



BASES DE LA CIENCIA

Revista Científica - Instituto de Ciencias Básicas



Septiembre - Diciembre 2017

ISSN 2588-0764

Num.

3



Índice

Ciencias Químicas

METABOLITOS SECUNDARIOS EN PLANTAS MEDICINALES USADAS PARA PROBLEMAS GASTROINTESTINALES. UNA REVISIÓN SOBRE MEDICINA ANCESTRAL ECUATORIANA 1

Enrique Ruiz Reyes, Juan Manuel Moreira Castro

ESPECIACIÓN DE MERCURIO EN EL CAÑO ALPARGATÓN Y EN LAS ZONAS MARINO –COSTERO DEL GOLFO TRISTE (VENEZUELA) 17

Marinela Nazareth Colina Rincon, Jenifer Smith, Gilberto Colina, Jesús Sánchez, Brinolfo Montilla

ESTIMACIÓN DE DATOS FALTANTES DE PRECIPITACIÓN EN LA SUBCUENCA DEL RÍO PATATE 37

Mercy llbay Yupa, Kalina Fonseca Largo, Andrés Quichimbo Miguitama, Renán Lara Landázuri, José Tiche Toasa

EFFECTO DE LOS ANIONES $H_2PO_4^-$, CH_3COO^- , SO_4^{2-} Y NO_3^- EN LA REMOCIÓN DE Cu POR EL MINERAL HEMATITA 49

Mirixa Beatriz Boves Bello, Yulia Almary Wilbert Range, Brinolfo Montilla

Ciencias Físicas

EURISTIC INSTRUCTION FOR WAVE EQUATION PROBLEM-SOLVING USING VARIABLE SEPARATION METHOD 77

Manuel Alvarez Alvarado, Fernando Vaca Urbano

Guía de autores 95

Créditos 101

METABOLITOS SECUNDARIOS EN PLANTAS MEDICINALES USADAS PARA PROBLEMAS GASTROINTESTINALES. UNA REVISIÓN SOBRE MEDICINA ANCESTRAL ECUATORIANA

Dr. Enrique Ruiz Reyes^{1*}, Ing. Juan Manuel Moreira Castro²

¹Instituto de Ciencias Básicas (ICB), Universidad Técnica de Manabí (UTM), Manabí, Ecuador.

²Departamento de plantas medicinales, Jardín Botánico, Manabí, Ecuador. email: juanmoreiracastro@hotmail.com

*Autor para la correspondencia. Email: eruz@utm.edu.ec

Recibido: 1-9-2017 / Aceptado: 30-12-2017

RESUMEN

En este artículo se realiza una revisión de los principales metabolitos secundarios que se encuentran en las familias de plantas medicinales Lamiaceae, Asteraceae, Plantaginaceae, Rutaceae, Zingiberaceae, Fabaceae, Poaceae. En ellas se encuentran una variedad de flavonoides que contribuyen a la actividad antioxidante, la cual juega un papel importante en el tratamiento de las enfermedades gastrointestinales. Además, se hace una breve revisión de los estudios etnobotánicos de plantas medicinales publicados en el Ecuador.

Palabras clave: Plantas medicinales, desórdenes gastrointestinales, metabolitos secundarios, flavonoides, actividad antioxidante.

SECONDARY METABOLITES IN MEDICINAL PLANTS TO HEAL FOR GASTROINTESTINAL DISEASES. A REVIEW ON ECUADORIAN ANCESTRAL MEDICINE

ABSTRACT

In this article a review of the main secondary metabolites found in the medicinal plants families Lamiaceae, Asteraceae, Plantaginaceae, Rutaceae, Zingiberaceae, Fabaceae, Poaceae is carried out, finding a variety of flavonoids that contribute to the antioxidant activity, which plays an important role in the heal of gastrointestinal diseases. In addition, a brief review of the ethnobotanical studies of medicinal plants published in Ecuador is made.

Keywords: Medicinal plants, gastrointestinal disorders, secondary metabolites, flavonoids, antioxidant activity.

METABOLITOS SECUNDARIOS EM PLANTAS MEDICINAIS USADAS PARA PROBLEMAS GASTROINTESTINAIS. UMA REVISÃO SOBRE MEDICINA ANCESTRAL EQUATORIANA

RESUMO

Neste artigo se realizou uma revisão dos principais metabolitos secundários que são encontrados nas famílias de plantas medicinais Lamiaceae, Asteraceae, Plantaginaceae, Rutaceae, Zingiberaceae, Fabaceae, Poaceae. Nestas foram encontradas uma variedade de flavonoides que contribuem à atividade antioxidante, este cumpre um papel importante no tratamento das doenças gastrointestinais. Além, foi realizada uma revisão dos estudos etnobotânicos das plantas medicinais publicadas no Equador.

Palavras chaves: Plantas medicinais, desordem gastrointestinais, metabolitos secundários, flavonoides, atividade antioxidante.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad el empleo de las plantas medicinales alrededor del mundo es muy frecuente para mejorar la salud contra enfermedades comunes. Por ejemplo, Ecuador es uno de los países que ha desarrollado esta práctica con más del 80% de su población utilizando plantas medicinales para el tratamiento primario de alguna enfermedad (Bodeker & Ong, 2005). La diversidad étnica, biológica y cultural “junto con otros fenómenos sociales” han sido la razón por la que se mantiene esta práctica (Tene *et al.*, 2007). Etnológicamente, Ecuador es un país muy diverso, donde se encuentran 5 grupos étnicos: mestizos, indios, blancos, negros y mulatos (Chisaguano, 2006). De los 27 grupos aborígenes de la población ecuatoriana, el 7% que representa a la población india, mantiene estas prácticas tradicionales de utilizar las plantas medicinales con alguna o ninguna influencia externa (Chisaguano, 2006; INEC, 2013).

Ecuador ocupa el sexto lugar a nivel mundial en biodiversidad (Mittermeyer, 1988). Relacionado con las plantas, el territorio ecuatoriano cubre un área de 256.370 km² y mantiene cerca de 20.000 especies de plantas vasculares, de las cuales de 5.000 a 8.000 pueden ser medicinales (Neil & Jorgensen, 1999; Monserrat, Koziol, Pedersen & Granda, 2007). Esta riqueza natural puede explicarse en función de la ubicación geográfica del Ecuador, la presencia de 4 regiones naturales, y las condiciones biológicas por la presencia de un rango de montañas de los Andes (Neil & Jorgensen, 1999).

Según los datos del Ministerio Público de Salud, en Ecuador las afecciones gastrointestinales se ubican entre las primeras causas de enfermedad, siendo la

gastroenteritis la que ocupa el segundo lugar en morbilidad a nivel nacional de acuerdo con el registro, 21 por cada 10.000 habitantes y quinto lugar en morbilidad a nivel de niños con 125,7 por cada 10.000 de ellos. (Indicadores Básicos de Salud del Ecuador, 2011).

Los estudios etnomédicos nacionales muestran que el segundo mayor empleo de plantas medicinales con fines terapéuticos es en el tratamiento de las enfermedades gastrointestinales (Montserrat *et al.*, 2007 ; De la Torre, Navarrete, Muriel, Macía & Balslev, 2008). A diferencia de los estudios etnobotánicos, existen muy pocos trabajos publicados de estudios fitoquímicos realizados en el Ecuador. Recientemente, (Rondón, García, Cornejo, Rojas & Terán, 2015) reportan por primera vez el estudio fitoquímico y la actividad antioxidante de 7 plantas medicinales del Ecuador en la que encuentran alcaloides, flavonoides, taninos, triterpenoides, esteroides, saponinas y antraquinonas.

A continuación, se hace una revisión de los principales metabolitos secundarios que están presentes en las plantas medicinales de las familias Lamiaceae, Asteraceae, Plantaginaceae, Rutaceae, Zingiberaceae, Aristoloquiaceae, Poaceae y se analiza su actividad antioxidante, fundamentalmente con el objetivo de ofrecer una mayor información sobre la diversidad química de estas moléculas, que están presentes en las plantas medicinales.

2. METODOLOGÍA

Se realiza una búsqueda bibliográfica en las bases de datos de la American Chemical Society, Elsevier y Latindex.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los sistemas de salud de los países subdesarrollados, las plantas representan una alternativa terapéutica en el tratamiento de diversas afecciones del ser humano y animales. En el caso particular de las zonas rurales de estos países, la reducida capacidad económica de las comunidades que viven en estas zonas, hace que no siempre se tenga fácil acceso a los medicamentos modernos, empleando la medicina tradicional para cubrir sus necesidades en la atención primaria con el uso de extractos vegetales. En la mayoría de los casos, las plantas utilizadas para tratar diversas patologías, sobre todo gastrointestinales, son cultivadas en huertos caseros para su consumo (Zambrano-Intriago, Buenaño-Allauca, Mancera-Rodríguez, Jiménez-Romero, 2015).

Existen muchas publicaciones relacionadas con los estudios etnobotánicos de plantas medicinales en el Ecuador. Recientemente, (Peter, 2015) publica un estudio de las plantas

medicinales utilizadas en 9 aldeas indígenas en la región de Achuar de la Amazonía del Ecuador. Su trabajo destaca la utilización de 134 especies, de las cuales 44 se informan al menos tres veces para una o más enfermedades específicas, entre las que se encuentran la diarrea, infección por parásitos, fracturas, heridas y mordeduras de serpientes. Además, en ese mismo año, los autores (Zambrano-Intriago *et al.*, 2015) publican un estudio dirigido a saber el estado actual del conocimiento local sobre el uso de plantas medicinales en las comunidades campesinas del área rural de la parroquia San Carlos, Quevedo, Provincia de los Ríos (**Tabla 1**).

Tabla 1. Plantas medicinales utilizadas para desórdenes gastrointestinales por los habitantes del área rural de la Parroquia San Carlos, Quevedo, Ecuador (Zambrano-Intriago *et al.*, 2015)

Especie	Familia	Planta	Uso medicinal	Método de Preparación	Forma de Admin.	Parte de la planta
<i>Origanum vulgare</i> L.	Lamiaceae	Orégano	Cólico, gases y diarrea	Infusión	Bebida	Hojas
<i>Mentha sativa</i> L.	Lamiaceae	Hierba buena	Cólicos	Infusión	Bebida	Hojas
<i>Mentha sativa</i> L.	Lamiaceae	Menta	Desparasitante	Infusión, Triturado	Bebida, comida	Hojas
<i>Rosmarinus officinalis</i> L.	Lamiaceae	Romero	Gases	Infusión	Bebida	Hojas, Planta completa
<i>Matricaria chamomilla</i> L.	Asteraceae	Manzanilla	Dolor estomacal, desinflamante	Infusión	Bebida baños	Hojas Flor
<i>Plantago major</i> L.	Plantaginaceae	Llanten	Desinflamante, Hígado, Desinflamante hemorroides	Infusión	Bebida	Hojas
<i>Ruta graveolens</i> L.	Rutaceae	Ruda	Cólicos	Infusión, Macerado	Bebida Uso externo	Hojas
<i>Zingiber officinale</i> Roscoe	Zingiberaceae	Jengibre	Combate los gases, cólicos	Infusión	Bebida	Raíz
<i>Aristolochia baetica</i>	Aristolochiaceae	Zaragoza	Dolor estomacal	Infusión	Bebida	Tallo, Hojas
<i>Cymbopogon citratus</i> (D.C)	Poaceae	Hierba Luisa	Dolor estomacal, gases	Infusión	Bebida	Hojas

Dichos autores realizan una prueba de Chi-cuadrado para determinar las diferencias significativas en la importancia de las partes de las plantas medicinales usadas por la comunidad, en la que encuentran que las hojas son la parte de la planta más utilizada en la preparación de la medicina (**Figura 1**) y la mayoría de los casos se administra en forma de infusión (**Figura 2**).

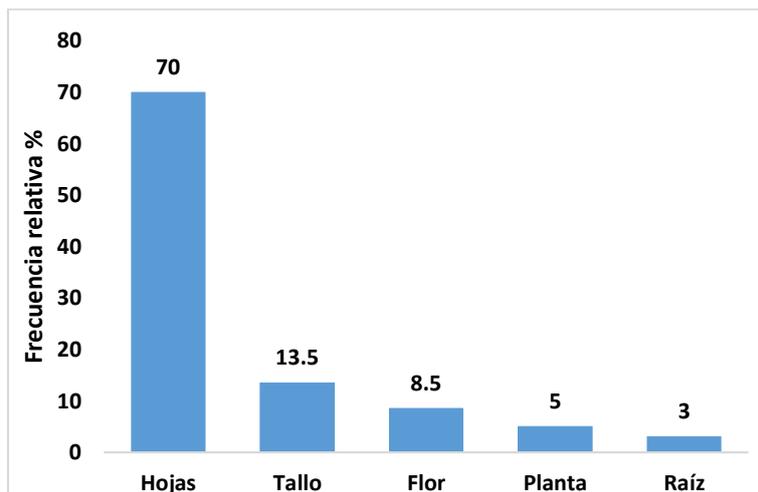


Figura 1. Porcentaje de partes de la planta medicinal utilizadas en la preparación.

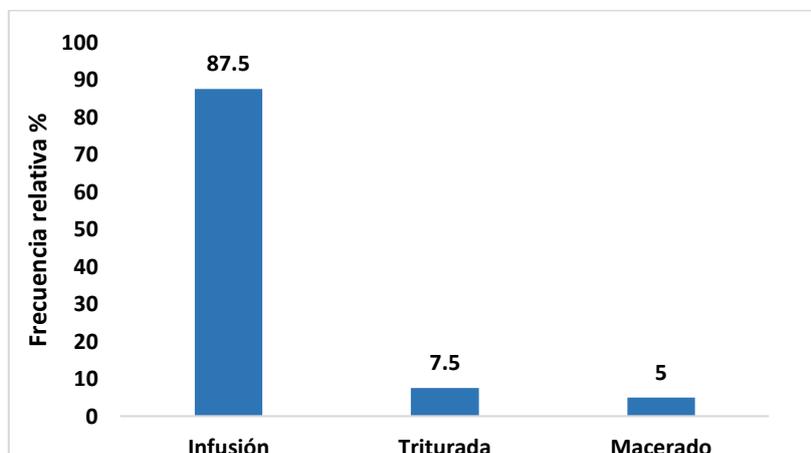


Figura 2. Porcentaje de las formas de preparación de las plantas medicinales.

Además, encuentran que las familias con mayor número de especies medicinales fueron Lamiaceae, Asteraceae, Fabaceae, Plantaginaceae, Rutaceae, Zingiberaceae y Poaceae, de las cuales se estudiarán sus principales constituyentes químicos.

3.1. Principales constituyentes químicos y su actividad antioxidante

Los radicales libres, especies químicas altamente inestables y reactivas, están involucrados en una amplia gama de enfermedades del tracto gastrointestinal como agentes patogénicos críticos, los cuales se sintetizan en el curso de procesos metabólicos mediados por diversos sistemas enzimáticos, cumpliendo papeles biológicos múltiples y específicos. Un desbalance entre su producción y su inactivación, que lleve a un exceso de los mismos, genera un síndrome denominado estrés oxidativo (Firuzi, 2011), el cual conlleva daños anatómicos y funcionales, tanto locales como sistémicos. Estos se manifiestan clínicamente, en el caso específico del aparato digestivo, en enfermedades como la úlcera

gástrica y duodenal, enfermedad celiaca, colitis ulcerativa, hepatopatías biológicas y tóxicas, pancreatitis aguda y crónica (Mimica-Dukic, Orcic, Lesjak & Šibul, 2016).

Recientemente, un número considerable de estudios son enfocados a la actividad antioxidante de los aceites esenciales y las plantas aromáticas. Más de uno de ellos ha confirmado que los aceites esenciales se pueden comportar como un antioxidante natural. Sin embargo, la naturaleza química de los aceites esenciales y la enorme variabilidad de la composición que estos presentan, hace muy difícil la comparación de los resultados publicados.

Los aceites esenciales son una mezcla compleja de monoterpenos y sesquiterpenos principalmente, compuesta por 100 o más componentes. En su composición química influyen varios factores, tales como la variación geográfica, las condiciones agronómicas, los tiempos de cosecha, los estados fenológicos de la planta y también los métodos de extracción (Djerrad, Kadik & Djouahri, 2015). Entre los principales metabolitos secundarios que se aíslan de los aceites esenciales se encuentran los triterpenos, flavonoides, taninos, estilbenos, lignanos y ácidos fenólicos.

A continuación, se analizan los principales metabolitos secundarios que tienen actividad antioxidante, y que contribuyen a la mejora de problemas gastrointestinales que tienen como base procesos inflamatorios, en los cuales hay un aumento de la producción de especies reactivas de oxígeno, y que están presentes en las familias de las plantas que son utilizadas para combatir dichos problemas (**Tabla 2**).

Familia Lamiaceae

La familia de Lamiaceae abarca alrededor de 230 géneros y 7100 especies en todo el mundo. En muchas especies de Lamiaceae como el *Origanum vulgare L.*, la *Mentha sativa L.*, la *salvia officinalis* y el *Thymus* se aíslan los flavonoides 5,7-dihidroxi-2-(4-hidroxifenil)-4H-1-benzopiran-4-ona (apigenina) (**1**) y 2-(3,4-dihidroxifenil)-5,7-dihidroxi-4-cromenona (luteolina) (**2**) (**Figura 3**), los cuales juntos con otros compuestos fenólicos, son los que más contribuyen a la actividad antioxidante del aceite esencial (Mimica-Dukic & Božin, 2007, 2008).

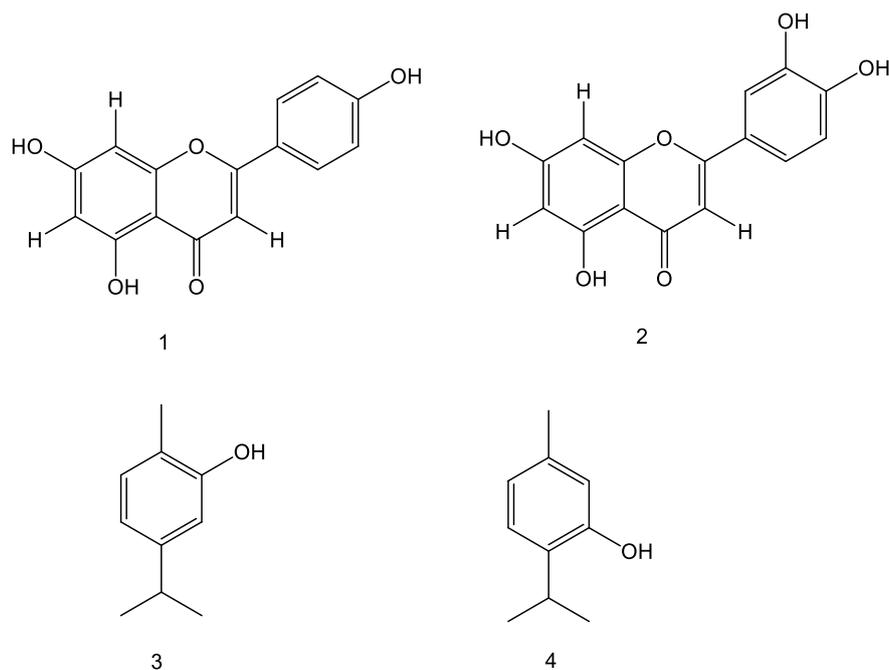


Figura 3. Estructura de los flavonoides y los terpenoides aislados del *Origanum vulgare L.*

Estudios recientes sobre la planta de orégano demuestran que sus aceites volátiles son muy valiosos por sus propiedades antioxidantes debido a su actividad contra especies de oxígeno (generadoras de radicales libres) en los procesos redox que ocurren a nivel celular. La actividad antioxidante del orégano se atribuye al alto contenido de terpenoides aromáticos 5-isopropil-2-metilfenol (Carvacrol) (**3**) y el 2-isopropil-5-metilfenol (Timol) (**4**) (**Figura 3**) (Sarikurkcu, Zengin, Oskay, Ceylan & Aktumsek, 2015; Ünal, Babaoglu & Karakaya, 2014; Martucci, Gende, Neira & Ruseckaite, 2015).

