).

En este trabajo se analizaron las variaciones del contenido de humedad en el suelo sobre el territorio Colombiano, que fue dividido en 5 grandes regiones climática: Caribe, Andina, Pacífica, Amazónica y Oriental (**Snow**, 1976; **Mesa et al.**, 1997), se usaron datos de los satélites GRACE y la misión TRMM, que representan campos de la variación del Espesor Equivalente de Agua (EWH) y la precipitación respectivamente, así mismo se usó la información de un modelo de humedad del suelo del NCEP/NCAR (**Kalnay et al.**, 1996). Se determinó el rezago y el grado de asociación entre la precipitación, el EWH y la Humedad del Suelo durante años normales y la fase cálida del ENSO ocurridas durante el periodo analizado.

2. Hidroclimatología de Colombia y sus regiones

En Colombia, el ciclo anual de distribución de la precipitación es principalmente regido por la oscilación de la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT) (**Mesa et al.**, 1997; **Poveda et al.**, 2001; **Poveda**, 2004), la variabilidad espacial es introducida por la presencia de los Andes, las cuencas del río Amazonas y Orinoco, y por los límites con los océanos Atlántico y Pacífico y la interacción suelo-atmósfera (**Snow**,

1976; **Poveda**, 2004; **Poveda y Salazar**, 2004; **Poveda et al.**, 2000; 2001; 2007; **Mesa et al.**, 1997). A escala interanual, el fenómeno El Niño/Oscilación del Sur (ENSO) es el principal modulador de la hidrología Colombiana. Durante la ocurrencia del evento el Niño, se presentan anomalías negativas en la precipitación, en la humedad del suelo, en la actividad vegetal y en los caudales de los ríos. (**Poveda & Mesa**, 1993; **Mesa et al.**, 1997; **Poveda**, 2004; **Poveda et al.**, 2000; 2001; 2006a; 2010), la anomalía de la humedad del suelo, es particularmente crítica en el trimestre DEF (**Poveda et al.**, 2001; 2010); mientras que durante la Niña las anomalías de la lluvia son positivas; para la Niña 1998-2000, **Poveda et al.**, (2001); (2002), encontraron que en la zona cafetera Colombiana, la humedad del suelo no refleja el ciclo bimodal anual normal y el suelo permanece cerca del estado de saturación.

2.1 Región Andina

El ciclo anual de la precipitación en la región Andina se caracteriza por dos estaciones secas y dos húmedas y es muy similar en toda la región, se presenta una disminución en las lluvias desde mediados de diciembre hasta mediados de marzo, donde inicia un periodo húmedo hasta principios de junio. El veranillo de junio a agosto separa las dos temporadas lluviosas, siendo la segunda, de septiembre a mediados de diciembre la más intensa (**Snow**, 1976; **Mesa et al.**, 1997; **Poveda**, 2004, **Poveda et al.**, 2002), Para **Jaramillo** (2005); **Mesa et al.** (1997), existen ciertas variaciones de la distribución de lluvias en la región, al norte en el departamento del Cesar el periodo seco de diciembre a marzo es más pronunciado y luego sigue el periodo lluvioso con una leve disminución en junio. En el centro el comportamiento general, y al sur se presenta una estación marcadamente seca de mediados de junio a mediados de septiembre y una estación lluviosa de octubre a junio. Existe una retroalimentación positiva entre los Andes y la cuenca Amazónica ya que los vientos alisios del sureste transportan gran cantidad de humedad que contribuye a la precipitación sobre el piedemonte Andino y este a su vez nutre los caudales de los ríos de la Amazonía (**Poveda**, 2004; **Poveda et al.**, 2006b).

Durante las fases extremas del fenómeno El Niño/Oscilación del Sur (ENSO). **Poveda et al.**, (2002), usando un modelo estocástico, para representar la evolución de la función de distribución de probabilidades de la humedad del suelo en la región Andina, encuentran que durante El Niño (fase cálida) la probabilidad que el suelo presente saturación es mucho más baja que durante los años normales; estos resultados son consistentes con las mediciones de humedad de suelo en la región cafetera Colombiana (**Poveda et al.**, 2000; 2001;

2002). **Jaramillo** (2005), indica que durante El Niño en la zona cafetera se presenta una reducción del 20% en la precipitación anual, pero cuyos valores son altamente sensibles a la localización geográfica sobre las cordilleras.

2.2 Región Amazónica

Snow, (1976) reportado por **Mesa et al.** (1997) indica que la región Amazónica es de topografía plana, con elevaciones menores a 300 msnm y la vegetación corresponde a selva tropical húmeda. Esta región drena al río Amazonas. La precipitación es alta durante todo el año, por encima de 200 mm/mes en los meses más secos. El promedio de precipitación anual es de 3500 mm; **Mesa et al.** (1997), indican que la región presenta “*dos máximos correspondientes con el paso de la ZCIT y la distribución de la radiación solar en el año*”. Para **Snow** (1976) la zona presenta un pico húmedo fuerte hacia los meses de marzo, abril, mayo y junio. Esto concuerda con lo reportado por **Jaramillo y Chaves** (2000); **Jaramillo** (2005); **Poveda et al.** (2006a), quienes indican que la región presenta un régimen unimodal, con una estación húmeda entre diciembre y abril y una estación seca entre Junio y Octubre. **Poveda et al.** (2006a) indican que el clima de la Amazonía es fuertemente afectado por la presencia de los Andes como barrera física y por la interacción suelo-atmósfera. Sobre el Amazonas, la precipitación exhibe un régimen unimodal en el ciclo anual.

Respecto al ENSO, **Poveda & Mesa** (1997), mediante el cálculo del coeficiente de correlación entre diferentes variables climáticas, caudales de ríos y el Índice de Oscilación del Sur (SOI), que cuantifica la dinámica del fenómeno ENSO, encontraron que la influencia del SOI sobre los caudales mensuales se hace más débil y más retardada a medida que las estaciones quedan ubicadas más al oriente de Colombia. El mismo resultado se demuestra para las lluvias mensuales en **Poveda et al.** (2001; 2010)

2.3 Región Oriental

Esta región presenta un régimen unimodal de lluvias durante el año, la temporada lluviosa ocurre de abril a noviembre, con un máximo en el mes de junio. (**Snow**, 1976; **Jaramillo y Chaves**, 2000; **Jaramillo**, 2005; **Mesa et al.**, 1997). “*El clima es básicamente continental y sugiere la existencia de un monzón, con la selva jugando el papel del mar*” (**Mesa et al.**, 1997). Presenta un relieve plano con alturas menores a los 250 msnm; La vegetación consiste predominantemente de pastos con árboles cerca de las corrientes hídricas y selva pluvial al sur; La precipitación anual media para la zona es de 2800 mm (**Mesa et al.**, 1997).

2.4 Región Pacífica

La región Pacífica está limitada y conformada por la Cordillera Occidental, los valles del Atrato y San Juan, la serranía del Baudó y la llanura costera. La vegetación es selva tropical súper – húmeda y en algunas zonas predomina la vegetación de pantano (Mesa *et al.*, 1997; Rangel y Lowy, 1993). La costa Pacífica Colombiana es una de las regiones más lluviosas del planeta (Eslava, 1994; Jaramillo y Chaves, 2000; Jaramillo, 2005; Poveda y Mesa, 2000; Mesa *et al.*, 1997), con valores de entre 8.000 y 12.000 mm de precipitación promedia anual. La precipitación muestra valores muy altos para todos los meses, por encima de 350 mm/mes. El número de días con lluvia es muy alto por encima de 200, inclusive cerca de la costa puede estar por encima de 300 días; La variabilidad anual de la precipitación es mínima (Mesa *et al.*, 1997).

2.5 Región Caribe

Se caracteriza por tierras bajas y planas. La vegetación en su gran mayoría corresponde a sabana tropical, existen Ciénagas hacia Santa Marta con vegetación deltaica (mangle) en la Ciénaga Grande de Santa Marta y desierto en la Guajira. La precipitación media es del orden de 1500 mm por año, distribuida principalmente en los meses de mayo a octubre, con dos máximos separados en mayo – junio y septiembre – octubre, la zona de mayor precipitación ocurre en la cara occidental de la Sierra Nevada mientras que el extremo seco ocurre en la alta Guajira con precipitaciones anuales menores a 300 mm (Mesa *et al.*, 1997). Dentro del ciclo anual el periodo seco de mayor intensidad ocurre entre Diciembre y Marzo (Jaramillo y Chaves, 2000; Mesa *et al.*, 1997).

3. Datos y metodología

3.1 Misión GRACE

Una manera de estimar los cambios en el almacenamiento continental de agua se logra mediante la cuantificación del campo gravitacional, como la gravedad depende directamente de la masa, las variaciones en la masa de los depósitos de agua tienen un impacto directo sobre la gravedad (Wahr 1996; Committee on Earth Gravity from Space *et al.*, 1997; Hofmann *et al.*, 2006; Xion *et al.*, 2001.)

Las medidas espaciales de las anomalías temporales de la gravedad tienen la habilidad de cuantificar las variaciones en el almacenamiento de los componentes continentales del ciclo hidrológico. La gravimetría satelital no puede, por sí misma, discriminar entre los cambios en el agua superficial, en el suelo o en el agua subterránea. El método suministra

cambios de la columna total de agua, integrada desde la superficie de la tierra hasta el agua subterránea. Dependiendo de la región, esa señal puede ser dominada por alguno de los tres depósitos (Committee on Earth Gravity from Space *et al.*, 1997).

La misión satelital GRACE (Gravity Recovery and Climate Experiment), realiza desde marzo de 2002, mediciones de los cambios espaciales y temporales del campo gravitacional terrestre (Tapley *et al.*, 2004a), con resolución espacial de cerca de 400 a 500 km (longitud de onda media) y resolución temporal de un mes o menos (Seitz *et al.*, 2008). El GRACE está conformado por dos satélites idénticos con orbitas casi circulares aproximadamente a 500 km de altitud y 89.5° de inclinación respecto al Ecuador, separados entre sí 220 km en la misma orbita; están interconectados por un sistema de microondas altamente preciso para determinar la separación entre los dos satélites, que es función del campo gravitacional que los afecta. (Tapley *et al.*, 2004b; Thomas, 1999). Los cambios observados en el campo gravitacional son comúnmente expresados en variaciones de altura equivalente de agua (EWH, por sus iniciales en inglés) (Chambers, 2007). EWH es una representación idealizada de las variaciones del almacenamiento de agua; es decir, es la medida del espesor de un estrato de agua que es necesario adicionar o remover de la superficie de la tierra si la fluctuación total del campo gravitacional es debido a un cambio en el almacenamiento de agua (Seitz *et al.*, 2008).

Los datos de la misión GRACE han sido de utilidad en diversas áreas que incluyen almacenamiento continental de agua (Tapley *et al.*, 2004a; Ramillien *et al.*, 2007; Schmidt *et al.*, 2006) almacenamiento de agua subterránea (Rodell and Famiglietti, 2002; Huang, 2007), el campo gravitacional (Hinderer *et al.*, 2005), el nivel del océano (Chambers, 2006a; Chambers, 2006b), balance de hielo polar (Chen *et al.*, 2008; Sasgen *et al.*, 2007; Llubes *et al.*, 2007), y balances hidrológicos en grandes cuencas (Han *et al.*, 2010; Ramillien *et al.*, 2007; Seitz *et al.*, 2008; Xavier *et al.*, 2010), entre otras aplicaciones.

El presente trabajo usó información del Release 04 de la misión GRACE de los dos centros de procesamiento: el CRS (Center for Space Research) y GFZ (GeoForschungsZentrum), así como del centro de validación JPL (Jet Propulsion Laboratory) de la NASA. Las series dadas por los tres centros son archivos de texto representando grillas de 1° X 1°, a escala mensual. Los datos están disponibles con suavizamiento Gaussiano de 300 y 500 km, y sin suavizamiento (0 km). Para el presente estudio usamos los datos con suavizamiento Gaussiano de 300 km del periodo comprendido entre Agosto de 2002 y Agosto de 2007, aunque no existen

datos para junio de 2003 y enero de 2004. La información está disponible en <http://grace.jpl.nasa.gov>.

Los datos procedentes de los dos centros de procesamiento y el centro de validación se correlacionaron entre sí para verificar la validez de los datos, ya que la franja ecuatorial, lugar donde se encuentra la zona de estudio, corresponde con la zona de menor cubrimiento espacial de los satélites y por tanto donde los errores en la estimación de EWH son mayores (Llubes *et al.*, 2007). Finalmente, al verificar la consistencia de las series procesadas por los tres centros, se decidió trabajar con la serie del CRS (Center for Space Research), ya que los registros poseen una mayor longitud y menor número de datos faltantes.

La serie del Espesor Equivalente de Agua (EWH) se representa como una anomalía respecto a la media calculada en el periodo enero de 2006 – diciembre de 2007.

3.2 Misión TRMM

La Misión de Medición de la Lluvia Tropical (*Tropical Rainfall Measuring Mission, TRMM*) es una conjunción de exploración espacial entre la NASA y la Agencia de Exploración Aeroespacial Japonesa (JAXA), diseñada para monitorear y estudiar la dinámica espacial y temporal de la precipitación tropical y subtropical del planeta (NASA, 2007).

Los datos usados de la Misión TRMM correspondieron a una grilla con resolución espacial de $0.25^\circ \times 0.25^\circ$, a la que corresponden series de tiempo de precipitación a escala mensual para el periodo comprendido entre enero de 2002 y diciembre de 2006.

3.3 Estimaciones de la Humedad del Suelo

Los registros de humedad en el suelo han sido tomados del Reanálisis Climático del NCEP/NCAR (Kalnay *et al.*, 1996), los cuales son calculados usando un modelo hidrológico de un solo estrato. El modelo usa como datos de entrada la precipitación y la temperatura y calcula la humedad del suelo, la evaporación, las pérdidas subterráneas y la escorrentía. Los parámetros del modelo son constantes espacialmente, usa un suelo con una capacidad de almacenamiento de lámina de agua de 760 mm. Tal como lo muestran (Huang *et al.*, 1996; Fan & van den Dool, 2004) el modelo parte de un balance de agua en un volumen de control consistente en un estrato de suelo de 2 m de espesor, cuyo límite superior es la atmósfera y cuyo límite inferior es el acuífero subyacente, y donde el agua que se pierde por percolación recarga el acuífero. Así el balance de agua es representado mediante,

$$\frac{dW}{dt} = p(t) - E(t) - R(t) - G(t) \quad (1)$$

en donde $W(t)$ representa el contenido de humedad en el suelo en el tiempo t , $P(t)$ es la precipitación promedia sobre una cierta área, A , $E(t)$ representa la evapotranspiración real promedia sobre esa misma área, $R(t)$ es el flujo neto de escorrentía que diverge del área A , y $G(t)$ representa las pérdidas netas por percolación desde tal área.

La escorrentía se compone de escorrentía superficial y escorrentía subsuperficial, y es calculada en función de la máxima capacidad de almacenamiento del suelo y de la lámina de agua presente en un momento dado.

La evapotranspiración es función de la evaporación potencial y de la proporción entre la máxima lámina de agua y la lámina real. La evaporación potencial se calcula usando el método de Thornwaite a partir de datos de temperatura de aire.

La serie de tiempo usada se encuentra disponible en <http://www.cdc.noaa.gov/cdc/data.cpcsoil.html>. La resolución espacial de los datos es de $0.5^\circ \times 0.5^\circ$, con una resolución temporal mensual para el periodo comprendido entre Agosto de 2002 y agosto de 2008.

Con el fin de realizar los análisis comparativos entre el modelo y la misión GRACE, para cada píxel se calculó el promedio de la lámina almacenada (expresada en cm) para el periodo comprendido entre enero de 2003 y diciembre de 2006, luego se calculó la anomalía respecto a esta media para cada mes y píxel de la serie de datos. La nueva serie de anomalías creada, permite una mejor comparación y análisis con los datos de la misión GRACE.

3.4 Métodos

El presente trabajo tuvo por objeto analizar los datos de EWH de la misión GRACE (versión 0004), en conjunción con los del modelo de humedad del Reanálisis NCEP/NCAR y del satélite TRMM para el periodo comprendido entre agosto de 2002 y agosto de 2007, en la región incluida entre -4.5° Latitud Sur, 66.5° Longitud Oeste y 12.5° Latitud Norte, 79.5° Longitud Oeste. Con dicha información se determinó la variabilidad espacial y temporal del EWH, la humedad de suelo y la precipitación, en años normales y durante la ocurrencia de El Niño.

Con el propósito de efectuar los análisis propuestos, el territorio de Colombia se dividió en 5 zonas climáticas, siguiendo la clasificación dada por Snow (1976): Caribe, Andina, Pacífica, Amazónica y Oriental. La Figura 1 muestra las zonificación empleada. Se calculó el ciclo anual de EWH, la humedad del suelo y la precipitación para cada región. Se analizó el comportamiento del ciclo anual promedio, y

el presentado durante las fases de El Niño/Oscilación Sur (ENSO) con el fin de observar la influencia de dicho fenómeno en los ciclos de precipitación y humedad de suelo para cada una de las regiones estudiadas.

Para la región Amazónica, adicionalmente se analizaron las series de tiempo de EWH de la misión GRACE y precipitación de la misión TRMM correspondiente al año 2005 con el fin de verificar la magnitud de la conocida sequía ocurrida en la Amazonía durante ese año.

Se estimaron los coeficientes de correlación con rezagos entre 0 y 3 meses entre las series de la misión GRACE y del Reanálisis NCEP/NCAR. Así mismo, se calculó el coeficiente de correlación entre los datos de precipitación de la misión TRMM, con los datos de EWH de la misión GRACE y de humedad del suelo del Reanálisis NCEP/NCAR con el propósito de estimar el tiempo de respuesta de la humedad de suelo a la precipitación.

Se analizó el grado de asociación entre la serie de tiempo del ONI (Índice Oceánico de El Niño), el MEI (Índice Multivariado del ENSO) y el EWH, los datos del Reanálisis y la Precipitación del satélite TRMM. El periodo de análisis incluye la ocurrencia del evento El Niño en tres ocasiones: Abril 2002 - Abril 2003, Junio 2004 a Marzo 2005, y Julio 2006 a Febrero 2007. Los datos de los índices ONI y MEI se obtuvieron de la NOAA y están disponibles en <http://www.cdc.noaa.gov/data/climateindices/list/>

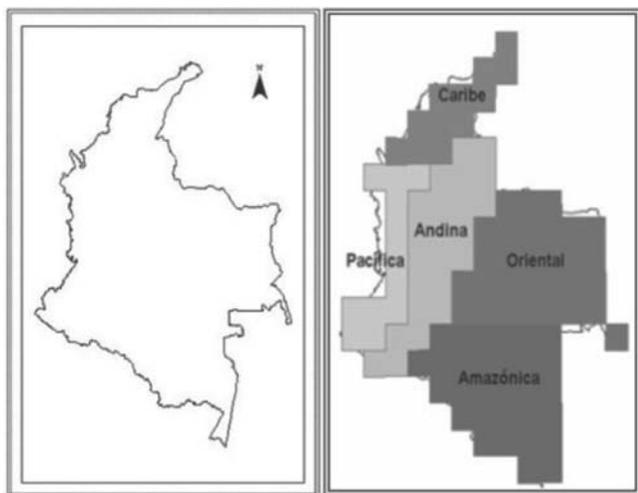


Figura 1. Definición de las cinco regiones de Colombia usadas en este trabajo.

4. Análisis de resultados

4.1 Información de Espesor Equivalente de Agua (EWH)

En la Tabla 1 se presentan los estimativos del coeficiente de correlación lineal entre los registros mensuales de EWH de los diferentes centros de medición. Los altos valores del coeficiente de correlación muestran la consistencia en los procedimientos y resultados de las series procesadas. Es importante resaltar el hecho que el valor del coeficiente aumenta a medida que la región analizada se encuentra más alejada del océano, obsérvese que los coeficientes de correlación son mayores para las regiones Andina, Amazónica y Oriental, mientras que las regiones Caribe y Pacífica muestran los menores coeficientes: esta situación puede estar explicada por la cobertura de las grillas en las zonas de transición entre las dos superficies (océano – tierra), los algoritmos empleados por cada centro, el hecho que las señales provenientes del océano son mucho más pequeñas que las provenientes de la tierra, que la zona de estudio se encuentra en la zona de mayor error de medición o que son regiones con mayor variabilidad en las masas de humedad (Tapley *et al.* 2005; Wahr *et al.* 2006)

Tabla 1. Coeficientes de correlación entre las series mensuales de registros de EWH de los centros de medición Center for Space Research (CRS), GeoForschungsZentrum (GFZ), y Jet Propulsión Laboratory (JPL).

REGIÓN	Coeficiente de correlación		
	CRS. GFZ	CRS. JPL	GFZ. JPL
Andina	0.86	0.94	0.75
Amazónica	0.87	0.95	0.91
Oriental	0.96	0.99	0.96
Pacífica	0.81	0.68	0.84
Caribe	0.74	0.72	0.95

4.2 Región Andina

El ciclo anual de la precipitación (Figura 2) representada por el TRMM es el típico de la región Andina (Snow, 1976; Mesa *et al.*, 1997), se observan claramente los picos y valles característicos del ciclo anual. En la misma figura se representan los ciclos anuales de las anomalías de EWH y la humedad de suelo para la región; obsérvese que existe relación entre los comportamientos de las distintas series, se identifica un desfase temporal en picos y valles de aproximadamente 1 a 2 meses entre los ciclos del EWH y humedad del suelo respecto al de la precipitación con atenuación en sus extremos (menor variabilidad), seguramente por los me-

canismos que permiten regular el almacenamiento de agua en el suelo y subsuelo. Se advierte que los valores de la humedad del suelo extraídos del modelo de Reanálisis NCEP/NCAR tienen una menor amplitud que los valores estimados por la misión GRACE; esto puede explicarse porque la misión GRACE mide además de la variación en la humedad de suelo, las variaciones del agua superficial y subterránea (Schmidt *et al.*, 2006). Por lo tanto, se interpreta que además de la humedad del suelo, durante las épocas secas existe disminución del volumen almacenado en los acuíferos, biomasa y en las fuentes de agua superficial, esta situación es severa en el primer trimestre del año, particularmente en los meses de febrero y marzo donde se tienen las mayores anomalías negativas en el valor del EWH. Estos resultados están en la misma dirección de lo expresado por Poveda, (2002); Mesa *et al.* (1997); Poveda *et al.*, (2006a); en épocas de lluvias existe un aumento en el volumen almacenado en los tres reservorios (agua subterránea, humedad de suelo y agua superficial), se percibe que en el tercer y cuarto trimestre del año calendario las anomalías de la precipitación ocurridas en el veranillo de mediados de año causan una menor variación en las anomalías del EWH y la humedad del suelo.

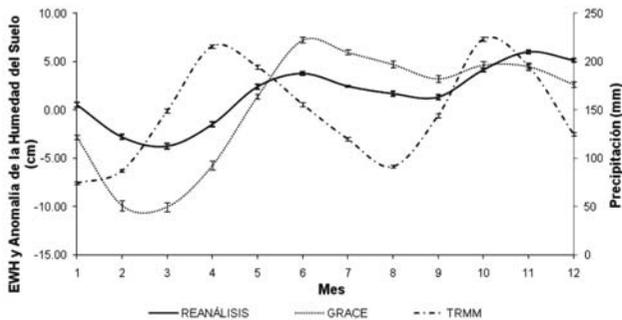


Figura 2. Ciclo anual de los valores promedio de precipitación, EWH y humedad de suelo para la región Andina. Las barras denotan el error estándar de estimación de la media.

En la figura 3 se grafican las series mensuales de las anomalías del EWH y el ONI. El ONI (Oceanic Nino Index) es un índice oceánico de la ocurrencia del ENSO, 5 valores consecutivos mayores a 0.5 indican la presencia de El Niño, 5 valores consecutivos menores a -0.5 indican la ocurrencia de La Niña. Según este índice se presentaron 3 eventos EL Niño en el periodo de estudio. Se observa un comportamiento inverso entre los valores de EWH y los valores del ONI, una anomalía negativa en el ONI implica una anomalía positiva en el EWH y viceversa, estos resultados confirman lo reportado por Mesa *et al.* (1997); Poveda *et al.*, (2001); Poveda *et al.*, (2006a), quienes indican que durante el Niño se presentan anomalías negativas en la precipitación y menores niveles

de los ríos para la región Andina. Se observa un rezago de aproximadamente 4 meses entre las dos series (véase sección 5.2), una anomalía positiva del ONI implica una reducción en la precipitación que posteriormente afectará el EWH y la Humedad del Suelo, este resultado puede ser de utilidad en el estudio de la dinámica de los ecosistemas a grandes escalas espaciales, en estimaciones de productividad primaria en bosques y cultivos, flujos de calor latente, estimaciones de captura de CO₂, entre otros.

En la Figura 4 se presentan simultáneamente las series de precipitación (TRMM) humedad del suelo y de EWH; En promedio en la región caen alrededor de 1776 mm de lluvia anual, magnitud similar al valor promedio reportado por Snow, (1976). Se observa que la precipitación antecede con un comportamiento similar, en uno o dos meses el de ambas series: humedad de suelo y EWH. Esta percepción se confirma en la sección 5.1 en la cual se realiza un análisis de asociación lineal entre las series y soporta los resultados obtenidos por Poveda *et al.*, (2001); (2010), aunque el tiempo de respuesta de EWH y humedad de suelo obtenido ante la precipitación precedente es mayor en el presente trabajo (1 – 2 meses contra 10 días), seguramente por las diferencias en las escalas espaciales y temporales y en las profundidades de los estratos considerados en cada estudio que claramente condicionan las magnitudes de los cambios de humedad considerados.

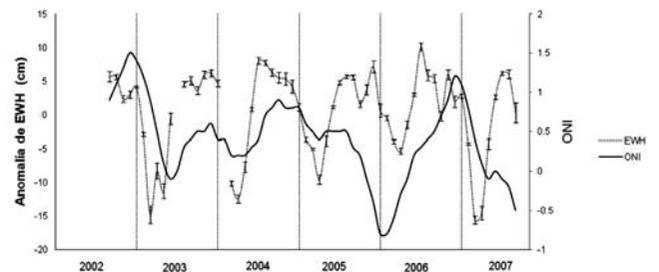


Figura 3. Evolución temporal de los registros del ONI y el Espe-sor Equivalente de Agua (EWH) para la región Andina.

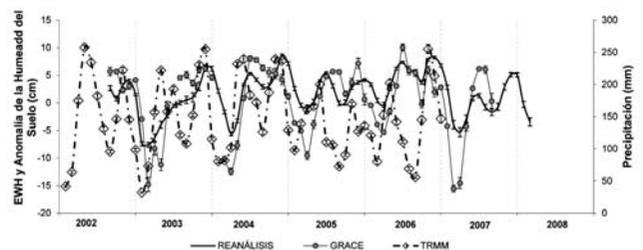


Figura 4. Evolución de las series mensuales de precipitación promedio (TRMM) y de las anomalías estandarizadas de las series de humedad de suelo (Reanálisis NCEP/NCAR) y EWH (GRACE), para la región Andina.

La precipitación (TRMM) y el EWH de los años Niño ocurridos en el periodo de análisis se graficaron respecto a los ciclos anuales. Las mayores anomalías positivas del ONI (>0.5) se registraron en el Niño 2002 – 2003 durante 10 meses consecutivos, mientras que las menores se registraron para el Niño 2004 – 2005 por un periodo de 8 meses. Existe una disminución en los valores mensuales de ambas láminas de agua, en particular durante los meses de noviembre (año 0) a febrero (año +1) del Niño-2002 - 03 y los meses de junio a agosto (año 0) del Niño-2006 - 07; no se perciben disminuciones marcadas en la precipitación durante El Niño-2004 - 05. La disminución en EWH ocurre de manera similar a la precipitación pero con aproximadamente dos meses de rezago, por lo tanto, para esta variable los efectos son más notorios en los meses de febrero y marzo (año+1) de los eventos El Niño de 2002 y 2006; Este comportamiento ilustra lo reportado por **Poveda**, (1998); (2004); (2010), donde se observa que cada Niño tiene sus propias particularidades e impactos diferentes; y que el Niño en la región ocasiona anomalías negativas de la precipitación, caudales y humedad del suelo (**Mesa et al.** 1997; **Poveda et al.** 2001; 2006a).