Familia Asteraceae

Esta familia es la más abundante de las plantas con flores (*Angiospermae*), con más de 23.000 especies, y de la que más especies utilizan para curar enfermedades en el Ecuador. Una de estas que se encuentra es la *Matricaria chamomilla L.*, llamada comúnmente manzanilla, la cual contiene azulenos que le dan una coloración marrón oscura a los aceites esenciales que se extraen de la planta y son los responsables en gran medida de su buena actividad antioxidante.

En la **Figura 4** se muestran algunos metabolitos secundarios aislados de la manzanilla como el 7-etil-1,4-dimetilazuleno (Camazuleno) (**5**), 6-metil-2-(4-metilciclohex-3-en-1-il)hept-5-en-2-ol α -(-)-Bisabolol (**6**), 5,7-dihidroxi-2-(4-hidroxifenil)-4*H*-cromen-4-ona (Apigenina) (**1**), y el 7-O-glucósido de la apigenina (**7**) (Janmejai & Sanjay, 2007).

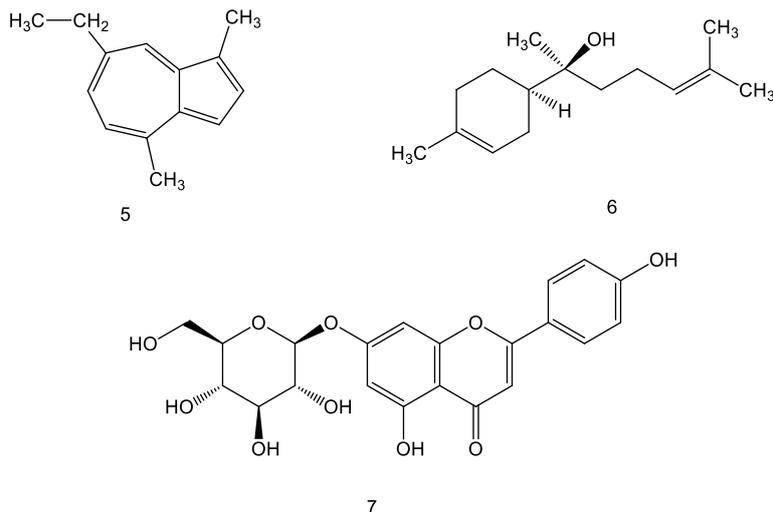


Figura 4. Estructura de algunos compuestos aislados de la *Matricaria chamomilla L.*

Familia Plantaginaceae

Alrededor de 275 especies de la familia Plantaginaceae se encuentran registradas, de ellas 20 distribuidas en China (Qin *et al.*, 2013). Las semillas y toda la planta de LLanten se emplean en la medicina tradicional desde tiempos ancestrales (Ivana *et al.*, 2009) evaluaron la actividad antioxidante de los extractos metanólicos de varias especies pertenecientes a esta familia, realizando varios ensayos con radicales libres como el 2,2-difenil-1-picrilhidracil (DPPH \cdot), y especies reactivas de oxígenos, como el radical hidroxilo y el anión radical superóxido. Ellos aíslan con la técnica de cromatografía líquida de alta presión acoplado a masas (HPLC/MS) los flavonoides 7-O-glucósido de apigenina (**7**), luteolina-7-O-glucósido (**8**), 3-[6-(β -L-ramnopiranosil)- β -D-glucopiranosil]-rutina (**9**), (Luteolina) (**2**), (Apigenina) (**1**), y 2-(3,4-dihidroxifenil)-3,5,7-trihidroxi-4*H*-cromen-4-ona (Quercetina) (**10**) (**Figura 5**).

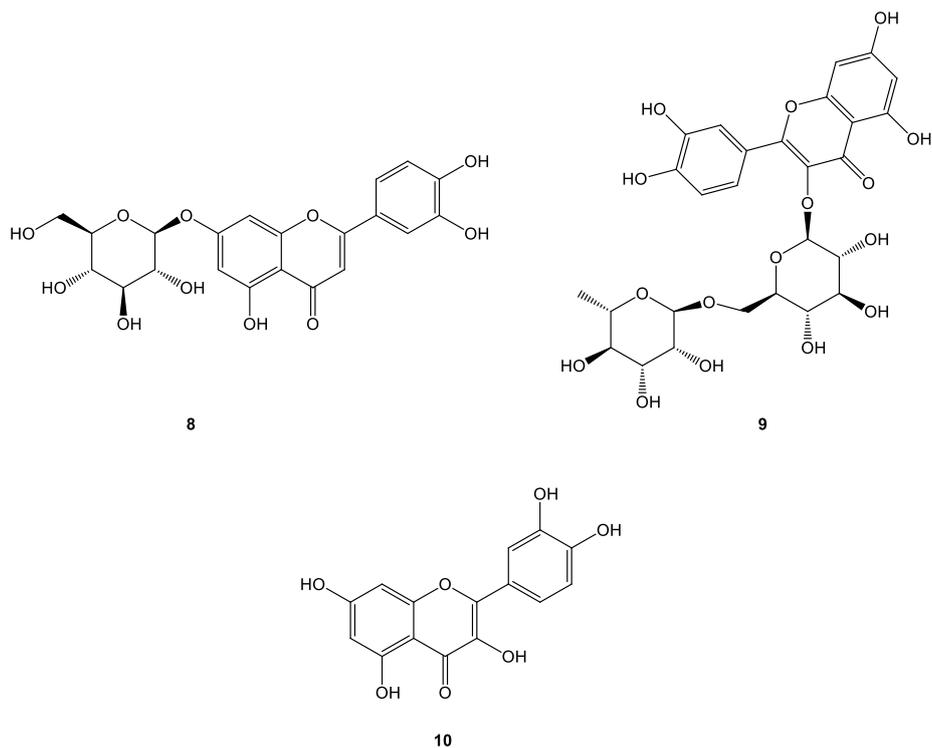


Figura 5. Estructuras de los flavonoides aislados de la planta *Plantago major* L.

Familia Rutaceae

Las plantas pertenecientes a esta familia se utilizan fundamentalmente como antifúngicos. Los principales compuestos que se han encontrado en estas especies son la Heptil metil cetona y la metil nonil cetona, además de ácido ascórbico, taninos y otros que se encuentran en las hojas de la *Ruta graveolens* e inhiben el crecimiento de varias bacterias como la *Bacillus subtilis* y *S. aureus* (Anna *et al.*, 2003). Estos mismos autores explican que no está claro si estos compuestos ejercen alguna acción específica sobre el tracto gastrointestinal.

A pesar de que en la planta Ruda se encuentran flavonoides y otros compuestos que pueden presentar actividad antioxidante, no encontramos un artículo donde se publique dicha actividad, probablemente debido a que los mismos se encuentran en pequeñas cantidades. Sin embargo, en el Ecuador esta planta perteneciente a la especie *Ruta graveolens* es una de las más utilizadas para tratar diferentes enfermedades tales como desórdenes digestivos, desórdenes del sistema urogenital e inflamaciones (De la Torre *et al.*, 2008).

Familia Zingiberaceae

El estudio biológico de especies pertenecientes a esta familia Zingiberaceae revela que los constituyentes activos en los aceites esenciales aislados de la planta de *Zingiber officinale* Roscoe, tales, como el (S)-5-hidroxi-1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-3-decanona gingerol (**11**) y sus derivados inhiben la multiplicación de una bacteria en el colon que se produce por la ingestión de carbohidratos causando flatulencia (Atsushi *et al.*, 2006).

Especialmente el gingerol (**11**) y sus derivados (**12**) y (**13**) (**Figura 6**) mejoran la diabetes inhibiendo la aldosa reductasa, una enzima que juega un papel importante en esta enfermedad.

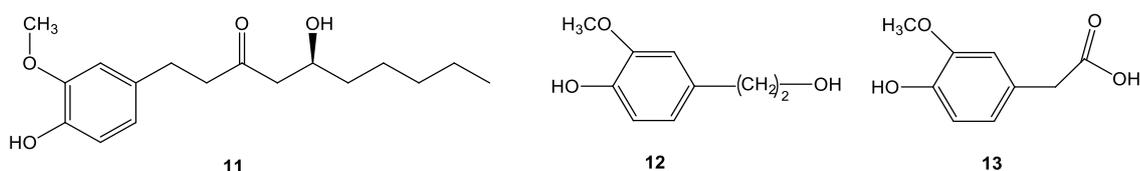


Figura 6. Estructura de algunos compuestos aislados del Jengibre.

Familia Fabaceae

Los estudios fitoquímicos relacionados con esta familia de plantas revelan el contenido de saponinas triterpenoides y diferentes tipos de flavonoides incluyendo flavononas, chalconas y isoflavonas.

Particular interés presenta el isoflavonoide Glabridina que se aísla de las raíces de *Glycyrrhiza glabra* L. (Fabaceae), y del cual se publican entre los años 2011 y 2012, 14 artículos relacionados con sus actividades biológicas (antioxidante, antiinflamatoria, neuroprotectora y antibacteriana) (Charlotte, Guido & Shao-Nong, 2013).

Familia Poaceae

Ésta es una de las familias introducidas en el Ecuador y que además contiene menor cantidad de especies empleadas para tratar enfermedades. Esta familia se encuentra frecuentemente en muchas plantas egipcias y asiáticas. Manuel *et al.*, (2010) logran aislar los compuestos 3,7-dimetilocta-2,6-dienal (*E*-Geranial), su isómero *Z* (Citral), 7-metil-3-metilen-1,6-octadieno (Mirceno) y 2,6-dimetil-2,7-octadien-6-ol (Linalol) de sus aceites esenciales y reportar su actividad antioxidante frente al radical 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH).

4. CONCLUSIONES

La revisión bibliográfica realizada sobre Medicina Ancestral Ecuatoriana permite identificar los principales metabolitos secundarios que se emplean en el tratamiento de las enfermedades gastrointestinales. La familia Lamiaceae es abundante en géneros y especies, donde se encuentran principalmente el orégano, la menta, la salvia y el tomillo, de donde se aíslan los principales flavonoides que influyen en la actividad antioxidante de estos compuestos. Las plantas de la familia Asteraceae son las más utilizadas para la cura de enfermedades en este país, siendo su principal especie la *Matricaria chamomilla* L. comúnmente llamada Manzanilla. En la familia Plantaginaceae se emplean las semillas desde tiempos ancestrales y se reportan evaluaciones de sus extractos metanólicos que demuestran su actividad antioxidante frente a diferentes especies de radicales libres. Las plantas de la familia Rutaceae se emplean fundamentalmente como antifúngicos. Aunque no esté totalmente soportado por publicaciones científicas, se conoce que esta familia presenta especies tales como la *Ruta graveolens* que es de las más utilizadas para el tratamiento de desórdenes digestivos y del sistema urogenital.

Estudios realizados en la familia Zingiberaceae revelan que los constituyentes activos aislados del jengibre, como el gingerol, inhiben la multiplicación de bacterias en el colon que se produce por la ingestión de carbohidratos. Los estudios fitoquímicos en plantas de la familia Fabaceae muestran la presencia de compuestos con actividad antiinflamatoria, antioxidante, neuroprotectora y antibacteriana. La familia Poaceae es de las familias introducidas en Ecuador, pero de las que menos cantidad de especies se emplean para tratar enfermedades, no obstante se reporta la actividad antioxidante de sus aceites esenciales. De forma general, en los estudios reportados se demuestra que la parte más utilizada de las plantas para el tratamiento es la hoja, y la forma más común de preparación de plantas para su uso medicinal en problemas gastrointestinales es la infusión y en menor medida el triturado y macerado.

La bibliografía consultada muestra que los flavonoides son los principales metabolitos secundarios presentes en plantas medicinales en el Ecuador los cuales en muchas ocasiones son los responsables de la actividad antioxidante, actividad biológica que contribuye a un mejor tratamiento de los problemas gastrointestinales.

Tabla 2. Composición química de las especies empleadas en el tratamiento de desórdenes gastrointestinales

Especies	Familia	Metabolitos secundarios aislados	Referencias
<i>Origanum vulgare</i> L.	Lamiaceae	apigenina, luteolina, crisoeriol, diosmetina, quercetina, eriodictiol, cosmoside, 2-vicenina, ácido cafeico, <i>trans</i> -p-2-Menten-1,8-diol 1-O-β-glucopiranosido, Timoquinol 5-O-beta glucopiranosido, Timoquinol 2,5-O-β-diglucoiranosido, ácido 12-hidroxiasmónico, 12-O-glucopiranosido del ácido 12-hidroxiasmónico, ácido litospermico B, ácido rosmarínico, ácido 10-epi-litospermico, ácido epi-litospermico B.	Catherine <i>et al.</i> 2006; Mendel, 2014; Tzung-Han, Hsiou-Yu, Rong-Jyh, Jing-Yao & Chia-Hua, 2010
<i>Mentha sativa</i> L.	Lamiaceae	mentol, mentona, acetato de mentilo, isomentona, neometol, mentofurano, también pueden hallarse limoneno, pulegona, α-pineno, β-pineno, <i>trans</i> -sabineno hidratado, jasmona, ácido cafeico, ácido rosmárico, apigenina, diosmetina, glicósidos de luteolina, xantomicro y la gardenia D.	Ramírez, Palma, Vega, 2002; Gabriela <i>et al.</i> 2016; Davod <i>et al.</i> 2006
<i>Rosmarinus officinalis</i> L.	Lamiaceae	α-pineno, limoneno, o-cimeno, óxido Z-linalool, canfor, carvacrol, metil eugenol, carvofileno, α-humuleno, viridiflorol, ledol, 3-octenol.	Biljana, Neda, Isidoram & Emilija, 2007; Naisheng <i>et al.</i> 2010; Gianmario <i>et al.</i> 2007
<i>Matricaria chamomilla</i> L.	Asteraceae	Camazuleno, α-bisabolol (levomenol), óxidos de bisabolona, β- <i>trans</i> -farnesina, espatulenol, luteol, apigenol, quercetol, quercetina, isohamnetina, patuletina, apigenina agliconas, luteolina, crisoeriol, apigenina-7-O-glucósido, apigenina glucósido acetato, umbeliferona, herniaria, ramnogalacturonanos, matricina, matricarina, colina.	Blumenthal, 2000; Mai <i>et al.</i> 2012; Joanna <i>et al.</i> 2015
<i>Plantago major</i> L.	Plantaginaceae	ácido geniposídico, acetoides, luteolina, apigenina, rutina, quercetina, apigenina-7-O-glucósido, luteolina-7-O-glucósido.	Qin <i>et al.</i> 2013; Muhammad, Hilde, Christina & Kimmo, 2011; Anne 2000; Beara <i>et al.</i> , 2009
<i>Ruta graveolens</i> L.	Rutaceae	8-metoxipsoraleno, 7-metoxipsoraleno, 4,6,7-trimetoxi-furo [2,3-b] quinolina, 2-n-nonil-4-quinolona, 2-[4'- (3', 4'-metilendioxifenil) butil] - 4-quinolona, 1-metil-2-[6'- (3', 4'-metilendioxifenil) hexil]-4-quinolona, 1-metil-2-[3',4'- (metilendioxifenil)-4-quinolona.	Anna <i>et al.</i> 2003; Jorge <i>et al.</i> 2016
<i>Zingiber officinale</i> Roscoe	Zingiberaceae	zingibereno, arcurcumeno, β-bisaboleno y β-sesquilandreno, gingerol y el shogaol.	Hans, Mike, Lyndon, Stephen & David, 2006 ; Yvonne <i>et al.</i> 2008 ; Xueli, Jianmin, Dabin, Jun & Fanyu, 2017

<i>Glycyrrhiza glabra</i> L.	Fabaceae	Ácido glicirrízico o aglicona, liquiritigenina y isoliquiritigenina, 3-Isflavonas, 2-arilbenzofuranos, isoflavonas, 3-arilcumarinas, α-hidroxi dihidrochalconas.	Kai <i>et al.</i> (2016); Laura <i>et al.</i> (2011); Francesca <i>et al.</i> (2017)
<i>Cymbopogon citratus</i> (D.C)	Poaceae	Neral, geranial, geraniol, ácido isovalérico, ácido farnésico, ácido angélico, ácido tíglico, ácido crotónico, ácido etil ester geránico.	Toshiya, Yuka, Natsuko, Katsuo & Hideki, (2008); Fernandes <i>et al.</i> (2012); Maira, Danilo, Maria, Eduardo & Roberta (2010)

5. REFERENCIAS

- Anna, O., Kumudini, M., David, E., Dewayne, H., Amber, L., Giovanni, A. & Stephen, O. (2003). Natural Fungicides from *Ruta graveolens* L. Leaves, Including a New Quinolone Alkaloid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 890-896.
- Anne, B. (2000). The traditional uses, chemical constituents and biological activities of *Plantago major* L. A review, *Journal of Ethnopharmacology*, 71, 1-21.
- Atsushi, K., Yasuko, H., Tadashi, O., Hirozo, G., Naoki, A., Robert, J., Haruhisa, K., Jackie, H. & Isao, A. (2006). Inhibitory Effects of *Zingiber officinale* Roscoe Derived Components on Aldose Reductase Activity in Vitro and in Vivo, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 6640-6644.
- Beara, I., Lesjak, M., Jovin, E., Balog, K., Anackov, G., Orcic, D. & Mimica-Dukic, N. (2009). Plantain (*Plantago* L.) species as novel sources of flavonoid antioxidants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 9268-9273.
- Biljana, B., Neda, M., Isidora, S. & Emilija, J. (2007). Antimicrobial and Antioxidant Properties of Rosemary and Sage (*Rosmarinus officinalis* L. and *Salvia officinalis* L., Lamiaceae) Essential Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 7879-7885.
- Blumenthal, M. (2000). *Herbal Medicine Expanded Commission E Monographs*. American Botanical Council, 51-57.
- Bodeker, G. & Ong, C. (2005). *World Health Organization Global Atlas of Traditional, Complementary, and Alternative Medicine*. Vol. 1. Edition World Health Organization. Kobe, Japan.
- Catherine, K., Anastasia, K., Maria, B., Gennaro, P., Lorenzo, D. & Helen, S. (2006). Polar Constituents from the Aerial Parts of *Origanum vulgare* L. Ssp. *Hirtum* Growing Wild in Greece. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 5388-5392.
- Charlotte, S., Guido, F. & Shao-Nong, C. (2013). Phytochemistry and Biological Properties of Glabridin, *Fitoterapia*, 1, 1-73.
- Chisaguano, S. (2006). *La Población Indígena Del Ecuador*. Primera. Quito. Instituto Nacional de Estadísticas y Censos. Edición Comunicación social y relaciones públicas. Quito, Ecuador.

- Davod, Y., Latif, G., Mohammad, B., Massoud, T., Shakiba, A. & Iraj, R. (2006). Biochemical activities of Iranian *Mentha piperita* L. and *Myrtus communis* L. essential oils. *Phytochemistry*, 67, 1249–1255.
- De la Torre, L., Navarrete, H., Muriel, P., Macía, M. & Balslev, H. (2008). *Enciclopedia de Las Plantas Útiles Del Ecuador*. Edición Herbario QCA & Herbario AAU. Quito, Ecuador.
- Djerrad, Z., Kadik, L. & Djouahri, A. (2015). Chemical variability and antioxidant activities among *Pinus halepensis* Mill. essential oils provenances, depending on geographic variation and environmental conditions. *Industrial Crops and Products*, 74, 440–449.
- Fernandes, C., De Souza, H., De Oliveria, G., Costa, J., Kerntopf, M. & Campos, A. (2012). Investigation of the Mechanisms Underlying the Gastroprotective Effect of *Cymbopogon Citratus* Essential Oil. *Journal of Young Pharmacists*, 4, 28-32.
- Firuzi, O., Miri, R., Tavakkoli, M. & Saso, L. (2011). Antioxidant therapy: current status and future prospects. *Current Medicinal Chemistry*, 18, 3871–3888.
- Francesca, A., Biagio, A., Nicoletta, P., Gabriele, C., Monica, R., Marco, B., Maria, S., Loredana, C. & Rosa, T. (2017). From Vegetable Waste to New Agents for Potential Health Applications: Antioxidant Properties and Effects of Extracts, Fractions and Pinocembrin from *Glycyrrhiza glabra* L. Aerial Parts on Viability of Five Human Cancer Cell Lines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65, 7944-7954.
- Gabriela, S., Fausto, M., Maria, L., Monyele, A., Edsandra, C., Francisco, C. & Mauricio, L. (2016). Essential oils of *Lippia sidoides* and *Mentha piperita* against monogenean parasites and their influence on the hematology of Nile tilapia. *Aquaculture*, 450, 182–186.
- Gianmario, A., Silvio, S., Rita, P., Teresa, M., Roberto, D. & Aurelia, T. (2007). Characterization of Topical Antiinflammatory Compounds in *Rosmarinus officinalis* L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 1718-1723.
- Hans, W., Mike, S., Lyndon, B., Stephen, P. & David, N. (2006). Essential Oil Composition of Diploid and Tetraploid Clones of Ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) Grown in Australia. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 1414-1419.
- Indicadores Básicos de Salud Ecuador. (2011). Quito: Ministerio de Salud Pública; Organización Panamericana de la Salud. Primera edición. Quito, Ecuador.
- Instituto Nacional de Estadística y Censos-INEC. (2013). Censo de Población y Vivienda.
- Ivana, N., Marija, M., Emilija, D., Kristina, J., Goran, T., Dejan, Z. & Neda, M. (2009). Plantain (*Plantago* L.) species as novel sources of flavonoid antioxidants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 9268-9273.
- Janmejai, K. & Sanjay, G. (2007). Antiproliferative and Apoptotic Effects of Chamomile Extract in Various Human Cancer Cells. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 9470–9478.
- Joanna, K., Michal, B., Joanna, S., Michal, B., Halina, M., Pawel, N., Marta, T. & Izabela, P. (2015). Radical scavenging and antioxidant effects of *Matricaria chamomilla* polyphenolic–polysaccharide conjugates. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 1152–1158.
- Jorge, M., Ana, M., Ines, S., Cristina, M., Richard, N., Manuel, M. & Cristina, F. (2016). Bioactivity of *Ruta graveolens* and *Satureja montana* Essential Oils on *Solanum tuberosum* Hairy Roots and *Solanum tuberosum* Hairy Roots with *Meloidogyne chitwoodi* Co-cultures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 7452-7458.

- Kai, L., Shuai, J., Wei, S., Yi, K., Yan, L., Shunan, T., Zexu, C., Xue, Q., Siwang, Y. & Min, Y. (2016). Glycybridins A-K, Bioactive Phenolic Compounds from *Glycyrrhiza glabra*. *Journal of Natural Products*, 80, 334-346.
- Laura, S., Antonella, S., Mariateresa, C., Francesco, C., Manuela, D., Domenico, T., Felice, R. & Giuseppe, R. (2011). Phytocomplexes from liquorice (*Glycyrrhiza glabra* L.) leaves—Chemical characterization and evaluation of their antioxidant, anti-genotoxic and anti-inflammatory activity. *Fitoterapia*, 82, 546–556.
- Mai, M., Isoko, K., Hiroto, N., Hironari, M., Keiichiro, S., Yuko, K., Tomoko, J., Kazuki, K., Hiromi, Y. & Yoshiyuki, M. (2012). Effects of Essential Oils from Herbal Plants and Citrus Fruits on DNA Polymerase Inhibitory, Cancer Cell Growth Inhibitory, Antiallergic, and Antioxidant Activities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 11343-11350.
- Maciel, M., Danilo, F., Maria, G., Eduardo, A. & Roberta, H. (2010) Disinfectant action of *Cymbopogon* sp. essential oils in different phases of biofilm formation by *Listeria monocytogenes* on stainless steel surface. *Food Control*, 21, 549–553.
- Manuel, V., Abdel-Nasser, G., Ester, S., Juana, F., Elsayed, A. & Jose, A. (2010). Chemical Composition and antioxidant and Anti-*Listeria* Activities of Essential Oils obtained from Some Egyptian Plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 9063-9070.
- Martucci, J., Gende, L., Neira, L. & Ruseckaite, R. (2015). Oregano and lavender essential oils as antioxidant and antimicrobial additives of biogenic gelatin films. *Industrial and Crops Production*, 71, 205–213.
- Mendel, F. (2014). Chemistry and Multibeneficial Bioactivities of Carvacrol (4-Isopropyl-2-methylphenol), a Component of Essential Oils Produced by Aromatic Plants and Spices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 7652–7670.
- Mimica-Dukic, N. & Božin, B. (2007). Essential Oils from Lamiaceae Species as Promising Antioxidant and Antimicrobial Agents. *Natural Product Communications*, 2, 445–452.
- Mimica-Dukic, N. & Božin, B. (2008). *Mentha* L. species (Lamiaceae) as promising sources of bioactive secondary metabolites. *Current Pharmaceutical Design*, 14, 3141–3150.
- Mimica-Dukic, N., Orcic, D., Lesjak, M. & Šibul, F. (2016). Essential Oils as Powerful Antioxidants: Misconception or Scientific Fact? American Chemical Society: Washington, DC, Chapter 12, 187–208.
- Mittermeier, R. (1988). Primate diversity and the tropical forest: Case studies from Brazil and Madagascar, and the importance of the megadiversity countries. In: E.O Wilson (Ed.), *Biodiversity*. National Academy Press, Washington, D.C. pp.145-154.
- Monserat, R., Koziol, M., Pedersen, H. & Granda, G. (2007). *Plantas Útiles Del Ecuador: Aplicaciones, Retos y perspectivas/Useful Plants of Ecuador: Applications, Challenges, and Perspectives*. Ediciones Abya-Yala. Quito, Ecuador.
- Muhammad, Z., Hilde, N., Christina, L. & Kimmo, R. (2011). Major polyphenols in aerial organs of greater plantain (*Plantago major* L.), and effects of drying temperature on polyphenol contents in the leaves. *Scientia Horticulturae*, 128, 523–529.
- Naisheng, B., Kan, H., Marc, R., Ching-Shu, L., Xi, S., Min-Hsiung, P. & Chi-Tang, H. (2010). Flavonoids and Phenolic Compounds from *Rosmarinus officinalis*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 5363–5367.
- Neil, D. & Jorgensen, Q. (1999). *Climates*. In: Jorgensen, Q. & León-Yañez, S. (Eds.), *Catalogue of the Vascular Plants of Ecuador*. Missouri Botanical Garden Press, St. Louis, 1181. pp. 8-13.

- Peter, G. (2015). Medicinal plants of the Achuar (Jivaro) of Amazonian Ecuador: Ethnobotanical survey and comparison with other Amazonian pharmacopoeias. *Journal of Ethnopharmacology*, 164, 78–88.
- Qin, Z., Weiyang, L., Yuge, N., Jie, L., Xiaowei, Z., Boyan, G., Casimir, C., Haiming, S. & Liangli, Y. (2013). Identification and quantification of phytochemical composition, anti-inflammatory, cellular antioxidant and radical scavenging activities of twelve *Plantago* species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1-37.
- Ramírez, V., Palma, M. & Vega, E. (2002). *Plantas medicinales Vol II*. Centro de Información de Medicamentos CIMED. Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica.
- Rondón, M., García, I., Cornejo, X., Rojas, J. & Terán, W. (2015). Phytochemical screening and antioxidant activity of seven medicinal plants species from Ecuador. *Pharmacologyonline*, 21, 19-28. <http://pharmacologyonline.silae.it>
- Sarikurkcü, C., Zengin, G., Oskay, M., Ceylan, S. & Aktumsek, A. (2015) Composition, antioxidant, antimicrobial and enzyme inhibition activities of two *Origanum vulgare* subspecies (subsp. *vulgare* and subsp. *hirtum*) essential oils. *Industrial Crops and Products*, 70, 178–184.
- Tene, V., Malagón, O., Vita-Finzi, P., Vidari, G., Armijos, C. & Zaragoza, T. (2007). An Ethnobotanical Survey of Medicinal Plants Used in Loja and Zamora-Chinchipec, Ecuador. *Journal of Ethnopharmacology*, 111:63-81.
- Toshiya, M., Yuka, O., Natsuko, O., Katsuo, N. & Hideki, K. (2008). Identificación of Geranic Acid, a Tyrosinase Inhibitor in Lemongrass (*Cymbopogon citratus*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 597-601.
- Tzung-Han, C., Hsiou-Yu, D., Rong-Jyh, L., Jing-Yao, L. & Chia-Hua, L. (2010). Inhibition of Melanogenesis and Oxidation by Protocatechuic Acid from *Origanum vulgare* (Oregano). *Journal Natural Products*, 73, 1767–1774.
- Ünal, K., Babaoglu, A. & Karakaya, M. (2014). Effect of oregano, sage and rosemary essential oils on lipid oxidation and color properties of minced beef during refrigerated storage. *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*, 17, 790–805.
- Xueli, P., Jianmin, C., Dabin, W., Jun, Q. & Fanyu, K. (2017) Identification of Ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) Volatiles and Localization of Aroma-Active Constituents by GC-Olfactometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65, 4140-4145.
- Yvonne, A., Lawrence, A., Grace-Ann, O., Cheryl, E., Sheridan, L., Colleen, N. & Ann, M. (2008). Changes in the Contents of Oleoresin and Pungent Bioactive Principles of Jamaican Ginger (*Zingiber officinale* Roscoe.) during Maturation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 5564–5571.
- Zambrano-Intriago, L., Buenaño-Allauca, M., Mancera-Rodríguez, N. & Jiménez-Romero, E. (2015). Estudio etnobotánico de plantas medicinales utilizadas por los habitantes del área rural de la Parroquia San Carlos, Quevedo, Ecuador. *Revista Universidad y Salud*, 17(1), 97-111.

ESPECIACIÓN DE MERCURIO EN EL CAÑO ALPARGATÓN Y EN LAS ZONAS MARINO –COSTERO DEL GOLFO TRISTE (VENEZUELA)

MSc. Jenifer Smith¹, Dra. Marinela Colina^{1,2*}, Dr. Gilberto Colina³, Ing. Jesús Sánchez⁴, Lic. Brinolfo Montilla¹

¹Laboratorio de Química Ambiental. Facultad de Ciencias. Universidad del Zulia. ²Innovación Ambiental Quitoano CA. San Francisco. Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela, ³Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (DISA). Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia, ⁴Petroquímica de Venezuela, S.A. (PEQUIVEN).

*Autor para la correspondencia. Email: colinamarinela@gmail.com

Recibido: 30-10-2017 / Aceptado: 23-12-2017

RESUMEN

En este trabajo, se desarrollaron metodologías analíticas para la determinación de las concentraciones de mercurio y sus especies en muestras de aguas, sedimentos, plancton y peces del Caño Alpargatón y en la zona marino-costero del Golfo Triste, Venezuela. Se determinaron los parámetros fisicoquímicos y nutrientes en aguas y sedimentos. El límite de detección encontrado para Hg total fue de 0,013 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$. En el pasado una Planta de Clorosoda estuvo ubicada en esa zona, la cual descargaba mercurio inorgánico. Las concentraciones de mercurio total en aguas estuvieron entre 0,26 a 0,53 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$, las cuales son inferiores al límite permisible para agua potable. Sin embargo, en sedimentos se encontraron concentraciones entre 14,5 y 453,5 $\mu\text{g Hg kg}^{-1}$. Para la determinación de las especies de mercurio, se utilizó una metodología usando HPLC-ICP-MS para las especies Hg^{2+} y MeHg con metanol, acetato de amonio, EDTA y mercaptoetanol como fase móvil en fase reversa con una columna C18. Los límites de detección fueron para el MeHg 0,7 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$ y para Hg^{2+} de 0,53 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$. Se observó movilización de las concentraciones del Hg en las muestras de sedimentos en Caño Alpargatón, encontrándose el MeHg como la especie con mayores concentraciones. Las mayores concentraciones de Hg en la zona litoral en sedimentos se centraron en los puntos cercanos a la descarga del Caño Alpargatón, encontrándose altas concentraciones de MeHg, mientras que en las muestras de peces las concentraciones de MeHg y Hg^{2+} estuvieron cercanas.

Palabras clave: Especiación, mercurio, metilmercurio, mercurio inorgánico, Golfo Triste, Venezuela.

MERCURY SPECIATION IN ALPARGATON RIVER AND MARINE-COASTAL ZONES OF TRISTE GULF, VENEZUELA.

ABSTRACT

In this work, analytical methodologies were developed for the determination of mercury concentrations and their species in water, sediment, plankton and fish samples from Caño Alpargatón and in the marine-coastal zone of Golfo Triste, Venezuela. The physicochemical parameters and nutrients in water and sediments were determined. The detection limit found for total Hg was 0.013 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$. In the past, a Chloride-Alkali Plant was located in that area, which discharged inorganic mercury. The total mercury concentrations in water were



between 0.26 and 0.53 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$, which are below the permissible limit for drinking water. However, concentrations between 14.5 and 453.5 $\mu\text{g Hg kg}^{-1}$ were found in sediments. For the determination of the mercury species, a methodology was used using HPLC-ICP-MS for the species Hg^{2+} and MeHg with methanol, ammonium acetate, EDTA and mercaptoethanol as mobile phase in reverse phase with a C18 column. The limits of detection were for the MeHg 0.7 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$ and for Hg^{2+} of 0.53 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$. Mobilization of Hg concentrations was observed in sediment samples in Caño Alpargatón, with MeHg as the species with the highest concentrations. The highest concentrations of Hg in the littoral zone in sediments were concentrated near the discharge of the Caño Alpargatón, with high concentrations of MeHg, while in the fish samples the concentrations of MeHg and Hg^{2+} were close.

Key words: Speciation, mercury, methylmercury, mercury inorganic, Triste Gulf, Venezuela.

ESPECIAÇÃO DE MERCURIO NO CAÑO ALPARGATÓN NAS ZONAS MARINHAS – DAS COSTAS DO GOLFO TRISTE (VENEZUELA)

RESUMO

Neste trabalho, foram desenvolvidas metodologias analíticas para a determinação das concentrações de mercúrio e suas espécies em amostras de água, sedimentos, plâncton e peixes do Caño Alpargatón nas zonas marinhas-e da costa do Golfo Triste, Venezuela. Se determinaram os parâmetros físico-químicos e nutrientes nas águas e sedimentos. O limite de detecção encontrado para Hg total foi de 0,013 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$. No passado uma planta de Clorosoda encontrada na zona, esta produzia mercúrio inorgânico. As concentrações de mercúrio total nas águas foi na faixa de 0,26 a 0,53 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$, as quais são inferiores ao limite permitido para água potável. No entanto, nos sedimentos foram encontradas concentrações entre 14,5 y 453,5 $\mu\text{g Hg kg}^{-1}$. Para a determinação das espécies de mercúrio, foi utilizada uma metodologia através de HPLC-ICP-MS para as espécies Hg^{2+} y MeHg com metanol, acetato de amônia, EDTA e mercaptanoetanol como fase móvel em fase reversa com uma coluna C18. Os limites de detecção foram 0,7 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$ e 0,53 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$ para MeHg e Hg^{2+} respectivamente. Foi observada uma mobilização nas concentrações de Hg nas amostras de sedimentos em Caño Alpargatón, se encontrando o MeHg como a espécie com maiores concentrações. As maiores concentrações de Hg na zona litoral em sedimentos se centraram nos pontos próximos à descarga do Caño Alpargatón se encontrando altas concentrações de MeHg, enquanto as amostras de peixes nas concentrações de MeHg e Hg^{2+} foram próximas.

Palavras chaves: Especiação, mercurio, metilmercurio, mercúrio inorgânico, Golfo Triste, Venezuela.

1. INTRODUCCIÓN

Los metales se encuentran en el medio ambiente y especialmente en los medios acuáticos naturales, distribuidos entre una variedad de fases distintas y en distintas formas químicas en cada fase. En los estudios ambientales se pretende determinar las concentraciones de metal en cada fase e idealmente, las concentraciones de cada una de las distintas especies químicas en que se halla presente. Los estudios sobre la determinación de las distintas especies formadas por un elemento y su distribución entre las distintas fases es lo que se denomina especiación química y es la clave para entender la química de los elementos y sus ciclos biogeoquímicos. Así, la concentración total de un elemento químico en un sistema natural o biológico no da la información sobre la biodisponibilidad de dicho

elemento, su toxicidad, su distribución ni sobre sus interacciones con las partículas en suspensión, los sedimentos, etc. Las distintas especies químicas formadas por un mismo elemento tienen movilidades distintas, así como solubilidades diferentes en los tejidos y células de los seres vivos y, en consecuencia, toxicidades diferentes (Colina, Gardiner, Rivas & Troncone, 2011).

El mercurio es un metal pesado muy tóxico y se considera como uno de los contaminantes más peligrosos en el ambiente. La toxicidad del mercurio depende de su forma química y la concentración que presente, existiendo en un gran número de formas físicas y químicas, con una larga variedad de propiedades que determinan su compleja distribución, enriquecimiento biológico y tóxico. Las formas químicas más importantes son: El mercurio elemental (Hg^0) conocido como mercurio metálico, mercurio inorgánico (Hg^{2+}) y mercurio orgánico, principalmente metilmercurio (MeHg , CH_3Hg), monometilmercurio (MMHg , CH_3Hg^+) y dimetilmercurio (Me_2Hg , CH_3HgCH_3), todas estas especies químicas pueden interactuar en los diferentes ambientes: atmosféricos, terrestre y acuáticos.

Existen diversos estudios sobre la contaminación del mercurio en los sistemas acuáticos de todo el mundo, en Venezuela existe poca información sobre su distribución. Generalmente la documentación que se tiene en los sistemas acuáticos es principalmente por la dispersión del mercurio en los ríos de los estados Bolívar y Amazonas, ya que este elemento es usado para la amalgación del oro en actividades mineras (Ferreira & Appel, 1991). En otras regiones en Venezuela, como el Lago de Maracaibo (Colina & Romero, 1989; Rodríguez, Sánchez, Cubillan & Romero, 1994; Tahán, Granadillo, Sánchez, Cubillan & Romero, 1993) en los años 1989 a 1995, los estudios indican elevadas concentraciones de mercurio mayores a $1 \mu\text{g Hg g}^{-1}$ tejido, peso seco, en diversas especies biológicas (Colina & Romero, 1992). Precisamente en esta región existe una intensa actividad industrial dedicada a la perforación, extracción y refinación del petróleo proveniente de ésta cuenca acuífera, además que se encuentra en la zona una planta de cloro-soda que utilizó hasta el año 1993 electrodos de mercurio.