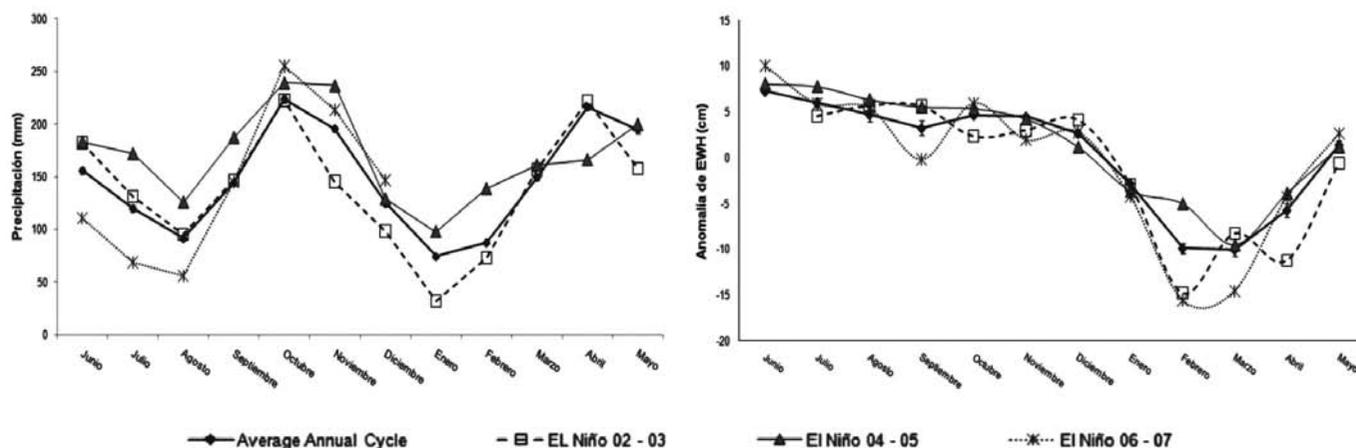


Figura 5. Ciclo anual de la precipitación (izquierda) y EWH (derecha) según las misiones TRMM y GRACE respectivamente, para la región Andina y su comportamiento durante eventos históricos de El Niño. Nótese que el ciclo anual hidrológico está definido de Junio (año 0) a Mayo (año +1).

4.3 Región Amazónica

Las series de EWH y de humedad de suelo que se presentan en la Figura 6 muestran claramente un régimen unimodal con un periodo húmedo acentuado en los meses de junio y julio y una disminución desde agosto a febrero, comportamiento que corresponde a lo reportado por **Snow**, (1976); **Jaramillo y Chaves** (2000); **Jaramillo** (2005) y **Poveda et al.** (2006a). La precipitación promedio anual se estima en 3250 mm/año similar a lo reportado por **Snow**, (1976), con un ciclo bimodal tal como lo indican **Mesa et al.** (1997) y

La disminución del EWH corresponde a una disminución de la precipitación, que a la vez afecta la evapotranspiración real, el reciclaje del agua y finalmente la disminución del agua almacenada en el suelo y subsuelo (**Poveda et al.** 2001; 2006a).

En la región se encontraron anomalías máximas de EWH en un rango de 36.6 cm, con un máximo positivo de 13.7 cm/mes y una anomalía negativa mínima de -22.9 cm/mes. Si consideramos que el volumen de agua que ingresa a la región drena por los mismos ríos fuera de ella en el intervalo de tiempo considerado, se estima que en promedio cada año existe un movimiento del agua en el suelo (acuífero, agua superficial, humedad del suelo, agua en la biomasa), de alrededor de 44.8 cm de EWH, que para la extensión de la región ($1^\circ = 111.12 \text{ km}$) equivale a un volumen de agua de $127.23 \text{ km}^3/\text{anuales}$. Es importante resaltar que en el presente estudio las variaciones se estiman mes a mes y por lo tanto las variaciones de masa que ocurren a escala inferior al mes no son consideradas.

Marengo, (2004) para la norte de la Amazonia, aunque no reportan un segundo periodo húmedo del año (Octubre – Noviembre) con un pico tan marcado. Esta situación refleja una discrepancia en el comportamiento y correspondencia de las series ya que no se percibe el pico de finales de año de la precipitación en las series de EWH y humedad de suelo, la diferencia entre los ciclos puede ser explicada por la capacidad de regulación del suelo o por la corta longitud de la series de tiempo; sin embargo es extraño que un pico de precipitación de la magnitud estimada no sea reflejado en el EWH y en la humedad del suelo.

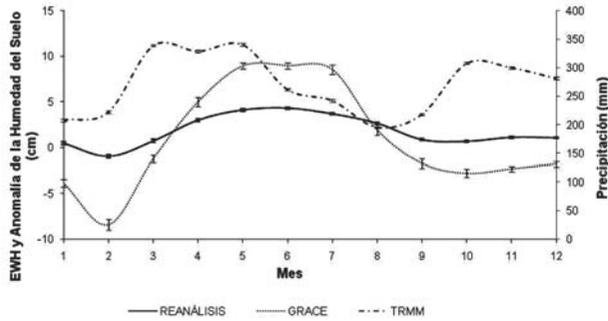


Figura 6. Ciclo anual de precipitación, EWH y humedad de suelo para la región Amazónica. Las barras denotan el error estándar de estimación de la media.

En la Figura 7 se observa el comportamiento del EWH respecto al Índice Oceánico del ENSO (ONI). Se percibe un comportamiento inverso entre las dos series: anomalías negativas del ONI implican con cierto rezago anomalías positivas del EWH y viceversa; se estima que el rezago es del orden de 2 a 3 meses (ver sección 5.2) un poco menor al hallado para la región Andina. Este comportamiento refleja lo hallado por **Marengo, (2004)** y **Schöngart y Junk, (2007)**, quienes encontraron afectación de los parámetros hidrometeorológicos con la ocurrencia del ENSO principalmente sobre el norte de la Cuenca Amazónica.

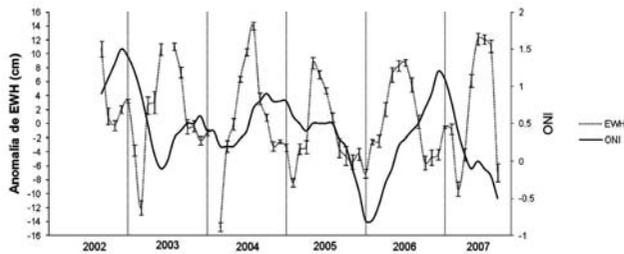


Figura 7. Evolución temporal de los registros del ONI y el Espesor Equivalente de Agua (EWH) para la región Amazónica.

En la Figura 8 se muestran la evolución de las series de tiempo de precipitación (TRMM), EWH (GRACE) y humedad de suelo. Se encontró que el EWH responde a las variaciones de precipitación con aproximadamente 2 meses de rezago (sección 5.1), comportamiento similar reporta **Xavier, et al. (2010)** para la cuenca del río Amazonas con 3 meses de rezago entre la lluvia y los caudales pico. Las variaciones en el EWH y humedad de suelo para esta zona son mayores que en la región Andina, se hallaron anomalías de EWH en un rango de 47.13 cm, con un máximo positivo de 22.53 cm/mes y una anomalía negativa mínima de -24.6 cm/mes. Bajo las mismas condiciones planteadas para la región Andina, se

estima que el intercambio del agua con el suelo para la región amazónica es de 175.33 km³/año.

Similar comportamiento a la región Andina presentan las series de tiempo para la Amazonia Colombiana, sin embargo, es claro que la amplitud de la serie de EWH respecto a la humedad del suelo para anomalías positivas es mucho mayor para la región Amazónica, posiblemente explicadas por la topografía y la distancia al océano, ya que esta región drena hacia el Océano Atlántico luego de atravesar el norte de Brasil, favoreciendo una acumulación relativamente grande de agua antes de ser evacuada por gradiente hidráulico y topográfico, causando una mayor afectación de la serie de EWH respecto al de humedad de suelo que alcanza su límite superior: la saturación. Al comparar la anomalía negativa del EWH y la humedad de suelo con la Región Andina, se nota que a pesar de la diferencia de vegetación entre las dos regiones, y que probablemente la Amazonía presente una mayor evapotranspiración real y por lo tanto de esperarse una menor humedad de suelo en el periodo seco, presenta menores anomalías que la región Andina. Esto podría explicarse por la diferencia en los volúmenes de lluvia provenientes de las retroalimentaciones locales y la escala temporal de la información utilizada.

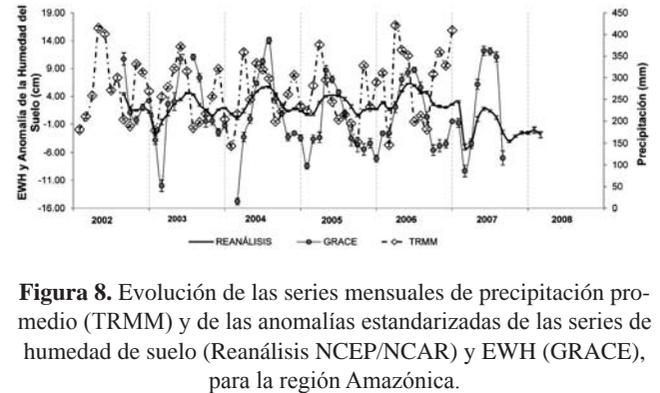


Figura 8. Evolución de las series mensuales de precipitación promedio (TRMM) y de las anomalías estandarizadas de las series de humedad de suelo (Reanálisis NCEP/NCAR) y EWH (GRACE), para la región Amazónica.

La ocurrencia de El Niño afecta las láminas de precipitación y de humedad de suelo para la región Amazónica; se nota un efecto mayor en el EWH durante los eventos El Niño de los años 2004 y 2006. Contrario a lo observado en las regiones Andina, Oriental y Caribe, la aparición de El Niño en el año 2002 no representó anomalías severas en la humedad del suelo para la región Amazónica; Un comportamiento similar se presentó en la región Pacífica. En la misma figura se observa con claridad la disminución de los valores de EWH para el año 2005, que representan la sequía extrema ocurrida en la región Amazónica en este año. Aunque se aprecia una clara disminución en los valores de EWH para el año 2005 y para los años Niño 2004 y 2006; no es tan clara la disminución en los valores de precipitación suministrados por la Misión TRMM.

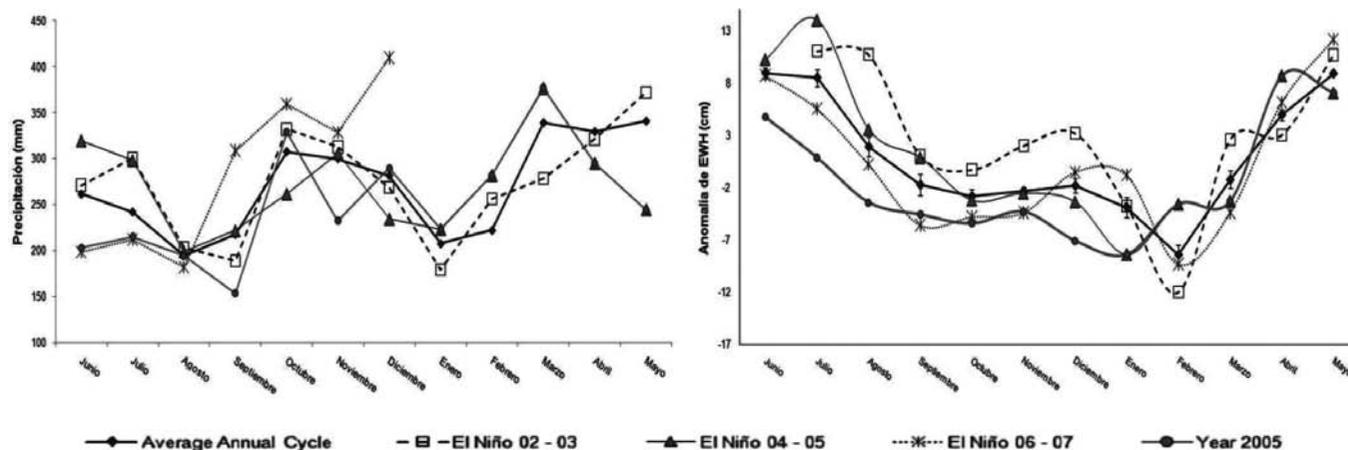


Figura 9. Ciclo anual de la precipitación (izquierda) y de EWH (derecha) según las misiones TRMM y GRACE respectivamente, para la región Amazónica y su comportamiento durante eventos históricos de El Niño.

4.4 Región Oriental

El ciclo anual del EWH, de la humedad de suelo y de la precipitación es unimodal, similar al de la región Amazónica, pero el pico, para todas las series, ocurre aproximadamente con dos meses de rezago respecto a esa región. El ciclo anual del EWH corresponde con el ciclo anual del flujo del Río Orinoco (Edmond *et al.*, 1996), con caudales máximos en los meses de julio a septiembre. Las variaciones en EWH y humedad del suelo son mayores en la región Oriental que en la región Amazónica; posiblemente por el menor volumen de precipitación anual y un periodo seco más acentuado (Jaramillo y Chaves, 2000; Mesa *et al.* 1997). Para el periodo analizado se encontró una precipitación media de 2575 mm/año, menor en aproximadamente 250 mm anuales a lo reportado por Mesa *et al.* (1997).

Las Figuras 10 y 12 muestran gran similitud en periodo y amplitud de las series de EWH y humedad del suelo, aunque los picos y valles del EWH en general son mayores a los de humedad de suelo y en promedio las anomalías positivas y negativas de EWH son mayores en 4.7 cm/mes. Las

mayores discrepancias de las dos series se presentan en el rango de anomalías positivas, seguramente por el aumento en los caudales de los ríos, en el nivel de los acuíferos y las inundaciones de llanuras y terrazas aluviales, mientras que la humedad del suelo alcanza su nivel máximo en el estado de saturación. En el primer trimestre de los años 2006 y 2007 las anomalías negativas de humedad del suelo tienen una alta proporción en las anomalías negativas de EWH, puede interpretarse que para estos periodos las anomalías de EWH fueron representadas por una disminución de la humedad del suelo, sin embargo es poco probable que una disminución de la humedad del suelo tan marcada no esté acompañada de disminución en los caudales de los ríos y niveles en los acuíferos; esta comportamiento merece un estudio más profundo.

De manera similar a lo que sucede en las regiones Andina y Amazónica, en la región oriental se registra un comportamiento inverso entre las series del EWH y ONI con cierto rezago; Para esta región según lo encontrado por Mesa *et al.* (1997) y Poveda *et al.* (2010) el efecto del ENSO es menor y con mayor rezago que para las zonas Pacífica, Caribe y Andina.

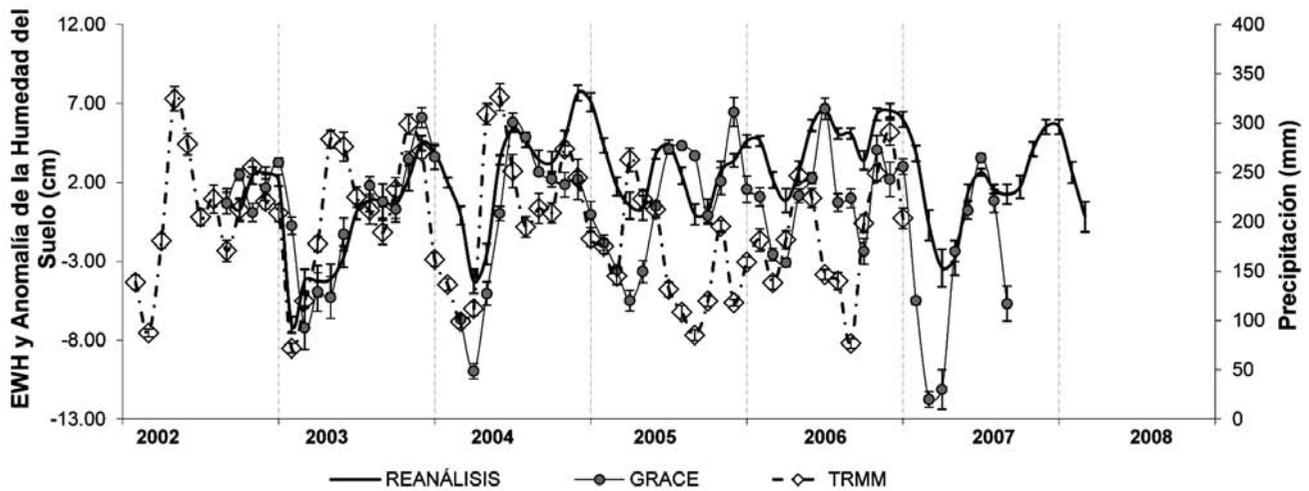


Figura 10. Ciclo anual de precipitación, EWH y humedad de suelo para la región Oriental. Las barras denotan el error estándar de estimación de la media.

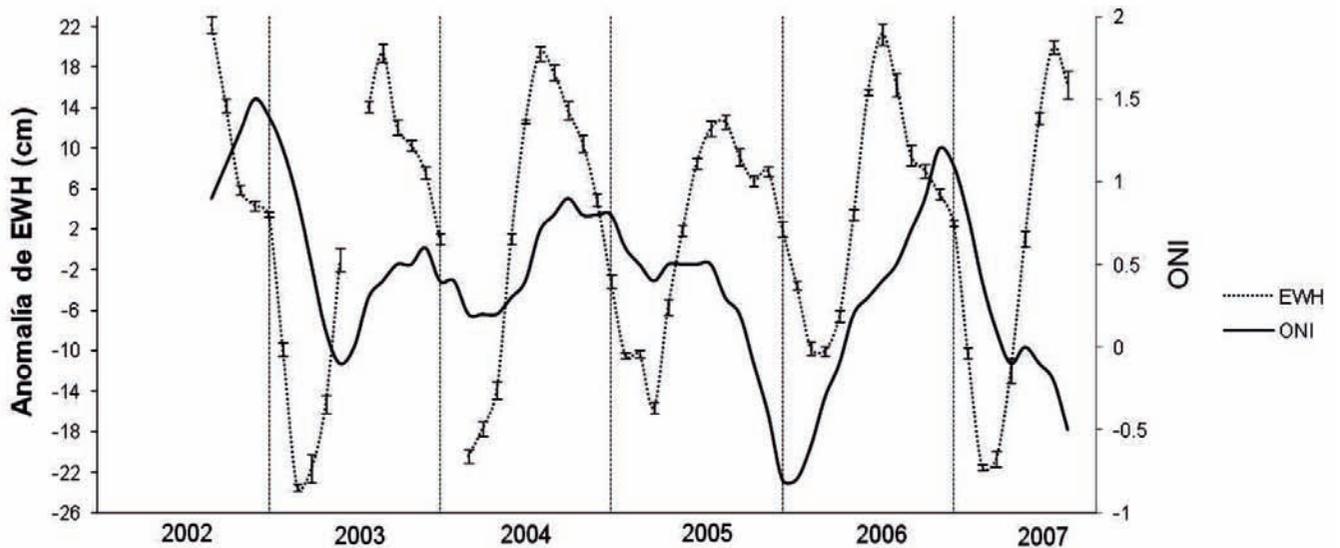


Figura 11. Evolución temporal de los registros del ONI y el Espesor Equivalente de Agua (EWH) para la región Oriental.

En la Figura 12 se observa que la precipitación antecede en uno o dos meses a la humedad del suelo. Las variaciones en EWH son grandes y pueden ser explicadas en razón al tipo de vegetación, la topografía, el ciclo anual de precipitación, principalmente la gran diferencias en los volúmenes de lluvia a través del año y que la región Oriental drena hacia el océano Atlántico luego de atravesar Venezuela a través de la cuenca del Río Orinoco, por lo que puede existir una acumu-

lación relativamente grande de agua antes de ser evacuada por gradiente hidráulico y topográfico. Las variaciones en el EWH y humedad de suelo para esta zona son mayores que para las regiones Andina y Amazónica, se hallaron anomalías de EWH en un rango de 64.6 cm, con un máximo positivo de 30.35 cm/mes y una anomalía negativa mínima de -34.21 cm/mes. Bajo las mismas condiciones planteadas para la región Andina, se estima que el intercambio del agua con el suelo para la región oriental es de 265.7 km³/año.

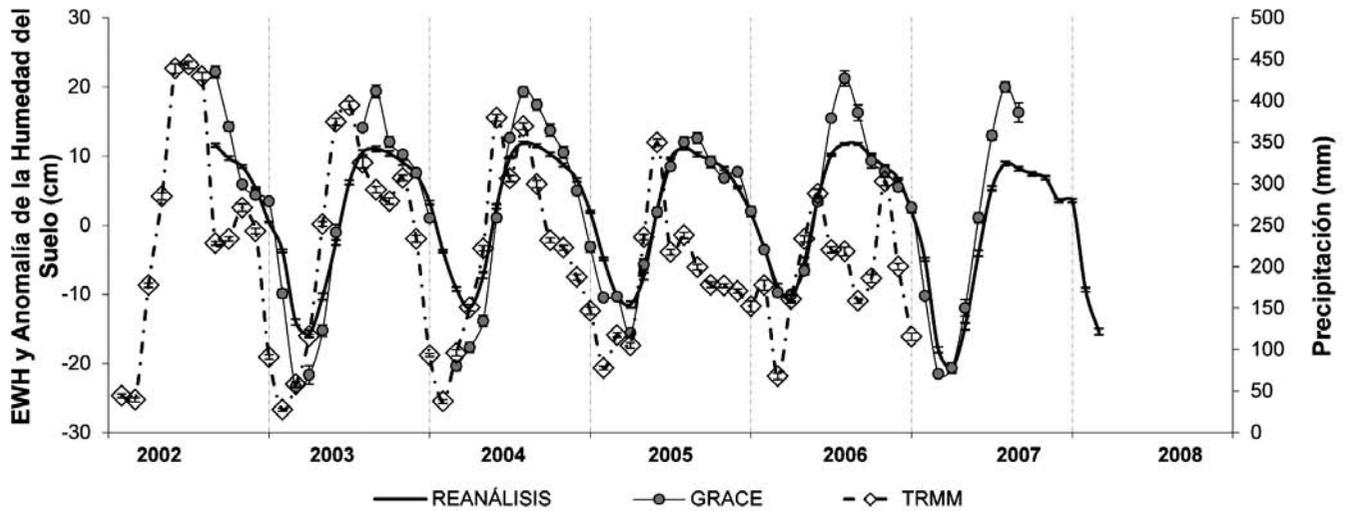


Figura 12. Evolución de las series mensuales de precipitación promedio (TRMM) y de las anomalías estandarizadas de las series de humedad de suelo (Reanálisis NCEP/NCAR) y EWH (GRACE), para la región Oriental.

La región Oriental, en forma similar a las regiones Andina y Caribe muestra una disminución en los valores de EWH durante El Niño de los años 2002 y 2006, particularmente en los meses de febrero, marzo y abril; para la precipitación esta disminución ocurrió en el periodo comprendido entre

diciembre y marzo. Estos resultados son similares a los hallados por Poveda *et al.* (2010) para caudales máximos diarios en las estaciones Aguaverde, Los Esteros y Puerto Inírida. Durante El Niño del año 2004 no es perceptible una disminución sostenida del EWH y precipitación respecto al ciclo anual promedio.

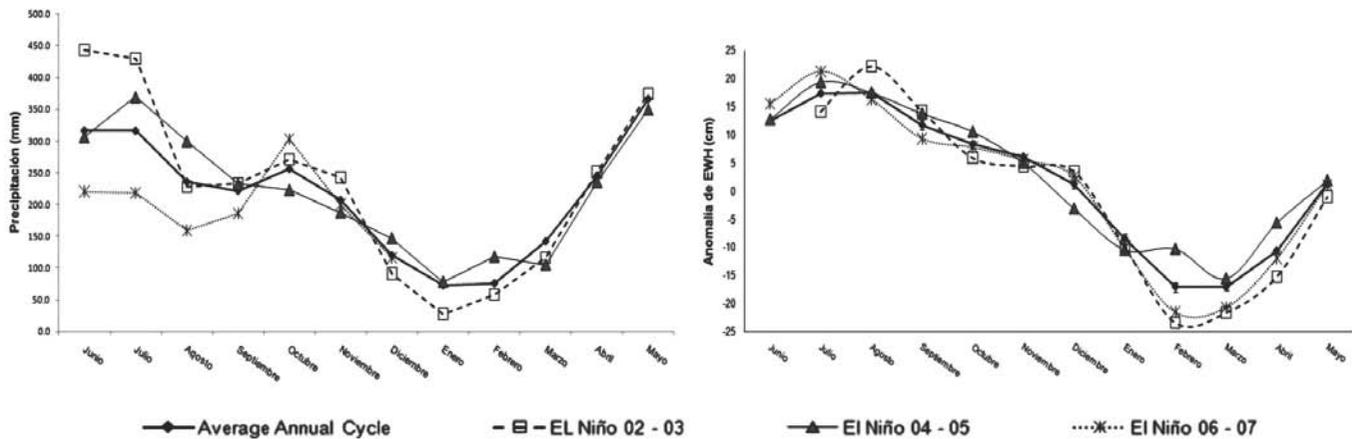


Figura 13. Ciclo anual de la precipitación (izquierda) y de EWH (derecha) según las misiones TRMM y GRACE respectivamente, para la región Oriental y su comportamiento durante eventos históricos de El Niño.

4.5 Región Pacífica

Para la región pacífica el ciclo anual de EWH y humedad de suelo tiene características bimodales y reflejan el comportamiento de la precipitación con un rezago aproximado

de dos meses. El ciclo anual de la precipitación presenta un periodo seco muy pronunciado en el primer trimestre y luego uno de menores proporciones hacia la mitad del segundo semestre, similar al comportamiento descrito por Jaramillo y Chaves (2000) y Mesa *et al.*, (1997).

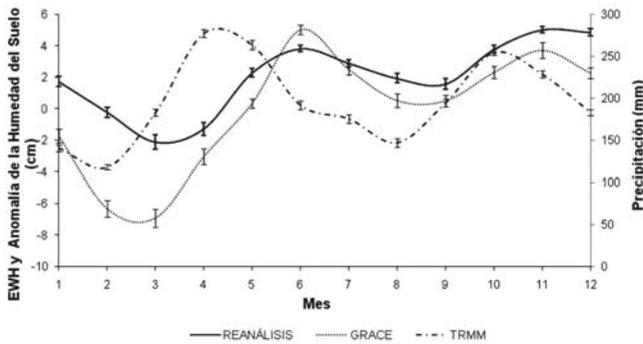


Figura 14. Ciclo anual de precipitación, EWH y humedad de suelo para la región Pacífico. Las barras denotan el error estándar de estimación de la media.

Las variaciones de EWH y humedad de suelo de la región Pacífica son menores que en las otras regiones; se hallaron anomalías de EWH en un rango de 27.78 cm, con un máximo positivo de 11.14 cm/mes y una anomalía negativa mínima de -16.6 cm/mes. Bajo las mismas condiciones planteadas para la región Andina, se estima que el intercambio del agua con el suelo para la región Pacífica es de 43.81 km³/año. Esta menor variación puede ser explicada por la poca variabilidad de la lluvia, con niveles muy elevados durante todo el año (Snow, 1976), las pérdidas por evapotranspiración son rápidamente repuestas por las lluvias (escalas menores a un mes) y por ello el suelo permanece en condiciones de alta humedad muy cercanas a la saturación, existe una corta distancia de drenaje (comparando entre zonas) hacia el océano Pacífico y porque existe un gradiente topográfico mucho mayor que permite una evacuación rápida del agua hacia el océano. Así mismo, debe considerarse el hecho que la zona limita

con el océano y como se observó anteriormente esta zona es la que presenta menor coeficiente de correlación entre las soluciones dadas por los tres centros de procesamiento de la misión GRACE.

Las series de tiempo del ONI y EWH muestran una relación inversa con un rezago de aproximadamente 4 meses; anomalías negativas del ONI representan anomalías positivas del EWH y viceversa. Es claro que el ENSO afecta la magnitud de las anomalías del EWH en la región, ocasiona anomalías negativas en la precipitación, la humedad del suelo, la actividad vegetal y los caudales de los ríos (Poveda *et al.* (2001; 2002; 2005; 2006; 2010; Mesa *et al.* 1997. Además según lo expresado por Poveda & Mesa (1997) y Poveda *et al.* (2001), la respuesta a las anomalías del SOI son más rápidas y fuertes para la región Pacífica en el territorio Colombiano. Se detectó que durante el Niño 2006 – 2007 existe una anomalía negativa acentuada del EWH, particularmente en el primer trimestre del año

En esta zona, así como en la zona Andina, la disminución de la lluvia durante el Niño puede estar asociado al debilitamiento del Chorro del “CHOCO” (Poveda, 1998; Poveda & Mesa, 2000; Poveda *et al.*, 2006b), y por lo tanto al transporte de humedad desde el océano Pacífico. Poveda (1998), usando datos del Reanálisis NCEP/NCAR encontró que la intensidad del chorro del CHOCO coincide con la intensidad del gradiente de temperatura entre la superficie de una porción de tierra sobre Colombia y la temperatura superficial del mar en la región Niño 1+2. Poveda y Mesa (1999), encontraron que durante la ocurrencia de El Niño existe debilitamiento del Chorro del CHOCO.

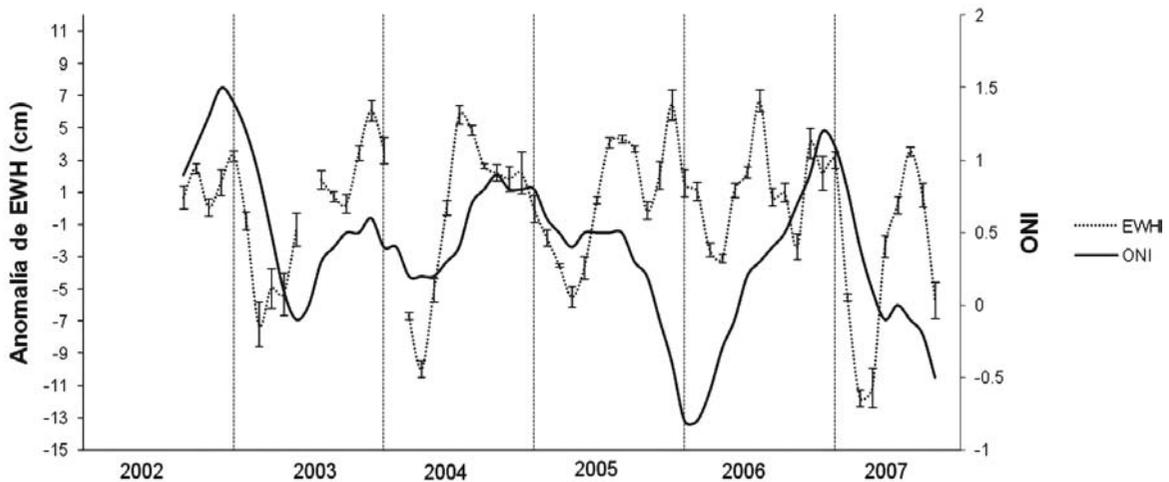


Figura 15. Evolución temporal de los registros del ONI y el Espesor Equivalente de Agua (EWH) para la región Pacífica.