Este trabajo tiene por objeto determinar y establecer la distribución de las especies del mercurio en un río tropical, con el fin de comprender la naturaleza y los factores que influyen en el ciclo biogeoquímico. Para ello se tomarán muestras de agua, sedimentos y organismos biológicos en el Caño Alpargatón, Venezuela y en varios puntos de la zona litoral o costera del Golfo Triste, Venezuela, a fin de evaluar la concentración de Hg total, Hg^{2+} y MeHg, empleando el método basado en cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa (RP-HPLC) y la espectrometría de masas de plasma acoplada inductivamente

(ICP-MS), que proporciona un poderoso enfoque alternativo para la separación y análisis de las especies de mercurio de manera simultánea.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Características generales del área de estudio

2.1.1. Caño Alpargatón

El Caño Alpargatón se encuentra localizado del Municipio Juan José Mora, estado Carabobo, Venezuela. Abarca un área aproximada de 96 Km², hasta su desembocadura al Golfo Triste, descargando en las costas del noroeste del país. Las aguas del Caño pasan al oeste del Complejo Petroquímico Morón. Las muestras fueron tomadas en 5 puntos de muestreos, desde la cabecera hasta su desembocadura, durante el mes de septiembre del año 2011. Las estaciones se encuentran ubicadas, en las siguientes coordenadas geográficas: 1) en la cabecera del caño (Latitud 19P0580986, Longitud 1156381), 2) zona influenciada por descargas antropogénicas (Latitud 19P0585460, Longitud 1164228) a 9036 m, 3) a 1344 m del punto 2 (Latitud 19P0586587, Longitud 1164960), 4) a una distancia de 1700 m del punto 2 (Latitud 19P0586894, Longitud 1165048), y 5) cerca de la desembocadura al Golfo Triste (Latitud 19P0586744, Longitud 1165396) (**Figura 1**).

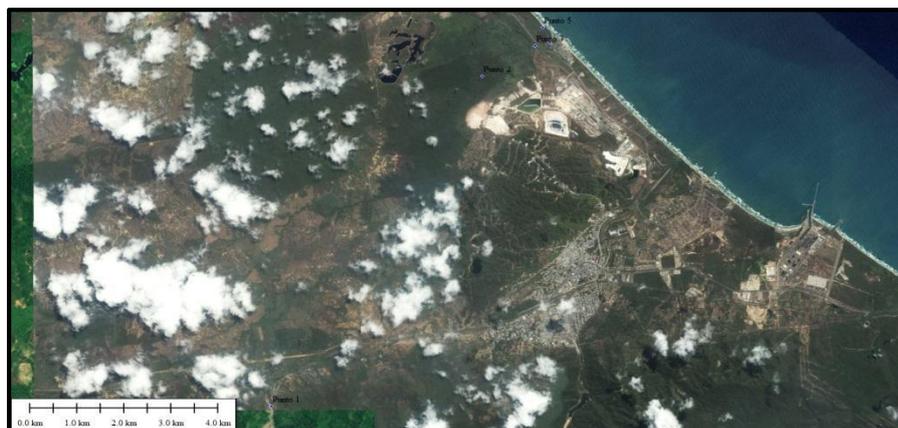


Figura 1. Estaciones de muestreo del Caño Alpargatón, Edo. Carabobo, Venezuela.

2.1.2. Golfo Triste

El Golfo Triste definida como un área marina, ubicada en la costa noroeste de Venezuela, entre Puerto Cabello y Punta Tucacas, en el meridiano este 67°51´W, al norte en el paralelo 10°52´N, presenta una plataforma continental relativamente ancha del este al oeste,

exhibiendo un ancho máximo de 20 millas náuticas. Las muestras fueron tomadas en 7 puntos de muestreos, distribuidas a lo largo de la costa, durante el mes de septiembre del año 2011. Las estaciones se encuentran ubicadas, en las siguientes coordenadas geográficas: Palma Sola/Planta Centro (1L), (Latitud 19P0590216, Longitud 1161814), Caño Alpargatón Lado este (2L), (Latitud 19P0587097, Longitud 1165084), Caño Alpargatón Desembocadura (3L), (Latitud 19P0586725, Longitud 1165484), Caño Alpargatón Lado oeste (4L), (Latitud 19P0586551, Longitud 1165701) (5L), Boca de Yaracuy, (Latitud 19P0581801, Longitud 1171851), Boca de Aroa (6L), (Latitud 19P0576547, Longitud 1182180), Playa de Tucacas (7L), (Latitud 19P0573903, Longitud 1190249) (**Figura 2**).



Figura 2. Estaciones de muestreo de la Zona Costera, Golfo triste, Venezuela.

2.1.3. Técnica de muestreo

Muestras de agua: Las muestras de agua del Caño Alpargatón fueron colectadas a una distancia de 10 m del cuerpo de agua partiendo desde la orilla, y aproximadamente a 1 m de profundidad de la columna de agua, en el caso de la franja costera o litoral del Golfo Triste. Se tomaron a una distancia de 50 m desde la rompiente de la ola, y 1 m de profundidad, empleando envases de 1 L de capacidad, y preservadas en frío.

Muestras de sedimentos: Las muestras de sedimentos del Caño Alpargatón fueron colectadas a una distancia de 2 m desde la orilla con un cilindro de PVC de 8 cm de diámetro a una profundidad de 1,0 m aproximadamente. En el caso de los puntos costeros del Golfo Triste, se tomaron las muestras de sedimentos en dos puntos distintos a una distancia de 0 m y 50 m desde la rompiente de la ola; respectivamente, y a una profundidad aproximada de 1,0 m. Las muestras fueron transferidas en envases de plásticos, y se congelaron a -20 °C, para su posterior análisis.

Muestras de peces: Las muestras de peces captadas en el Caño Alpargatón y en la costa litoral se emplearon redes para su captura. Cada pez recolectado fue lavado con agua fresca, y colocado dentro de una bolsa plástica, de la cual se extraía el aire, y se congelaron a -20 °C. En la **Tabla 1** se presentan las especies de peces encontradas en las estaciones muestreadas.

Muestras de plancton: Las muestras de plancton se colectaron en las orillas del caño, en todas las estaciones de muestreo; empleando una botella de captación horizontal de 2 L de capacidad, y a una profundidad no superior de 20 cm. Las muestras colectadas se preservaron en frío, para su posterior análisis en el laboratorio.

Tabla 1. Lista de las especies de peces capturadas en las estaciones del Caño Alpargatón y en la zona litoral

Punto	Orden	Familia	Especie
1C	Cyprinodontiformes	Poeciliidae	<i>Poecilia reticulada</i>
	Characiforme	Erythrinidae	<i>Hoplias malabaricus</i>
4C-5C	Perciforme	Mugilidae	<i>Mugil sp</i>
2L	Mugiliformes	Mugilidae	<i>Mugil sp</i>
	Perciformes	Carangidae	<i>Trachinotus goodei</i>
6L	Perciformes	Carangidae	<i>Selene setapinni</i>
7L	Perciformes	Carangidae	<i>Trachinotus falcatus</i>
	Perciformes	Carangidae	<i>Trachinotus goodei</i>

L: Litoral C: Costera.

Equipos: Se empleó un sonda multiparamétrica marca Hidrolab para las mediciones en el campo. Para la determinación de mercurio total se utilizó un ICP-MS Agilent modelo 7500 Series, equipado con un muestreador automático modelo ASX-500 Series, y para la especiación se utilizó un HPLC modelo Agilent 1200 con una columna analítica (XDB-C18, 5 µm, 150 mm x 4,6 mm, Zorbax Eclipse Columns Agilent, USA) en fase reversa para separar las especies y una precolumna (Zorbax SB-C18, 3,5 µm, 30 mm x 2,1 mm, USA). La fase móvil se acoplo directamente en el nebulizador sin la necesidad de utilizar la bomba peristáltica del ICP-MS. Se monitoreo el isótopo más abundante, estable y libre de interferencia como el ²⁰²Hg.

Reactivos: El reactivo de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ empleado fue suministrado por Merck (Poole, Dorset, Reino Unido), y el cloruro de metil-mercurio fue de Reidel-de-Haen (Seelze, Alemania). El tolueno, ácido clorhídrico, L-cisteína y ácido nítrico que se utilizaron en los métodos de digestión-extracción fueron también suministrados por Merck. Las condiciones empleadas para el HPLC, son las siguientes: fase móvil usada: acetato de amonio 0,06 M de Aldrich, metanol al 3 % grado HPLC (99,9 %), 2-mercaptoetanol al 0,1 % (grado Analar) de Merck, 2 mM de EDTA por Fluka, y la fase estacionaria: columna C18 en fase reversa.

2.1.4. Determinación de Hg total en organismos biológicos y sedimentos

Se pesaron 0,2 g de muestras de sedimento y de organismos biológicos (tejido muscular de peces) liofilizado, se agregó 3 mL ácido nítrico concentrado (HNO_3) y 5 mL de agua desionizada, se efectuó digestión por un tiempo de 4 h a una temperatura de 110 °C, y luego se llevó a volumen de 10 mL, y finalmente se efectuaron diluciones por triplicado para el análisis por ICP-MS. Para la determinación de mercurio total en muestras de plancton se tomaron 3 mL y se le adicionó 2 mL de ácido nítrico directamente en la cápsula de la Bomba Tipo Parr, luego fue llevado a la estufa a 110 °C, al cabo de 4 h se dejó enfriar a temperatura ambiente, se llevó a volumen de 10 mL para su análisis por ICP-MS.

2.1.5. Determinación de Hg total en aguas

Para la determinación de Hg total en muestras de agua se tomaron lecturas por triplicado directamente en el ICP-MS. La **Tabla 2** muestra las condiciones operacionales optimizadas para la determinación de mercurio total.

Tabla 2. Condiciones operacionales optimizadas del ICP-MS.

CONDICIONES PARA LA DETERMINACIÓN DE Hg TOTAL	
Rf (Potencia)	1400 W
Velocidad de la bomba	0,1 rps
Flujo del gas de enfriamiento (Argón)	10 L min ⁻¹
Flujo de gas de arrastre (Argón)	1,25 L min ⁻¹
Método de adquisición de la data	Spectrum

2.1.6. Método digestión-extracción

El método empleado para la digestión y extracción fue el publicado por Colina (Colina *et al.*, 2011). Se pesaron alrededor de 1,5 a 2,0 g de sedimentos y de tejido muscular de peces), se mezclaron con 10 mL de agua desionizada, 5 mL de HCl y 20 mL de tolueno en un matraz erlenmeyer de 100 mL, se agitó durante 10 min y la mezcla se centrifugó a 3000 rpm durante 5 min. De la fase orgánica extraída 12 mL se mezcló con 3 mL de L-cisteína;

y se agitó durante 2 min. La mezcla se centrifugó durante 5 min; y se tomaron 3 mL de la fase acuosa para la determinación de las especies de Hg. Después de la extracción o la digestión, las muestras de agua y sedimentos se ajustaron a un pH aproximado de 6,5 con NaOH al 1%. En la **Tabla 3** se muestran las condiciones operacionales optimizadas para el ICP-MS para la determinación de las especies de mercurio.

Tabla 3. Condiciones operacionales optimizadas del ICP-MS y HPLC.

CONDICIONES PARA LA ESPECIACIÓN DEL Hg	
Rf (Potencia)	1400 W
Velocidad de la bomba	0,4 rps
Flujo del gas de enfriamiento (Argón)	10 L min ⁻¹
Flujo de gas de arrastre (Argón)	1,25 L min ⁻¹
Método de adquisición de la data	Time Resolved Analysis
Tiempo de corrida HPLC	11,30 min
Velocidad de flujo HPLC	1 mL min ⁻¹
Volumen de inyección HPLC	100 µL

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Caño Alpargatón, Venezuela

En la **Tabla 4** se muestran los valores promedio de los 5 parámetros fisicoquímicos determinados en el campo de los puntos muestreados, observándose que algunos de éstos presentaron poca variación entre los sitios, como el pH, que se mantuvo entre 7,15 (4C) y 7,75 (1C), y la salinidad, que osciló entre niveles no detectables (2C) y 1,45 (5C). Por el contrario, se observaron variaciones considerables en otros parámetros como la conductividad, encontrándose valores muy bajos en los puntos de muestreo ubicados más cercanos a la cabecera y valores muy altos a partir del punto 3C. La temperatura (T) del agua osciló entre los (26 y 29,80) °C, y para el caso de las concentraciones de oxígeno disuelto (OD), se observó el valor más alto en el punto de la cabecera (1C), y los más bajos en los puntos cercanos a la desembocadura. De igual forma, se observó un aumento proporcional en los valores de alcalinidad y dureza del agua del caño en las primeras estaciones ubicadas en la cabecera hasta las de la desembocadura, encontrándose los máximos valores en los puntos 4C y 5C.

Tabla 4. Parámetros fisicoquímicos medidos en sitio en los puntos de muestreo ubicados en el Caño Alpagatón.

Puntos de Muestreos	1C		2C		3C		4C		5C	
	Prom	DER	Prom	DER	Prom	DER	Prom	DER	Prom	DER
t /°C	27,25	0,02	28,05	0,22	27,80	0,15	26,31	0,03	29,80	0,06
pH	7,75	0,05	7,52	0,06	7,17	0,02	7,15	0,04	7,18	0,03
OD /mg L ⁻¹	8,48	2,71	5,64	0,87	3,72	1,23	2,79	0,53	3,75	0,09
Salinidad/ppt	0,29	0,01	ND	-	0,94	0,01	1,44	0,09	1,45	0,01
Conductividad/ mS cm ⁻¹	0,60	0,01	ND	-	1855,33	6,94	2795,00	4,39	2814,75	16,48
Alcalinidad/mg CaCO ₃ L ⁻¹	79	0,01	0,01	0,01	98,50	0,71	116	0,01	100,5	0,71
Dureza total/ mg CaCO ₃ L ⁻¹	160,50	0,71	174	1,41	290,50	6,36	351,50	2,12	377	1,41

OD: Oxígeno disuelto, C: Costera.

3.2. Zona costera del Golfo Triste, Venezuela

En la **Tabla 5**, se muestran los valores promedio de los parámetros fisicoquímicos obtenidos en las estaciones de la zona litoral. En general, los valores reportados para cada uno de los parámetros se comportaron bastante homogéneos entre las estaciones, con valores de temperatura entre los (29 y los 31) °C, concentraciones de oxígeno en el agua de (6,4 a 7) mg L⁻¹ y un pH ligeramente básico de 8, la salinidad que osciló entre (33 a 35) ppt. El parámetro que mostró variabilidad fue la conductividad que presentó como valor más bajo en la estación 3L (50963,25 mS cm⁻¹) y el más alto en la estación 4L (53824,67 mS cm⁻¹).

Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos medidos en los puntos de muestreo ubicados en la zona litoral del Golfo Triste.

Puntos de Muestreos	T (°C)		Conductividad (mS cm ⁻¹)		OD (mg L ⁻¹)		pH		Salinidad (ppt)	
	Prom	DER	Prom	DER	Prom	DER	Prom	DER	Prom	DER
1L	30,47	0,13	52740,50	2,57	7,09	0,75	8,28	0,08	34,60	0,01
2L	29,63	0,05	53781,33	1,52	6,92	0,10	8,27	0,01	35,40	0,07
3L	30,15	0,01	50963,25	8,64	7,04	0,27	8,24	0,01	33,30	0,59
4L	29,50	0,04	53824,67	7,09	6,90	0,19	8,29	0,01	35,44	0,01
5L	30,18	0,04	53375,50	1,84	6,41	0,03	8,28	0,02	35,08	0,02
6L	31,15	0,34	52577,00	5,63	6,63	0,05	8,33	0,01	34,45	0,36
7L	30,14	0,12	53775,00	6,15	6,64	0,11	8,24	0,04	35,38	0,01

OD: Oxígeno disuelto. L: Litoral.

3.3. Concentraciones de Hg total en las muestras captadas en el Caño Alpagatón y zona costera del Golfo Triste

En la **Tabla 6**, se muestran las concentraciones de Hg total en las muestras captadas en el Caño Alpagatón, con resultados por debajo de lo recomendado en los máximos permisibles de aguas potable 1 µg L⁻¹ por la EC (Comunidad Europea) y WHO (Organización mundial

de la Salud). Sin embargo, es difícil asegurar indicios de contaminación en este cuerpo de agua. De igual manera, en el estudio efectuado por (Morales, 1989).

Tabla 6. Concentraciones de Hg total en las muestras de agua, sedimentos, peces y plancton en el Caño Alpargatón.

Puntos de muestreos	Concentración de [Hg] total							
	Agua $\mu\text{g L}^{-1}$	DER	Plancton $\mu\text{g L}^{-1}$	DER	Sedimentos $\mu\text{g kg}^{-1}$	DER	Peces $\mu\text{g kg}^{-1}$	DER
1C	0,49	0,91	1,36	2,19	183,60	2,05	<LD	-
1C (R)*	0,53	4,01	1,77	2,20	173,40	2,07	<LD	-
2C	0,36	0,28	1,18	3,04	214,95	2,97	-	-
2C (R)*	0,42	1,25	1,60	3,00	246,32	2,10	-	-
3C	0,37	3,00	0,77	3,81	273,50	2,82	-	-
3C (R)*	0,35	3,99	1,60	4,00	323,75	0,65	-	-
4C	0,26	0,69	2,69	0,98	160,22	4,68	<LD	-
4C (R)*	0,26	0,57	2,73	1,02	215,25	2,04	<LD	-
5C	0,31	4,1	1,50	2,93	253,20	3,37	<LD	-
5C (R)*	0,29	2,90	1,56	1,28	303,40	1,69	<LD	-

R* :Muestra tomada en el mismo punto de muestreo empleando las mismas condiciones. n= 20. C: Costera.

Comparando los resultados obtenidos con los reportados por Hurley *et al.*, 1991, en los Ríos de Xiaxihe (China) y en Fox (USA) cuerpos de agua contaminados por mercurio, las concentraciones de Hg total en aguas se encontraron en un rango de (20 a 310) ng L^{-1} y hasta 42,7 ng L^{-1} , respectivamente, estas se encuentran por debajo a los encontrados en estos lugares (**Tabla 6**).

Las concentraciones de Hg en sedimentos se encontraron en el rango de $160,22 \pm 4,68$ a $323,75 \pm 0,65 \mu\text{g kg}^{-1}$, concentraciones que se encuentran dentro del rango con los reportados para áreas consideradas como moderadamente contaminadas (22 a 500) $\mu\text{g kg}^{-1}$ en Israel (Hornung *et al.*, 1981). Las concentraciones de Hg reflejadas en la Tabla 6 en el primer punto de muestreo (1C) son las más bajas con relación a las encontradas en otros puntos, lo que es de esperarse, ya que ésta estación de muestreo puede emplearse productos químicos, como: plagicidas o herbicidas aplicados. Por otra parte, las concentraciones a partir del punto 1C hasta el punto 3C, aumentan proporcionalmente, donde luego en el punto 4C baja y aumenta hasta el punto cercano a la desembocadura, lo cual muestra atención este comportamiento, ya que la contaminación mercurial que alcanzo este cuerpo de agua fue en el punto 2C (descargas de mercurio metálico provenientes de la planta de cloro-soda), por lo que se refleja que las concentraciones de Hg han migrado a puntos más abajos del río, pudiéndose explicarse por la dirección de las corrientes de las masas de aguas del río hasta la desembocadura. Al compararse las concentraciones de Hg

obtenidas en las muestras de sedimentos del río con las encontradas en el estudio del período 1987-1988, existen diferencias significativas ($P < 0,05$), los resultados de Hg se encontraron en el rango de (34 a 3770) $\mu\text{g kg}^{-1}$, siendo la concentración más alta de Hg en la estación 2C, punto afectado por la descarga de Hg metálico en los años 1970. Sin embargo, resultaron inferiores a los encontrados en años anteriores

Por otra parte, las concentraciones de Hg total en muestras de plancton, las mayores concentraciones se centraron en la estación de muestreo 4C. Comportamiento muy diferente, ya que en el estudio para los años 1987-1988, la tendencia fue al contrario las concentraciones de Hg disminuyeron en dirección a la desembocadura del Caño, las concentraciones encontradas estuvieron en el rango de (168 a 17000) $\mu\text{g L}^{-1}$.

Las concentraciones de Hg en peces (tejido muscular) resultaron no detectables (*Poecilia reticulada*, *Hoplias malabaricus*, *Mugil* sp.), sin embargo, al comparar estos resultados con los obtenidos en los años 1987-1988, los valores encontrados de Hg en el tejido muscular de peces, se encontraron en los órdenes de (7 a 277) $\mu\text{g.Kg}^{-1}$, por lo que la descarga de este contaminante al río afectó significativamente a los peces.