Para las regiones Pacífica y Caribe se encontraron comportamientos “anómalos” entre la serie de humedad del suelo y el EWH, ya que se registran valores de EWH menores a los valores de humedad de suelo (figura 16). Se considera que el comportamiento es anómalo debido a que el EWH, además de la humedad del suelo representa el agua superficial (ríos, lagos, biomasa) y el acuífero subyacente, por lo tanto siem-

pre debe registrar anomalías positivas mayores y anomalías negativas menores que los de humedad del suelo. Estas anomalías pueden ser explicadas por errores en la medición del EWH por su cercanía al océano o a deficiencias en el modelo de humedad de suelo para estas regiones que podrían mejorar con una calibración particular de la capacidad de almacenamiento del suelo para estas regiones.

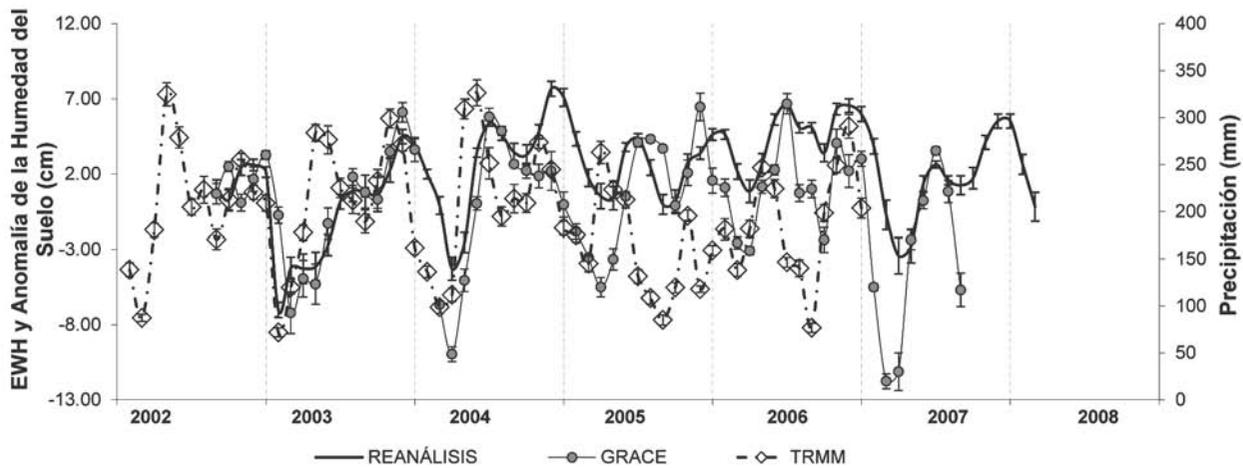


Figura 16. Evolución de las series mensuales de precipitación promedio (TRMM) y de las anomalías estandarizadas de las series de humedad

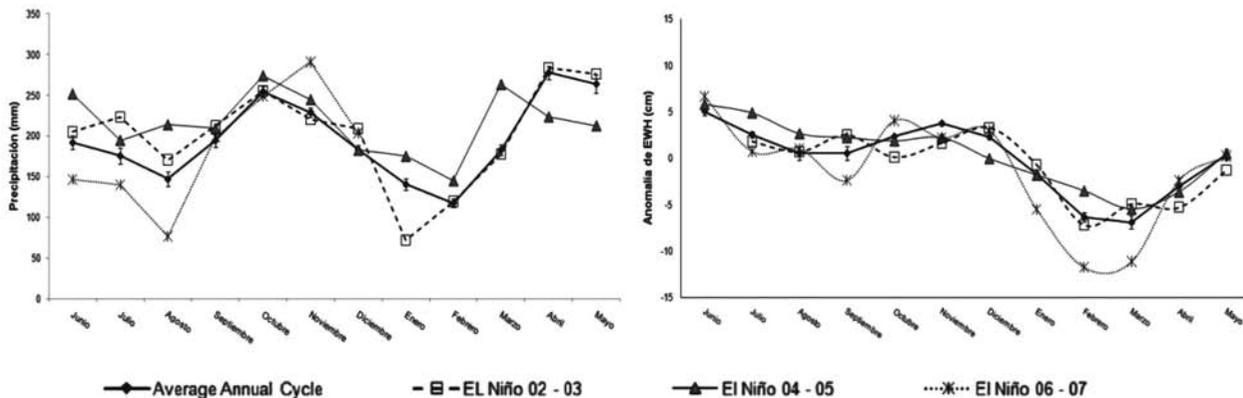


Figura 17. Ciclo anual de la precipitación (izquierda) y de EWH (derecha) según las misiones TRMM y GRACE respectivamente, para la región Pacífica y su comportamiento durante eventos históricos de El Niño.

4.6 Región Caribe

En las Figuras 18 y 20 se observa que las series de tiempo de EWH, humedad de suelo y precipitación muestran la bimodalidad que reporta Snow (1976) para el ciclo anual de precipitación y Mesa et al. (1997) y Poveda et al. (2010) para los caudales en los ríos. En el primer trimestre del año se presentan las mayores anomalías negativas de EWH, la humedad de suelo y la precipitación; el periodo con anomalía positiva mayor corresponde al último trimestre del año,

situación consistente con lo reportado por Jaramillo y Chaves (2000); Mesa et al. (1997) y Poveda et al. (2010). Como sucede en las demás regiones estudiadas, se presenta una respuesta rezagada del EWH y la humedad del suelo antes las variaciones de la precipitación. La precipitación anual promedio de la región es de 1184 mm/año magnitud similar a lo reportado por Snow, (1976) y Mesa et al. (1997).

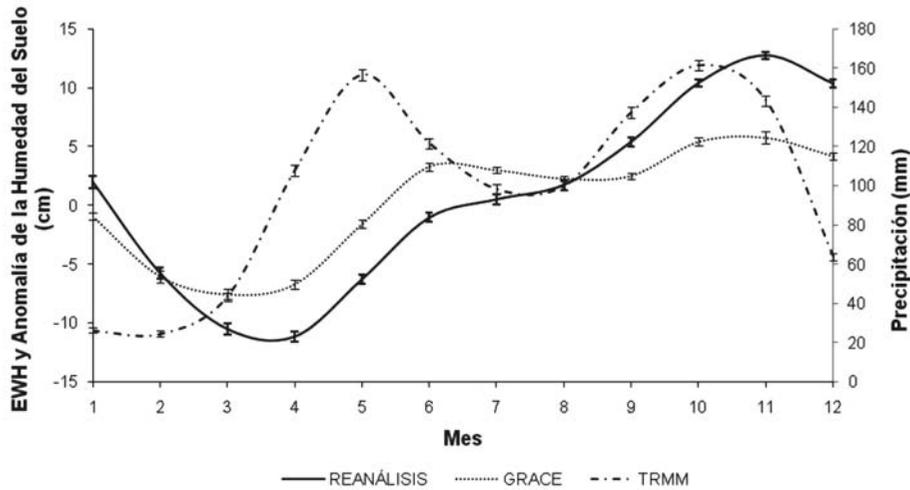


Figura 18. Ciclo anual de precipitación, EWH y humedad de suelo para la región Caribe. Las barras denotan el error estándar de estimación de la media.

El comportamiento inverso entre las series de EWH y ONI es similar al de las otras regiones e indican que el ENSO afecta la hidroclimatología de la región. Mesa *et al.*, (1997) y Poveda *et al.* (2010) estudiaron los efectos de las fases del ENSO en los caudales de los ríos de la región, encontrando que durante la fase cálida del ENSO existe un disminución

de los caudales mientras que durante La Niña se presentan anomalías positivas en sus caudales; comportamiento que se aprecia en la evolución de EWH en las figuras 19 y 21, con anomalías negativas durante la ocurrencia del Niño; las mayores anomalías negativas se presentaron durante los Niños 2002 – 03 y 2006 – 07.

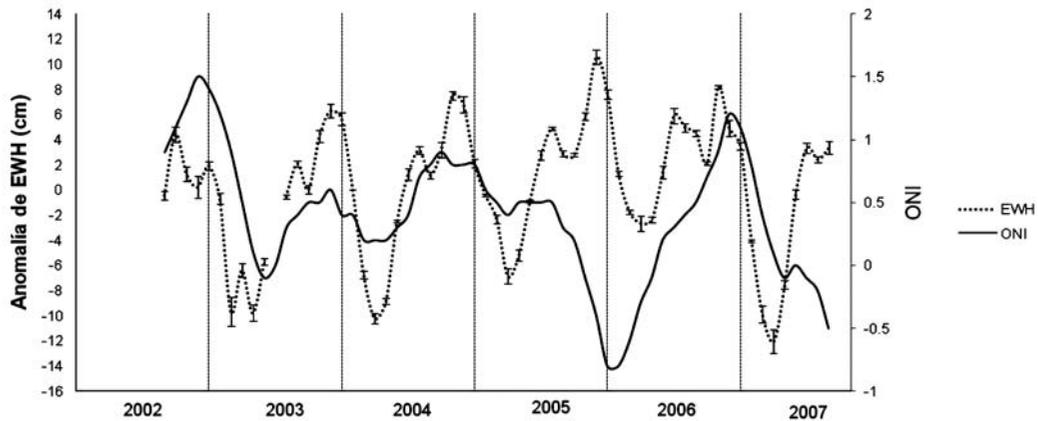


Figura 19. Evolución temporal de los registros del ONI y el Espesor Equivalente de Agua (EWH) para la región Caribe.

Las variaciones de EWH y humedad de suelo de la región Caribe son menores que en las regiones Oriental, Amazónica y Andina y levemente mayores a las encontradas para la región Pacífica; se hallaron anomalías de EWH en un rango de 28.76 cm, con un máximo positivo de 12.31 cm/mes y

una anomalía negativa mínima de -16.45 cm/mes. Bajo las mismas condiciones planteadas para la región Andina, se estima que el intercambio del agua con el suelo para la región Caribe es de 50.53 km³/año.

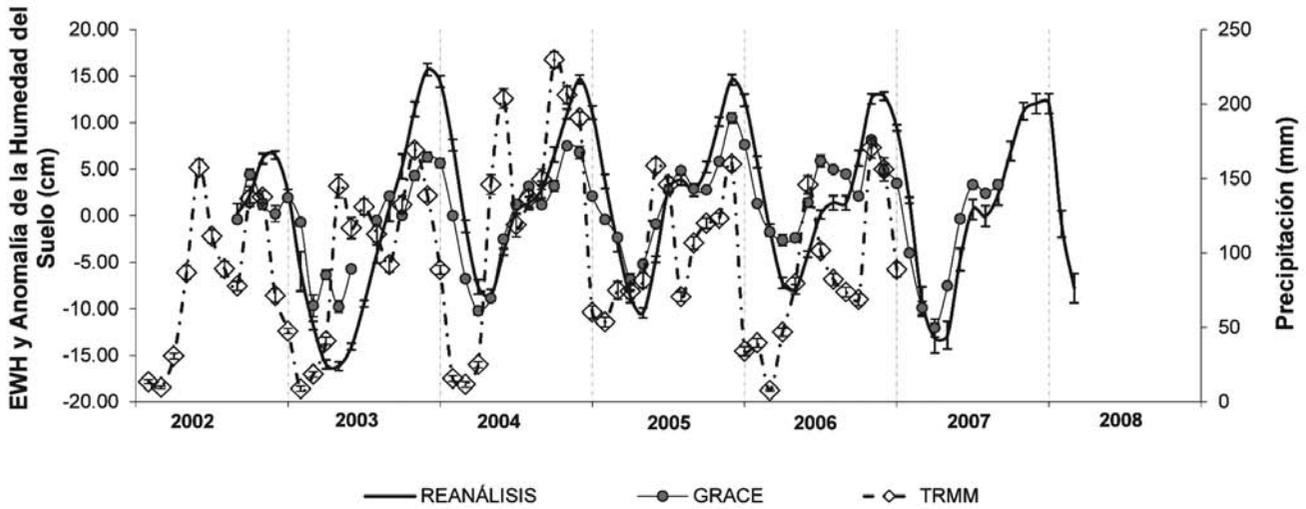


Figura 20. Evolución de las series mensuales de precipitación promedio (TRMM) y de las anomalías estandarizadas de las series de humedad de suelo (Reanálisis NCEP/NCAR) y EWH (GRACE), para la región Caribe.

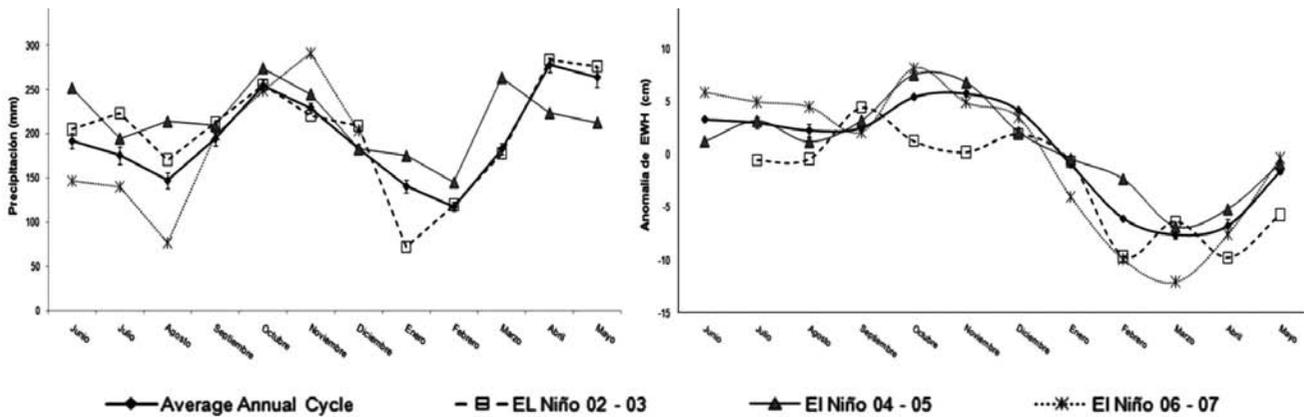


Figura 21. Ciclo anual de la precipitación (izquierda) y de EWH (derecha) según las misiones TRMM y GRACE respectivamente, para la región Caribe y su comportamiento durante eventos históricos de El Niño.

A partir de la serie del CRS con suavizamiento Gaussiano de 300 km, se graficó la evolución espacio-temporal del EWH en el territorio Colombiano. Los datos de EWH corresponden al promedio multianual de las anomalías para cada mes. Se observa claramente que los primeros meses del año presentan anomalías negativas en el EWH en la mayor parte del territorio Colombiano; entre enero y abril estas anomalías son más extremas en la región oriental, mientras que para el mes de marzo la región amazónica ya presenta

anomalías positivas. En el periodo entre mayo y julio se registran anomalías positivas del EWH en todo el país, seguramente como resultado del periodo lluvioso ocurrido entre marzo y mayo por el paso de la ZCIT y que una vez más evidencia el rezago entre las series de precipitación y EWH en el territorio Colombiano, las anomalías positivas se mantienen durante el segundo semestre para la mayor parte del territorio exceptuando la región amazónica que solo tiene anomalías positivas entre marzo y agosto.

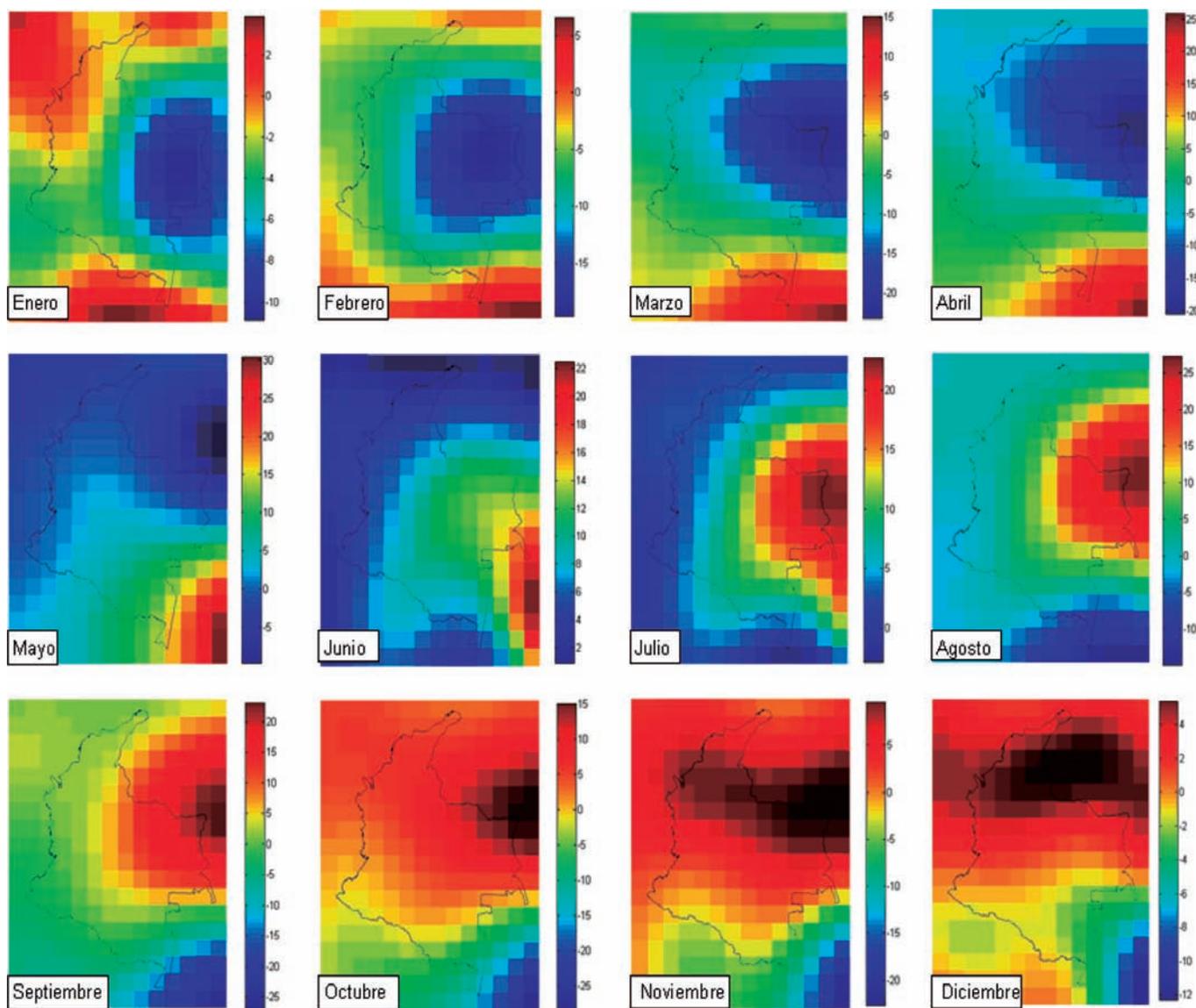


Figura 22. Promedio multianual mensual de la anomalía del EWH (cm) para Colombia.

5. Análisis de correlación

5.1 Correlación entre Precipitación, EWH y Modelo de Humedad del Reanálisis.

Se estimaron los valores del coeficiente de correlación lineal entre las diversas series de tiempo rezagando las series de humedad de suelo y EWH hasta por 3 meses. Como se evidenció en el análisis de los ciclos y series de tiempo por

regiones, los coeficientes mostrados en la figura 23, confirman que la precipitación en cada zona antecede la humedad del suelo y EWH en aproximadamente 2 meses. También se observa que los datos del modelo y la misión GRACE presentan una alta correlación simultánea y que el valor del coeficiente de correlación disminuye paulatinamente a medida que se incrementa el rezago; El correlograma entre las series muestra que el modelo simula adecuadamente la persistencia hidrológica.

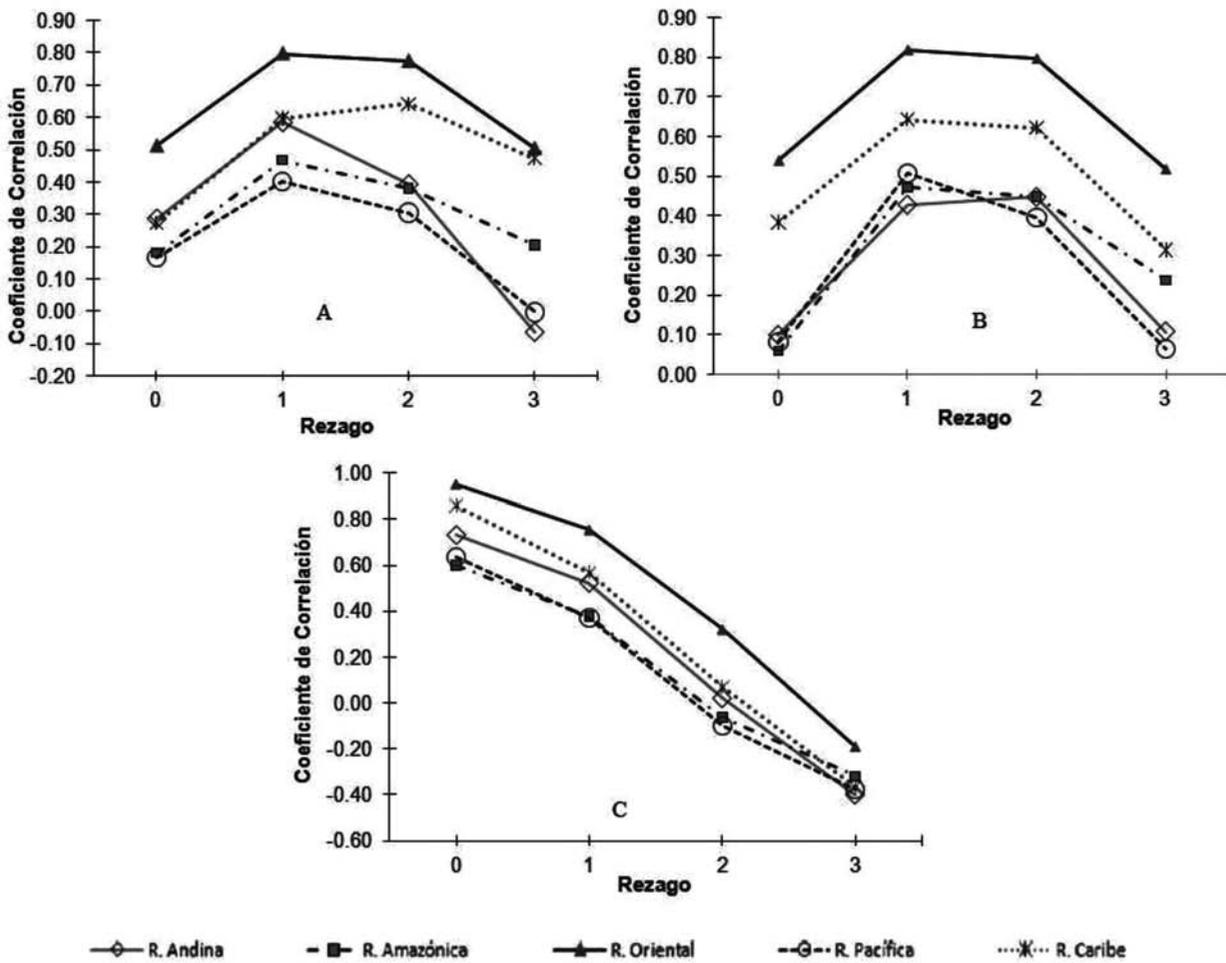


Figura 23. Coeficientes de correlación entre las diversas series para cada una de las regiones. A) TRMM – Reanálisis. B) TRMM – GRACE. C) Reanálisis – GRACE.

5.2 Correlación con índices Macroclimáticos

Se calculó el coeficiente de correlación lineal entre las series estandarizadas de precipitación, humedad de suelo y EWH y los índices MEI y ONI. Se rezagó cada una de las series frente a los índices Macroclimáticos, hasta alcanzar 5 rezagos. La figura 24, muestra el comportamiento de las series frente al ONI. En la Figura 24 (A) se observa un muy bajo coeficiente de correlación entre la precipitación y el ONI para todas las regiones exceptuando la región Oriental, en el cual se evidencia un coeficiente negativo con un mínimo -0.29, con un rezago de tres meses. El signo del coeficiente indica una relación inversa entre los valores del ONI y la precipitación. Exceptuando la región Caribe, un comportamiento general se observa en el coeficiente de correlación para las demás regiones, en las cuales se obtiene un valor

mínimo (más negativo) en el tercer mes de rezago. La figura 24. B) muestra la evolución del coeficiente de correlación entre el ONI y la serie de EWH. Las regiones Andina, Oriental y Pacífica, muestran valores del coeficiente de correlación de hasta -0.56, presentando el mínimo valor para un rezago de 4 meses, un mes después de que se presentó el mínimo valor para la precipitación, comportamiento que confirma un efecto regulador del suelo en las respuestas hidrológicas y la persistencia hidrológica del sistema. La región Caribe muestra una respuesta más tardía en precipitación y EWH y humedad de suelo frente al ONI, en las cual se presentan los mínimos valores del coeficiente de correlación en el cuarto y quinto mes de rezago respectivamente. La región Amazónica, en cambio, muestra una respuesta más rápida presentando el mínimo valor del coeficiente de correlación en el segundo mes para las dos series.

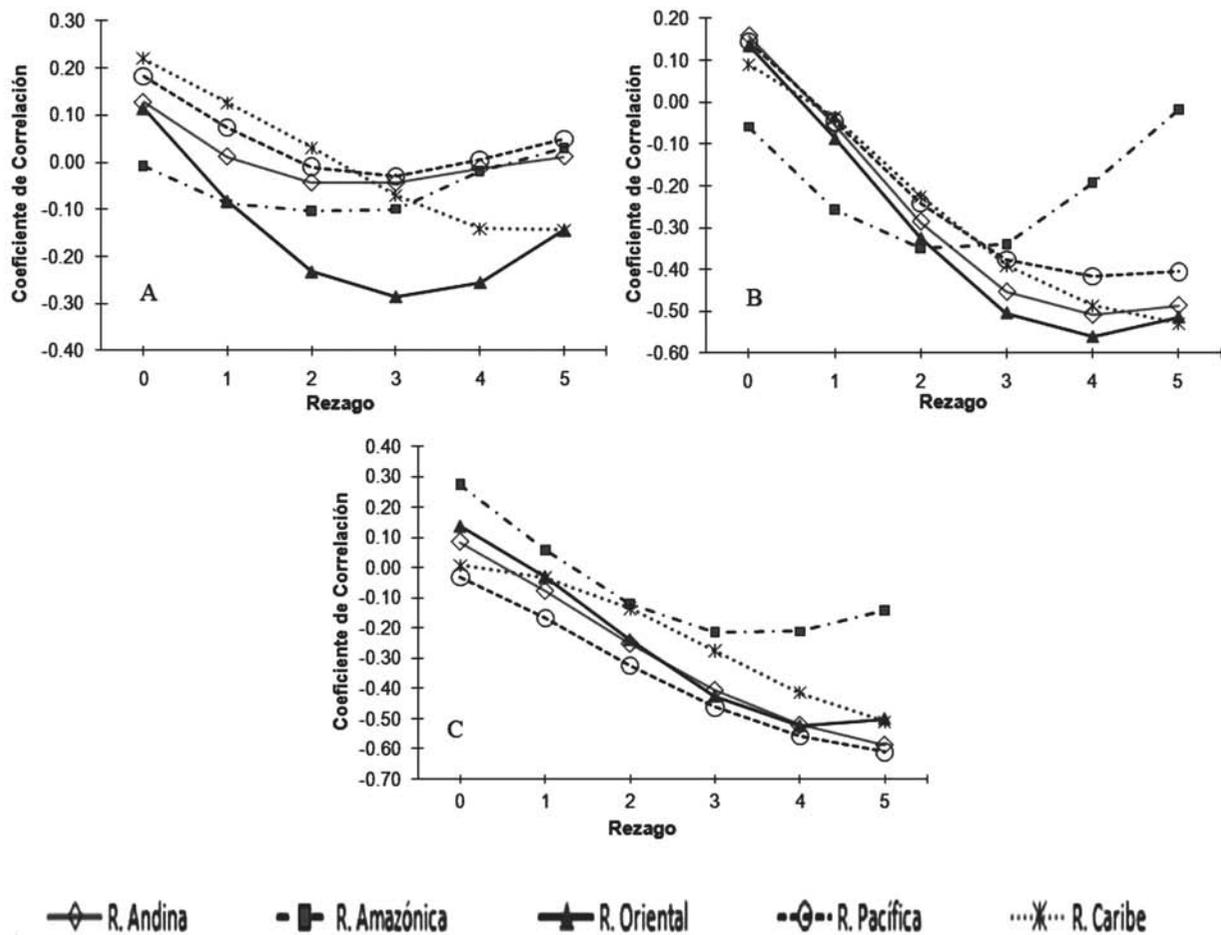


Figura 24. Coeficiente de correlación lineal con el ONI (Índice Oceánico del Niño).
 A) ONI – TRMM. B) ONI – GRACE. C) ONI – Reanálisis.