El análisis de los resultados de Hg mostrados en la **Tabla 7**, nos muestran que las mayores concentraciones se concentran en las estaciones litorales puntos cercanos a la desembocadura del Caño Alpargatón (estaciones litorales 2L hasta 4L).

El mercurio con el tiempo se ha desplazado en función a los movimientos o corrientes de las masas de aguas del río en dirección a la costa, ya que en los primeros estudios (Pérez, 1988) las mayores concentraciones de este elemento se encontraron en la estación 2C (punto cercano a la descarga del contaminante en el Caño), y las menores en los puntos cercanos a la desembocadura.

Los resultados encontrados en los sedimentos son superiores a los encontrados por García (García, López-Pérez, Klein & Morales, 1998) donde las concentraciones de Hg total en sedimentos superficiales en la zona costera variaron desde 6,65 a 66,50 $\mu\text{g kg}^{-1}$, empleado la técnica de vapor frío. Sin embargo, resultaron inferiores a zonas contaminadas como en la bahía de Minamata (Japón) 908 mg g^{-1} (peso seco) (Fujiki y Tajima, 1992), los de lagos del sur de Suecia (Lago Bjorken), 11 mg kg^{-1} , donde la contaminación del Hg fue originada por la presencia de empresas de papel y de cloro-álcali (Förstner y Witmann, 1981; Mohamed *et al.*, 2016; Xiangdong *et al.*, 2015).

Tabla 7. Concentraciones de Hg total en las muestras captadas de la zona litoral del Golfo Triste.

Puntos de muestreos	Concentración de [Hg] total					
	Agua $\mu\text{g L}^{-1}$	DER	Sedimento $\mu\text{g kg}^{-1}$	DER	Peces $\mu\text{g kg}^{-1}$	DER
1L (0 m)*	-	-	83,05	0,95	-	-
1L (R)** (0 m)*	-	-	60,02	1,18	-	-
1L (50 m)*	<LD	-	147,35	0,94	-	-
1L (R)** (50 m)*	<LD	-	138,92	2,31	-	-
2L (0 m)*	-	-	397,30	0,86	-	-
2L (R)** (0 m)*	-	-	453,10	4,84	-	-
2L (50 m)*	0,45	1,30	272,86	2,73	1,11	0,24
2L (R)** (50 m)*	0,32	0,31	295,00	3,61	<LD	-
3L (0 m)*	-	-	305,950	3,18	-	-
3L (R)** (0 m)*	-	-	244,35	0,3	-	-
3L (50 m)*	0,26	1,26	343,31	2,37	-	-
3L (R)** (50 m)*	0,26	2,04	273,55	3,88	-	-
4L (0 m)*	-	-	210,57	1,87	-	-
4L (R)** (0 m)*	-	-	210,00	3,9	-	-
4L (50 m)*	0,28	1,15	192,67	1,24	-	-
4L (R)** (50 m)*	0,26	2,27	233,97	3,08	-	-
5L (0 m)*	-	-	139,05	0,25	-	-
5L (R)** (0 m)*	-	-	104,10	0,14	-	-
5L (50 m)*	<LD	-	143,05	-	-	-
5L (R)** (50 m)*	<LD	-	135,62	-	-	-
6L (0 m)*	-	-	21,95	1,19	-	-
6L (R)** (0 m)*	-	-	18,34	3,71	-	-
6L (50 m)*	<LD	-	14,35	0,73	<LD	-
6L (R)** (50 m)*	<LD	-	37,66	1,43	<LD	-
7L (0 m)*	-	-	8,24	1,21	-	-
7L (R)** (0 m)*	-	-	10,51	0,11	-	-
7L (50 m)*	<LD	-	15,46	0,91	<LD	-
7L (R)** (50 m)*	<LD	-	32,17	0,13	4,35	1,49

*(0 m y 50 m; significa las distancias de la captación de las muestras de sedimentos, 0 m es a partir de la rompiente de la ola, es decir "la orilla") R: **Muestra replica tomada en el mismo punto de muestreo empleando las mismas condiciones. n=56. DER: Desviación estándar relativa. L: Litoral.

Se encontraron concentraciones apreciables de Hg en el tejido muscular en peces, es de importancia mencionar que la especie *Mugil* sp. se captó de igual forma en el Caño pudiendo hacer referencia que ésta especie es común en los dos ambientes (agua dulce y marino), pudiéndose inferir que pueden desplazarse desde el río a la zona costera, y viceversa.

3.4. Especiación de mercurio en el Caño Alpargatón y zona costera del Golfo Triste.

En la **Figura 3** se muestra un cromatograma de una mezcla de las especies de Hg^{2+} y MeHg a una concentración de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, donde se puede apreciar claramente que no existe solapamiento cromatográfico entre las especies de Hg^{2+} y MeHg. Los límites de detección obtenidos fueron de $0,53$ y $0,70 \mu\text{g L}^{-1}$ para el Hg^{2+} y MeHg, respectivamente.

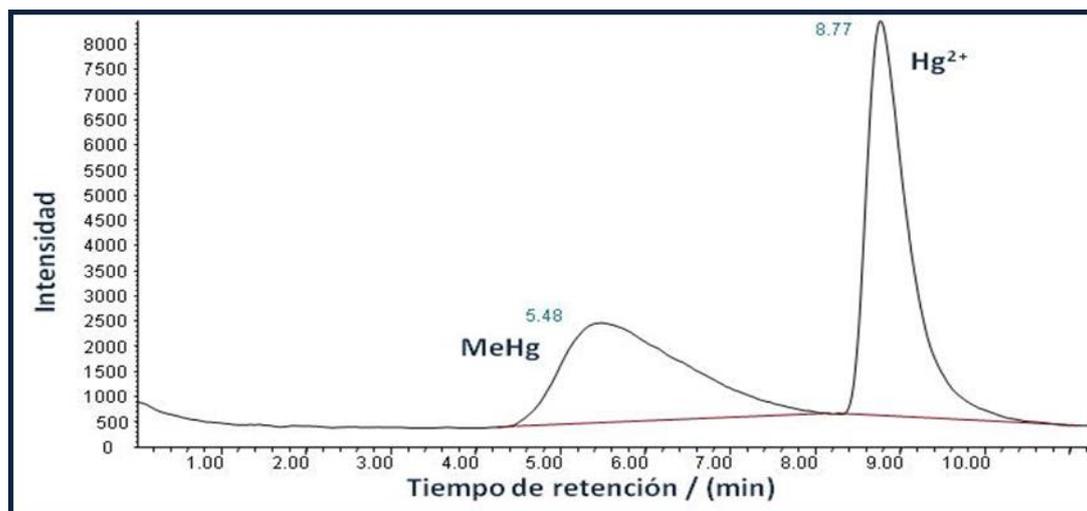


Figura 3. Cromatograma para las especies MeHg y Hg^{2+} a una concentración de $20 \mu g L^{-1}$. Acople HPLC-ICP-MS :Fase móvil : acetato de amonio 0,06 M, metanol al 3 %, 2-mercaptoetanol al 0,1 %, 2 mM de EDTA, y la fase estacionaria: columna C_{18} en fase reversa.

3.4.1. Concentraciones de Hg^{2+} y MeHg en sedimentos del Caño Alpargatón y zona costera del Golfo Triste

Los niveles de MeHg en las muestras de sedimentos del Caño Alpargatón se encontraron en el rango ($14,92 \pm 1,85$ a $20,25 \pm 1,35$) $\mu g kg^{-1}$, mientras que las concentraciones de Hg^{2+} obtenidas fueron hasta ($3,78 \pm 1,2$) $\mu g kg^{-1}$. Considerando las características físico-químicas determinadas para este cuerpo de agua dulce, se analizaron ciertas variables para predecir el comportamiento de la presencia de éstas especies, tales como: concentración de OD, pH y T (**Figura 4**). Como se puede observar en la figura las concentraciones de OD en el río son bajas, lo cual se ve favorecido el proceso de metilación del mercurio (Hartung y Dinman, 1972). Los valores de pH y T presentaron pocas variaciones a lo largo del río. Sin embargo, (Matilainen y Verta, 1995) encontraron en su investigación que a un rango de pH del agua de 4,9 a 7 no se da el proceso de metilación del Hg. A valores de pH altos mayormente el Hg es metilado y se forma el dimetilmercurio, lo cual puede ser liberado del cuerpo de agua al aire, y consecuentemente no puede ser acumulado por los peces (Hartung y Dinman, 1972).

La **Figura 5** representa un cromatograma obtenido a partir de una muestra de sedimento del Caño Alpargatón, donde se puede observar la elución de la especie de MeHg a un tiempo 5,84 min. Las concentraciones de MeHg en las muestras de sedimentos de la zona litoral se encontraron en el rango ($<1,05$ a $42,49 \pm 1,27$) $\mu g kg^{-1}$, mientras que las concentraciones de Hg^{2+} encontradas fueron hasta ($<0,79$ a $28,29 \pm 0,21$) $\mu g kg^{-1}$. Se puede observar que la especie de Hg que presenta mayor concentración es el MeHg. Cuando existen grandes concentraciones de azufre en el sedimento como es el caso, se forma el

sulfuro de mercurio lo que se hace menos disponible en los sedimentos debido a la baja solubilidad que presenta. La presencia de grandes cantidades de iones de cloruro, proveniente del agua de mar, tiende por el contrario a solubilizar el Hg formándose el ión complejo $(\text{HgCl}_4)^{2-}$. Otro hecho que puede explicar las mayores concentraciones de MeHg en los sedimentos del agua de mar es por la presencia de la materia orgánica en los mismos que han sido arrastradas por las aguas del Alpargatón y han sedimentado en las estaciones cercanas a su desembocadura, además de la presencia de las altas concentraciones de azufre.

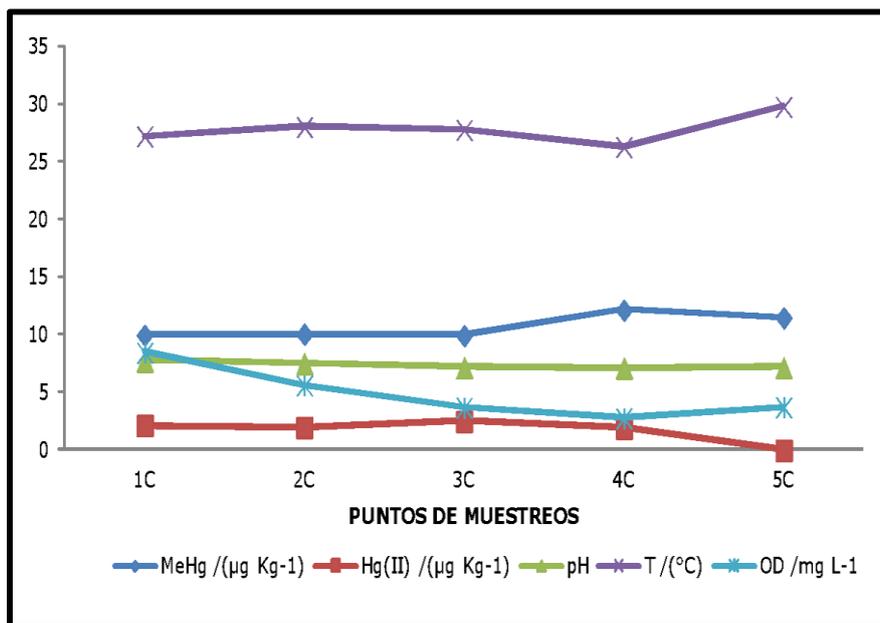


Figura 4. Variaciones de las concentraciones de MeHg y Hg^{2+} en ($\mu\text{g kg}^{-1}$), pH, T ($^{\circ}\text{C}$) y OD (mg L^{-1}) en la columna del agua del Caño Alpargatón.

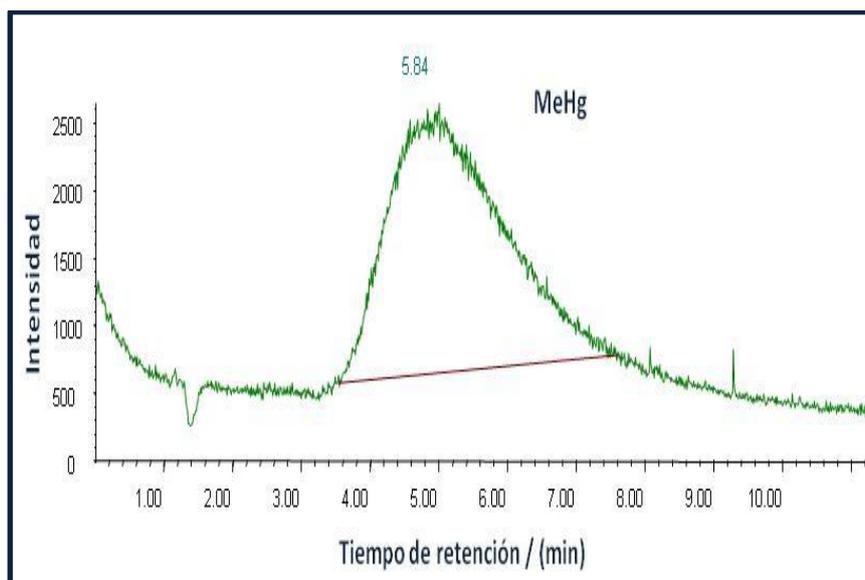


Figura 5. Cromatograma obtenido a partir de una muestra de sedimento del Caño Alpargatón.. Acople HPLC-ICP-MS: Fase móvil: acetato de amonio 0,06 M, metanol al 3 %, 2-mercaptoetanol al 0,1 %, 2 mM de EDTA, y la fase estacionaria: columna C_{18} en fase reversa.

Considerando las características físico-químicas determinadas para este cuerpo de agua marina, se analizaron ciertas variables para predecir el comportamiento de la presencia de estas especies, tales como: concentración de OD, pH, concentración de azufre, salinidad y % COT (**Figura 6**).

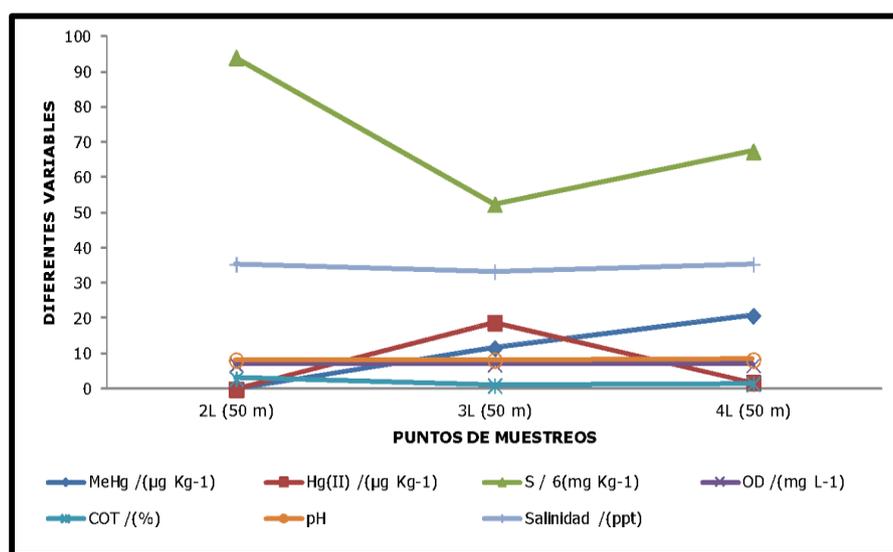


Figura 6. Variaciones de las concentraciones de MeHg y Hg^{2+} en ($\mu\text{g kg}^{-1}$), S6(mg L^{-1}), %COT, salinidad, pH, y OD (mg L^{-1}) en la columna del agua de mar de la zona costera del Golfo Triste.

Cabe destacar que las concentraciones de OD, pH y salinidad fueron tomadas es la columna del agua del mar, y no medidas in situ en la superficie de los sedimentos, por lo que no se puede aseverar el comportamiento de estos parámetros en función de las concentraciones encontradas de las especies analizadas.

La **Figura 7** muestra un cromatograma obtenido a partir de una muestra de sedimento de la zona costera, donde se puede observar los picos de MeHg y Hg^{2+} a tiempos de retención de 6,85 min y 9,29 min, respectivamente.

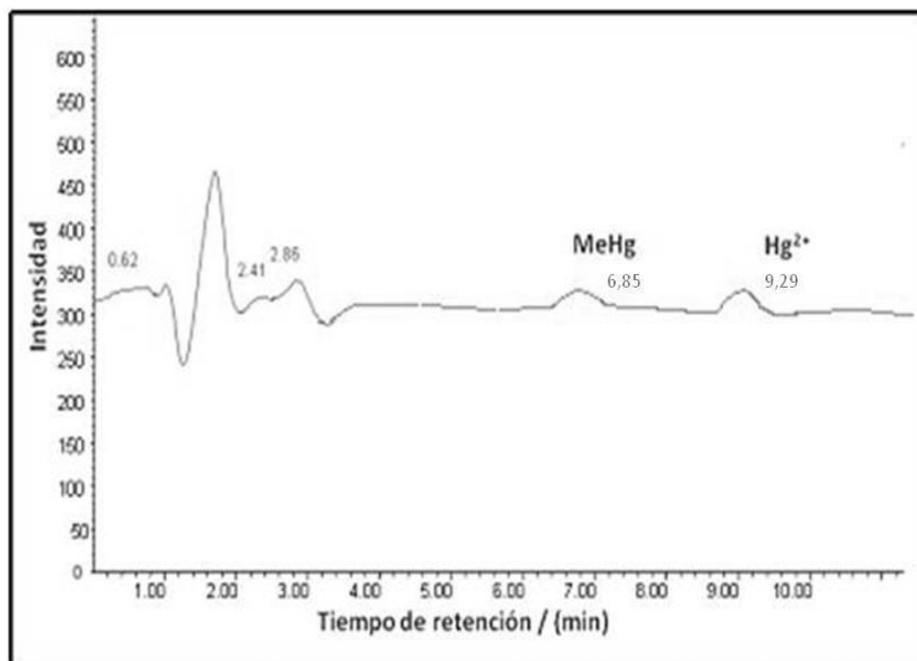


Figura 7. Cromatograma de especies de mercurio obtenido a partir de una muestra de sedimento de la zona costera del Golfo Triste. Acople HPLC-ICP-MS :Fase móvil : acetato de amonio 0,06 M, metanol al 3 %, 2-mercaptoetanol al 0,1 %, 2 mM de EDTA, y la fase estacionaria: columna C₁₈ en fase reversa.

3.4.2. Concentraciones de Hg²⁺ y MeHg en organismos biológicos en el Caño Alparगतón y zona costera del Golfo Triste

Las muestras de plancton analizadas se encontraron concentraciones apreciables de Hg²⁺ provenientes del Caño Alparगतón, siendo la concentración promedio de $1,86 \pm 1,05 \mu\text{gL}^{-1}$. Esta concentración de Hg²⁺ se puede explicar por la ruptura del enlace C-Hg, ya sea químicamente o enzimáticamente. Ésta especie se adhiere a sustancias en suspensión en el agua o sedimentos, pudiendo encontrarse disponible para los productores primarios (fitoplancton), y su respectiva bioacumulación. Las concentraciones promedio de MeHg y Hg²⁺ encontradas en peces de la zona costera fueron de $(2,91 \pm 1,2) \mu\text{g kg}^{-1}$ y $1,37 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente (**Figura 8**). La alta afinidad y solubilidad del MeHg con los lípidos y la tendencia a unirse con el grupo -SH de proteínas, explica la acumulación del MeHg en los tejidos de los peces a través de la cadena alimenticia o el consumo directo de agua. La **Figura 8**, muestra el cromatograma obtenido a partir del tejido muscular de la especie *Trachinotus goodei*, donde aparecen las dos especies de mercurio analizadas.