La Figura 25 muestra el comportamiento del coeficiente de correlación rezagado entre las series de precipitación, EWH y Humedad de Suelo frente al MEI. En la Figura 25(A), se observa un comportamiento similar al presentado con el ONI, además de un bajo coeficiente de correlación entre la precipitación y el MEI, aunque con valores más negativos para todas las regiones exceptuando la región Amazónica. Se presentan los valores mínimos en el coeficiente de correlación para el primer y segundo mes de rezago. La figura 25. B) en la cual se aprecia la evolución del coeficiente de correlación lineal entre el MEI y la serie de EWH muestra

que los valores mínimos se presentan con tres y cuatro meses de rezago luego de que se presenta la señal en el índice del ENSO. Se advierte un comportamiento similar al presentado con el ONI, en el cual los valores mínimos del coeficiente de correlación lineal se presentan entre uno y dos meses después que se presenta el máximo valor de correlación para la serie de precipitación. En la figura 25. C) se observa un comportamiento similar del coeficiente de correlación entre la serie de humedad de suelo y el MEI al presentado por el EWH.

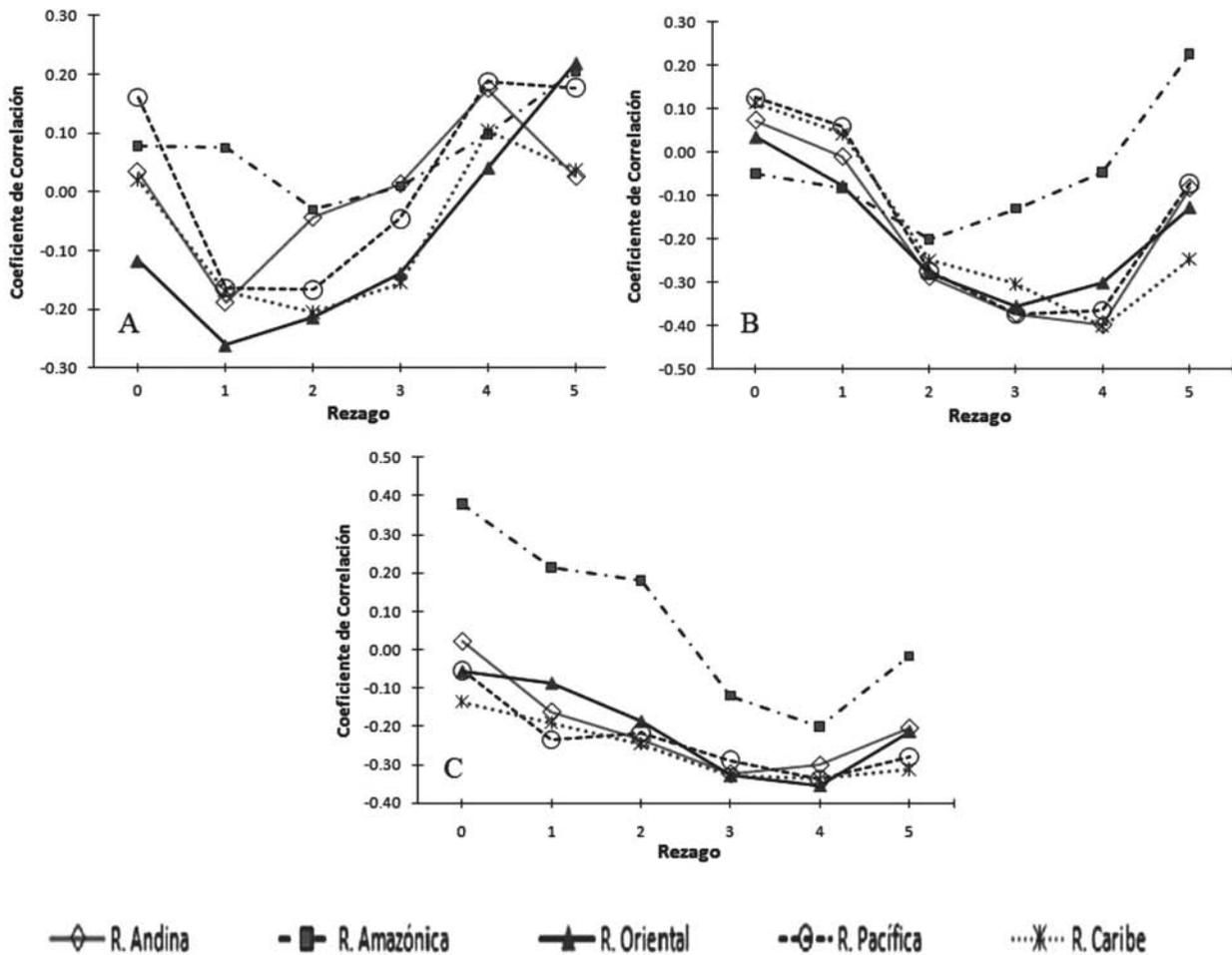


Figura 25. Coeficiente de correlación lineal con el MEI (Índice Multivariado del ENSO).
 A) MEI – TRMM. B) MEI – GRACE. C) MEI – Reanálisis.

6. Conclusiones:

Se analizaron las series de tiempo de EWH, reportadas por los tres centros de procesamiento de datos de la misión GRACE para el territorio Colombiano; se encontró buena correlación entre las series indicando la validez de los datos. Las correlaciones son mejores cuando la región analizada se encuentra más alejada de la costa, esto puede indicar alguna interferencia del océano en las soluciones de EWH.

El ciclo anual de EWH y la humedad del suelo para cada una de las regiones analizadas corresponde con el ciclo anual de la precipitación con rezago entre uno y dos meses.

Se detecta el efecto del sistema ENSO, en este caso la fase cálida (El Niño) en una disminución del EWH para cada una de las regiones analizadas y corresponde con rezago de uno

o dos meses a las anomalías negativas en precipitación que ocurren en las diferentes regiones durante su aparición.

Los resultados hallados en el presente trabajo contribuyen al conocimiento de la dinámica hidrológica del agua en el suelo y subsuelo de las 5 grandes regiones climáticas en que se dividió el territorio Colombiano.

El modelo de humedad de suelo representa con buena aproximación el ciclo anual de la humedad de suelo en las diversas regiones del territorio Colombiano; El coeficiente de correlación entre el modelo y EWH, para las series simultáneas es siempre mayor a 0.6, indicando que el modelo representa con buena exactitud el comportamiento de la humedad del suelo para las diversas regiones de Colombia. El correlograma entre el modelo y el EWH indica que el modelo es capaz de reproducir el fenómeno de persistencia hidrológica en el suelo.

Referencias

- Chambers, D. P.** 2007. Converting release – 04 gravity coefficients into maps of equivalent water thickness. Center for Space Research. University of Texas at Austin, 1 – 10. Disponible en ftp://podaac.jpl.nasa.gov/pub/tellus/monthly_mass_grids/chambers-destripe-RL04-200711/doc/GRACE-dpc200711_RL04.pdf
- _____. 2006a. Steric sea level from a combination of Jason-1 altimetry and GRACE. Center for Space Research. University of Texas at Austin, 1 – 17. Disponible en ftp://podaac.jpl.nasa.gov/pub/tellus/steric/doc/REASON_SSL.pdf
- _____. 2006b. Evaluation of new GRACE time – variable gravity data over the ocean. Center for Space Research. University of Texas at Austin, Accepted for publication in Geophysical Research Letter, 1 – 5. Disponible en: <http://gracetellus.jpl.nasa.gov/chambers-destripe-GRL2006.pdf>
- Chen, J. L., Wilson, C. R., Tapley, B. D., Blankenship, D., & Young, D.** 2008. Antarctic regional ice loss rates from GRACE. *Earth and Planetary Science Letters*, 266: 140 – 148. doi:10.1016/j.epsl.2007.10.057
- Chow, V. T., Maidment, D. R., & Mays, L.** 1994. *Hydrología Aplicada*. McGraw-Hill Interamericana S.A. Santa Fé de Bogotá D.C.
- Chuvieco, E. (Ed.)**. 2008. *Earth Observation of Global Change*. doi: 10.1007/978-1-4020-6358-9
- Committee on Earth Gravity from Space, U. S. Geodynamics Committee, Board on Earth Sciences and Resources, Commission on Geosciences, Environment and Resources & National Research Council.** 1997. *Satellite Gravity and the Geosphere: Contributions to the Study of the Solid Earth and its Fluid Envelopes*. National Academic Press. Washington.
- D’Odorico, P., Ridolfi, L., Porporato, A., & Rodríguez-Iturbe, I.** 2000. Preferential states of seasonal soil moisture: The impact of climate fluctuations. *Water Resources Research*, 36 (8): 2209 – 2219.
- Edmond, JM., Palmer, M.R., Measures, C.I., Brown, E.T., & Huh, Y.** 1996. Fluvial geochemistry of the eastern slope of the northeastern Andes and its fore-deep in the drainage of the Orinoco in Colombia and Venezuela. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(16), 2949 – 2976.
- Eslava J. A.**, 1994. *Climatología del Pacífico colombiano*. Academia Colombiana de Ciencias Geofísicas. Colección Eratóstenes, No. 1, Santa Fe de Bogotá D.C.
- Fan, Y., & van den Dool, H.**, 2004. Climate Prediction Center Global monthly soil moisture data set at 0.5 degree resolution for 1948 to present. *J. of Geophysical Research*, 109: D10102, doi: 10.1029/2003JD004345.
- Han, S. C., Yeo, I. Y., Alsdorf, D., Bates, P., Boy, J. P., Kim, H., Oki, T. & Rodell, M.** 2010. Movement of Amazon surface water from time-variable satellite gravity measurements and implications for water cycle parameters in land surface models, *Geochem. Geophys. Geosyst*, 11: Q09007 doi: 10.1029/2010GC003214.
- Hillel, D.** 1998. *Environmental Soil Physics*. Academic Press. San Diego.
- Hofmann, B., & Moritz, W. H.** 2006. *Physical Geodesy*. SpringerWienNewYork. Vad Vöslau, Austria.
- Huang, J., Van den Dool, H., & Georgakakos, K. P.** 1996. Analysis of Model-Calculated Soil Moisture over the United States (1931-93) and Application to Long-Range Temperature Forecasts. *Journal of Climate*, 9 (6): 1350-1362.
- Huang, J., & Halpenny, J.** 2007. Estimating variation of groundwater storage within the Great Lakes Water Basin from GRACE, soil moisture and lake levels. Joint International GSTM and DFG SPP Symposium, GFZ Postdam, Germany.
- Jaramillo, A.**, 2005. *Clima andino y café en Colombia*. CENICAFE. Federación Nacional de Cafeteros de Colombia. Chinchiná.
- Jaramillo, A., & Chaves, B.** 2000. Distribución de la precipitación en Colombia analizada mediante conglomeración estadística. *Revista del Centro Nacional de Investigaciones de Café*, 51 (2): 102 – 113.
- Kalnay, E., Kanamitsu, M., Kistler, R., Collins, W., Deaven, D., Gandin, L., Iredell, M., Saha, S., White, G., Woollen, J., Zhu, Y., Leetmaa, A., Reynolds, B., Chelliah, M., Ebisuzaki, W., Higgins, W., Janowiak, J., Mo, K., Ropelewski, C., Wang, J., Jenne, R. & Joseph, D.** 1996. The NCEP/NCAR 40-Year Reanalysis Project. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 77: 437 – 471.
- Laio, F., Porporato, A., & Rodríguez-Iturbe, I.** 2002. On the seasonal dynamics of mean soil moisture. *Journal of Geophysics Research*, 107 (D15): ACL 8-1 – ACL 8-9.

- Llubes, M., Lemoine, J. M., & Remy, F.** 2007. Antarctica seasonal mass variation detected by GRACE. *Earth and Planetary Science Letters*, 260: 127 – 136.
- Marengo, J. a.** 2004. Characteristics and spatio-temporal variability of the Amazon River Basin Water Budget. *Climate Dynamics*, 24(1), 11–22. doi: 10.1007/s00382-004-0461-6
- Mesa, O. J., Poveda, G., & Carvajal L. F.** 1997. Introducción al Clima de Colombia. Universidad Nacional de Colombia. Medellín.
- National Aeronautics and Space Administration (NASA), Goddard Space Flight Center** (2007). Tropical Rainfall Measurement Mission TRMM, Senior Review Proposal. Disponible en http://trmm.gsfc.nasa.gov/publications_dir/publications.html.
- Poveda, G.** 1998. Retroalimentación dinámica entre el ENSO y la hidrología Colombiana, Disertación de Ph. D. Ingeniería de Recursos Hidráulicos. Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia.
- _____. 2002. El chorro del CHOCÓ y su influencia sobre la hidroclimatología de la costa Pacífica Colombiana, En Correa, I. D., & Restrepo, J. D. (Ed) *Geología y Oceanografía del Delta del río San Juan, Litoral Pacífico Colombiano* (pp. 167 – 187). Fondo Editorial Universidad EAFIT. Medellín.
- _____. 2004. La hidroclimatología de Colombia: Una síntesis desde la escala inter-decadal hasta la escala diaria. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 28 (197): 201 – 222.
- _____, **Ramírez, J. M., & Jaramillo, A.** 2002. Un modelo estocástico para la humedad del suelo bajo diferentes coberturas vegetales en la región cafetera de Colombia. *Avances en Recursos Hidráulicos*, 9: 47 – 56.
- _____, **Jaramillo, A., Gil, M. M., Quiceno, N., & Mantilla, R. I.** 2001. Seasonality in ENSO – related precipitation, river discharges, soil moisture, and vegetation index in Colombia, *Water Resources Research*, 37(8): 2169 – 2178.
- _____, & **Mesa O. J.** 1993. Metodologías de predicción de la hidrología Colombiana considerando el fenómeno El Niño/Oscilación del Sur (ENOS). *Revista Atmósfera*, 20: 26 – 39.
- _____, & **Mesa, O. J.** 1997. Feedbacks between hydrological processes in tropical South America and large scale oceanic atmospheric phenomena, *J. Climate*, 10 (10): 2690 – 2702.
- _____, & **Mesa, O. J.** 1999. La corriente superficial del oeste [“del CHOCO”] y otras dos corrientes de chorro en Colombia: climatología y variabilidad durante las fases del ENSO, *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*. 23(89): 517 – 528.
- _____, & **Mesa, O.J.** 2000. On the existence of Lloró (the rainiest locality on Earth): Enhanced ocean-atmosphere-land interaction by a low-level jet. *Geophysical Research Letters*, 27 (11): 1675 – 1678.
- _____, & **Salazar, L. F.** 2004. Annual and interannual (ENSO) variability of spatial scaling properties of a vegetation index (NDVI) in Amazonia. *Remote Sensing of Environment*, 93(3), 391–401. doi:10.1016/j.rse.2004.08.001
- _____, **Pulwarty, R., y Waylen, P.** 2006b. “Modern climate variability in northern South America and southern Mesoamerica: Implications for the interpretation of paleorecords” *Holanda Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 234: 3 – 27.
- _____, **Jaramillo, A., & Mantilla, R.** 2000. Amplificación de las anomalías de la humedad del suelo y del índice “NDVI” por El Niño en Colombia. En: Congreso Latinoamericano de Hidráulica, Córdoba, 10 p.
- _____, **Waylen, P., & Pulwarty, R.** 2006a. Annual and inter – annual variability of present climate in northern South America and Southern Mesoamerica. *PALAEO*, 234: 3 – 27.
- _____, **Vélez, J., Mesa, O., Cuartas, A., Barco, J., Mantilla, R., Mejía, J., Hoyos, C., Ramirez, J., Ceballos, L., Zuluaga, M., Arias, P., Botero, B., Montoya, M., Giraldo, J., & Quevedo, D.** 2007. Linking long – term water balances and statistical scaling to estimate river flows along the drainage network of Colombia, *Journal of Hydrologic Engineering*, 12 (1): 4 – 12.
- _____, **Álvarez, D. M., & Rueda, Ó. a.** 2010. Hydroclimatic variability over the Andes of Colombia associated with ENSO: a review of climatic processes and their impact on one of the Earth’s most important biodiversity hotspots. *Climate Dynamics*, 36(11-12), 2233–2249. doi:10.1007/s00382-010-0931
- Peixoto, J. P., & Oort, A. H.** 1992. *Physics of Climate*. American Institute of Physics. New York.
- Puma, M. J., Michael, C. A., Rodríguez-Iturbe, I., & Guswa, A. J.** 2005. Functional relationship to describe temporal statistics of soil moisture averaged

- over different depths. *Advances in Water Resources*, 28: 553 – 566. doi:10.1016/j.advwatres.2004.08.015
- Ramillien, G., Bouhours, S., Lombard, A., Cazenave, A., Flechtner F., & Schmidt, R.** 2007. Land water storage contribution to sea level from GRACE geoid data over 2003 – 2006, *Global and Planetary Change*, 60: 381 – 392.
- Rangel, Ch., J.O., P. & Lowy, C.** 1993. Tipos de vegetación y rasgos fitogeográficos en la región pacífica de Colombia. Tomo I. p. 182 – 98. En: P. Leyva (ed.). Colombia Pacifico. Fondo FEN. Bogotá, DC.
- Ridolfi, L., D’Odorico, P., Porporato A., & Rodríguez – Iturbe, I.** 2003. Stochastic soil moisture dynamics along a hillslope. *Journal of Hydrology*, 272: 264 – 275.
- Rodríguez-Iturbe, I., Porporato, A., Rindolfi, L., Isham V., & Cox, D.R.** 1999. Probabilistic modelling of water balance at a point: The role of climate, soil and vegetation. *Proceedings Royal Society of London, Series A*, 4155: 3789 – 3805.
- Rueda, O.** 2008. Modelamiento de la humedad del suelo en la región cafetera de Colombia bajo diferentes coberturas vegetales. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas. Tesis: Magister en Ingeniería. Medellín.
- Sasgen, I., Martinee, Z., & Fleming, K.** 2007. Regional ice – mass changes and glacial – isostatic adjustment in Antarctica from GRACE. *Earth and Planetary Science Letters*, 264: 391 – 401.
- Schöngart, J., & Junk, W. J.** 2007. Forecasting the flood-pulse in Central Amazonia by ENSO-indices. *Journal of Hydrology*, 335(1-2), 124–132. doi:10.1016/j.jhydrol.2006.11.005
- Seitz, F., Schmidt, M., & Shum, C. K.** 2008. Signal of extreme weather conditions in central Europe in GRACE 4-D hydrological mass variations. *Earth and Planetary Science Letters*, 268: 165 – 170.
- Schmidt, R., Schwintzer, P., Flichtner, F., Reigber, Ch., Gutner, A., Doll, P., Ramillien, G., Cazenave, A., Petrovic, S., Jochmann, H., & Wunsch, J.** 2006. GRACE observations of changes in continental water storage. *Global and Planetary Change*, 50(1-2): 112 – 126. doi:10.1016/j.gloplacha.2004.11.018
- Snow, J. W.** 1976. The climate of northern South America. En *Schwerdtfeger, W.* (Ed.), *Climates of Central and South America*. (pp. 295 – 403). Amsterdam, The Netherlands.
- Tapley, B. D., Bettadpur, S., Ries, J. C., Thompson, P. F., & Watkins, M. M.** 2004a. GRACE Measurements of mass variability in the earth system. *Science*, 305 (5683): 503 – 505.
- _____, **Bettadpur, S., Watkins M. M., and Reigber, C. H.** 2004b. The gravity recovery and climate experiment: mission overview and early results, *American Geophysical Union*, 6p. Disponible en : www.csr.utexas.edu/grace/publications/papers/2004GL019920.pdf
- Thomas, J. B.** 1999. An analysis of gravity-field estimation based on intersatellite dual – 1 – way biased ranging, *Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California*. 195 p. Disponible en <http://handle.dtic.mil/100.2/ADA410563>
- Wahr, J.** 1996. *Geodesy and Gravity, Class Notes*. Department of Physics University of Colorado, Samizdat Press. Boulder, USA.
- Xavier, L., Becker, M., Cazenave, A., Longuevergne L., Llovel, W., & Rotunno Filho, O.C.,** 2010. Inter-annual variability in water storage over 2003–2008 in the Amazon Basin from GRACE space gravimetry, in situ river level and precipitation data. *Remote Sensing of Environmental*, 114 (8): 1629 – 1637. doi: 10.1016/j.rse.2010.02.005.
- Xion, L. & Gotze, H. J.** 2001. Tutorial Ellipsoid, geoid, gravity, geodesy, and geophysics. *Geophysichs*, 66 (6): 1660 – 1668.

MATERIALES POLIMÉRICOS EN NANOMEDICINA: TRANSPORTE Y LIBERACIÓN CONTROLADA DE FÁRMACOS.

Cristiam Fernando Santa*, Betty Lucy López Osorio**

RESUMEN

La aparición de nuevas enfermedades, así como la falta de un procedimiento eficaz y menos tóxico para el tratamiento enfermedades como el cáncer, han impulsado el desarrollo de sistemas de transporte y liberación controlada de fármacos. La nanomedicina, un área de gran crecimiento durante las últimas décadas, hace uso de ensambles nanométricos (nanotransportadores) para la liberación controlada de medicamentos. Esta, no solo supera los inconvenientes de los tratamientos clásicos de las enfermedades, si no que también aporta diversas mejoras y nuevas posibilidades. El presente trabajo presenta una revisión de los principales aspectos del diseño de nanotransportadores poliméricos para la liberación controlada de medicamentos.

Palabras clave: nanomedicina, transporte y liberación controlado de fármacos, nanotransportadores poliméricos.

Polymers in nanomedicine: controlled drug transport and delivery

ABSTRACT

The appearance of new diseases and the lack of effective treatments of diseases like cancer have enhanced the development of controlled drug transport and delivery systems. Nanomedicine, one area that has grown through the last decades, uses nanometric assemblies (nanotransporters), for controlled drug delivery. Nanomedicine not only overcomes the drawbacks of classical treatments of diseases, but presents benefits and new possibilities. This papers review the main aspects for the design of the polymeric nanotransporters for controlled drug delivery.

Keywords: nanomedicine, controlled drug transport and delivery, polymeric nanotransporters.

* Grupo Ciencia de los Materiales, Instituto de Química, Universidad de Antioquia, A.A. 1226, Medellín, Colombia

** Betty.lope@gmail.com

1. Introducción

El área conocida como nanomedicina, emplea ensamblajes o materiales nanométricos para el transporte y liberación controlada de fármacos en el tratamiento de diversas enfermedades. Es un campo multidisciplinario donde convergen áreas como la ingeniería, la química, la biología, la medicina y la ciencia de materiales. Esta disciplina ha presentado un gran crecimiento durante las últimas décadas donde se encuentra que el número de reportes científicos, patentes y recursos económicos relacionados con ella han experimentado un crecimiento exponencial (Grund et al., 2011). La necesidad del desarrollo de la nanomedicina como una alternativa para el tratamiento de enfermedades radica en el hecho de que la medicina tradicional, que se basa en la dosificación directa de los fármacos, falla a la hora de tratar enfermedades como el cáncer e incluso carece de opciones cuando se requiere tratar de enfermedades en el cerebro (Vilar et al. 2012, Ogier et al. 2009). Las principales fallas consisten en una incorrecta biodistribución del fármaco (baja especificidad) y una baja estabilidad o solubilidad de este, lo cual conlleva a altas toxicidades de los tratamientos, ya que se deben usar mayores dosificaciones del fármaco, para lograr el efecto deseado. Los nanotransportadores no solo subsanan estas deficiencias, sino que ofrecen mayores ventajas como la posibilidad de hacer un control y diagnóstico externo del tratamiento, y además abren la posibilidad de tratamientos múltiples empleando diversos fármacos simultáneamente, dosificaciones controladas del medicamento permitiendo tratamientos a corto, mediano y largo plazo (Martín del Valle et al., 2009) Los polímeros han probado ser de los materiales más promisorios para la fabricación de los nanotransportadores, en parte gracias a la gran variedad y versatilidad que presentan estas macromoléculas (Gil & Hudson, 2004). Centenares de estructuras químicas, modulación de sus propiedades fisicoquímicas desde su síntesis, propiedades como biodegradabilidad y biocompatibilidad, los hacen grandes candidatos como materia prima en la producción de nanotransportadores.

Los nanotransportadores son sistemas de alta complejidad, que deben cumplir con características como ser biocompatibles, no generar respuestas inmunes, y llegar al sitio específico de acción, entre otras. Debido a esta complejidad se requiere conocer cada uno de los aspectos que influyen tanto en la preparación como en el uso de dichos nanotransportadores. Por lo tanto en esta revisión se pretende resaltar los aspectos más relevantes en el diseño de nanotransportadores poliméricos de fármacos, comenzando por la correcta elección del material con el que se fabricara el nanotrasportador, donde se resaltan las ventajas del uso de polímeros así como los pros y contras tanto de los polímeros sintéticos como

naturales. Luego se analiza el comportamiento y los diversos efectos a los cuales están sujetos los nanotransportadores cuando se encuentran en el torrente sanguíneo. Subsiguientemente se revisan las funcionalizaciones que pueden y/o deben realizarse al nanotransportador, en busca de una liberación del fármaco en el sitio de interés. Estas funcionalizaciones pueden otorgar ventajas adicionales como la posibilidad de detectar, controlar los nanotransportadores y fármacos además de un diagnóstico de las enfermedades mediante factores externos. Se discute posteriormente la amplia versatilidad de los polímeros en cuanto a su composición y topología, y como estos aspectos afectan el desempeño del nanotransportador, así como el mecanismo de liberación del fármaco, donde se discuten el caso especial de los polímeros sensibles a estímulos. Por último se resalta en qué dirección están yendo las nuevas investigaciones en el campo de la nanomedicina así como las deficiencias que aún presentan este tipo de tratamientos.

2. Aspectos relevantes para el diseño de nanotransportadores poliméricos

2.1 Materiales

2.1.1 Ventajas de los materiales poliméricos

La química de polímeros ha dotado a los científicos con un gran catálogo de estructuras químicas, que sigue creciendo debido al desarrollo de nuevos métodos de polimerización y la síntesis de nuevos monómeros. Las diversas metodologías sintéticas con que se cuenta, no solo permiten una correcta escogencia de la estructura química si no también una modulación exacta de las propiedades fisicoquímicas de estos, lo cual permite la posibilidad de encontrar un material polimérico que cumpla con las especificaciones necesarias en un gran rango de aplicaciones. La nanomedicina no es una excepción y se encuentran polímeros que poseen características necesarias en esta área como biodegradabilidad, biocompatibilidad, baja o nula inmunogenicidad y citotoxicidad.

Finalmente la versatilidad de los polímeros y sus métodos de síntesis, permite no solo el control de su naturaleza química y propiedades fisicoquímicas, sino que además permiten la fácil modificación de estos, durante o luego de su síntesis lo cual proporciona un mayor rango posibilidades de ser usados como nanotransportadores.

2.1.2 Polímeros sintéticos y Polímeros naturales

Los polímeros obtenidos de fuentes naturales (plantas, hongos, animales y/o bacterias) son una gran opción debido a su alta biocompatibilidad y biodegradabilidad. Sin embargo

el uso de estos polímeros en nanomedicina puede ser difícil debido a variaciones en sus propiedades que se presentan de lote a lote. Por otra parte la producción de polímeros sintéticos puede estandarizarse con mayor facilidad, y con un escalamiento más sencillo. Estos presentan desventajas en el momento de evaluar sus propiedades biológicas, ya que muchos de ellos son altamente inmunogénicos y no biocompatibles y/o biodegradables. Aun así dada la gran variedad de estructuras poliméricas conocidas hoy en día, se presentan varias opciones dentro de las cuales destacan el poliláctico (PLA), y sus derivados, el polietilenglicol (PEG), las policaprolactonas (PCL) entre otras. Debe tenerse en cuenta a la hora de escoger el polímero que se va a emplear, no solo su estructura química y sus propiedades fisicoquímicas y biológicas, sino también la metodología de polimerización a ser empleada, esta debe permitir obtener el polímero sin impurezas que afecten su desempeño biológico.

2.2 Nanotransportadores en el torrente sanguíneo

Para el tratamiento de muchas enfermedades, es necesario que el fármaco viaje a través del torrente sanguíneo, hasta llegar a su sitio de acción. Primero debe de evitarse la adhesión de los nanotransportadores a las paredes de los vasos, o su agregación debido a una baja estabilidad coloidal, situaciones que desembocan en la formación de trombos o embolias (Grund et al., 2011). Además de esto deben considerarse dos efectos que afectan de sobremanera la biodistribución de los nanotransportadores y posteriormente del fármaco liberado. Estos efectos son el efecto de retención y permeabilidad mejorada (EPR por sus singlas en inglés) y la captura de los nanotransportadores por parte del sistema retículo endotelial (SRE) (Chaudhari et al., 2012).

2.2.1 El efecto EPR y la captura por parte del SRE

El tamaño de los sistemas de liberación controlada de droga es de extrema importancia, ya que este es uno de los factores que determinan, el tiempo de circulación del nanotransportador y el destino donde estos se acumulan y liberan el medicamento, mediante la utilización del efecto EPR (Figura 1).

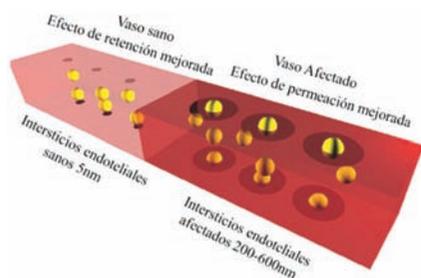


Figura 1. Esquematización del efecto EPR

En el caso ideal los nanotransportadores se mantienen en el torrente sanguíneo el tiempo suficiente para llegar al sitio de acción. Esto se logra con un tamaño lo suficientemente grande ($>5\text{nm}$) para impedir la permeabilidad de los nanoensambles por los intersticios endoteliales. Partículas con este tamaño presentan efecto de retención mejorada comparada con el fármaco libre. El tamaño máximo de los transportadores se determina por dos factores: Primero estos deben ser lo suficientemente pequeños ($<200\text{nm}$) para que los macrófagos del cuerpo no los detecten, segundo (este aspecto es de suma importancia en el tratamiento de enfermedades cancerígenas), luego de evadir los macrófagos el transportador tiene más posibilidades de llegar al tejido enfermo, en el cual los intersticios endoteliales son más grandes ($200\text{nm}-600\text{nm}$ dependiendo del tipo de tumor) debido a la creación acelerada y descontrolada de nuevos vasos causada por el cáncer (Cho et al., 2008). Los nanotransportadores podrán entonces atravesar dichos intersticios y ser retenidos preferencialmente en los tejidos afectados por el tumor (Grund et al. 2011, Greish 2012, Greish 2007).

2.2.2 El efecto máscara y la funcionalización con polietilenglicol.

Otra forma de evitar la captura del nanotransportador por parte del macrófago, es una funcionalización superficial de este, que impida el reconocimiento por parte del macrófago, esto se conoce como efecto máscara. El polímero usado para esto debe ser un polímero hidrofílico, para que provea estabilidad coloidal en el sistema sanguíneo, no-iónico para evitar interacciones con proteínas específicas que marcan el transportador (proceso conocido como opsonización) para su posterior fagocitosis, y de un peso molecular considerable para proveer una protección estérica eficiente. El polietilenglicol ($<20\text{kDa}$) o polióxido de etileno ($>20\text{kDa}$) es el polímero más utilizado con este propósito (Knop et al., 2010). Se ha reportado por ejemplo que nanopartículas de poli(n-butilcianoacrilato) recubiertas con PEG, son fagocitadas tres veces menos que partículas de poli(n-butilcianoacrilato) sin modificar (Chaudhari et al., 2012). Además, esta estrategia se ha utilizado también para funcionalizar péptidos, proteínas y otros fármacos directamente (Harris & Veronese, 2003), demostrando una menor opsonización y captura de los fármacos. A pesar de su gran uso el PEG presenta varias desventajas como son la posibilidad de una respuesta inmunológica, cambios en el comportamiento fármaco-cinético del medicamento, la toxicidad de los subproductos de la síntesis del PEG (1,4 dioxano y óxido de etileno, por lo cual se debe utilizar PEG grado farmacéutico en todas las aplicaciones). Además el PEG no es biodegradable, y por lo tanto debe ser de bajo peso molecular para poder ser excretado vía renal, y no bioacumularse (Knop et al., 2010). Diversas alternativas

como el poliácido glutámico, poliglicerol, poliacrilamidas, entre otras están siendo evaluadas como remplazos, pero su estudio está aún en etapas muy preliminares en comparación con el amplio uso y conocimiento que se tiene del PEG.

2.2.3 Herramientas sintéticas para la funcionalización con PEG.

El PEG puede ser enlazado o absorbido al nanotransportador. En el caso de nanopartículas poliméricas el proceso de adsorción de PEO se puede llevar a cabo mediante la estabilización coloidal de estas usando surfactantes tipo copolímero en bloque A-B o A-B-A donde el bloque A es polióxido de etileno PEO y el bloque B polióxido de propileno PPO, dichos surfactantes se comercializan con el nombre de Poloxameros® o Pluronic® (Stolnik et al., 1995). El enlace covalente del PEG con el nanotransportador, se realiza utilizando los grupos funcionales terminales tipo alcohol del PEG, que pueden ser modificados (transformados en ácidos, cloruros de ácido, etc). Este proceso puede realizarse antes de la síntesis del nanotransportador (copolimerización), durante la formación del nanotransportador (Bodnar et al., 2006) o luego de haber preparado el nanotransportador. En la formación de copolímeros el PEG puede ser utilizado como macroiniciador (Xiao et al., 2010), o como macromonomero (Papadimitriou et al., 2012).

2.3 Funcionalización de los nanotransportadores

Las funcionalizaciones de los nanotransportadores (Incluida la funcionalización con PEG ya mencionada), se clasifican principalmente en dos tipos, según la función a cumplir. El primer tipo de funcionalización tiene como objetivo que el nanotransportador llegue y se acumule en el sitio deseado, ya sea un tumor, un órgano o un tejido mediante fenómenos como el efecto EPR o mediante interacciones con receptores o dianas terapéuticas que poseen las células de este sitio. Este primer tipo de funcionalizaciones se conocen con el nombre vectorización. El segundo tipo de funcionalizaciones se llevan a cabo para controlar el transporte, diagnóstico y seguimiento de la biodistribución del nanotransportador mediante estímulos externos.

2.3.1 Vectorización pasiva.

Consiste en el control del tamaño del nanotransportador o en la funcionalización con agentes que provean efecto mascara, lo cuál evita (o propicia en el caso de la necesidad de transporte a órganos como el riñón) la fagocitosis. El proceso funcionalización con PEG para dotar el nanotransportador de una protección contra la captura por el SRE, también es considerado una vectorización pasiva (Farokhzad & Langer, 2009). Basile y colaboradores (Basile et al., 2012) resumen

varios sistemas que utilizan la vectorización pasiva para llegar al sitio de acción.

2.3.2 Vectorización activa.

Esta vectorización se realiza con el fin de atravesar las barreras biológicas específicas que el nanotransportador debe cruzar para luego liberar el medicamento en el sitio deseado. Ya sabemos que mediante el efecto EPR las nanopartículas se acumulan en los tejidos infectados por tumores, luego de esto, mediante una interacción entre los vectores activos (moléculas ancladas al nanotransportador) y las dianas terapéuticas (receptores situados en la membrana de las células) el nanotransportador es internalizado con una mayor eficiencia y especificidad en las células afectadas, aumentando la especificidad del tratamiento lo cuál reduce los efectos secundarios del medicamento (Farokhzad & Langer, 2009). Esta vectorización también es usada no solo para permear la membrana celular, si no también para permear barreras como la hematoencefálica, que debe ser atravesada en los proceso de transporte de fármacos al cerebro (Costantino et al., 2005). Los vectores activos, van desde moléculas pequeñas como los azúcares entre ellos la manosa (Yu et al., 2013), vitaminas como el ácido fólico (Basile et al., 2012), pasando por proteínas pequeñas, ácidos nucleicos, oligo-proteínas (Costantino et al., 2005) hasta llegar a los anticuerpos monoclonales (Nobs et al., 2004). Este proceso se encuentra cada vez mas y más reportado, y se busca establecer como una parte mandatoria del proceso de diseño y producción de los nanotransportadores, gracias a la gran especificidad que provee a estos.

2.3.3 Funcionalización para el diagnóstico y control externo.

Los nanotransportadores han sido modificados también mediante la inclusión de partículas metálicas magnéticas (Mahmoudi et al., 2011), puntos cuánticos (Qi & Gao, 2008) y moléculas fluorescentes (Huang et al., 2004). Este tipo de modificaciones permite mediante medios externos (magnéticos y espectroscópicos), el seguimiento y control (en el caso de las partículas magnéticas) de la biodistribución del nanotransportador, además de un diagnóstico de las enfermedades. Los nanotransportadores que incluyen partículas metálicas (magnéticas y puntos cuánticos) en su estructura, generalmente se preparan mediante el recubrimiento de dichas partículas con una capa polimérica. En el caso de las moléculas fluorescentes estas son enlazadas covalentemente al polímero antes de la preparación del nanotransportador. Estas tres posibles modificaciones tienen como ventajas, que son inertes, y que las posibilidades de su detección y control permanecen invariantes con el tiempo. Una ventaja adicional de las nanopartículas magnéticas, es el fenómeno conocido como hipertermia magnética, el cuál consiste en

el calentamiento de dichas partículas cuando son sometidas a campos magnéticos alternantes. Esto ha sido usado en el tratamiento del cáncer y ha sido también acoplado a partículas termosensibles, creando así un método de liberación con control externo (ver sección 2.7.2)(S. Wang et al., 2013)

2.4 Topología

La topología o arquitectura de los polímeros a utilizar en la fabricación del nanotransportador influye en el posterior desempeño de estos. Los polímeros a utilizar pueden ser lineales (homopolímeros, copolímeros en bloque, al azar y alternados), ramificados (polímeros tipo estrella, copolímeros de injerto, dendrímeros, dendrímeros en bloque, dendrímeros de injerto y polímeros altamente ramificados) o entrecruzados (Redes poliméricas simples, interpenetrantes y semi-interpenetrantes) (Qiu & Bae, 2006). Queda fuera del alcance de esta revisión la discusión de la influencia de cada tipo de arquitectura en el desempeño del nanotransportador y solo se ejemplificará esto en el uso de copolímeros en bloque, de injerto y homopolímeros.

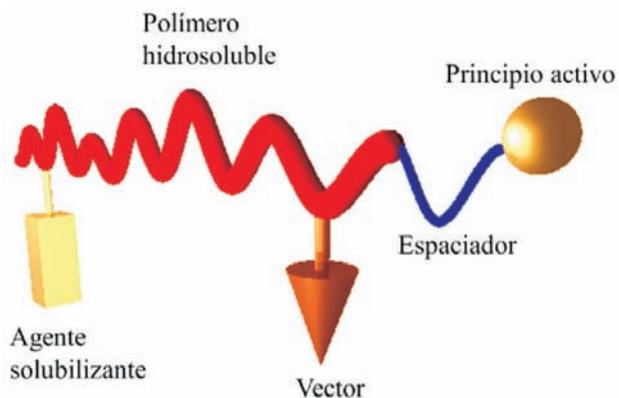


Figura 2. Esquematización de un pro-fármaco

En la Figura 2 se esquematiza la estructura de un polímero lineal siendo utilizado directamente como nanotransportador. El ensamble entre este y el fármaco, es conocido como pro-fármaco. El fármaco o principio activo es generalmente enlazado al polímero mediante un espaciador. Es mandatorio que este ensamble sea soluble en agua, por eso además del fármaco, el polímero puede ser funcionalizado con un agente de solubilización además de un vector activo. En este tipo de nanotransportador, el polímero escogido no solo afecta la solubilidad, si no que en conjunto con el espaciador son los responsables del mecanismo y la cinética de la liberación del principio activo y en conjunto con el vector son los responsables de la biodistribución y la citotoxicidad del nanotransportador (Qiu & Bae, 2006).

Los copolímeros en bloque más utilizados en la liberación controlada de medicamentos, son los anfífilicos. Estos copolímeros poseen al menos un bloque con características hidrofílicas y uno con características hidrofóbicas (Fig 2). En estos copolímeros cuando se requiere utilizar la estrategia de funcionalización con PEG, este corresponde al segmento hidrofílico del copolímero. La rigidez, longitud y proporción de los bloques, controlan el tipo de ensamble que constituirá el nanotransportador (ver sección 2.5), además en conjunto con el segmento hidrofílico controlan la biodistribución y el tiempo de circulación del nanotransportador; y en conjunto con el segmento hidrofóbico regirán tanto la encapsulación como la liberación del principio activo (Qiu & Bae, 2006). Un claro ejemplo de esto fue reportado por Rodríguez-García y colaboradores (Rodríguez-García et al., 2011) quienes mediante el control de la rigidez e hidrofobicidad del segmento hidrofóbico, (Polibutadieno PDB vs poli óxido de etileno) en vesículas preparados a partir copolímeros PBD-b-PEO ó PEO-b-PPO-b-PEO, pudieron controlar la liberación de calceína y rodamina. La hidrofobicidad del segmento de PDB es tan alta, que la bicapa formada por estos es muy rígida, e impide por completo la liberación de ambas sustancias.

Como ocurre para los copolímeros en bloque, también los copolímeros de injerto más utilizados son aquellos que poseen características anfífilicas. En general están compuestos de un esqueleto hidrofóbico y ramificaciones hidrofílicas (Fig 3). Para este tipo de ensambles, a parte de los polímeros utilizados como segmentos hidrofóbico e hidrofílico, la cantidad de injerto o grado de sustitución determina, en el caso de hidrogeles termosensibles (ver sección 2.7) preparados a partir de estos, a que temperatura se liberará el fármaco, o en el caso de uso de micelas, determina su concentración crítica micelar.

No solo cada arquitectura en particular tiene parámetros que permiten el control de la liberación, si no que al cambiar de arquitectura, manteniendo constante los polímeros utilizados se afectan las características del nanotransportador. Essa y colaboradores reportaron (Essa et al., 2010) el uso nanopartículas de PLA y de dos tipos de copolímeros de PLA y PEG, uno tipo tribloque (PLA-b-PEG-b-PLA) y uno de injerto (PLA-g-PEG). La arquitectura afectó la disposición de las cadenas de PEG en las nanopartículas, y la estabilidad coloidal de éstas, donde las NP de PLA-g-PEG fueron más estables debido a una mayor exposición de las cadenas de PEG causada por la arquitectura. Además también se reportó una velocidad de liberación diferente para los tres casos siendo mayor la del copolímero en bloque.

2.5 Autoensamble de copolímeros en bloque, tipos de nanotransportadores

Aunque se continúan estudiando/utilizando algunos homopolímeros (Rancan et al., 2009) como sistemas de transporte de

fármacos, la gran tendencia es la modificación de estos, lo cual provee múltiples ventajas (**Dash & Konkimalla**, 2012). La síntesis de copolímeros es una de las herramientas más reportadas con este fin. Estos proveen no solo la posibilidad de modificar con PEG el nanotransportador, si no que brindan la posibilidad de tener topologías más diversas las cuales influyen el comportamiento del nanotransportador

en diferentes maneras. Dentro de los copolímeros, los copolímeros en bloque y de injerto (Incluyendo los dendrímeros de bloque e injerto) llaman la atención por su habilidad de autoensamblarse en medios acuosos formando diferentes tipos de ensamblajes (**Homberg et al.**, 2002). Dentro de estos tipos se encuentran las micelas (esféricas, reversas, cilíndricas, tipo gusano), ensamblajes lamelares, estructuras bicontinuas, las nanopartículas y las vesículas (Fig 3).

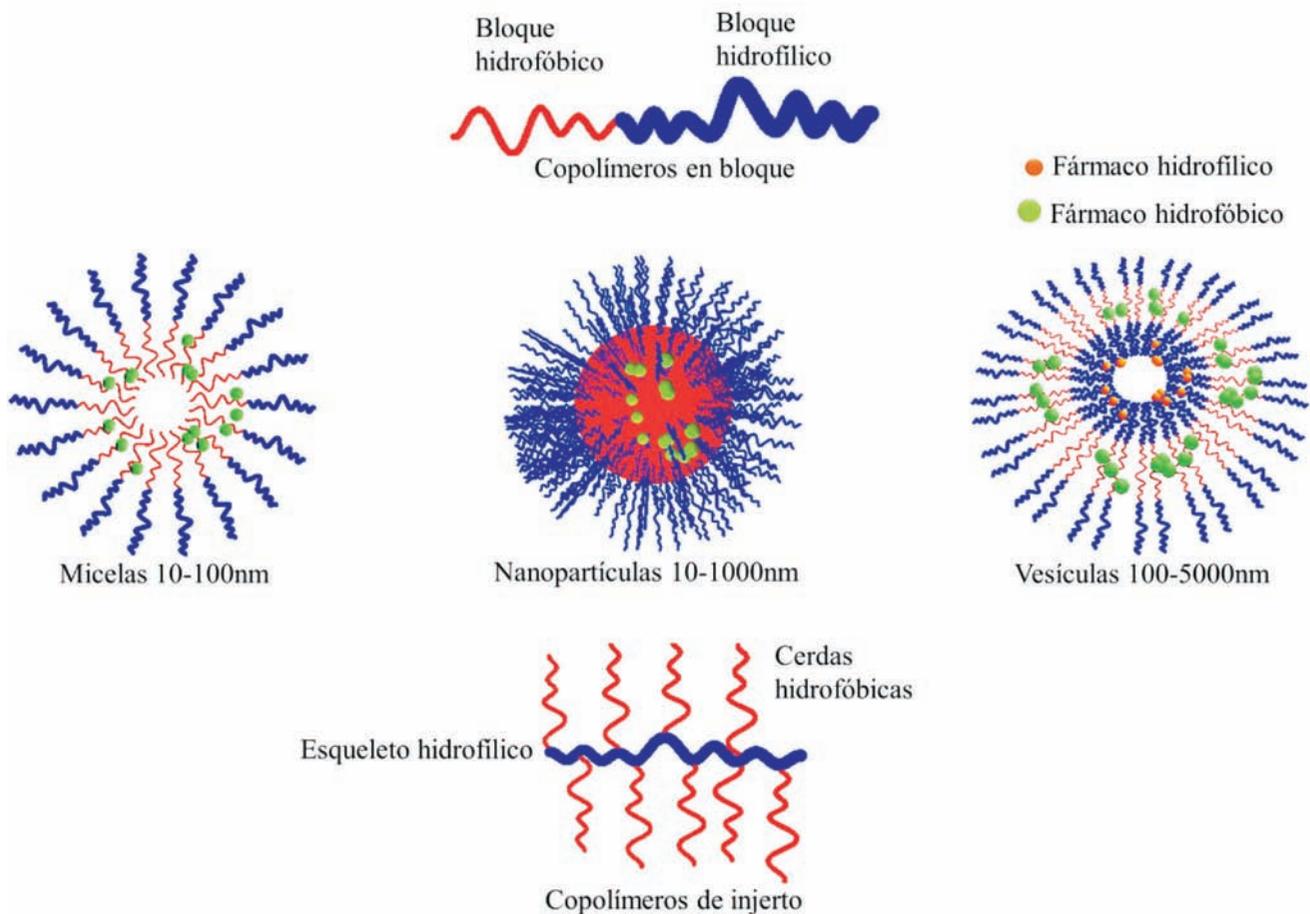


Figura 3. Esquematación de los copolímeros en bloque y copolímeros de injerto. Nanotransportadores preparados a partir de ellos

Las micelas son ensamblajes dinámicos compuestos por un núcleo líquido hidrofóbico y recubierto por cadenas hidrofílicas. Las micelas presentan tamaños entre los 10 y 100nm, por lo cual son ideales para la nanomedicina. Estos ensamblajes permiten la solubilización de principios activos hidrofóbicos en su centro líquido. Estos ensamblajes son ampliamente usados no solo en los campos de la medicina, si no en todas las áreas de la química de coloides debido a sus características tensoactivas. Por su parte las nanopartículas

preparadas a partir de copolímeros en bloque son ensamblajes con un núcleo sólido hidrofóbico, recubiertas por cadenas hidrofílicas, con tamaños entre 10-1000nm, en este tipo de ensamblajes el principio activo, que es hidrofóbico, se adsorbe, enlaza o encapsula (en el caso de partículas cuyo núcleo es un cascarón esférico) en el núcleo. Por último las vesículas son ensamblajes también con estructura dinámica, compuestas por un núcleo líquido hidrofílico, recubierto por una o más bicapas hidrofóbicas, las cuales están a su vez recubiertas

por cadenas hidrofílicas. Estos ensamblajes presentan tamaños entre 100-5000nm y poseen una ventaja en comparación con los otros ya que permite transportar simultáneamente fármacos hidrofílicos e hidrofóbicos, lo cuál es útil en el desarrollo de terapias múltiples.

El tipo de ensamblajes formados por los copolímeros depende de la longitud de los bloques, su naturaleza, y la proporción entre estos (Blanz et al., 2009). Para copolímeros PLA-b-PEG se han determinado las siguientes relaciones: cuando la fracción de PEG es menor de 0.2 los copolímeros tienden a formar ensamblajes tipo nanopartícula, cuando esta fracción está entre 0.2-0.42 se forman vesículas, finalmente si la relación se encuentra entre 0.42 y 0.5 se obtienen mezclas de micelas tipo gusano y esféricas (Ahmed & Discher, 2004). Los ensamblajes obtenidos también son afectados también por la concentración del copolímero, el medio de preparación utilizado y la utilización de mezclas de varios copolímeros.

Los dendrímeros en bloque o de injerto, también llamados micelas dendríméricas o micelas unimoleculares (Cao & Zhu, 2011), se consideran como nanotransportadores en sí (Albertazzi et al., 2012), lo cuál presenta una ventaja por que evita el paso de preparación del nanotransportador,

2.7 Mecanismos de liberación.

El mecanismo por el cual se da la liberación del fármaco es influenciado por diversos factores como el material del nanotransportador (composición, estructura, degradabilidad), el medio en el cuál se da la liberación (pH, enzimas, fuerza iónica, temperatura) y el tipo de fármaco (hidrofílicidad, estabilidad e interacción con la matriz) (Fu & Kao, 2010). En esta sección se discutirán primero los mecanismos reportados para nanotransportadores preparados tanto con polímeros no-degradables como con polímeros biodegradables, los modelos matemáticos que se derivan de cada uno de estos mecanismos, y que son usados para predecir la cinética de la liberación están fuera del alcance de esta revisión y pueden ser consultados en (Fu & Kao, 2010). Finalmente se aborda el gran avance del uso de polímeros sensibles a estímulos para tener un control en la especificidad del mecanismo de liberación.

2.7.1 Liberación controlada por polímeros no degradables y polímeros degradables

Para los polímeros no-degradables que han sido usado en sistemas de liberación controlada como polisiloxanos, poliuretanos y polietileno-co-vinilacetato, se encuentran reportados principalmente el uso de dos tipos de nanopartículas, nanopartículas tipo capsula y nanopartículas

tipo matriz, donde cada una posee un mecanismo de liberación diferente. Para las capsulas, la membrana que contiene el fármaco debe ser permeable permitiendo así la liberación de los medicamentos desde su interior. Esta liberación es controlada principalmente por la naturaleza química de la membrana y su grosor. Los nanotransportadores tipo matriz, contienen el material adsorbido y la liberación se da principalmente mediante difusión y por ende es controlada por las diferencias de concentración del fármaco entre el nanotransportador y el medio. (Fu & Kao, 2010)

Para los polímeros biodegradables, generalmente se reporta un mecanismo de erosión del polímero y liberación simultánea del fármaco. Esta erosión puede ser superficial o en todo el volumen del nanotransportador. La erosión superficial ha sido reportada para polianhídridos, policianoacrilatos y policarbonatos, por su parte la erosión en todo el volumen del nanotransportador se reporta para poliésteres como el PLA, PLGA y la Poli(ϵ -caprolactona). Para drogas altamente sensibles al medio de liberación es preferible la degradación superficial ya que se evita un contacto excesivo entre el medio y el fármaco (Grund et al., 2011). El proceso de degradación ya sea superficial o en todo el volumen, depende no solo del polímero y el medio en el que se encuentra si no también en gran parte de la cristalinidad de este, donde polímeros amorfos se degradan con mayor velocidad que polímeros semi-cristalinos (Fu & Kao, 2010).

2.7.2 Liberación controlada por polímeros con respuesta a estímulos.

Algunos polímeros presentan cambios apreciables en sus propiedades cuando son sometidas a estímulos externos físicos, químicos o biológicos, como la luz, temperatura, estímulos eléctricos, electroquímicos, fuerza iónica, cambios de pH, concentración de algunas sustancias (morfina, glucosa, urea) (Vilar et al., 2012), agentes reductores/oxidantes o enzimas. Dichos polímeros son conocidos como polímeros con respuesta a estímulos o polímeros inteligentes, y son utilizados en la liberación controlada de fármacos. Se ejemplifica el uso de los polímeros sensibles al pH, la temperatura y con respuestas biológicas ya que son los más reportados en sistemas de liberación de medicamentos. Varios autores dan un recuento más detallado de polímeros sensibles a cada uno de estos estímulos (Hu et al. 2012, Cabane et al. 2012, F. Meng et al. 2009, Gil & Hudson 2004).

Los polímeros sensibles al pH, son potencialmente aplicables en el tratamiento de tumores, donde el pH en los tejidos afectados es ligeramente menor (J. H. Park et al., 2010), hecho que se puede utilizar para desencadenar la liberación del fármaco solo en estos tejidos. Generalmente

los polímeros sensibles a cambios de pH son aquellos que pueden sufrir reacciones de protonación/ desprotonación (poliácidos o polibases), entre ellos se encuentran algunas poliaminas como la polivinilpirrolidona, poliacrilatos con grupos amina colgantes, algunos poliácidos, como el ácido poliacrílico. La poli(2-metacrililoiloxietilfosforilcolina), y las poliglucosaminas, como el quitosán se presentan como una gran opción debido a su biocompatibilidad. El pH al cual se daría la liberación de la droga sería igual al pKa de los grupos ácidos del polímero. La copolimerización se presenta de nuevo como una herramienta útil ya que mediante el control de la proporción de los polímeros en el nanotransportador se puede influenciar el nivel de sensibilidad de este al pH (utilizando un polímero sensible y otro inerte), esto fue reportado para NP preparadas a partir de mezclas de quitosano y poli n-isopropilacrilamida (Fan et al., 2008).

Los polímeros sensibles a la temperatura, usados en nanomedicina generalmente son sistemas que poseen una temperatura crítica de solución, sea inferior o superior, esto quiere decir que el polímero será insoluble por encima o por debajo de esta temperatura, respectivamente. Estas temperaturas dependen no solo de la identidad química del polímero, si no también de su peso molecular y en el caso de copolímeros de la proporción entre sus bloques. Dentro de los sistemas poliméricos mas usados con este fin se encuentran la poli n-isopropilacrilamida y sus copolímeros, los copolímeros tipo pluronic y los copolímeros de PLA-PEG (Du & O'Reilly, 2009). Lo que se pretende es que luego de que el nanotransportador llegue al sitio de acción, se de un cambio en temperatura que cause un cambio estructural (por ejemplo desagregación de micelas o vesículas) dándose así la liberación del principio activo (Du & O'Reilly, 2009). Para ejercer control sobre el cambio en la temperatura pueden ser incorporadas partículas magnéticas y hacer uso de la hipertermia magnética, con este fin se han encapsulado partículas de óxido de hierro en geles de Pluronic F127, reportando un sistema promisorio en la liberación tanto sostenida como a corto plazo (S. Wang et al., 2013).

Los nanotransportadores sensibles a estímulos biológicos son de gran interés debido a que presentan una alta especificidad en la liberación. Un sistema que presenta un valor comercial son los nanotransportadores sensibles a la glucosa, aplicables en la liberación controlada de insulina, estos se basan en la modificación de un polímero sensible al pH, con una enzima capaz de oxidar la glucosa a ácido glucónico, el cual al ser producido genera un cambio en el pH que afecta el polímero cambiando la estructura del nanotransportador y generando así la liberación de la insulina (Chaterji et al., 2007). Otra estrategia de liberación controlada, es utilizar enzimas como estímulo biológico, y consiste en hacer que

una parte o todo el nanotransportador puedan ser degradados por enzimas, entre ellas las lipasas, proteasas o glicosidasas. La alta especificidad de estos sistemas los hace ampliamente deseados (De la Rica et al., 2012).

Un tipo de sistema de liberación controlada de droga que aún no se ha discutido son los hidrogeles, se dejó hasta este momento ya que estos generalmente se usan siempre como sistemas de respuestas a estímulos, en el área de los nanotransportadores, se han preparado nanopartículas con estos, y además son muy estudiados en sistemas de liberación con sensibilidad a dos estímulos simultáneamente (F. Li et al., 2009). Generalmente son preparados mediante el uso de agentes entrecruzantes, tanto químicos como físicos, logrando así la formación de una red continua del polímero que forma el esqueleto del gel. Estos ensamblajes poseen la habilidad de hincharse o contraerse, al ser sometidos cambios de pH, de solvente, temperatura, o pueden estar hechos de polímeros sensibles a ciertas biomoléculas, y en su presencia degradarse para dar la liberación controlada (Caldorera-Moore & Peppas, 2009).

2.8 Futuro y desarrollos faltantes.

El área de los nano-transportadores de fármacos y la liberación controlada de estos usando polímeros, es un área que seguirá creciendo debido no solo a las nuevas metodologías de síntesis de polímeros, nuevos métodos de preparación de diversos ensamblajes nanométricos, la emergencia de nuevas enfermedades, las enfermedades "grandes" a las cuales aún nos enfrentamos, el creciente desarrollo en la liberación no solo de fármacos si no la terapia con genes y proteínas. Los estudios se están enfocando en la formulación de nanotransportadores multifuncionales, o el transportador "ideal", que contenga polímeros sensibles a uno o varios estímulos (probablemente biológicos), polietilenglicol u otro polímero con efecto máscara, modificación para su diagnóstico con moléculas o partículas fluorescentes y o magnéticas. Por todo esto, este campo seguirá creciendo y gracias a la gran variedad de opciones y conocimiento que se ha producido se comienza a hablar de la posibilidad del diseño de tratamientos personalizados y a la medida (Cho et al., 2008) para cada paciente en particular. A pesar de ser un campo muy amplio y con tantos participantes, se le ha dado una menor importancia a los estudios básicos por ejemplo del control de la estabilidad no solo química si no coloidal de los nanotransportadores, el diseño de modelos que permitan simular las condiciones biológicas que enfrentaran los nanotransportadores para hacer pruebas invitro de este tipo de estabilidad y se piensa que estas son las bases que servirán para nuevos desarrollos y se deben tratar mas a fondo.