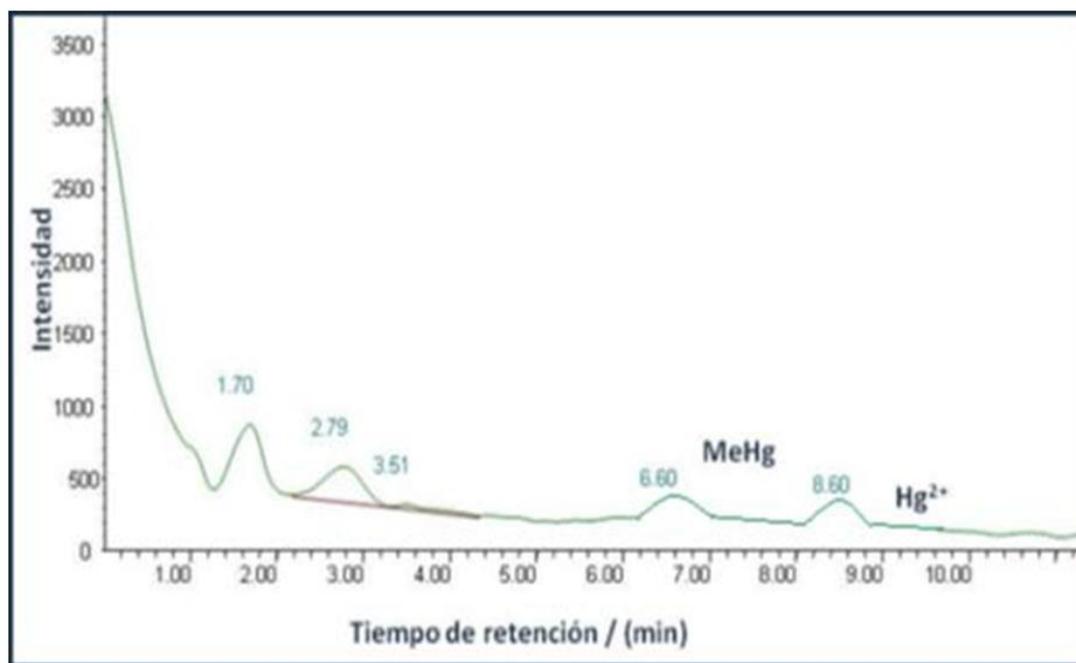


Figura 8. Cromatograma obtenido a partir de muestra de pez proveniente de la zona costera del Golfo Triste. Acople HPLC-ICP-MS :Fase móvil : acetato de amonio 0,06 M, metanol al 3 %, 2-mercaptoetanol al 0,1 %, 2 mM de EDTA, y la fase estacionaria: columna C₁₈ en fase reversa.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de Hg total en las diferentes muestras de agua, sedimentos, plancton y peces muestran bioacumulación de este elemento.

Se observó movilización de las concentraciones del Hg en las muestras de sedimentos en los puntos agua abajo del Caño Alpargatón (cercanos a su descarga), encontrándose el MeHg como la especie que mostró mayores concentraciones a diferencia del Hg²⁺, debido a las bajas concentraciones de O₂ favoreciendo a la metilación del Hg, mientras que la concentración de la especie que predominó en las muestras de peces fue el Hg²⁺.

Las mayores concentraciones del Hg en la zona litoral en las muestras de sedimentos se centraron en los puntos cercanos a la descarga del Caño Alpargatón, encontrándose altas concentraciones de la especie MeHg, mientras que en las muestras de peces las concentraciones de MeHg y Hg²⁺ estuvieron cercanas, sin embargo, las concentraciones están por encima de los límites recomendados en estándares internacionales (WHO, USFDA y USEPA).

5. REFERENCIAS

- Colina, M. & R. Romero (1989). Alternative mineralization procedures for total mercury determination in biological materials by cold vapour atomic absorption spectrometry. *Atomic Absorption Spectroscopy*, 10 (5), 160 - 164.
- Colina, M. & Romero, R. (1992). Mercury determination by cold vapour atomic absorption spectrometry in several biological indicators from Lake Maracaibo, Venezuela. *The Analyst* 117, 645–647.
- Colina, M, Gardiner, P:H.E; Rivas, Z;& Troncone, F. (2011). Mercury Speciation in Lake Maracaibo, Venezuela, Using Reversed Phase HPLC and ICP-MS, *Atomic Spectroscopy*, 32,1-11.
- Ferreira, R. & Appel, L. (1991). Fontes e usos de mercurio no Brasil. *Estados e documentos*, B. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq. 33p. (en portugués).
- Förstner, U. & Wittmann, G. (1981). *Metal Pollution in the aquatic environment*. Springer–Verlag. Berlin. p.17.
- Fujiki, M. & Tajima, S. (1992). "The Pollution of Minamata Bay by Mercury." *Water Science and Technology* 25(11), 133-140.
- García, E. M., J. López-Pérez, E. Klein & R. Morales. (1998). Estudio de parámetros contaminantes de la Costa Oriental del Estado Falcón. *Tech. Rpt. Gobernación del Estado Falcón, Coro, Venezuela*. 63 p.
- Hartung, R. & Dinman, B. (1972). *Environmental Mercury Contamination*. An arbor science publishers inc.
- Hornung, R., Raviv, D. & Krungalsz, B. (1981). The occurrence of mercury in marine algae some gastropod mollusks of the Mediterranean shoreline of Israel. *Mar. Pollut. Bull.*, 12, 387-390.
- Hurley, J., & Watras, P. (1991). "Mercury Cycling in a Northern Wisconsin Seepage Lake - the Role of Particulate Matter in Vertical Transport." *Water Air and Soil Pollution*, 56, 543-551.
- Matilainen, T.& Verta, M. (1995). Mercury methylation and demethylation in aerobic surface waters. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 52, 1597.
- Mohamed A. Hassaan, Ahmed El Nemr & Fedekar F. Madkour. (2016). Environmental Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risk American. *Journal of Water Science and Engineering*, 2(3), 14-19
- Morales, G. Coordinador del Proyecto. (1989). Estudio de línea base de referencia biológica en los ambientes dulceacuícolas y terrestres de las áreas vecinas al Complejo Petroquímico Morón, Estado Carabobo. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Zoología Tropical.
- Pérez, D. Coordinador del Proyecto. (1989). Línea base de referencia biológica en el ambiente marino-costero del área del Golfo Triste. Universidad Simón Bolívar. Instituto de Tecnología y Ciencias Marinas (INTECMAR).
- Rodriguez, M., Sanchez, J., Cubillan, H. & Romero, R. (1994). High intensity microwave mineralization of commercial canned tuna for the subsequent determination of total mercury by cold vapor atomic adsorption spectrometry. *Ciencia*, 2, 103-112.
- Tahán, J., Granadillo, V., Sanchez, J., Cubillan, H. & Romero, R. (1993). Mineralization of biological materials prior determination of total mercury by cold vapor atomic adsorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 3, 1005-1010.

Especiación de Mercurio en el Caño Alpargatón y en las Zonas Marino – Costero del Golfo Triste (Venezuela)

Xiangdong Li, Zhenguo Shen, Onyx W. H. Wai & Yok-sheung Li (2015) Chemical partitioning of heavy metal contaminants in sediments of the Pearl River Estuary DOI: 10.3184/095422900782775607 Parroquia San Carlos, Quevedo, Ecuador. Revista Universidad y Salud; 17(1), 97-111.

ESTIMACIÓN DE DATOS FALTANTES DE PRECIPITACIÓN EN LA SUBCUENCA DEL RÍO PATATE

PhD. Cand. Mercy Ilbay Yupa^{*1}, MSc. Kalina Fonseca Largo¹, MSc. Andrés Quichimbo Miguitama¹, MSc. Renán Lara Landázuri¹, Sr. José Tiche Toasa¹

¹Universidad Técnica de Cotopaxi, 05108, CAREN 2266164. E-mail: kaly_1989secafon@hotmail.com, andresquichimbo@gmail.com, renan.lara@utc.edu.ec, jggabicho@hotmail.com

^{*}Autor para la correspondencia. Email: merckyu@hotmail.com

Recibido: 25-10-2017 / Aceptado: 27-12-2017

RESUMEN

Se evaluaron seis métodos de completación de datos faltantes: razón q, razones de distancia, promedios vecinales, regresión lineal, distancia inversa ponderada (IDW) y método del vector regional (MVR); para conocer su aplicabilidad en la Subcuenca del Río Patate (SRP). La escala temporal de análisis fue mensual y comprendió un período entre 1995-2003, en seis estaciones ubicadas dentro del área de estudio. La evaluación de los métodos se realizó mediante diferentes índices que miden el ajuste de los valores observados a los simulados. Los índices utilizados fueron: índice de Nash, coeficiente de correlación de Pearson (R^2), coeficiente de determinación (CD) y el error típico. Los resultados demuestran una gran heterogeneidad en los diferentes métodos, siendo el MVR el que mejor resultados presenta para las estaciones: Rumipamba, Querochaca, Cusubamba y Tisaleo. Sin embargo, los resultados para las estaciones Pastocalle y Tisaleo no permitieron seleccionar un método debido al bajo rendimiento de los índices evaluados.

Palabras clave: Subcuenca del río Patate, completación de datos, precipitación, vector regional.

ESTIMATION OF RAINFALL MISSING DATA IN THE PATATE RIVER SUB-BASIN

ABSTRACT

Six methods of completing missing data were evaluated: This is: q ratio, distance reasons, average neighbors, linear regression, weighted inverse distance (IDW) and regional vector method (MVR) in order to know its applicability in the Sub-basin of the Patate River (SRP). The analysis was carried out every month and comprised a period between 1995-2003. The evaluation of the models was performed using a combination of indexes that measured the adjustment of the observed values to the simulated ones. The indices used were: Nash index, Pearson correlation coefficient (R^2), coefficient of determination (CD) and typical error. The results showed high heterogeneity in the methods. The best completion estimates were obtained with the MVR method for the stations: Rumipamba, Querochaca, Cusubamba and Tisaleo. However, the results for the Pastocalle and Tisaleo stations did not allow selection of a filling method due to the low performance of the models.

Key words: Sub-basin of the Patate river, data completion, precipitation, regional vector.



ESTIMACIÓN DOS DADOS FALTANTES DA PRECIPITAÇÃO NA SUB-BACIA DO RIO PATATE

RESUMO

Foram avaliados seis métodos para completar os dados faltantes: razão q, razões da distância, medias vizinhas, regressão linear, distância inversa ponderada (IDW) e método do vetor regional (MVR); para conhecer a sua aplicabilidade na Sub-bacia do Río Patate (SRP). A escala temporal da análise foi mensal e compreendeu um período entre 1995-2003, em seis estações encontradas dentro da área de estudo. A avaliação dos métodos se realizou mediante diferentes índices que medem a ajuste dos valores observados aos simulados. Os índices utilizados foram índice de Nash, coeficiente de correlação de Pearson (R^2), coeficiente de determinação (CD) e o erro típico. Os resultados mostram uma grande heterogeneidade nos diferentes métodos, onde MVR proporcionou melhores resultados para as estações: Rumipamba, Querochaca, Cusubamba e Tisaleo. No entanto, os resultados para as estações Pastocalle e Tisaleo não permitiram selecionar um método devido ao baixo rendimento dos índices avaliados.

Palavras chaves: Sub-bacia do rio Patate, dados faltantes, precipitação, vetor regional

1. INTRODUCCIÓN

Datos observados de precipitación son insumos imprescindibles para estudios hidrológicos. La caracterización de la precipitación es importante para una modelización precisa de otros flujos hidrológicos como la escorrentía y la evapotranspiración, ya que la lluvia controla su comportamiento estadístico, distribuciones promedio y extremas. Los flujos hidrológicos pueden ser necesarios para el diseño de la infraestructura o evaluaciones de riesgos, convirtiendo efectivamente la lluvia en una parte importante del diseño y la toma de decisiones (Xu, Booij, & Tong, 2010; Paixao, Auld, Mirza, Klaassen, & Shephard, 2011; Arnbjerg-Nielsen *et al.*, 2013). Mediante el tratamiento e interpretación de datos pluviométricos, es posible planear procesos y alternativas de solución logrando finalmente, disminuir el grado de incertidumbre en la toma de decisiones (Antelo & Long, 2014). Pero en la mayoría de las estaciones no se dispone de series temporales de datos meteorológicos continuos, homogéneos y que abarquen el máximo intervalo temporal posible (Escoda, 2004). La falta de datos meteorológicos se debe a la ausencia de personal, destrucción o pérdida de registro, fallas en los instrumentos, fallas en el proceso de medición, además de otros problemas (Medina, 2008). El hecho de manejar datos carentes de información resulta una tarea complicada, al momento de realizar análisis de riesgos de déficit hídricos en la agricultura y a su vez constituye una fuente adicional de error cuando se modelan los balances hidrológicos (Giddings & Soto, 2016).

Existen diversos métodos de completación de datos pluviométricos para períodos mensuales, cada uno de ellos con requerimientos específicos para completar o interpolar datos de precipitación. La organización meteorológica mundial (WMO) (1983) propone utilizar la regresión lineal, por ser un método simple, que resulta de la correlación entre dos variables. Otros autores han utilizado el método de la razón q (Barger, 1960; WMO 1966; WMO 1983), aplicados a pares de estaciones que permite rellenar valores de diferentes períodos utilizando valores anuales o mensuales. Vauchel (2005) propone el uso del paquete computacional HYDRACCES, mediante el método de vector regional (MVR). En el caso del método de razones de distancias, una de las limitaciones principales para su aplicación es la disposición espacial de las estaciones. El método de promedios vecinales considera como una distribución espacial triangular de las estaciones completas (Pizarro *et al.*, 1993). El método IDW es útil cuando existen picos altos. Cada uno de estos métodos son validados por distintas alternativas para conocer su ajuste (Cañizares, Barroso & Alfonso, 2004).

En la actualidad se han desarrollado diferentes bibliotecas y paquetes de software para controlar la calidad de datos de series de tiempo de lluvia, completar datos perdidos y crear series virtuales (Burton, Kilsby, Fowler, Cowpertwait, & O'Connell., 2008; Burton, Glenis, Jones, & Kilsby., 2013; Kretzschmar, Tych, & Chappell., 2014; Mehrotra, Li, Westra, & Sharma., 2015; Serrano-Notivoli, de Luis, & Beguería., 2017). Sin embargo, en la Subcuenca del Río Patate (SRP) no se han evaluado métodos de completación y generación de datos de precipitación mensual.

2. METODOLOGÍA

2.1. Datos

Se ha recopilado datos de precipitación mensual y anual de 15 estaciones meteorológicas, provenientes del Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMHI) (**Tabla 1**). Para asegurar la mayor disponibilidad de datos se seleccionó seis estaciones meteorológicas con un periodo común (1995-2003). La ubicación geográfica de las estaciones se muestra en la **Figura 1**.

Tabla 1. Estaciones meteorológicas, serie 1995-2003.

Código	Nombre	Tipo	Cuenca	Latitud	Longitud	Altitud
				(°S)	(°W)	(msnm)
M0004	Rumipamba-Salcedo	AG	Pastaza	-1,02	-78,59	2685
M0258	Querochaca(UTA)	AU,CP	Pastaza	-1,37	-78,61	2865
M0380	Huambalo	PV	Pastaza	-1,83	-78,53	2880
M0371	Pastocalle	PV	Pastaza	-0,72	-78,62	3074
M0369	Cusubamba	PV	Pastaza	-1,07	-78,70	3175
M0377	Tisaleo	PV	Pastaza	-1,34	-78,67	3266

Fuente: INAMHI; AU= Automática, AG= Agrometeorológica, CO= Climatológica Ordinaria, CP= Climatológica Principal, PG= Pluviográfica, PV= Pluviométrica.

2.2. Área de Estudio

La SRP nace de los deshielos del Cotopaxi, ubicado en la zona centro del país, entre las coordenadas 00°35'18"-01°30'37"S y 78°19'19"-78°56'22"W. Tiene una superficie aproximada de 4700 km² y su altitud varía desde los 1920 y los 6101 msnm. La precipitación media anual es de 700 mm, en promedio la temperatura mínima desciende hasta 2°C. El río Patate recorre de norte a sur, regando varias zonas agrícolas hasta unirse al río Chambo y formar el río Pastaza que finalmente desemboca en el Amazonas (**Figura 1**).

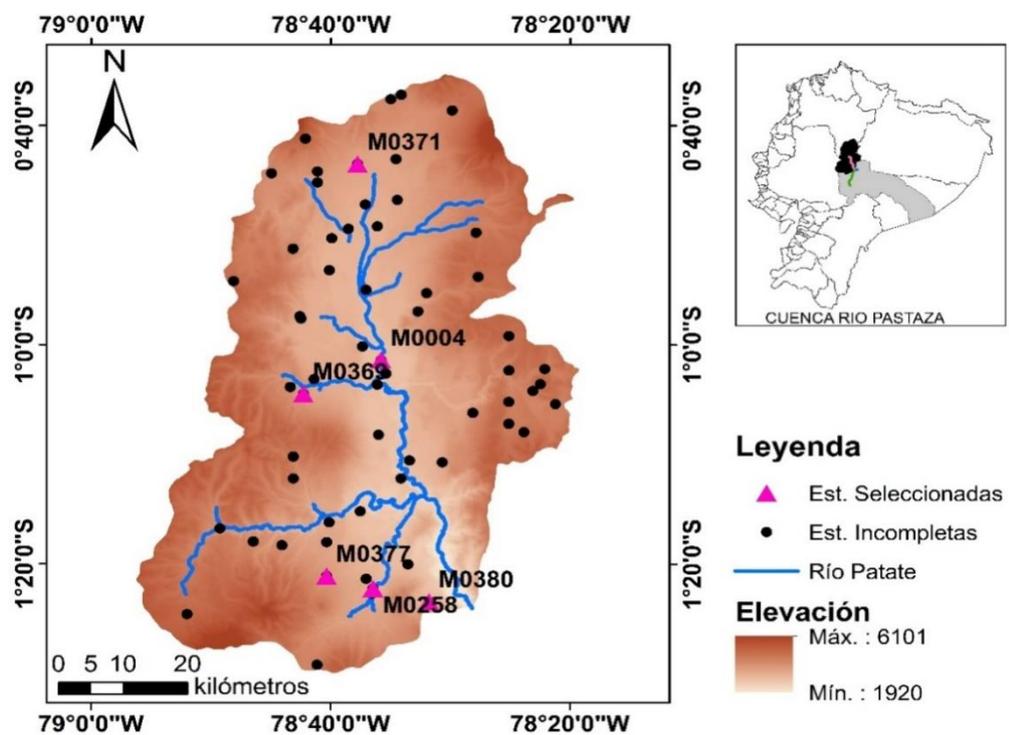


Figura 1. Ubicación de la Subcuenca del río Patate, Ecuador.

2.3. Análisis exploratorio de datos (AED)

Se realizó el AED a las 6 estaciones mediante el método del vector regional (MVR) (Hiez, 1977; Brunet, 1979), para evaluar la calidad de datos. El MVR crear una estación ficticia, un *vector* de todas las estaciones de una zona homogénea, que se compara con cada estación, en lugar de comparar estaciones pares por correlación o doble masa (Hiez, 1977; Vauchel, 2005).

2.4. Métodos de completación de datos

- Razón q

Se aplica a pares de estaciones, en donde A tiene los datos completos y B no. La razón q entre los valores mensuales, anuales o medios, tiende a ser constante. Así, si se tienen dos estaciones (A y B), donde se determina “ q ” como:

$$q = \frac{\sum b_i}{\sum a_i} \quad (1)$$

Donde:

i : desde 1 hasta n

n : número total de datos de la serie

b_i : dato i de la estación B incompleta

a_i : dato i de la estación A completa

El valor faltante se obtiene como:

$$b_j = q * a_i \quad (2)$$

b_j : dato faltante correspondiente a la estación B. Este método permite completar diferentes períodos y puede ser utilizado para valores mensuales y anuales (Medina, 2008).