3. Conclusiones

La necesidad de crear nuevos métodos que permitan la dosificación de fármacos en una forma controlada y eficiente es necesaria. La nanomedicina se presenta como una de las mejores opciones para satisfacer estas necesidades. Los materiales poliméricos debido a su gran variedad, versatilidad, facilidad de síntesis y control de sus propiedades fisicoquímicas, se posicionan como unos de los mejores materiales para usar el transporte y liberación controlada de fármacos. Para impulsar aún más el desarrollo de la nanomedicina hace falta un mejor conocimiento de cada uno de los parámetros involucrados en dicho transporte, tanto desde la escogencia de la materia prima, los efectos que sufren los nanotransportadores cuando están al interior del cuerpo humano, el control de dichos efectos desde las propiedades fisicoquímicas del nanotransportador, el proceso de liberación, y su posterior proceso de excreción. La química e ingeniería de polímeros, aportando desde el diseño de nuevos métodos de síntesis, caracterización y procesamiento de polimerización, seguro constituirán dos de las tantas áreas que seguirá impulsando el desarrollo de la nanomedicina.

4. Agradecimientos

Los Autores Agradecen a la estrategia de Sostenibilidad 2013-2014 del Comité para el Desarrollo de la Investigación -CODI- de la Universidad de Antioquia. Los autores también agradecen a Colciencias por el soporte financiero al proyecto 111552128297. Contrato RC. No. 425-2011 correspondiente a la convocatoria 521 de 2010.

5. Bibliografía

- Ahmed, F. & Discher, D.E., 2004. Self-porating polymersomes of PEG-PLA and PEG-PCL: hydrolysis-triggered controlled release vesicles. *Journal of controlled release*, 96(1), :37-53.
- Albertazzi, L.et al., 2012. Enhanced bioactivity of internally functionalized cationic dendrimers with PEG cores. *Biomacromolecules*, 13(12), :4089-4097.
- Basile, L.Pignatello, R.& Passirani, C., 2012. Active targeting strategies for anticancer drug nanocarriers. *Current drug delivery*, 9(3), :255-268.
- Blanazs, A.Armes, S.P.& Ryan, A.J., 2009. Self-Assembled Block Copolymer Aggregates: From Micelles to Vesicles and their Biological Applications. *Macromolecular rapid communications*, 30(4-5), :267-277.
- Bodnar, M.Hartmann, J.F.& Borbely, J., 2006. Synthesis and study of cross-linked chitosan-N-poly(ethylene glycol) nanoparticles. *Biomacromolecules*, 7(11), :3030-3036.
- Cabane, E.et al., 2012. Stimuli-responsive polymers and their applications in nanomedicine. *Biointerphases*, 7(1-4), :9.
- Caldorera-Moore, M. & Peppas, N. a, 2009. Micro- and nanotechnologies for intelligent and responsive biomaterial-based medical systems. *Advanced drug delivery reviews*, 61(15), :1391-1401.
- Cao, W. & Zhu, L., 2011. Synthesis and Unimolecular Micelles of Amphiphilic Dendrimer-like Star Polymer with Various Functional Surface Groups. *Macromolecules*, 44(6), :1500-1512.
- Chaterji, S.Kwon, I.K.& Park, K., 2007. Smart Polymeric Gels: Redefining the Limits of Biomedical Devices. *Progress in polymer science*, 32(8-9), :1083-1122.
- Chaudhari, K.R.et al., 2012. Opsonization, biodistribution, cellular uptake and apoptosis study of PEGylated PBCA nanoparticle as potential drug delivery carrier. *Pharmaceutical research*, 29(1), :53-68.
- Cho, K.et al., 2008. Therapeutic nanoparticles for drug delivery in cancer. *Clinical cancer research*, 14(5), :1310-1316.
- Costantino, L.et al., 2005. Peptide-derivatized biodegradable nanoparticles able to cross the blood-brain barrier. *Journal of controlled release*, 108(1), :84-96.
- Dash, T.K. & Konkimalla, V.B., 2012. Polymeric modification and its implication in drug delivery: poly-ε-caprolactone (PCL) as a model polymer. *Molecular pharmaceutics*, 9(9), :2365-2379.
- Du, J. & O'Reilly, R.K., 2009. Advances and challenges in smart and functional polymer vesicles. *Soft Matter*, 5(19), :3544-3561.
- Essa, S.Rabanel, J.M.& Hildgen, P., 2010. Effect of polyethylene glycol (PEG) chain organization on the physicochemical properties of poly(D, L-lactide) (PLA) based nanoparticles. *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics*, 75(2), :96-106.
- Fan, L.et al., 2008. Novel super pH-sensitive nanoparticles responsive to tumor extracellular pH. *Carbohydrate Polymers*, 73(3), :390-400.
- Farokhzad, O. & Langer, R., 2009. Impact of nanotechnology on drug delivery. *Acs Nano*, 3(1), :16-20.
- Fu, Y. & Kao, W., 2010. Drug release kinetics and transport mechanisms of non-degradable and degradable polymeric delivery systems. *Expert opinion on drug delivery*, 7(4), :429-444.
- Gil, E. & Hudson, S., 2004. Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates. *Progress in Polymer Science*, 29(12), :1173-1222.

- Greish, K., 2012. Enhanced permeability and retention effect for selective targeting of anticancer nanomedicine: are we there yet? *Drug Discovery Today: Technologies*, 9(2), :e161–e166.
- Greish, K., 2007. Enhanced permeability and retention of macromolecular drugs in solid tumors: a royal gate for targeted anticancer nanomedicines. *Journal of drug targeting*, 15(7-8), :457–464.
- Grund, S.Bauer, M.& Fischer, D., 2011. Polymers in Drug Delivery-State of the Art and Future Trends. *Advanced Engineering Materials*, 13(3), :B61–B87.
- Harris, J. & Veronese, F., 2003. Peptide and protein pegylation II-clinical evaluation. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 55, :1259–1260.
- Homberg, K.et al., 2002. Surfactants and polymers in aqueous solution 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd.
- Hu, J.et al., 2012. A review of stimuli-responsive polymers for smart textile applications. *Smart Materials and Structures*, 21(5), :053001.
- Huang, M.Khor, E.& Lim, L.-Y., 2004. Uptake and cytotoxicity of chitosan molecules and nanoparticles: effects of molecular weight and degree of deacetylation. *Pharmaceutical research*, 21(2), :344–353.
- Knop, K.et al., 2010. Poly(ethylene glycol) in drug delivery: pros and cons as well as potential alternatives. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 49(36), :6288–6308.
- De la Rica, R.Aili, D.& Stevens, M.M., 2012. Enzyme-responsive nanoparticles for drug release and diagnostics. *Advanced drug delivery reviews*, 64(11), :967–978.
- Li, F.et al., 2009. Study of dual responsive poly[(maleilated dextran)- graft -(N-isopropylacrylamide)] hydrogel nanoparticles: preparation, characterization and biological evaluation. *Polymer International*, 58(9), :1023–1033.
- Mahmoudi, M.et al., 2011. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy. *Advanced drug delivery reviews*, 63(1-2), :24–46.
- Martín del Valle, E.M.Galán, M.A.& Carbonell, R.G., 2009. Drug Delivery Technologies: The Way Forward in the New Decade. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(5), :2475–2486.
- Meng, F.Zhong, Z.& Feijen, J., 2009. Stimuli-responsive polymersomes for programmed drug delivery. *Biomacromolecules*, 10(2), :197–209.
- Nobs, L.et al., 2004. Poly(lactic acid) nanoparticles labeled with biologically active Neutravidin for active targeting. *European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics*, 58(3), :483–490.
- Ogier, J.Arnauld, T.& Doris, E., 2009. Recent advances in the field of nanometric drug carriers. *Future Medicinal Chemistry*, 1(4), :693–711.
- Papadimitriou, S. aAchilias, D.S.& Bikiaris, D.N., 2012. Chitosan-g-PEG nanoparticles ionically crosslinked with poly(glutamic acid) and tripolyphosphate as protein delivery systems. *International journal of pharmaceutics*, 430(1-2), :318–327.
- Park, J.H.et al., 2010. Targeted delivery of low molecular drugs using chitosan and its derivatives. *Advanced drug delivery reviews*, 62(1), :28–41.
- Qi, L. & Gao, X., 2008. Emerging application of quantum dots for drug delivery and therapy. *Expert opinion on drug delivery*, 5(3), :263–267.
- Qiu, L.Y. & Bae, Y.H., 2006. Polymer architecture and drug delivery. *Pharmaceutical research*, 23(1), :1–30.
- Rancan, F.et al., 2009. Investigation of polylactic acid (PLA) nanoparticles as drug delivery systems for local dermatotherapy. *Pharmaceutical research*, 26(8), :2027–2036.
- Rodríguez-García, R.et al., 2011. Polymersomes: smart vesicles of tunable rigidity and permeability. *Soft Matter*, 7(4), :1532–1542.
- Stolnik, S.Illum, L.& Davis, S.S., 1995. Long circulating microparticulate drug carriers. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 16(2-3), :195–214.
- Vilar, G.Tulla-Puche, J.& Albericio, F., 2012. Polymers and drug delivery systems. *Current drug delivery*, 9(4), :367–394.
- Wang, S.Liu, M.& Kang, K., 2013. Magnetic Nanoparticles and Thermally Responsive Polymer for Targeted Hyperthermia and Sustained Anti-Cancer Drug Delivery. In W. J. Welch et al., eds. *Oxygen Transport to Tissue XXXIV SE - 44*. Springer New York, :315–321 LA – English.
- Xiao, R.Z.et al., 2010. Recent advances in PEG-PLA block copolymer nanoparticles. *International journal of nanomedicine*, 5, :1057–1065.
- Yu, S.S.et al., 2013. Macrophage-Specific RNAi Targeting via “Click”, Mannosylated Polymeric Micelles. *Molecular Pharmaceutics*, :130120103716005.

ALGUNAS APLICACIONES DEL ÁCIDO POLI-L-LÁCTICO

Fabio Zuluaga¹

RESUMEN

En este artículo se describen, de manera resumida, algunos trabajos realizados en el laboratorio de polímeros de la Universidad del Valle sobre ácido polil-L-láctico (PLLA), un compuesto biodegradable. Específicamente se describe la síntesis de PLLA de alto y bajo peso molecular y su aplicación en la fabricación de dispositivos o de andamios (scaffolds) para el crecimiento de células óseas, ya sea en forma de bloques blandos, películas, bloques porosos y tornillos. La caracterización de los diferentes materiales se realizó por espectroscopia (resonancia magnética, RMN, e infrarrojo, IR), análisis térmico, y microscopía, por determinación de sus pesos moleculares (viscosimetría, cromatografía) y de sus propiedades mecánicas. Los implantes, las pruebas de biocompatibilidad y de crecimiento celular se realizaron en conejos y se evaluaron de forma macroscópica, y mediante pruebas histológicas.

Palabras clave: PLLA, implantología, ingeniería de tejidos, biocompatibilidad.

ABSTRACT

The succinct description of some works on poly(L-lactic acid) PLLA, a biodegradable compound, in the polymer laboratories of the Universidad del Valle, is the subject of this article. Specifically, the synthesis of low and high molecular weight PLA and its application in the fabrication of devices or scaffolds for bone cells growth, either in the form of soft blocks, films, porous blocks, screws, is described. The characterization of these materials was performed by spectroscopy (NMR and IR), thermal analysis, microscopy, molecular weight determination (viscometry, chromatography) and their mechanical properties. Tissue growth and biocompatibility were studied by implanting the materials in rabbits followed by macroscopic and histological evaluations.

Key words: PLLA, implantology, tissue engineering, biocompatibility.

1. Introducción

Los polímeros son compuestos cuya identidad como macromoléculas, formadas por enlaces covalentes entre unidades más pequeñas llamadas monómeros, fue propuesta por Staudinger en 1922 (Staudinger, H. *et al.*, 1922). Desde entonces se han desarrollado un sin número de aplicaciones de estos materiales, desde las fibras, las llantas, los empaques, los polímeros de ingeniería, hasta los implantes, las suturas, los lentes de contacto, las matrices para cultivo de tejidos entre otras. Su costo relativamente bajo, su resistencia a la corrosión, su baja densidad, y sus propiedades mecánicas, les ha permitido sustituir a los metales en muchas aplicaciones, a tal punto que el siglo XX fue denominado como la edad del plástico.

La gran mayoría de los polímeros sintéticos se ha diseñado para aplicaciones en ambientes hostiles que requieren una gran resistencia a diferentes esfuerzos y condiciones extremas y por lo tanto no son fácilmente degradables ya que debido a su origen reciente, la naturaleza no ha alcanzado a crear enzimas capaces de degradarlos (Mueller, R. J. *et al.*, 2006). El problema se torna cada más grave debido al incremento de la producción mundial de plástico que en el año 2001 era del orden de 140 millones de toneladas al año (Shimao, M., *et al.*, 2001). En el 2011, alcanzó los 280 millones de toneladas al año, lo que representa un aumento del 4% comparado con el año 2010 en el que se produjeron 270 millones de toneladas de plásticos (Wilfried H., 2011). Debido a su larga durabilidad y a su baja densidad ocupan un alto volumen, convirtiéndose en un problema ambiental a la hora de ser desechados. Las alternativas para paliar el impacto ambiental han sido el reciclaje, la incineración y la producción de polímeros biodegradables. Este último tema se discutirá en este artículo con base en algunas investigaciones realizadas en el laboratorio de polímeros de la Universidad del Valle (Solís&Betancur, 2007; Correa&Betancourt, 2011; Correa & Godoy, 2011; Alcalde, J.C.; 2005, Vazquez, J.D.2009, Gonzalez, 2009).

Se define como polímero biodegradable aquel que se puede convertir completamente en gas carbónico y agua, bajo ciertas condiciones, en un período no mayor de 30 días según la Norma ASTM D 5488-94, es decir puede regresar a sus compuestos de partida en el proceso de fotosíntesis. Existen normas europeas, americanas y japonesas que definen estas condiciones, las cuales varían de un continente a otro.

Los polímeros biodegradables pueden ser de origen natural como los polihidroxi-alcanoatos, los polisacáridos (celulosa, almidón, quitina) o pueden ser sintéticos como el ácido poliláctico, PLLA, el ácido poliglicólico, la policaprolactona,

el alcohol polivinílico, entre otros. Las principales aplicaciones de los polímeros biodegradables están orientadas hacia la producción de empaques, suturas, miniimplantes bioabsorbibles, como tornillos y stents, (Soares, J.S., *et al.*, 2008) la liberación controlada de fármacos (Ryttin, E., *et al.*, 2008), y la ingeniería de tejidos (Ulery, B. D., *et al.*, 2011; Savioli Lopez, M. *et al.*, 2012).

Desde hace algún tiempo se encontró que las matrices poliméricas podían estimular la regeneración de tejidos con tamaños y formas definidas, este hallazgo llevó, por ejemplo, al desarrollo de injertos vasculares obtenidos a partir de células endoteliales y politetrafluoroetileno expandido, cartílago fabricado de condrocitos y ácidos poliláctico y poliglicólico, aplicaciones para hígado a partir de hepatocitos y ácido poliglicólico, y tubos intestinales de ácido poliglicólico y enterocitos (Mitragotri S. *et al.*, 2009).

El ácido poliláctico es producido a partir del ácido láctico, un producto natural, obtenido por fermentación de fuentes renovables. El ácido láctico es un compuesto quiral que dependiendo de su origen puede ser el isómero D, el isómero L o una mezcla DL. La polimerización del ácido láctico se puede controlar para obtener diferentes pesos moleculares y diferentes grados de cristalinidad mediante una selección apropiada de los parámetros de reacción como temperatura, presión, tiempo de reacción y selección del catalizador. A su vez, el grado de cristalinidad y las propiedades físicas y mecánicas del producto dependen del peso molecular y del isómero escogido para realizar la polimerización. Mientras el PLLA y el PDLA son semicristalinos el PDLLA es amorfo.

La policondensación a temperaturas cercanas a 150 °C y presiones de 40-60 Torr produce PLLA de bajo peso molecular, adecuado para producir bloques blandos moldeables manualmente, mientras que la depolimerización del oligómero, seguida de sublimación, da lugar al dímero del ácido láctico, denominado lactide en inglés, que denominaremos lacturo de ahora en adelante, el cual por polimerización con catalizadores, a temperaturas ligeramente mayores y bajo atmósfera inerte, genera PLLA de peso molecular más alto, apropiado para producir películas, tornillos y bloques duros. El catalizador más usado para la síntesis de PLLA de alto peso molecular es el Sn (II)-(2-etilhexanoato) conocido como octoato de estaño, el cual tiene varias ventajas como la solubilidad en solventes orgánicos, en el lacturo fundido, su estabilidad al almacenaje y su reactividad a temperaturas hasta de 180 °C. Además, ha sido aprobado por la Agencia para la Administración de alimentos y drogas de los Estados Unidos, FDA, y por lo tanto se ha ampliado sus aplicaciones biomédicas y en empaques para alimentos (Nijenkuis AJ, *et al.*, 1992).

Las características necesarias para que un material pueda ser utilizado como matriz son su biocompatibilidad, biodegradación/bioabsorción y un grado apropiado de porosidad de tal manera que después de ser implantado se reabsorba en un tiempo determinado y a su vez permita la absorción de proteínas plasmáticas y la unión con células como osteoblastos (Batchelor, A. W. 2004).

El PLLA es biodegradable, biocompatible y tiene una gran cantidad de aplicaciones industriales (Lunt, J.,1998), así como en el campo biomédico (Nampoothiri, K.M., *et al.*, 2010.)

A continuación describiremos la obtención de PLLA de alto y bajo peso molecular, su conversión en materiales para implantología.

2. Materiales y métodos

Se utilizó ácido láctico Carlo Erba al 88%, octoato de estaño y cloruro de estaño Aldrich, cloroformo, diclorometano, acetona, acetato de etilo, 1-Butanol, 1-Octanol, 1-Decanol y metanol grado analítico de Merck, ϵ -Caprolactona Alfa Aesar destilada previamente.

Los espectros de RMN se tomaron en un espectrómetro Bruker 400 Avance II usando cloroformo deuterado como solvente, los espectros de IR con espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer 1600 usando pastillas de KBr, los pesos moleculares se determinaron por viscosimetría con un viscosímetro Canon Fenske tamaño 25 con cloroformo como solvente, a 25 °C, ó por cromatografía de permeación por geles, GPC utilizando un cromatógrafo líquido Prominence LC-20AD equipado con una columna PLgel10 μ MIXED-B y estándares de poliestireno con THF como solvente a 1.0 mL/min. Los análisis térmicos se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido, DSC, TA Instruments Q100, el análisis termogravimétrico (TGA) en el equipo TA Instruments TGA2050. Se realizaron ensayos de microdureza a todas las muestras sintetizadas utilizando un Knoop/VickersTester Wilson Instrument 401MVD con una carga de 10 g con base en las normas ASTM E384-11 y ASTM STP889: Vickers Indentation Curves of Elastoplastics Materials, reportadas como HV y HV experimental respectivamente. El ensayo a compresión de las matrices porosas se realizó siguiendo la norma ASTM D1621-10 en una máquina de ensayos universales Tinius Olsen H50KS a una velocidad de 1mm/s. La morfología de los sistemas fabricados se estudió en un microscopio electrónico de barrido (SEM) Jeol JSM-6490LV con las muestras recubiertas con oro. El comportamiento de los dispositivos en condiciones reales de uso y la biocompatibilidad del material se evaluó mediante un procedimiento de implantación en

tibias de conejos (estudios *in-vivo*) siguiendo protocolos de ética animal. Para los ensayos de degradación hidrolítica, se siguió la norma internacional ASTM F1635-04a denominada: "Método Estándar para Evaluar la Degradación In Vitro de Resinas de Polímero y Formas Fabricadas Hidrolíticamente Degradables para Implantes Quirúrgicos".

2.1 Síntesis del PLLA de bajo peso molecular

La formación del polímero de bajo peso molecular se realizó mediante policondensación de la solución acuosa de ácido L- láctico sin ningún tipo de catalizador con incrementos graduales de temperatura y presión de vacío. De esta manera se controla la evaporación súbita del ácido láctico y se evita su degradación. El tiempo de reacción fue de 2 a 3 horas una vez alcanzadas la temperatura de 140 a 170 °C y una presión de 80 a 60 Torr. El producto de la reacción se disolvió en acetona y se precipitó en agua destilada con agitación vigorosa. Posteriormente se recuperó por filtración al vacío y se almacenó en un desecador durante 24 horas para eliminar completamente la humedad. Se obtuvieron 7 muestras que se sometieron a caracterización, degradación hidrolítica y se implantaron en los sujetos experimentales.

2.2. Evaluación de la degradación hidrolítica

Para este ensayo se siguió la norma internacional ASTM F1635-04a denominada: "Método Estándar para Evaluar la Degradación In Vitro de Resinas de Polímero y Formas Fabricadas Hidrolíticamente Degradables para Implantes Quirúrgicos". Las muestras de polímero se introdujeron en una solución buffer de fosfatos, con un pH alrededor de 7, y se usó un horno para simular la temperatura corporal (37 °C) en donde se incubaron las muestras. Se hicieron cálculos de pérdida de masa, hinchamiento y del cambio de pH para evaluar la resistencia a la degradación hidrolítica de las muestras. El diseño experimental utilizado permitió evidenciar que el material es biocompatible, y la degradación hidrolítica *in vivo* se da en un patrón centrípeto, en forma progresiva y simultánea con la neoformación ósea.

2.3. Implantación y evolución de la absorción del PLLA de bajo peso molecular

El material se sometió a pruebas de reblandecimiento para seleccionar las muestras que pudieran ser moldeadas entre 40 y 42 °C. Con base en este criterio se seleccionó la muestra PLLA 05 como la apta para implantación. Se realizó el proceso quirúrgico de implantación del PLLA en la tibia de 6 grupos de 5 conejos (*Oryctolagus cuniculus*), macho, raza New Zealand, con una edad de 3 meses, y un peso entre 2.800-3.600 g para lo cual se realizó una perforación en la

tibia de los sujetos de estudio, y posteriormente se implantó el material polimérico (Figura 1).

La siguiente etapa incluyó el control y seguimiento físico, fisiológico y radiográfico del material, valorando las respuestas que se pudieron presentar. Se tomaron radiografías antes y después del proceso de implantación para la tibia de cada sujeto de estudio y se siguió por dos meses el proceso de crecimiento de tejido óseo a través de micrometrías, para lo cual se realizó cada 10 días el sacrificio de 5 sujetos de estudio.



Figura 1. Defecto realizado en la tibia de un sujeto de estudio
Fuente: Solís, Y., Betancur, C. Tesis de Grado. Universidad del Valle, 2007.

2.4 Síntesis del Lacturo

Para la obtención del lacturo se mezclaron 18 g del oligómero, previamente obtenido, con 180 mg de cloruro de estaño dihidratado (1% p/p), en un balón de fondo redondo acoplado a un condensador y con un adaptador para vacío al final, usando otro balón de fondo redondo como receptor. El balón con la mezcla de reacción, sometida a agitación continua, se calentó a temperaturas entre 200 y 240 °C con presión de 80 a 60 Torr. De igual forma se utilizaron rampas de temperatura y presión para evitar la degradación del oligómero en el reactor y optimizar la formación del lacturo. Éste se recristalizó en acetato de etilo, obteniéndose 7.2 g de un sólido blanco que se almacenó en un desecador durante 24 horas.

2.5 Obtención de PLLA de alto peso molecular

La síntesis de ácido poli(L-láctico), PLLA, se realizó mediante la polimerización por apertura de anillo (ROP) de L-lacturo utilizando como catalizador SnOct_2 en ausencia de solvente. Se adicionaron 5 g de L-lacturo a un balón de vidrio de 50 mL, fondo redondo, con una boca, previamente seco y en atmósfera de argón, luego se agregaron 0.05g

de SnOct_2 . El reactor se sumergió en un baño de aceite térmicamente controlado durante 24 horas (120-140 °C). Para purificar y eliminar residuos, el producto se disolvió en cloroformo (20 ml) y se precipitó por la adición de esta solución a 100 mL de metanol bajo agitación vigorosa. Finalmente, el producto polimérico se secó al vacío a 40°C durante 24 horas obteniéndose 4.8 g de un sólido blanco. El polímero fue caracterizado mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR), resonancia magnética nuclear ($^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la Tabla 1 se reportan las condiciones de reacción para tres diferentes muestras: temperatura (T), tiempo (t) y relación molar Monómero/Catalizador (M/C).

Tabla 1. Condiciones de reacción.

Muestra	T(°C)	t (h)	M/C
PLLA- 1	120	24	5000
PLLA-2	130	24	5000
PLLA-3	140	24	5000

2.6 Producción de bloques porosos

La elaboración de los bloques porosos de PLLA se realizó con base en la técnica de moldeo por fusión (Lanza, H., 2007). Se mezclaron homogéneamente el PLLA y las partículas de cloruro de sodio, NaCl, con diferentes composiciones p/p de (20:80, 30:70, 40:60 y 50:50) y fueron colocados en un molde de disco. La mezcla PLLA/NaCl se calentó dentro del molde a una temperatura de 170 °C y se comprimió durante un tiempo de 10 min para obtener bloques sólidos los cuales fueron posteriormente cortados en cilindros de 8 mm diámetro y 4 mm de espesor. El NaCl presente en la matriz de PLLA fue disuelto sumergiendo los bloques en agua milli-Q durante 5 días, cambiando el agua milli-Q cada 24 h y finalmente se secaron a 50 °C por 24 h en un horno. Se realizó un ensayo de compresión, con probetas cilíndricas de 12.0 mm de diámetro y una altura promedio de 17.4 mm. Mediante este ensayo se determinó que los bloques que presentaron mejores propiedades mecánicas para aplicaciones médicas fueron los de la composición 30:70 (PLLA/NaCl).

2.7 Obtención de tornillos para fijación ósea

Los dispositivos fueron fabricados mediante el proceso de moldeo por transferencia del PLLA. El polímero se calentó lentamente en un horno hasta alcanzar la completa fusión del mismo, posteriormente se inyectó en moldes metálicos con cavidades en formas de tornillo de 2 mm de diámetro por 10 mm de alto los cuales fueron diseñados con base en modelos de simulación a escala natural por medio del método de análisis de elementos finitos, utilizando el software ANSYS® versión 11.0 licencia académica (Figura 2). Se estudiaron los

esfuerzos y las deformaciones generados en el implante bajo condiciones extremas de carga (valores de torque máximo producidos durante una implantación común) detectando concentradores de esfuerzos para evitar posible fracturas en estos

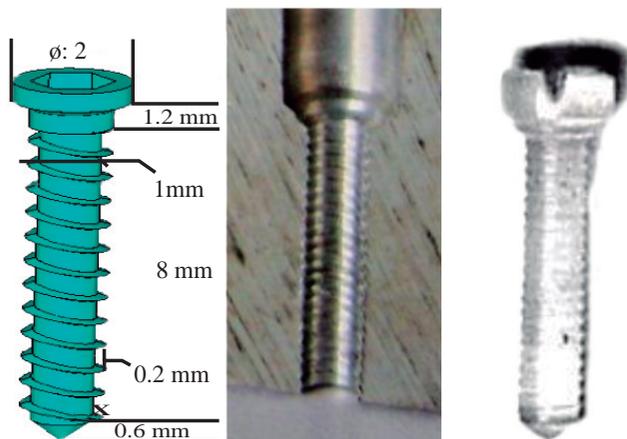


Figura 2. Diseño de los dispositivos.

2.8 Implantación de los dispositivos

Con el fin de evaluar la biocompatibilidad del tornillo y estudiar la interfaz con el tejido, se realizó una prueba piloto en la cual se implantaron tornillos en tibias de 5 conejos (*Oryctolagus cuniculus*), macho, raza New Zealand, con una edad de 3 meses, y un peso entre 2.800-3.600 g además se sujetaron auto-injertos para evaluar su poder de fijación. Para tal efecto se realizaron perforaciones en la zona cortical del hueso con una fresa redonda de 2 mm de la cual se cortó un injerto óseo de 5 x 5mm y éste se fijó a la perforación inicial con el dispositivo el cual fue ajustado con una llave y un ratchet para implantes en forma manual. Después de veinte días de implantación se realizó una evaluación macroscópica y un estudio histopatológico para evaluar posible respuesta inflamatoria. Se analizaron las condiciones de la interfaz hueso-implante y la interfaz injerto-hueso con el objetivo de estudiar el crecimiento de tejido óseo comprobando la correcta osteointegración de los implantes y fijación de los injertos.