- Método de regresión lineal

Este método consiste en el cálculo de los valores inexistentes entre dos estaciones por el ajuste, a través del método de los mínimos cuadrados, de una recta de regresión lineal del tipo:

$$y = a + bx \quad (3)$$

Donde y es la precipitación estimada, x es la precipitación de la estación completa que proporciona la variable independiente de la cual depende la anterior. La base teórica del

cálculo considera la hipótesis: que entre dos series a comparar existe una correlación, de tal modo que las variaciones que se producen en ambas son similares. Las estaciones utilizadas de referencia presentan un coeficiente de correlación lineal de $0,8 \leq R \leq 0,8$ (Pizarro et al., 1993; Pizarro et al., 2009, Romero & Lavado, 2015).

- Método por razones de distancias.

Se utiliza para la estimación de datos menores a un año, en zonas planas, donde las estaciones deben tener una disposición espacial lineal (**Figura 2**).

$$PX = PA + a \times (PB - PA) \quad (4)$$

Donde;

A y B, estaciones con datos completos

X, estación incompleta

PX, PA, PB es la precipitación de las estaciones X, A, B

a y b, distancia desde la estación incompleta a las completas (**Figura 2**) (Romero & Lavado, 2015).

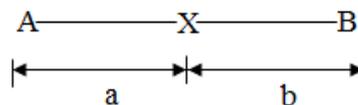


Figura 2. Disposición espacial para la completación por razones de distancia.

- Método por promedios vecinales

Se utiliza para la completación de datos menores de un año, en zonas planas no montañosas. Se debe considerar la distribución espacial en donde la estación con carencia de datos, queda ubicada al centro de tres estaciones con estadística completa (**Figura 3**), en este caso se aplica la ecuación (5) (Romero & Lavado, 2015).

$$PX = \sum_{i=1}^n \frac{P_i}{n} \quad (5)$$

Donde;

P_i es la precipitación de las estaciones A, B y C

n es el número de estaciones

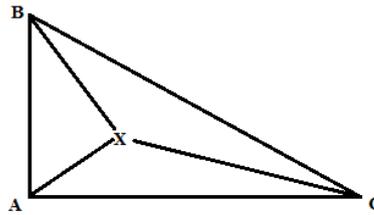


Figura 3: Disposición espacial para la completación de datos por promedios vecinales.

- Métodos por vector regional

Se calcula mediante el concepto de precipitación media, para evitando problemas de las estaciones más lluviosas sobre las menos lluviosas. Empleando el método de mínimos cuadrados para encontrar los índices pluviométricos regionales anuales Z_i y la precipitación media extendida P_j , esto se logra al minimizar la siguiente expresión (Espinoza, 2005).

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \left(\frac{P_{ij}}{P_i} - Z_i \right)^2 \tag{6}$$

Donde; i es el índice del año, j es el índice de la estación, N es el número de años, M es el número de estaciones. P_{ij} es la precipitación anual en la estación j el año i , P_i es la precipitación media extendida al período de N años y finalmente Z_i es el índice pluviométrico regional del año i . Se ejecutó este método mediante HYDRACCES (Vauchel, 2005).

- Método de la Distancia Inversa Ponderada

Uno de los métodos más conocidos por sus siglas en ingles IDW (Di Piazza, Conti, Noto, Viola & Loggia, 2011). El rendimiento del método IDW depende en gran medida de la alta correlación espacial entre las estaciones (Vasiliev, 1996). El método de la distancia inversa ponderada, considerado un método determinístico, estima los valores faltantes de una serie temporal usando los valores observados de estaciones por medio de la siguiente ecuación (Teegavarapu, Tufail, & Ormsbee., 2009; Bennett, Newham, Croke & Jakeman, 2007):

$$P_{\text{estimada}} = \frac{\sum_{i=1}^n P_i \cdot d_i^{-k}}{\sum_{i=1}^n d_i^{-k}}$$

Donde P_{estimada} es el valor estimando, n es el número de estaciones, P_i es el valor de precipitación observado, la i es la i -ésima estación, d_i es la distancia entre la estación y la estación i ; y k es un factor que varía entre 0,5 y 2.

2.5. Calidad de estimación

Se realizó el análisis comparativo de la calidad de datos estimados mediante el índice de Nash, coeficiente de determinación (CD), coeficiente de correlación de Pearson (R^2) y el error típico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El método de regresión lineal y razón q no presentan grandes diferencias para el error típico, R^2 y CD. El método de razones de distancia (estación Rumipamba-Salcedo) fue el de menor ajuste en comparación a los demás métodos, no así para la estación Querochaca (**Tabla 2**). El método de promedios vecinales no se consideró, al no cumplir con la distribución espacial en donde la estación con carencia de datos, queda ubicada al centro de tres estaciones con estadística completa. En el caso del IDW fue un método que permitió la completación de datos faltantes con una buena calidad de estimación en base a los diferentes índices de ajuste. Sin embargo, el método de vector regional (MVR) presentó el mejor ajuste de los datos simulados para las estaciones: Rumipamba-Salcedo, Querochaca, Cusubamba y Tisaleo. Estos datos concuerdan con Romero & Lavado (2015) para estaciones cercanas y una altitud similar, presentando precipitaciones con buena correlación en cuanto a la distribución espacial. En las estaciones Pastocalle y Huambalo no presenta un ajuste adecuado para la completación de datos, en el contexto estadístico los datos simulados no son cercanos a los observados (**Tabla 2**).

La reconstrucción de datos de precipitación se ve fuertemente afectada debido a la falta de estaciones meteorológicas cercanas o áreas donde hay un bajo número de estaciones (Antelo & Long, 2014; Beguería, Vicente-Serrano, Tomas-Burguera, & Maneta, 2016).

Los métodos de completación de datos con mayor ajuste como razón q , IWD y MVR fueron evaluados en el pronóstico de la lluvia mensual para un periodo de ocho años (1995-2003) El MVR demostró ser el método con mayor ajuste (Nash $>0,83$), siendo una herramienta de análisis y pronóstico de las lluvias en la SRP (**Figura 4**).

Estimación de Datos Faltantes de Precipitación en la Subcuenca del Río Patate

Tabla 2. Estaciones meteorológicas, serie 1995-2003 de acuerdo a los métodos usados con relación a los índices que miden el ajuste de los valores observados a los simulados.

Estación		Rumipamba-Salcedo_M0004			
Métodos	Error Típico	Nash	CD	R ²	
Razón q	16,716	0,715	0,938	0,744	
Razones de distancia	18,991	0,442	0,662	0,670	
Vector Regional	11,746	0,873	1,168	0,874	
IDW	15,996	0,716	1,007	0,766	
Estación		Querochaca_M0258			
Métodos	Error Típico	Nash	CD	R ²	
Razón q	15,230	0,627	0,812	0,733	
Regresión Lineal	15,266	0,640	0,754	0,732	
Razones de distancia	12,698	0,492	0,626	0,815	
Vector Regional	11,620	0,832	0,940	0,845	
IDW	12,394	0,561	0,679	0,823	
Estación		Huambalo_M0380			
Métodos	Error Típico	Nash	CD	R ²	
IDW	266,447	0,3894	14,632	0,5734	
Estación		Pastocalle_M0371			
Métodos	Error Típico	Nash	CD	R ²	
Razón q	31,261	0,474	1,402	0,556	
IDW	30,972	0,471	2.206	0.565	
Estación		Cusubamba_M0369			
Métodos	Error Típico	Nash	CD	R ²	
Razón q	17,775	0,735	1,092	0,760	
Vector Regional	12,000	0,870	1,078	0,890	
IDW	18,744	0,719	1,485	0,733	
Métodos		Tisaleo_M0377			
	Error Típico	Nash	CD	R ²	
Razón q	156,519	0,6768	11,347	0,7737	
Regresión Lineal	156,519	0,7280	13,214	0,7737	
Vector Regional	116,828	0,8456	0,9596	0,8739	
IDW	149,898	0,7005	12,743	0,7924	

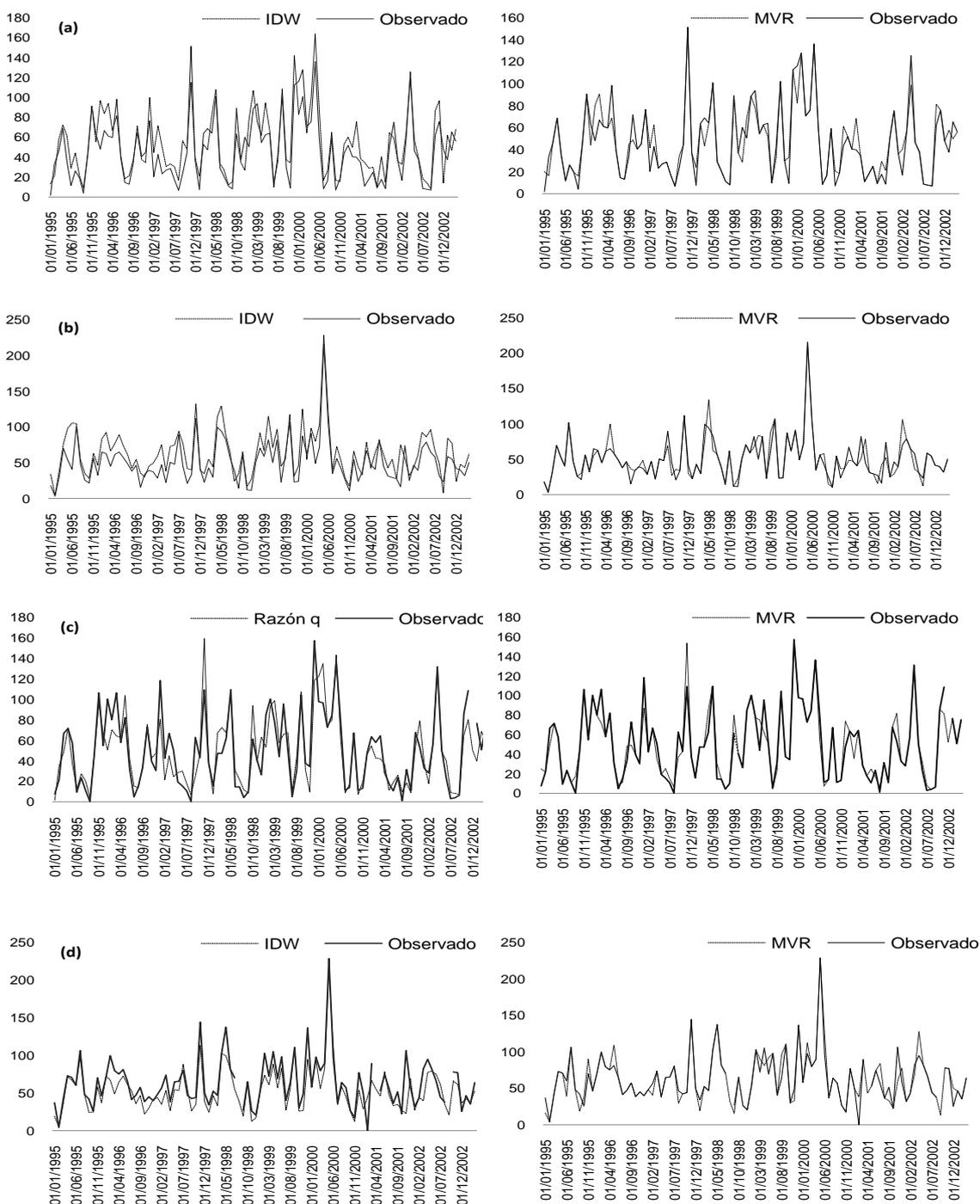


Figura 4. Gráficas de series de precipitación media mensual por el método del vector regional (MVR), razón q y distancia inversa ponderada (IDW) en la Subcuenca del Río Patate, estación (a) Rumipamba-Salcedo, (b) Querochaca, (c), Cusubamba y (d) Tisaleo.

4. CONCLUSIONES

La evaluación de seis métodos de completación de series de precipitación mensual para seis estaciones meteorológicas determinó que el método del vector regional es el adecuado para la zona centro y sur de la Subcuenca del río Patate, según los indicadores estadísticos.

Siendo una alternativa eficiente para completar datos faltantes, cuando se cuenta con información para el mismo periodo y escala temporal proveniente de tres estaciones cercanas.

La reconstrucción de datos de precipitación mensual se ve fuertemente afectadas en la zona norte y sur-este de la Subcuenca del río Patate debido al bajo número de estaciones y a las distancias existentes.

5. REFERENCIAS

- Antelo, M.R. & Long, M. (2014). "Estimación de datos faltantes de precipitación diaria para las distintas ecorregiones de la República Argentina". Accedido agosto 24. <http://www.ina.gov.ar/ifrh-2014/Eje3/3.02.pdf>.
- Arnbjerg-Nielsen, K., Willems, P., Olsson, J., Beecham, S., Pathirana, A., Gregersen, I.B., Madsen, H., & Nguyen, V.T.V. (2013). Impacts of climate change on rainfall extremes and urban drainage systems: a review. *Water Sci. Technol.*, 68,16-28.
- Barger, L. & Nyhan, J.C. (1960). *Climatology at work*. Washington D.C. Estados Unidos.
- Beguiría, S., Vicente-Serrano, S., Tomas-Burguera, M., & Maneta, M. (2016). Bias in the variance of gridded data sets leads to misleading conclusions about changes in climate variability. *Int. J. Climatol.*, 36, 3413-3422.
- Bennett, N.D., L.T.H. Newham, B.F.W. Croke, & A.J. Jakeman. (2007). Patching and disaccumulation of rainfall data for hydrological modelling. In: Oxley, L., D. Kulasiri (Eds.), *Int. Congress on Modelling and Simulation (MODSIM 2007)*, Modelling and Simulation Society of Australia and New Zealand Inc., New Zealand, 2520-2526.
- Brunet, M. (1979). Homogénéisation des précipitations. *Cahiers ORSTOM. Série Hydrologie*, 16, 3-4.
- Burton, A., Kilsby, C., Fowler, H., Cowpertwait, P., & O'Connell, P. (2008). Rainsim: a spatial-temporal stochastic rainfall modelling system. *Environ. Model. Softw.*, 23, 1356-1369.
- Burton, A., Glenis, V., Jones, M., & Kilsby, C. (2013). Models of daily rainfall cross-correlation for the United Kingdom. *Environ. Model. Softw.*, 49, 22-33.
- Cañizares, M., Barroso, I., & Alfonso, K. (2004). Datos incompletos: Una mirada crítica para su manejo en estudios sanitarios. In: *Gac Sanit.*, 18(1), 58-63.
- Di Piazza, A., F.L. Conti, L.V. Noto, F. Viola, & G. La Loggia. (2011). Comparative analysis of different techniques for spatial interpolation of rainfall data to create a serially complete monthly time series of precipitation for Sicily, Italy. *Int. J. Appl. EarthObs. Geoinf.*, 13, 396-408.
- Escoda, A. (2004). Técnicas de completado de series mensuales y aplicación al estudio de la influencia de la NAO en la distribución de la precipitación en España. Accedido agosto 24. <http://zucaina.net/Publicaciones/barrera-dea.pdf>.
- Espinoza, J. (2005). Utilización del vector regional con HYDRACCES. SENAMHI- PERÚ.

- Giddings, L. & Soto, M. (2006). Participación de América Latina y del Caribe en los Registros Globales Climatológicos, GHCN. *Interciencia: Revista de Ciencia y Tecnología de América*, 31(9), 632-637.
- Hiez, G. (1977). L' homogénéité des données pluviométriques. *Cahiers ORSTOM. série Hydrologie*, 14, 129-172.
- Kretzschmar, A., Tych, W., & Chappell, N. (2014). Reversing hydrology: estimation of sub-hourly rainfall time-series from streamflow. *Environ. Model. Softw.*, 60, 290-301.
- Medina, R. (2008). Estimación estadística de valores faltantes en series históricas de lluvia. Tesis de maestría. pp 7, 12-15, 77-80.
- Mehrotra, R., Li, J., Westra, S., & Sharma, A. (2015). A programming tool to generate multi-site daily rainfall using a two-stage semi parametric model. *Environ. Model. Softw.*, 63, 230-239.
- Pizarro, R., Ausensi, P., Aravena, D., Sangüesa, C., León, L., & Balocchi, F. (2009). Evaluación de métodos Hidrológicos para la completación de datos faltantes de precipitación en estaciones de la región de Maule, Chile. Chile. *Revista Aqua-LAC.*, 1(2), 172-185.
- Paixao, E., Auld, H., Mirza, M.M.Q., Klaassen, J., & Shephard, M.W. (2011). Regionalization of heavy rainfall to improve climatic design values for infrastructure: case study in southern ontario, Canada.
- Pizarro, R., Ausensi, P., Aravena, D., Sangüesa, C., León, L., & Balocchi, F. (1993). Elementos técnicos de Hidrología III. Proyecto regional mayr sobre uso y conservación de recursos hídricos en áreas rurales de América Latina y el caribe. Talca: Universidad de Talca. 135.
- Romero, A., & Lavado, W. (2015). Evaluación de métodos hidrológicos para la completación de datos faltantes de precipitación en estaciones de la cuenta Jetepeque, Perú. *Revista Tecnológica-ESPOL*, 28 (3).
<http://www.rte.espol.edu.ec/index.php/tecnologica/article/view/400>.
- Serrano-Notivoli, R., de Luis, M., & Beguería, S. (2017). An r package for daily precipitation climate series reconstruction. *Environ. Model. Softw.*, 89, 190-195.
- Teegavarapu, R.S.V., M. Tufail, L. & Ormsbee. (2009). Optimal functional forms for estimation of missing precipitation data. *J. Hydrol.*, 374, 106-115.
- Vasiliev, I.R. (1996). Visualization of spatial dependence: An elementary view of spatial autocorrelation. In: Arlinghaus, S.L. (Ed.), *Practical Handbook of Spatial Statistics*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 17-3.
- Vauchel, P. (2005). Hydraccess: Logiciel de gestion et traitement de données hydro météorologiques, version 2.1.4. Downloadable at <http://www.mpl.ird.fr/hybam.01/01/2011>
- World Meteorological Organization (WMO). (1966). *Some Methods of Climatological Analysis*. WMO - No. 199.TP. 103.
- World Meteorological Organization (WMO). (1983). *Guide to Climatological Practices*. WMO - No. 100.
- Xu, Y.P., Booij, M., & Tong, Y.B. (2010). Uncertainty analysis in statistical modeling of extreme hydrological events. *Stoch. Environ. Res. Risk Assess.*, 24, 567-578

EFFECTO DE LOS ANIONES H_2PO_4^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} Y NO_3^- EN LA REMOCIÓN DE CU POR EL MINERAL HEMATITA

Lic. Yulia Almary Wilbert Rangel¹, Dra. Mirixa Beatriz Boves Bello*¹, Lic. Brinolfo Montilla¹

¹Universidad del Zulia. Facultad Experimental de Ciencias. Departamento de Química. Laboratorios de Química Ambiental I y II. Maracaibo. Estado Zulia. Venezuela. bboves@luz.edu.ve, mirixab3@gmail.com

*Autor para la correspondencia. Email: bboves@luz.edu.ve, mirixab3@gmail.com

Recibido: 26-10-2017 / Aceptado: 29-12-2017

RESUMEN

En esta investigación se estudió el efecto de los aniones H_2PO_4^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} y NO_3^- en la remoción de cobre por el mineral hematita, utilizando experimentos por carga. Se llevó a cabo un estudio comparativo de los sistemas de adsorción tomando como referencia el sistema con la presencia del anión nitrato. Como técnica de medición se empleó la espectrometría de absorción atómica con llama. Se variaron parámetros tales como: concentración del metal, concentración de los aniones y pH de la solución. También se emplearon dos métodos diferentes para introducir las especies iónicas al sistema de adsorción. En el método I, se adicionaron dos sales, una que aportó el anión y otra el metal, obteniéndose los mejores resultados para la remoción de cobre por la hematita, los cuales fueron: H_2PO_4^- ($11,14 \pm 0,20 \text{ mgCu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$, 784,13 %incremento, $\text{pH}=4,01$) > CH_3COO^- ($9,85 \pm 0,31 \text{ mgCu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$, 681,74 %incremento, $\text{pH}=5,05$) > SO_4^{2-} ($7,21 \pm 0,23 \text{ mgCu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$, 472,22 %incremento, $\text{pH}=5,05$); la concentración del metal fue de 500 mg/L mientras que la del anión fue de 0,001 mol/L en todos los casos. En el método II, se adicionó una sola sal que aportó las especies problema, los resultados fueron: SO_4^{2-} ($1,63 \pm 0,02 \text{ mgCu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$, 29,37 %incremento, $\text{pH}=5,08$) > sistema de referencia ($1,26 \pm 0,03 \text{ mgCu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$, $\text{pH}=5,06$). El sulfato fue el anión común en ambos métodos, indicando que la forma en que se introducen las especies al sistema es importante, siendo el método I más efectivo que el método II. Considerando ambos métodos, se logró establecer el siguiente orden de efectividad en la remoción de cobre en hematita: $\text{H}_2\text{PO}_4^- \gg \text{CH}_3\text{COO}^- \gg \text{SO}_4^{2-} \gg \text{NO}_3^-$.