2.9 Síntesis del poli (L-láctico) α -hidroxilo- ω -alquilo

La reacción del PLLA con los diferentes alcoholes (1-Butanol, 1-Octanol y 1-Decanol) se realizó en un balón de fondo redondo de 25 mL. Para cada muestra se mezcló el L-lacturo sintetizado, el octoato de estaño y el coiniador respectivo. La temperatura de reacción fue de 170 °C por 24 horas bajo

agitación moderada. El polímero obtenido se precipitó con diclorometano/metanol, se recuperó por filtración y se secó al vacío (17 Torr) almacenándolo en un desecador a 40 °C por 24 horas.

Tabla 2. Muestras del Poli (L-láctico) α -hidroxilo- ω -alquilo.

Nombre de la muestra	Catalizador	Coiniciador	Grupo final de cadena
PLLA/BuOH	Sn(Oct) ₂	1-Butanol	n-Butilo
PLLA/OctOH	Sn(Oct) ₂	1-Octanol	n-Octilo
PLLA/DecOH	Sn(Oct) ₂	1-Decanol	n-Decilo

2.10 Síntesis de poli (L-láctico-co- ϵ -caprolactona)

La síntesis de los copolímeros se realizó variando el porcentaje en peso de la ϵ -caprolactona con respecto al L-lacturo (4, 10 y 15%). Para cada muestra se mezclaron los dos monómeros en las proporciones respectivas junto con el octoato de Estaño al 0.2% p/p. El sistema fue calentado a 120° C por 72 horas. Finalmente el copolímero sintetizado se precipitó con diclorometano/metanol, se recuperó por filtración y se secó al vacío (17 Torr) almacenándolo en un desecador a 40 °C por 24 horas.

Tabla 3. Muestras del copolímero poli (L-láctico-co- ϵ -caprolactona)

Nombre de la Muestra	L-lacturo (%)	ϵ -caprolactona (%)
LC96-ECL4	96	4
LC90-ECL10	90	10
LC85-ECL15	85	15

3. Resultados y discusión

3.1 PLLA de bajo peso molecular

Este material se preparó según se describe en la parte experimental, obteniéndose un sólido blanco que se moldeó manualmente para producir bloques blandos. Se obtuvieron siete oligómeros, mediante pequeñas variaciones de presión y temperatura cuyos pesos moleculares se determinaron por viscosimetría empleando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (Ecuación 1)

$$(\eta) = kM_v^a \quad (1)$$

En la cual:

(η) = viscosidad intrínseca

M_v = peso molecular viscosimétrico promedio

k y α = constantes determinadas para un sistema dado conformado por polímero/solvente/temperatura.

Como el PLLA es soluble en disolventes orgánicos clorados, se utilizó CHCl_3 a 25 °C. Las constantes para el sistema PLLA/ CHCl_3 son K (dl/g) = 7.4×10^{-5} , α = 0.87. La Tabla 4 presenta los valores de peso molecular viscosimétrico para las diferentes muestras de PLLA.

Los datos obtenidos se pueden ver en la tabla siguiente

Tabla 4. Pesos moleculares promedio viscosos del PLLA en orden ascendente. (M_v para muestras de PLLA obtenidos a diferente presión, temperatura y tiempo).

No Muestra PLLA	Viscosidad. Intrínseca (g/dl)	Peso Molecular M_v (g/mol)
05	0,0719	1645,34
06	0,0759	1765,20
07	0,0840	2013,65
01	0,0917	2256,59
08	0,1477	4190,81
02	0,1524	4364,82
03	0,1783	5351,72
04	0,2555	8538,90

El peso molecular promedio viscoso M_v se incrementó con aumentos de tiempo, temperatura y disminución de presión. El peso molecular de las muestras para la aplicación específica (bloques blandos), especialmente para la fabricación de matrices de relleno óseo, no debe ser muy alto ya que éstas no requieren alta resistencia mecánica, por esa razón, materiales con bajo peso molecular como el PLA sintetizado, pueden ser usados con la ventaja de presentar un comportamiento degradativo apropiado en el cuerpo humano (Proiakis, C.S, *et al.*, 2002). Se espera que los polímeros de bajo peso molecular (M_v) obtenidos, cuyo valor varía desde 1645 hasta 8538 g/mol, presenten un comportamiento degradativo favorable en el cuerpo humano.

3.1.1 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se realizó la caracterización por calorimetría diferencial de barrido a las muestras de PLLA No. 03, 04, 05 y 06 por ser las que mayor y menor peso molecular presentaron. La temperatura de fusión (T_m) de las muestras varía desde 108.93°C hasta 121.58 °C. También se determinó, en barridos

de temperatura adicional, la temperatura de transición vítrea la cual aumentó desde -15.72 °C hasta 21.17 Este fenómeno está relacionado con la influencia de los grupos terminales presentes en la molécula. En un polímero de bajo peso molecular, la presencia de los grupos terminales tiene una mayor influencia relativa, el porcentaje de cristalinidad será menor y la movilidad local mayor, lo que conlleva a obtener temperaturas de transición vítrea menores.

Tabla 5. Propiedades térmicas de PLA de diferentes pesos moleculares

Muestra	T_m (°C)	T_g (°C)	ΔH_f (J/g)
PLA 5	108.93	-15.72	5,761
PLA 6	112.17	12.51	8,782
PLA 3	116.52	19.21	17,740
PLA 4	121.58	21.17	29,860

3.1.2 Caracterización por TGA

Se realizó la caracterización por termogravimetría a las muestras PLA 04 y PLA 05, las cuales presentaron el mayor y el menor peso molecular viscosimétrico, respectivamente, para determinar la influencia del peso molecular en la pérdida de masa.

En general se observa que las muestras exhiben un notable decaimiento en la masa cuando son calentados, esto sugiere que los polímeros son relativamente sensibles a la degradación térmica (Lunt, J., 1997). La menor pérdida de peso final la presentó la muestra con mayor peso molecular (PLA 04). Para la aplicación en este estudio, la temperatura de trabajo será de 37 °C donde no presentará pérdida de masa por efecto de la temperatura.

3.1.3 Caracterización por FTIR

La caracterización química se realizó por espectroscopia IR. Se comprobó la formación del polímero al comparar el espectro IR del ácido láctico (Alcalde, J.C., 2005) con el del PLLA. En el espectro FTIR del ácido láctico, la banda de elongación del oxígeno del grupo carbonilo aparece a 1721 cm^{-1} mientras que en el polímero ocurre a 1758 cm^{-1} , indicando la formación del enlace tipo éster, lo cual se confirma con la aparición de la señales a 1188 y 1093 cm^{-1} correspondientes a la elongación del enlace C-O-C. Estos datos concuerdan con los encontrados en la literatura (Achmad, E., *et al.*, 2009). Además, la deformación del enlace -C-O-, 869 y 755 cm^{-1} pueden ser relacionadas con la fase amorfa y cristalina del PLLA respectivamente (Garlotta, D., 2001).

3.1.4 Evaluación de la degradación hidrolítica

Este ensayo se llevó a cabo con las muestras PLLA 05 y PLLA 06 las cuales presentaron un valor de temperatura de moldeo cercano al valor esperado (42°C). La resistencia al ataque hidrolítico se midió a través del cambio de pH de la solución Buffer, la pérdida de masa del polímero y el %Hinchamiento.

3.1.4.1. Cambio del pH

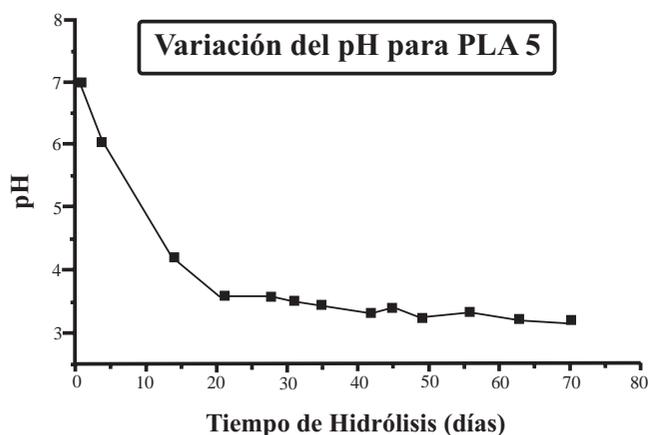


Figura 3. Cambio del pH para la hidrólisis del PLA 05

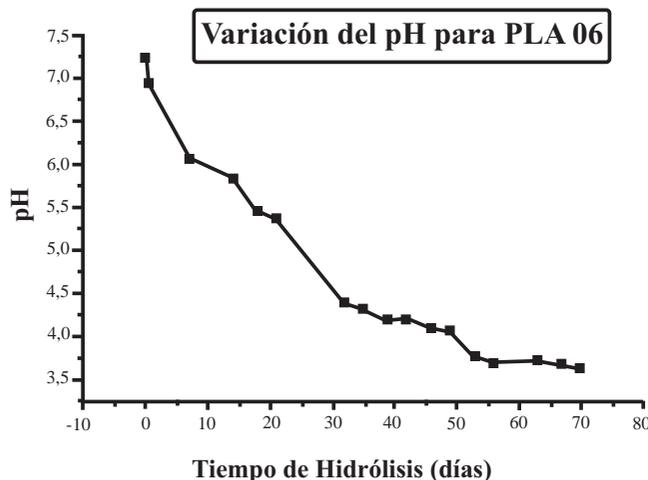


Figura 4. Cambio del pH para la hidrólisis del PLA 06

Al comparar las figuras 3 y 4, se observa que a los 20 días el pH de la solución fue menor para la muestra PLA 05 ya que gracias a su menor peso molecular su degradación será más rápida, dando lugar a una concentración relativamente mayor de grupos carboxilos.

3.1.4.2. Pérdida de masa

La anterior observación se confirma con la pérdida de peso de la muestra PLA 5 y 6 la cual alcanza valores de 60 % y 48 % respectivamente a los 20 días, y a partir de allí la pérdida de peso se hace más lenta alcanzando valores de 65 % y 60 %, respectivamente, al cabo de los 70 días de la realización del ensayo.

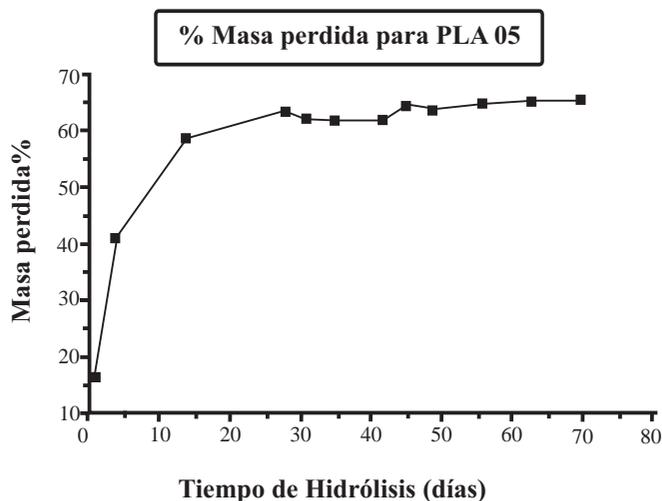


Figura 5. Pérdida de masa durante la degradación del PLA 05.

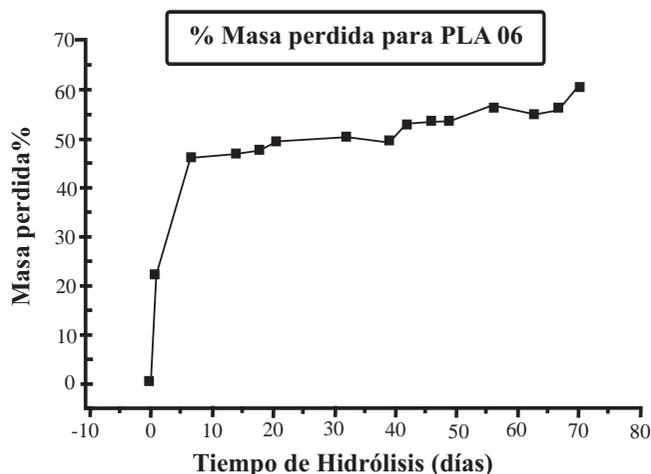


Figura 6. Pérdida de masa durante la degradación del PLA 06.

Este comportamiento puede ser explicado por el hecho de que el proceso de hidrólisis ocurre en dos etapas. La primera etapa ocurre en las zonas amorfas, las cuales contienen grupos terminales, plegamientos y cadenas no entrelazadas con rotación libre. La etapa final resulta del ataque a las zonas

cristalinas del material, mucho más lenta que la primera debido a que la estructura altamente ordenada de las zonas cristalinas, dificulta la difusión de la solución (Chu, C., 1981).

3.1.4.3 Hinchamiento

El comportamiento del índice de hinchamiento es influenciado por el grado de cristalinidad y el peso molecular de la muestra. Es decir, a mayor cristalinidad y mayor peso molecular, menor será el hinchamiento, ya que la difusión de la solución al interior del polímero se da más fácil a través de las zonas amorfas que de las zonas cristalinas. Es por esto que las muestras analizadas presentan un alto índice de hinchamiento, por presentar una mayor proporción de zonas amorfas.

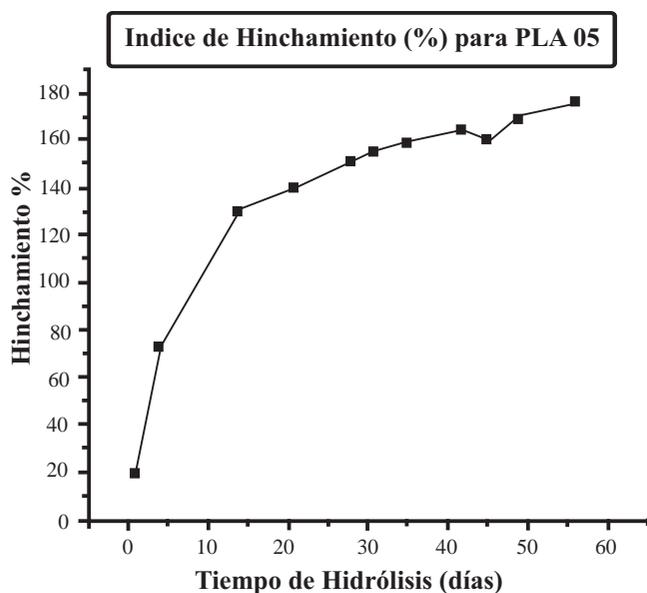


Figura 7. Porcentaje de hinchamiento durante la degradación del PLA 05

Comparando las muestras analizadas, se encontró que el índice de hinchamiento es mayor para la muestra PLA 05, debido a que ésta presentó menor peso molecular inicial, y se espera que también tenga menor cristalinidad, lo que facilita una mayor difusión de la solución al interior del polímero y comprobando así lo explicado en la teoría.

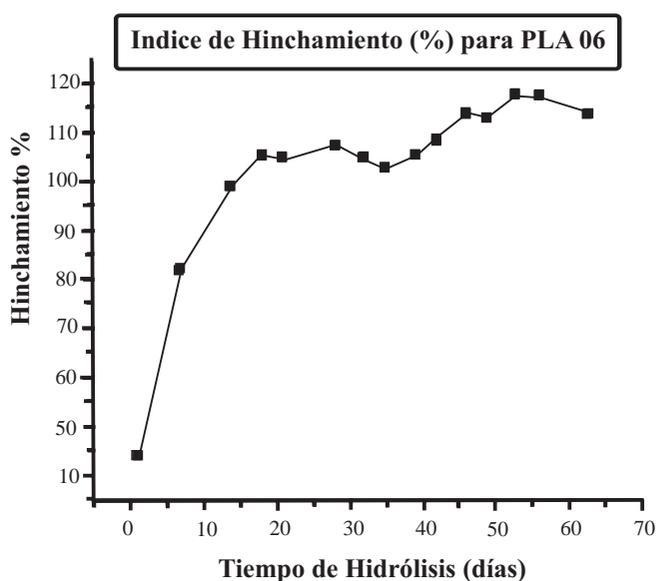


Figura 8. Porcentaje de hinchamiento durante la degradación del PLA 06

3.2 PLLA de alto peso molecular

3.2.1 Polimerización

El PLLA de alto peso molecular fue sintetizado por apertura del anillo de L-Lacturo en presencia del $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ como catalizador. La reacción de polimerización se presenta en la figura 9.

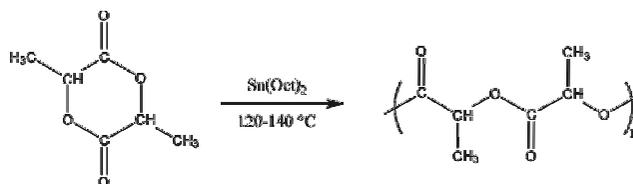


Figura 9. Polimerización por apertura de anillo de L-Lacturo utilizando $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ como catalizador.

La elección del catalizador se realizó teniendo en cuenta trabajos anteriores (Cabaret, O., *et al.*, 2004;) según los cuales el $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ produce una alta conversión de monómero a polímero, baja racemización del L-Lacturo, dando lugar a polímeros de alto peso molecular en tiempos de reacción cortos. La concentración de catalizador es un parámetro de extrema importancia para el avance de la reacción. Esta se mantuvo en relación molar monómero/catalizador de 5000/1 ideal para obtener pesos moleculares mayores. La temperatura se mantuvo entre 120 y 140 °C, para evitar racemización y a temperaturas mayores a 140 °C se obtiene un producto de color amarillo debido a procesos de degradación térmica (Hyon, S., 1997).

3.2.2 Caracterización

La caracterización se llevó a cabo por espectroscopia IR, RMN y análisis térmico. EL espectro de IR coincide básicamente con el obtenido para el PLLA de bajo peso molecular y por lo tanto nos concentraremos en los espectros de RMN y los termogramas.

3.2.2.1 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear ($^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$)

El espectro $^1\text{H-RMN}$ (Figura 10) muestra una señal correspondiente a los protones del grupo CH_3 a 1.57 ppm (a), una señal a 5.16 ppm (b) referente a los protones del grupo CH y algunas señales de baja intensidad correspondiente a los protones de ambos grupos en los finales de la cadena; a 4.35 ppm (g) para los protones del CH y entre 1.52 y 1.46 ppm para los protones del CH_3 . El espectro $^{13}\text{C-RMN}$ (Figura 11) muestra tres señales características del esqueleto carbonado del PLLA. Una señal a 169.57 para el grupo CO (a), a 69 ppm para el grupo CH (b), y a 16.61 ppm propia del grupo CH_3 (c). La señal a 76.99 ppm pertenece al solvente. Estas señales concuerdan con las reportadas en la literatura (Motta & Duek E. 2006; Espartero J.L., et al., 1996).

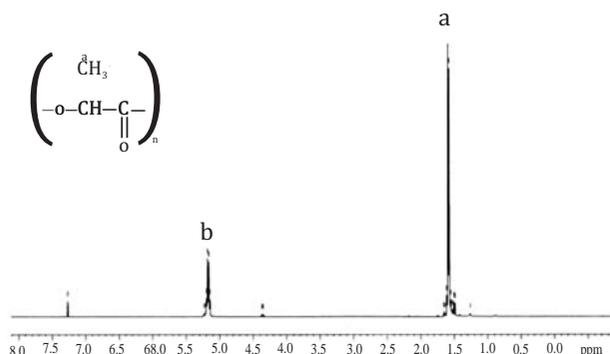


Figura 10. Espectro $^1\text{H-RMN}$ del PLLA-2.

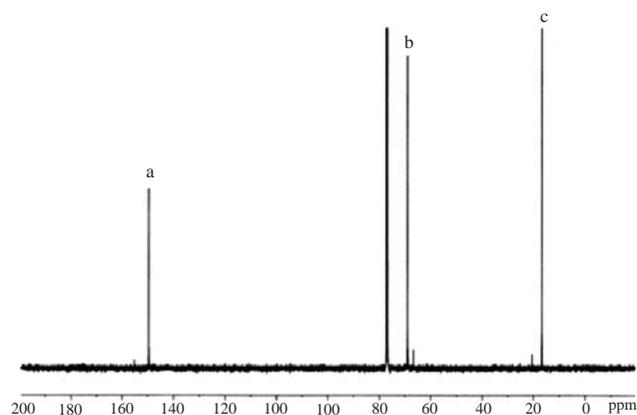


Figura 11. Espectro $^{13}\text{C-RMN}$ del PLLA-2.

3.2.2.2 Determinación del peso molecular viscosimétrico M_v

El peso molecular del PLLA se determinó por viscosimetría empleando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (Ecuación 1)

Tabla 6. Peso molecular M_v del PLLA.

Muestra	Viscosidad Intrínseca (dl/g)	Peso Molecular M_v (g/mol)
PLLA-1	1.16	66395
PLLA-2	1.59	95369
PLLA-3	1.05	59360

Los defectos debidos a fracturas óseas requieren dispositivos de fijación elaborados a partir de materiales con prestaciones mecánicas adecuadas con el fin de que sean capaces de soportar cargas elevadas durante el período de consolidación del hueso. Las propiedades mecánicas del PLLA se incrementan considerablemente cuando se alcanzan pesos moleculares mayores a 35.000 g/mol (Perego, G., et al., 1996). Se ha encontrado que el peso molecular del PLLA debe ser mayor a 50.000 g/mol para que sea factible su aplicación en dispositivos de fijación ósea (Shyamroy, S2003). Como se puede ver en la tabla 4, todos los polímeros sintetizados cumplen este requisito. En cuanto al efecto de la temperatura de polimerización sobre el peso molecular del PLLA se observa un aumento alrededor de 130 °C y una disminución por encima de esta temperatura. La reducción del peso molecular se puede atribuir a los procesos de depolimerización y degradación térmica que ocurren al aumentar la temperatura de reacción (Wang, X., et al., 2005).

3.2.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las curvas de DSC de todas las muestras de PLLA presentan tres señales correspondientes a temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) y temperatura de degradación (T_d). (Figura 12).

El porcentaje de cristalinidad (χ) se calcula a partir de los valores de ΔH_m obtenidos a partir de los análisis de DSC, con la ecuación (2)

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (2)$$

En la cual:

ΔH_m = Entalpia de fusión J/g

$\Delta H_m^0 = 93.7$ J/g; Corresponde a la entalpia de fusión del PLLA 100 % cristalino

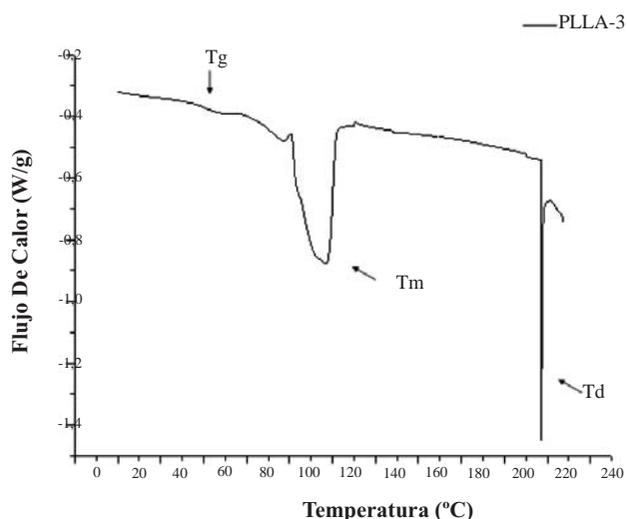


Figura 12. Curva DSC de una de las muestras sintetizadas (PLLA-3).

El rango de temperatura de 50 a 56°C corresponde a T_g , y la temperatura de fusión (T_m) alrededor de 120 a 150 °C. Se presenta una pequeña señal antes de la T_m que corresponde a la fusión de cristales más pequeños o imperfectos que se presentan en la estructura (Motta & Duek, 2006; Magon & Pyda, 2009). La degradación térmica del polímero (T_d) ocurre entre 210 y 225 °C. En la tabla 4 se observa una relación entre los valores de T_g , T_m y χ con el peso molecular; estos son mayores en la muestra con el peso molecular más elevado (PLLA-2).

Tabla 7. Propiedades térmicas de los polímeros de PLLA determinadas con DSC.

	PLLA 1	PLLA 2	PLLA 3
Mv (g/mol)	66395	95369	59360
T_g (°C)	53	54	52
T_m (°C)	122	146	117
T_d (°C)	200	227	217
ΔH_m (J/g)	49	59	62
X (%)	52	62	40

3.3 Características de los dispositivos de fijación ósea

3.3.1 Simulación

Este estudio se realizó aplicando un torque en la parte superior del implante prototipo empotrando la punta para simular condiciones extremas (atascamiento). En simulación se

puede observar que el máximo esfuerzo equivalente de Von Mises en el implante, es superior al esfuerzo de fluencia típico del material, que ocurrió en las aletas cerca a la punta (zona de empotramiento) ocasionando un desgaste que no afecta su integridad ni su capacidad de fijación, lo cual se espera dada la pequeña sección en esta parte del implante, con los resultados obtenidos, se diseñaron tornillos con un cambio de sección gradual en la cabeza que ayudó a reducir acumuladores de esfuerzos en esta parte. Por lo tanto, se puede afirmar que los implantes no fallan con estas condiciones de carga (Figura 13).

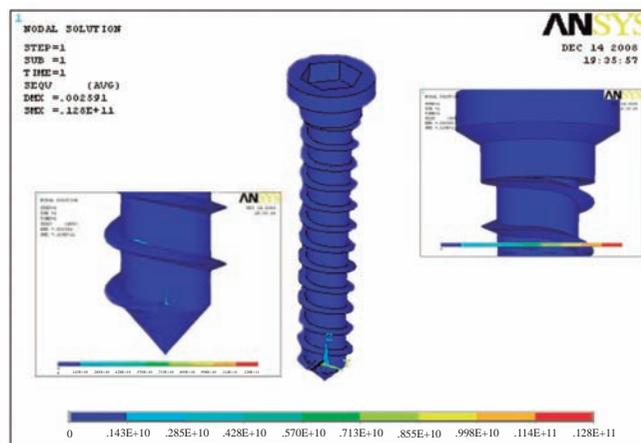


Figura 13. Simulación de los dispositivos en ANSYS.

3.3.2 Fabricación de los dispositivos

Los dispositivos se fabricaron mediante moldeo por transferencia del PLLA-2. En este proceso el polímero se calienta en una primera cavidad, y en estado líquido, se transfiere, mediante inyección, al molde diseñado según los resultados del estudio de la simulación, donde se comprime y adopta su forma (Groover M., 2007). Para establecer la temperatura óptima de procesamiento se tuvieron en cuenta los resultados del ensayo de DSC; se estableció 170 °C como temperatura de procesamiento para asegurar la completa fusión del material ($T_m = 146$ °C), con una buena fluidez para el adecuado llenado del molde, sin llegar a la degradación del mismo ($T_d = 227$ °C). Con este método se obtuvieron tornillos sin burbujas ni poros, además se observa que en estos se imprime a la perfección la rosca, lo cual es propio del proceso de inyección de polímeros (Figura 8).

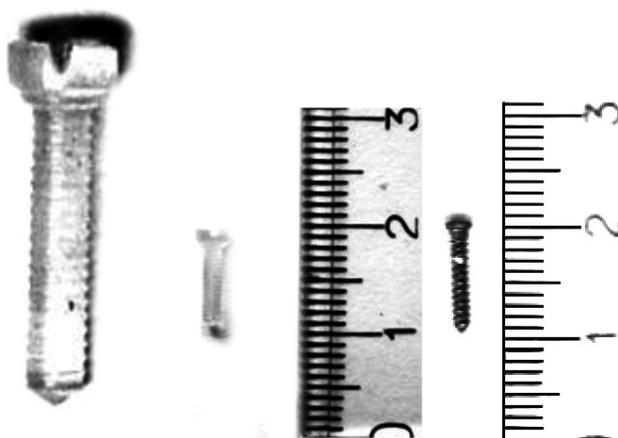


Figura 14. (a) Dispositivos de fijación ósea elaborados en PLLA. (b) Comparación con un tornillo de titanio usado comúnmente en ortopedia.

3.3.3 Efecto del procesamiento del material en las propiedades de los dispositivos

La sensibilidad a la degradación hidrolítica y térmica de los enlaces del polímero puede llevar a disminuciones importantes del peso molecular durante el conformado del material (Groover M., 2007) por tanto la técnica de procesamiento influye en las propiedades mecánicas del dispositivo obtenido. En la tabla 5 se presentan los valores de peso molecular de dos dispositivos de fijación ósea construidos con PLLA-2.

Tabla 8. Disminución en el peso molecular (%) del PLLA-2 luego de ser procesado.

Muestra	Peso Molecular Mv (g/mol)	Pérdida de Peso molecular Mv (%)
1	88000	7.7
2	92500	3

En esta tabla se observa una disminución en el peso molecular del polímero después del proceso de moldeo. Sin embargo ésta no es tan crítica pues los dispositivos presentaron una buena resistencia y se implantaron satisfactoriamente en la tibia del sujeto de estudio. Esto valida el uso de este proceso para la elaboración de dispositivos de fijación ósea en PLLA.

3.4 Prueba de compatibilidad *in vivo*

3.4.1 Implantación

El tornillo se introdujo entre el autoinjerto y el hueso hasta la cabeza sin producirse fracturas en la zona cortical ósea ni en

el dispositivo mismo. Se observó que este dispositivo fijaba correctamente el autoinjerto al hueso lo cual comprobó el adecuado diseño (Figura 15). La rosca del tornillo permaneció al interior del hueso y la cabeza se dejó por fuera del mismo, posteriormente el epitelio se suturó. Por dehiscencia de las suturas, la cabeza del tornillo se expuso al medio ambiente a los 10 días de la implantación.

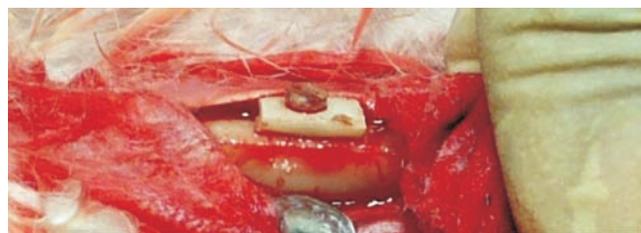


Figura 15. Sistema de fijación del autoinjerto con el dispositivo fabricado en PLLA.

3.4.2 Evaluación macroscópica y estudio histológico

Después de veinte días de implantación se realizó una evaluación macroscópica que mostró un proceso normal de cicatrización con ausencia de tejido de granulación además de una adecuada integración del injerto. El estudio histológico arrojó los resultados que se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Caracterización celular.

Células	Zona		
	Cortical	Medio	Medular
Polimorfonucleares	0	0	0
Linfocitos	10	10	10
PLLAsmocitos	5	5	5
Eosinófilos	0	0	0
Basófilos	0	0	0
Mastocitos	0	0	0
PLLAquetas	0	0	0
Glóbulos rojos	10	10	10
Células Gigantes	0	0	0
Histiocitos	0	0	0
Fibroblastos	10	10	10
Osteoclastos	15	15	15

La exposición de la cabeza del tornillo al ambiente permite la entrada de bacterias y elementos irritantes que pueden causar una inflamación crónica. Esto desencadenaría una respuesta

inmunoespecífica en la cual intervienen linfocitos y los plasmocitos, aunque por el bajo porcentaje en el que se presentan se puede deducir que esta etapa es leve y está terminando. La presencia de fibroblastos y osteoclastos indican que se está iniciando la cicatrización del tejido óseo alrededor del implante. Esto se corrobora con los datos de cicatrización del defecto los cuales se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Cicatrización del defecto.

Descripción	%
Material Osteoide	50
Células Osteogénicas	50
Vasos Sanguíneos	20

Con esta caracterización se descarta una reacción a cuerpo extraño y se confirmó un proceso de cicatrización en la interfaz del implante con el tejido con presencia de vasos sanguíneos (20 %), un 50 % de material osteoide y un 50 % de células osteogénicas. Las micrografías SEM (Figura 16) muestran que los dispositivos soportaron correctamente el injerto con el hueso favoreciendo la consolidación de ambos.

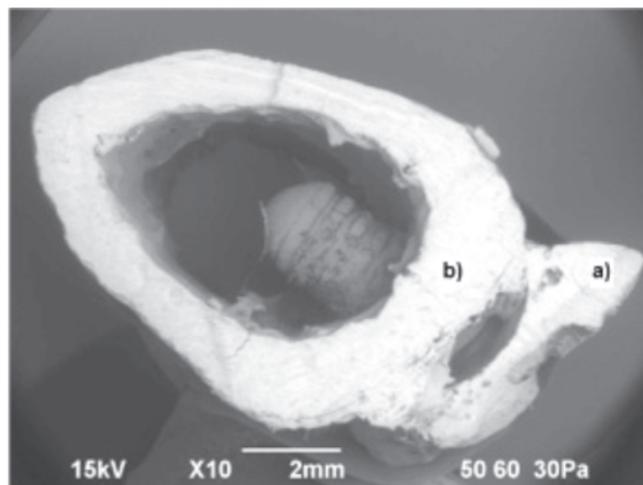


Figura 16. Micrografías SEM del sistema de fijación ósea. a) Corresponde al injerto y b) a la tibia.

Esto significa que los dispositivos de fijación ósea son biocompatibles en la medida que no interfieren en la cicatrización del tejido óseo a su alrededor y además tienen un excelente poder de fijación.

4. Copolímeros e iniciadores

Debido a algunos problemas con la ductilidad del PLLA se decidió polimerizar el L-Lacturo utilizando una serie de alcoholes como coiniciadores o copolimerizándolo con ϵ -caprolactona cuyo homopolímero es biodegradable (Rasal, R. M., *et al.*, 2010; Darenbourg, & Karroonirun, 2010) esperando obtener una combinación favorable de propiedades (Ulery, B. D., 2011). Uno de los catalizadores usados en la ROP de las lactonas es el octoato de Estaño ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) comúnmente usado con coiniciadores como alcoholes alifáticos primarios y secundarios (Kiesewetter, M. K., *et al.*, 2010) que por reacción de transferencia forman un alcóxido de estaño (Oct-Sn-OR) el cual es el verdadero iniciador (Figura 17).

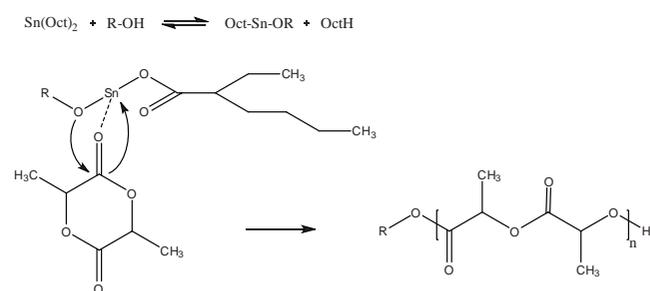


Figura 17. Mecanismo de iniciación de la polimerización del lacturo con Oct-Sn-OR

Esta reacción procede mediante el mecanismo de coordinación-inserción, que permite la preparación de poliésteres con grupos terminales de cadena alquilo (R) e hidroxilo (OH) bien definidos, los cuales presentan un efecto en las propiedades del polímero, como la flexibilidad y tenacidad.

Se fabricaron diversos dispositivos médicos y se evaluaron en pruebas piloto *in vivo*, en las cuales se comprobó la biocompatibilidad de los copolímeros involucrados en este estudio.

4.1 Caracterización

4.1.1 Espectroscopía IR

Los espectros de IR de los copolímeros, mostraron las señales características semejantes a las de los polímeros obtenidos anteriormente. Se detectó un leve desplazamiento de la banda correspondiente a la deformación fuera del plano del grupo metileno CH_2 la cual aparece alrededor de 760 cm^{-1} para el PLLA sin modificar desplazándose a 755 cm^{-1} para el PLLA modificado, lo cual evidenció un aumento de la longitud de los grupos alquilo (Figura 19) y la cantidad de caprolactona en las diferentes muestras.

4.1.2 Espectroscopía RMN

El espectro de RMN-¹H confirmó la presencia de los diferentes grupos terminales alifáticos α-hidroxi-ω-alquilo en las cadenas del PLLA mostrando un desplazamiento a 1.24 ppm (b) correspondiente a los protones metilenos (CH₂) incrementando su intensidad con el aumento en la longitud (número de metilenos) de dichos grupos. De igual manera

se detectó un incremento en las señales características de los protones de las unidades monoméricas de ácido láctico y ε-caprolactona, con el incremento de esta última en las cadenas del copolímero para las distintas secuencias de ordenamiento (AL-AL, AL-CL, etc.) evidenciando su exitosa copolimerización. En la Figura 18 se muestran las asignaciones de las diferentes señales.

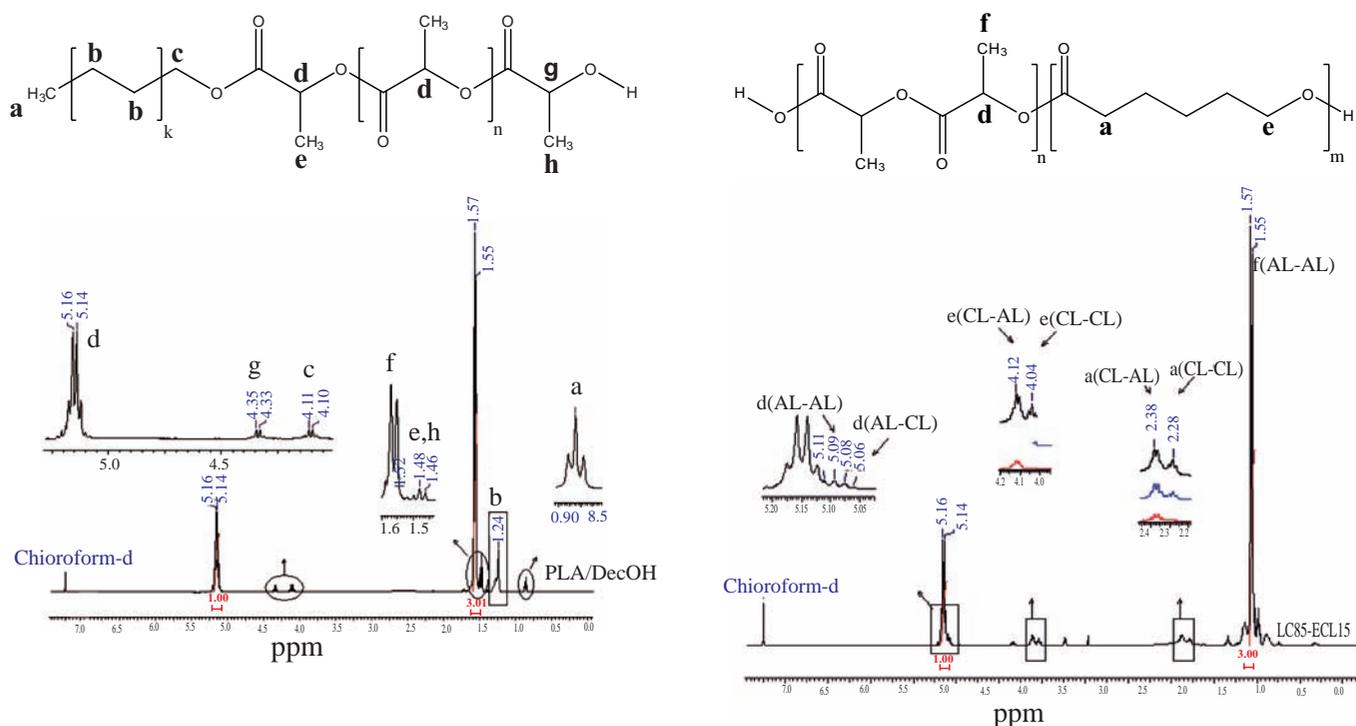


Figura 18. Espectros de RMN-¹H para las muestras y las respectivas estructuras moleculares propuestas.

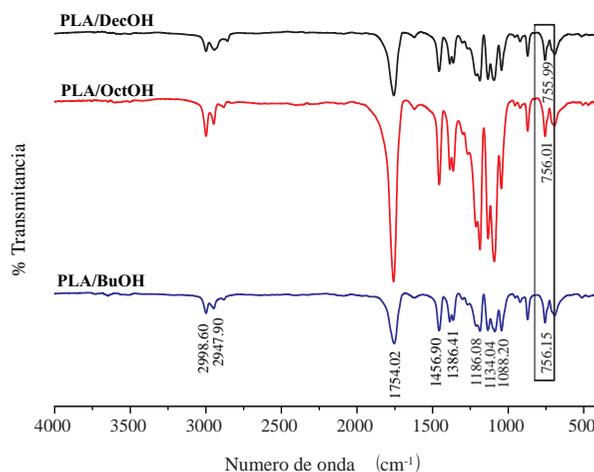


Figura 19. Espectros de FT-IR para las muestras de PLLA con los diferentes coinizadores.

4.1.3 Análisis térmico

Los análisis térmicos (Tabla 11) mostraron una disminución de la T_g (temperatura de transición vítrea) así como de la T_m (temperatura de fusión) con el aumento de la longitud de los grupos alquilo y con el aumento del contenido del monómero de ϵ -caprolactona (Figura 20) ya que ambos sistemas aportan flexibilidad a las cadenas del polímero produciendo una disminución en el grado de cristalinidad de la estructura y los valores de micro dureza.

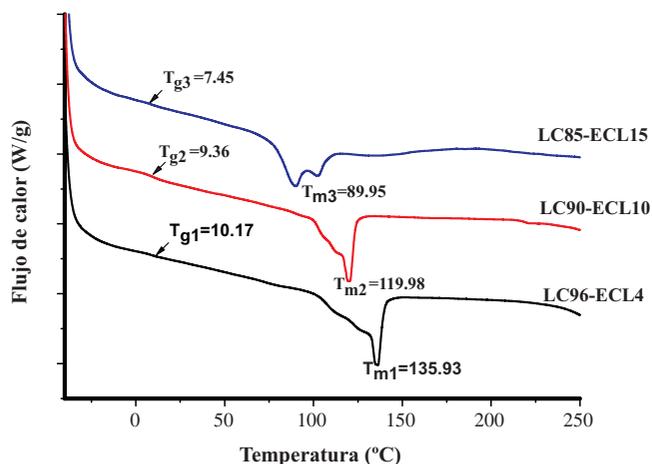


Figura 20. Curvas de DSC para los copolímeros de PLLA con diferentes porcentajes de ϵ -caprolactona.

4.1.4 Resumen de propiedades

Tabla 11. Resumen de propiedades

Muestra	Mv (g/mol)	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	HV (Gpa)	HV _{exp.} (MPa)	Esfuerzo de Cedencia (Mpa)*	Modulo (Mpa)*	Tenacidad (Mpa)*
PLLA/BuoH	6665	54.02	148.57	265.83	0.113	112.64	4.89	148.45	1.441
PLLA/OctOH	8264	33.92	154.02	264.66	0.248	247.89	6.33	192.77	3.630
PLLA/DecOH	3874	10.25	122.82	261.91	0.064	64.12	3.55	164.09	2.331
LC96-ECL4	4157	10.17	135.93	276.28	0.083	82.28	-	-	-
LC90-ECL10	5154	9.36	119.98	273-301	0.009	8.71	-	-	-
LC85-ECL15	5759	7.45	89.95	238.61	0.007	6.36	-	-	-

*Propiedades determinadas por ensayos a compresión al material en su aplicación como dispositivo biomédico.

El uso de los iniciadores produjo polímeros más estables térmicamente con rangos de procesado amplios (hasta 200 °C), contrario a lo que ocurrió con el incremento de la caprolactona en los copolímeros que generó disminución en la estabilidad térmica (Figura 20) y en la cristalinidad.

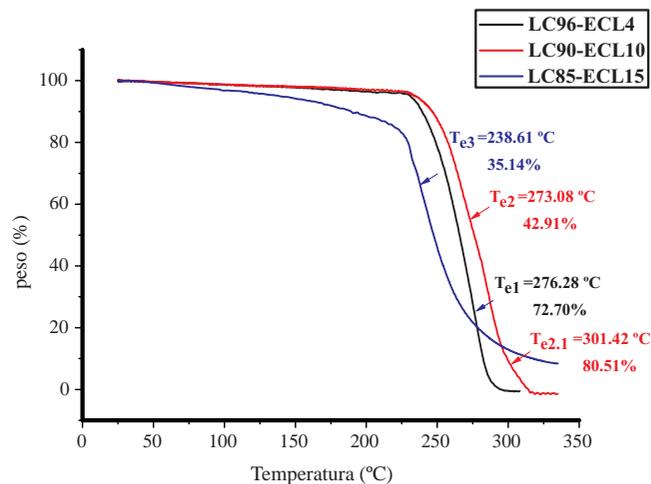


Figura 21. Análisis de TGA para los copolímeros de PLLA con diferentes porcentajes de ϵ -caprolactona.

El uso del co iniciador 1-octanol (muestra PLLA/OctOH) mostró la mayor efectividad en la iniciación de la ROP del L-lacturo en comparación con los otros alcoholes, lo que permitió obtener la muestra con el mayor peso molecular M_v de 8264g/mol, la mayor temperatura de fusión ($T_m = 154.02 \text{ }^\circ\text{C}$) y los valores de microdureza y tenacidad más altos ($HV_{exp.} = 247.89 \text{ MPa}$) apropiados para su uso en aplicaciones médicas que requieran deformaciones plásticas a esfuerzos altos (alta tenacidad) como pines, placas, tornillos, andamios (scaffolds), etc. Por su parte, la incorporación del 10% de caprolactona en el copolímero (muestra LC90-ECL10) mostró una T_g ($9.36 \text{ }^\circ\text{C}$) y una microdureza (8.71 MPa) intermedias, comparada con las otras muestras, y como consecuencia, la flexibilidad adecuada para su uso en aplicaciones médicas que requieran ductilidad, como membranas, suturas, hidrogeles, etc.

4.1.5 Implantes

Teniendo en cuenta las características más favorables para la fabricación de los dispositivos biomédicos se escogieron las muestras PLLA/OctOH y LC90-ECL10 para la fabricación de matrices porosas reabsorbibles para la regeneración ósea y membranas flexibles para regeneración tisular guiada, respectivamente.

En los bloques el porcentaje de porosidad del 65%, tamaños de poros promedio de $400 \mu\text{m}$, y la interconectividad de los poros y una superficie homogénea libre de macroporos para las membranas flexibles (evidenciadas por las micrografías SEM) resultaron ser características ideales para su uso en estas aplicaciones (Figura 22).

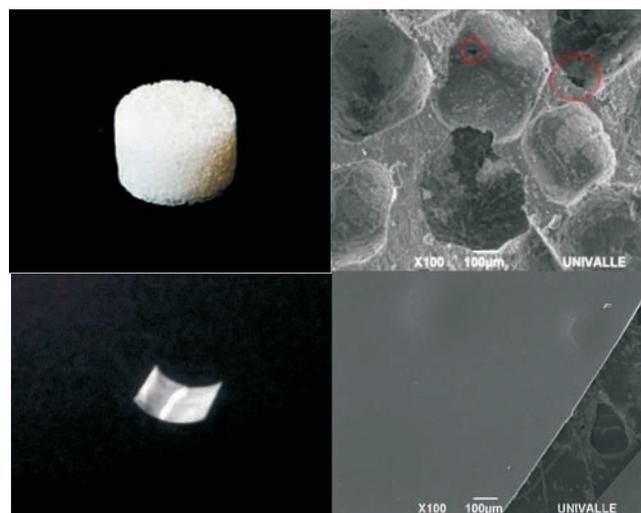


Figura 22. Dispositivos fabricados con las muestras sintetizadas y sus respectivas micrografías SEM.

Se comprobó el desempeño de los dispositivos con su satisfactoria implantación en tibias de conejos raza New Zealand como sujetos experimentales, siguiendo todo un protocolo de ética animal encabezado por el odontólogo e implantólogo Carlos Valencia (Figura 23).



Figura 23. Implantación de la matriz porosa y la membrana flexible sobre en el defecto en las tibia de los conejos.

Tabla 12. Caracterización celular.

Células	Sujeto exp.1	Sujeto exp. 2	Sujeto exp. 3	Sujeto exp. 4	Control
Osteoblastos	10%	60%	10%	50%	30%
Osteoclastos	20%	60%	5 %	50%	20%
Osteocitos	80%	70%	80%	80%	80%
Vasos S.	30%	30%	60%	40%	60%
Inflamatorias	negativo	negativo	negativo	negativo	negativo
Medula ósea	Amarilla 80% Roja 10% Arteriola10%	Amarilla 70% Roja 50% Arteriola 10% Cartilago	Amarilla 80% Roja 10% Arteriola 0%	Amarilla 80% Roja 20% Arteriola 10%	Amarilla 80% Roja 20% Arteriola 0%

En la tabla 12 se presentan los resultados de las histologías de los estudios *in-vivo* realizadas a los 4 sujetos experimentales y al control, a los 21 días de implantación. En todos los casos se observaron las células presentes en un proceso normal de cicatrización ósea, no se encontró en ningún caso inflamación o presencia de macrófagos que evidencian rechazo al material. Por el contrario se detectó en diferentes porcentajes células osteoprogenitoras, tal como se observa en la histología de uno de los sujetos experimentales (Figura 24), se aprecia una línea de osteoblastos rodeando parte del material remanente de la degradación, que corresponde a su región cristalina, formando el “*creeping substitution*” o remodelamiento óseo, por lo tanto se confirmó que este material es biocompatible en la medida que no afecta el crecimiento normal del hueso además que es osteoinductivo ya que promueve el crecimiento óseo a su alrededor.

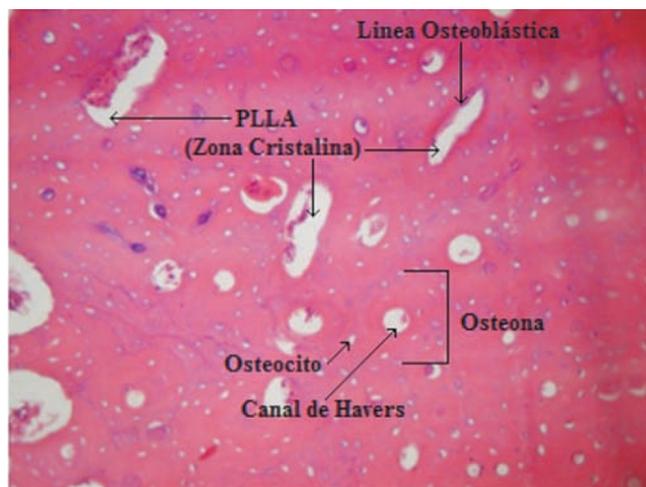


Figura 24. Histología del sujeto experimental N°1

5.0 Conclusiones

El ácido poli-L-Láctico es un polímero biodegradable adecuado para su utilización como material de implante que promueve la regeneración ósea, como lo confirman las pruebas realizadas en conejos y el análisis macroscópico e histológico de los especímenes estudiados. Sus propiedades mecánicas pueden ser mejoradas con el uso de alcoholes como iniciadores o por copolimerización con ϵ -aprolactona.

Agradecimientos

El autor agradece a los estudiantes de pregrado de los programas de Ingeniería de Materiales y de Química quienes con sus trabajos de grado contribuyeron a la realización de estas investigaciones, a la Universidad del Valle y los estudiantes

del programa de especialización en Implantología del CIEO-Universidad Nueva Granada por el apoyo financiero para la realización de este proyecto y por su contribución en las cirugías y en los análisis macroscópicos e histológicos. Gracias especiales al Odontólogo Implantólogo Carlos Valencia quien asesoró los trabajos de implantología y los análisis macroscópicos e histológicos.

Referencias

- ACHMAD, F., YAMANE, K., QUAN, S., KOKUGAN, T.** 2009. Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators, *Chemical Engineering Journal*, 151, (1-3), 15, 342-350
- ALCALDE, J.C.** 2005. Trabajo de Grado, Escuela de Ingeniería de Materiales, Director: Fabio Zuluaga, Universidad del Valle, Cali.
- BATCHELOR, ANDREW W.** 2004. Service Characteristics of Biomedical Materials and Implants, *Series on Biomaterials and Bioengineering*, Volume 3, Singapore: Imperial College Press, 183.
- BETANCOURT, J.**, 2012. Informe Joven Investigador, Director: Fabio Zuluaga, Universidad del Valle-Colciencias.
- CABARET O, MARTIN-VACA B, BOURISSOU D.** 2004. Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide, *Chem. Rev.*; 104 (12): 6147-6176.
- CHU, C.** 1981. Hydrolytic degradation of poly (glycolic acid): tensile strength and crystallinity study, *Journal of Applied Polymer Science*. 26. 1727-1734.
- CORREA, J.P., BETANCOURT, J.**, 2010. Trabajo de Grado, Escuela de Ingeniería de Materiales, Director: Fabio Zuluaga, Universidad del Valle, Cali.
- CORREA, L.S., GODOY, J.**, 2011. Trabajo de Grado, Escuela de Ingeniería de Materiales, Director: Fabio Zuluaga, Universidad del Valle, Cali.
- DARENSBOURG, D. J., KARROONNIRUN, O.** 2010. Ring-Opening Polymerization of L-Lactide and ϵ -Caprolactone Utilizing Biocompatible Zinc Catalysts. Random Copolymerization of L-Lactide and ϵ -Caprolactone, *Macromolecules*, 43: 8880–8886.
- ESPARTERO J.L., RASHKOV I., LI S., MANOLOVA N., VERT, M.** 1996. *Macromolecules*, 29: 3535-3539.
- GARLOTTA, D.** 2001. A Literature Review of Poly(Lactic Acid), *Journal of Polymers and The Environment*, 9, (2), 63-84.
- GONZALEZ, D.** 2009. Trabajo de Grado, Programa Académico de Química, Director: Fabio Zuluaga, Universidad del Valle, Cali.
- GROOVER M.** 2007. Fundamentos De Manufactura Moderna: Materiales Procesos Y Sistemas, 3ª Ed. Mexico:Mcgraw-Hill, Cap 13.
- HYON S, JAMSHID K, IKADA Y.** 1997. Synthesis of poly lactides with different molecular weights, *Biomaterials.*; 18 (22): 1503-1508.
- KIESEWETTER, M. K., SHIN, E. J., HEDRICK, J. L., WAYMOUTH, R. M.**, 2010. Organocatalysis: Opportunities and Challenges for Polymer Synthesis, *Macromolecules*, 43: 2093-2107.
- KNIGHT, R. I.; WILCOX, H. E.; KOROSSIS, S. A.; FISHER, J.; INGHAM, E.** 2008. The use of acellular matrices for the tissue engineering of cardiac valves. *Journal of Engineering in Medicin*, 222(H1), 129-143.
- LANZA, H.** 2007. Principles of tissue Engineering. Elsevier.
- LUNT, J.** 1998. Large scale production, properties and commercial applications of polylactic polymers, *Polymer Degradation and stability*, 59, 145.

- LUTEN, J., VAN NOSTRUM, C.F., DE SMEDT, S.T., HENNINK, W.E.. 2008. Biodegradable polymers as non-viral carriers for plasmid DNA delivery, *Journal of Controlled Release* 126(2), 97-110.
- MAGON, A., PYDA M. 2009. Study of crystalline and amorphous phases of biodegradable poly(lactic acid) by advanced thermal analysis, *Polymer*.; 50 (16): 3967–3973.
- MITRAGOTRI SAMIR , LAHANN JOERG. 2009. Physical approaches to biomaterial design. *Nature Materials* 8, 15-23.
- MOTTA A, DUEK E. 2006. Synthesis, characterization and “in vitro” Degradation of PLLA, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*.; 16 (1): 26-32;
- MUELLER, R. J. 2006. Biological degradation of synthetic polyesters—enzymes as potential catalysts for polyester recycling, *Proceedings of Biochemistry*., , 43: 2124-2128
- NAMPOOTHIRI, K.M., NAIR, N.R., JHON, R.P. 2010. An overview of the recent developments in polylactide research, *Bioresearch Technology* 101,8493-8501.
- NIJENKUIS AJ, GRIJPE DW, PENNING AJ. 1992. Lewis acid catalyzed polymerization of L-lactide. Kinetics and mechanism of the bulk polymerization, *Macromolecules*, 25:6419–6424.
- PEREGO G, CELLA G, BASTIOLI C. J. 1996. Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 59 (1), 37-43.
- PROIKAKIS, C.S, TARANTILI, P.A, ANDREOPOULOS, A.G. 2002. Synthesis and Characterization of Low Molecular Weight Polylactic Acid, *Journal of Elastomers & Plastics*, 34, 49-63.
- RASAL, R. M., JANORKAR, A. V., HIRT, D. E. 2010. Poly (lactic acid) modifications, *Progress in Polymers Science*, 35: 338-356;
- RYTTIN, E., NGUYEN, J., WANG, X., KISSEL, T. 2008. Biodegradable polymeric nanocarriers for pulmonary drug delivery, , *Expert Opinion on Drug Delivery*, 5(6), 629-639.)
- SAVIOLI LOPEZ, M., JARDINI, A. L. 2012. MACIEL FLHO, R., Polylactic acid production for tissue engineering applications, *Procedia Engineering*, 42, 1402-1413.
- SHIMAO, M. 2001. Biodegradation of Plastics, *Current opinion Biotechnology*, 12, 242-247
- SHYAMROY, S. 2003. Synthesis of Biodegradable Poly (Lactic Acid) Polymers, *Ph.D. Thesis*, Poona (India): University of Poona.
- SOARES, J.S., MOORE, J.E., RAJAGOPAL, K.R. 2008. Constitutive Framework for biodegradable polymers with applications to biodegradable stents, *ASAIO Journal*, 54(3), 295-301.
- SOLIS, Y., BETANCUR, C., 2007. Trabajo de Grado, Escuela de Ingeniería de Materiales, Director: Fabio Zuluaga, Universidad del Valle, Cali.
- STARK, W.J., SCHNEIDER, O., LOHER, S.F., BRUNER, T., SIMONET, M., SCHMIDLIN, P., GRASS, R.N. 2008. Implant materials comprising biodegradable polymers and inorganic particles, *Canadian Patent International Application*
- STAÜDINGER, H., FRITSCHI, J. 1922. *Helvetica Chimica Acta*, 5, 785-806,
- ULERY, B. D., NAIR, L. S., LAURENCIN, C. T. 2011. Biomedical Applications of Biodegradable Polymers, *Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49.832–864.,
- VAZQUEZ, J.D., 2010 Trabajo de Grado, Escuela de Ingeniería de Materiales, Director: Fabio Zuluaga, Universidad del Valle, Cali.
- WANG X, LIAO K, QUAN D, WU Q. 2005. *Macromolecules*.; 38: 4611-4617.
- WANG, Y., ZERN, B., GUMERA. 2008. Biomimetic Polymers for Tissue Engineering., C., *Canadian Patent International Application*
- WILFRIED HAENSEL. 2011. Annual Report, *Plastics Europe Association*.