Palabras clave: Adsorción, Cu, especies aniónicas, hematita, remoción.

EFFECT OF THE ANIONS H_2PO_4^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} AND NO_3^- ON THE REMOVAL OF CU BY HEMATITE ORE

ABSTRACT

In this research was studied the effect of H_2PO_4^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} and NO_3^- anions on the removal of copper by hematite ore, using batch experiments. It was conducted a comparative study of the adsorption systems considering the system with the presence of NO_3^- anion as a reference one. Flame atomic absorption spectrometry was used as a measurement technique. Parameters such as metal concentration, anionic species concentration and pH of the system were varied. Also two different methods were used to introduce the ionic species to the adsorption system. In method I were added two salts, one that brought the anion and the other metal, obtaining the best results for the removal of copper by hematite, which were: H_2PO_4^-



(11.14 ± 0.20 mgCu_{rem}/g_{hematite}, 784.13 %increase, pH=4.01) > CH₃COO⁻ (9.85 ± 0.31 mgCu_{rem}/g_{hematite}, 681.74 %increase, pH=5.05) > SO₄²⁻ (7.21 ± 0.23 mgCu_{rem}/g_{hematite}, 472.22 %increase, pH=5.05); the metal concentration was 500 mg/L while the anion was 0.001 mol/L in every system. In method II was added a single salt which supplied the problem ions, the results were: SO₄²⁻ (1.63 ± 0.02 mgCu_{rem}/g_{hematite}, 29.37 %increase, pH=5.08) > reference system (1.26 ± 0.03 mgCu_{rem}/g_{hematite}, pH=5.06). Sulphate was the common anion in both methods, indicating that the way in which species are introduced to the system should be taking into account. Method I was more effective than method II. Considering both methods, the following order of effectiveness has been established in the removal of copper by hematite: H₂PO₄⁻ >> CH₃COO⁻ >> SO₄²⁻ >> NO₃⁻.

Key words: Adsorption, anionic species, Cu, hematite, removal.

EFECTO DOS ÂNIONS H₂PO₄⁻, CH₃COO⁻, SO₄²⁻ E NO₃⁻ NA REMOÇÃO DE CU PELO MINERAL HEMATITA

ABSTRACT

Nesta pesquisa se estudo o efeito dos ânions H₂PO₄⁻, CH₃COO⁻, SO₄²⁻ e NO₃⁻ na remoção do cobre pelo mineral hematita, utilizando experimentação por carga. Se realizou um estúdio comparativo dos sistemas de adsorção considerando como referência o sistema com presença do ânion nitrato foi empregada como técnica de medida a espectrometria de absorção atômica em chama. Foram variados os parâmetros analíticos como concentração do metal, concentração dos ânion e do pH da solução. Foram empregados métodos para introduzir espécies iônicas ao sistema de adsorção. No método I, se adicionaram sais, uma proporcionou o ânion e outra o metal, sendo obtidos os melhores resultados para a remoção do cobre pela hematita, os quais foram: H₂PO₄⁻ ($11,14 \pm 0,20$ mgCu_{rem}/g_{hematita}, 784,13% incrementou, pH=4,01) > CH₃COO⁻ ($9,85 \pm 0,31$ mgCu_{rem}/g_{hematita}, 681,74% incrementou, pH=5,05) > SO₄²⁻ ($7,21 \pm 0,23$ mgCu_{rem}/g_{hematita}, 472,22% incrementou, pH=5,05); a concentração do metal foi de 500 mg/L enquanto à do ânion foi de 0,001 mol/L em todos os casos. No método II, se adicionou só um sal que proporcionou as espécies problemas, os resultados foram SO₄²⁻ ($1,63 \pm 0,02$ mgCu_{rem}/g_{hematita}, 29,37% incrementou, pH=5,08) > sistema de referência ($1,26 \pm 0,03$ mgCu_{rem}/g_{hematita}, pH=5,06). O sulfeto foi o ânion comum em ambos os métodos, indicando que a forma na qual se introduzem as espécies ao sistema é importante, o método I é mais efetivo do que o método II. Considerando ambos os métodos, se conseguiu estabelecer a seguinte ordem de efetividade na remoção de cobre em hematita: H₂PO₄⁻ >> CH₃COO⁻ >> SO₄²⁻ >> NO₃⁻.

Palavras chaves: Adsorção, Cu, espécies aniônicas, hematita, remoção.

1. INTRODUCCIÓN

Una de las principales amenazas como fuente de contaminación es la presencia de iones de metales pesados, los cuales son producto de los residuos desechados de actividades industriales y metalúrgicas, a través de efluentes de agua que posteriormente son vertidos sobre los suelos, causando acumulación de estos metales, tanto en su superficie, como en las plantas y organismos vivos (Chakravarty y col., 2010). A diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales pesados no sufren degradación microbiana o química y permanecen en el sitio durante un largo tiempo después de su introducción (Bolan y col., 2014; Mahar y col., 2015). Los metales o metaloides de preocupación inmediata son Al, As, Cd, Cr, Co,

Cu, Fe, Pb, Mg, Hg, Ni y Zn, comúnmente asociados con la contaminación y problemas de toxicidad (Rajendran y col., 2011; Salem y Akbary, 2011).

El cobre es considerado uno de los metales pesados con efecto nocivo para la salud y muchas formas de vida, liberado a partir de actividades industriales tales como el acabado de metal, galvanoplastia y las industrias eléctricas (Huang y col., 2007). La eliminación de este metal de las aguas residuales antes de su descarga en los sistemas acuáticos es extremadamente importante y merece una atención inmediata (Bajpai y Jain, 2010).

Se han desarrollado una serie de técnicas para la eliminación de metales pesados a partir de soluciones acuosas. Estos incluyen precipitación química, coagulación convencional, ósmosis inversa, intercambio iónico y adsorción (Boves, 2009); siendo esta última de gran impacto por su simplicidad, mayor eficiencia, bajo costo y fácil regeneración (Mustafa y col., 2010).

Se han desarrollado muchas investigaciones que emplean materiales fácilmente disponibles en la naturaleza o subproductos industriales para evaluar su capacidad como sorbentes ideales (Chowdhur y col., 2011). Los óxidos de hierro son especies minerales abundantes las cuales juegan un papel importante en una variedad de aplicaciones que van desde la geoquímica, estudios de corrosión, biomedicina y dispositivos magnéticos hasta la catálisis heterogénea y la fotocatalisis (Voloshina, 2017). Los procesos de sorción entre la superficie de estos óxidos y las especies presentes en medio acuoso son de gran interés pues estas determinan el control de la movilidad de contaminantes trazas y su biodisponibilidad. Adicionalmente, la sorción en óxidos e hidroxí-óxidos de hierro constituye una opción de remediación de suelos contaminados la cual permite reducir la fracción disponible del metal contaminante, especialmente en la zona de la raíz, y así reducir los riesgos asociados con su lixiviación, ecotoxicidad, absorción por la planta y exposición humana (Komárek y col., 2013).

La hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es el óxido de hierro más estable bajo condiciones ambientales con propiedades semiconductoras. La hematita derivada del calentamiento de goethita puede tener un área de superficie elevada y favorecer su aplicación como adsorbente y soporte catalítico (Liu y col., 2013).

Estudios realizados previamente han demostrado que al introducir al sistema de adsorción especies aniónicas ocurre un incremento en la retención de metales pesados sobre la superficie de especies minerales, ya que, la reacción con los aniones cambia la carga en la superficie y el pH de la solución (Dimirkou y col., 2002; Antelo y col., 2015). La adsorción

de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} en goethita se mejora en presencia de sulfato. Se observa un comportamiento similar en ferrihidrita (Swedlund y col., 2009). El acetato promueve el incremento en la sorción de Pb^{2+} en goethita y hematita (Faría, 2014; Montes de Oca, 2016), el sulfato mejora la sorción de Ni^{2+} y Cd^{2+} en hematita (Méndez, 2017), mientras que especies tipo fosfato mejoran la sorción de Ni^{2+} y Pb^{2+} en goethita (López, 2014; López y col., 2015). El transporte de los iones Cu^{2+} y Pb^{2+} en el suelo se ve afectado por el estado del fósforo del suelo. Parte de la explicación puede ser que el fosfato aumenta la adsorción de Cu^{2+} y Pb^{2+} en los óxidos e hidroxio-óxidos de hierro del suelo, sin embargo, los detalles de estas interacciones son poco conocidos. El conocimiento de tales mecanismos es importante, por ejemplo, en evaluaciones de riesgos de sitios contaminados y en el desarrollo de métodos de remediación (Tiberg y col., 2013). Por lo anteriormente expuesto, se ha considerado estudiar la remoción de cobre en presencia de especies aniónicas sencillas tales como H_2PO_4^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} y NO_3^- por la especie mineral hematita, a fin de realizar comparaciones entre los sistemas para obtener la especie aniónica más conveniente, a la vez que se proporciona información útil que puede ser empleada en tratamiento de aguas contaminadas o residuales entre otros.

2. METODOLOGÍA

2.1. Reactivos

Se utilizaron reactivos de grado analítico. Las soluciones concentradas de cobre (1000 mg/L) se prepararon gravimétricamente a partir de la sal nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Riedel–De Haen, 99% de pureza). El anión acetato fue proporcionado al medio a través de la sal acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Riedel–De Haen, 98% de pureza); para el anión fosfato diácido se utilizó dihidrógeno fosfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Merck, 99% de pureza) y para el aporte del sulfato se utilizó sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Sigma-Aldrich, 99% de pureza). Una forma de aportar tanto el anión sulfato como el metal al sistema fue mediante la sal sulfato de cobre(II) (CuSO_4 , Riedel–De Haen, 98% de pureza). Para la limpieza del material de vidrio se utilizó ácido nítrico (HNO_3 al 65%).

Para elaborar la curva de calibrado se prepararon soluciones de cobre a las concentraciones de 0,1; 0,5; 1,0; 4,0; 7,0 y 10 mg /L a partir de una solución concentrada de 1000 mg/L de cobre, cuyas concentraciones se evaluaron por espectrometría de

absorción atómica con llama (FAAS, de su acrónimo en inglés “*Flame Atomic Absorption Spectrometry*”).

2.2. Materiales y Equipos

Se utilizaron matraces volumétricos de vidrio tipo A de 50, 250, 500 y 1000 mL (Pyrex o Kimax) para la preparación de las disoluciones y envases de polipropileno de 50 mL para almacenar las soluciones intermedias, los patrones acuosos de las especies de cobre estudiadas y para las diluciones de las muestras requeridas para el análisis espectrométrico. Para llevar a cabo las mediciones de los volúmenes se utilizaron micropipetas automáticas Gilson (Pipetman modelos P-100, P-200 y P-1000) y puntillas de polipropileno de grado *premium*. El pH de las disoluciones se midió a través del pH-metro marca Oaklon modelo pH 11 series. Se empleó una centrifugadora modelo DSC-50045D para separar el mineral de hierro y obtener el sobrenadante para su posterior medición. Para el secado de las muestras se utilizó una estufa (Mettler modelo U-30). La transformación térmica de fase de la goethita en hematita, se llevó a cabo en una mufla (Thermolyne Sybron modelo 1300) a 800 °C por 1 h. Se utilizó el espectrómetro de absorción atómica en el modo instrumental de llama, Perkin Elmer modelo 3110 para las mediciones de las absorbancias del elemento cobre a partir de soluciones acuosas empleando los parámetros siguientes: longitud de onda 324,8 nm, ancho de banda espectral 0,7 nm, tipo de llama aire-acetileno.

2.3. Muestras de suelo: procedencia y tratamiento

Las muestras de suelo se obtuvieron a través de un muestreo aleatorio estratificado previo, llevado a cabo en la Isla de Zapara, municipio Almirante Padilla, Estado Zulia-Venezuela. Se seleccionaron de 3 a 5 sitios en las cercanías de la ubicación geográfica 71° 33.635' de longitud oeste y 10° 58.042' de latitud norte y una elevación sobre el nivel del mar de 1,40 m.

Mediante un magneto de neodimio ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) con una potencia aproximada de 2000 gauss, se fraccionaron las muestras de suelo, este procedimiento permitió la obtención del mineral goethita; posteriormente se procedió al lavado del mineral obtenido, repetidamente con agua desionizada, y se llevó a la estufa a una temperatura de 60 °C para su secado (Boves, 2009).

La transformación térmica de fase de la goethita en hematita se llevó a cabo en la mufla a una temperatura de 800 °C durante una hora (Boves, 2009). Con el fin de aumentar la superficie de contacto del mineral y la solución problema, la hematita obtenida en el proceso de transformación de fase fue pulverizada utilizando un mortero de ágata y tamizada empleando un tamiz de 125 micrones.

2.4. Estabilidad del cobre en las soluciones con presencia de los aniones problema

Antes de llevar a cabo los experimentos de sorción, se verificó que efectivamente el ión cobre se mantenía en solución, a las diferentes concentraciones del metal, en presencia de las distintas especies aniónicas (fosfato diácido, acetato, sulfato y nitrato) y al variar el pH. Para este estudio se prepararon soluciones de 50 mL adicionando la(s) sal(es) correspondientes para el aporte de la especie aniónica de interés y el ión metálico cobre, y variando el pH, en el caso del anión fosfato se varió en un rango de 2-5, mientras que para el resto de los aniones el rango fue de 3-6. Las concentraciones del metal empleadas fueron: 100, 300 y 500 mg/L, mientras que las concentraciones del anión fueron las siguientes: 0,001, 0,010 y 0,100 mol/L. Luego de la lectura de las muestras mediante FAAS, se obtuvieron los miligramos de cobre en solución, los cuales se graficaron en función del pH, y las concentraciones de las especies químicas de interés.

2.5. Experimentos de sorción

Los experimentos de sorción empleados en el presente trabajo se denominan experimentos por carga ("*batch experiments*"), para los cuales se colocaron en agitación tubos con cantidades de adsorbente y solución conocida. Los experimentos de sorción empleados en la presente investigación se desarrollaron mediante dos métodos: el primer método utilizó dos sales, una que aportó el metal modelo cobre y la otra el anión problema (fosfato diácido, acetato o sulfato), estas sales se agregaron de forma simultánea al sistema. En el segundo método se usó una sola sal que aportó ambos iones, tanto el ion metálico Cu^{2+} , como la especie aniónica (sulfato o nitrato).

Método I: Se tomó aproximadamente 1g de hematita y se colocó en tubos cónicos de polipropileno, junto con 50 mL de una solución preparada a partir de una sal de nitrato de cobre que aportaría la presencia del ion metálico y de una sal, ya sea de fosfato diácido, acetato o sulfato de amonio que proporcionó la especie aniónica respectiva. Cabe destacar

que ambas sales fueron adicionadas de forma simultánea. Una vez preparadas las soluciones, se procedió a la agitación de las muestras durante un lapso de 16 horas (“overnight”). Al transcurrir el tiempo de agitación estipulado, las muestras se sometieron a centrifugación durante 20 minutos a 3000 revoluciones por minuto, para precipitar los sólidos suspendidos en la solución, finalmente se filtró la solución para su posterior medición. Las muestras fueron preparadas por triplicado y se variaron parámetros tales como la concentración del metal (100, 300 y 500 mg/L), la concentración del anión (0,001; 0,01 y 0,1 mol/L), y el pH de la solución, el cual fue empleado en un rango de 2-4 en el caso del anión fosfato diácido y de 3-5 para los aniones acetato y sulfato. Este método se aplicó para el sistema *hematita*-anión-Cu, y se comparó con el sistema hematita-Cu, a fin de llevar a cabo un análisis comparativo entre los sistemas con y sin presencia de los aniones problemas y entre los sistemas con presencia de aniones entre sí.

Método II: Para este método el procedimiento se llevó a cabo de la misma manera que para el método I, con la diferencia de que se empleó una sola sal de cobre que aportó tanto el ion metálico como la especie aniónica problema. Se utilizó la sal $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ que aportó la especie Cu^{2+} y el anión NO_3^- y la sal CuSO_4 que aportó la especie Cu^{2+} y el anión SO_4^{2-} .

Al igual que en el método I se variaron condiciones tales como la concentración del metal (100, 300 Y 500 mg/L) y el pH del sistema (pH 3,00-5,00). Al culminar con ambos métodos se procedió a llevar a cabo un análisis comparativo, no solo de los sistemas con y sin presencia de aniones, sino entre los métodos de adición de las especies problema (metal y aniones) entre sí.

2.6. Validación del método analítico

La validación del método analítico empleado se llevó a cabo para demostrar la confiabilidad y reproducibilidad de los resultados obtenidos. Para la curva de calibrado correspondiente al elemento cobre, se utilizaron soluciones patrón con concentraciones de Cu de 0,1; 0,5; 1,0; 4,0; 7,0 y 10,0 mg/L.

La precisión de un método analítico se obtuvo por análisis múltiples de una muestra homogénea. El estudio de la precisión fue desarrollado en términos de la repetibilidad (análisis en la corrida) y reproducibilidad analítica (análisis entre corridas), determinándose en cada caso tanto la desviación estándar (DE) como la desviación estándar relativa (DER). La exactitud del método analítico puede determinarse a través de estudios de recuperación.

La recuperación de cobre en las muestras acuosas en presencia de los diferentes aniones problema, fue evaluada fortificando o enriqueciendo una muestra problema con concentraciones conocidas del analito bajo estudio. Se emplearon tres niveles de fortificación: alto, medio y bajo (0,50; 1,00 y 4,00 mg/L) (Cámara y col., 2004).

El estudio de las interferencias del tipo no espectral o de matriz, se llevó a cabo mediante el método de adición estándar. En este estudio se compararon las pendientes de las curvas de calibración de los patrones acuosos de cobre en una matriz de ácido nítrico con la obtenida por el método de adición estándar para el cobre en presencia de los diferentes aniones problema.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Validación del método analítico

El intervalo de concentraciones empleadas en la curva de calibrado para el elemento cobre, cumplió con el parámetro de linealidad, que se determinó por medio del cálculo del coeficiente de correlación (r) con un criterio de aceptación entre 0,98 y 1,00 (ver Figura 1). Por lo que el modelo lineal se ajustó para estudiar la relación entre la absorbancia y la concentración. La detectabilidad metodológica arrojó los siguientes valores: límite de detección 0,065 mg/L, límite de cuantificación 0,215 mg/L; por otro lado, la sensibilidad o concentración característica (C_0) del método empleado resultó de 0,092 mg/L

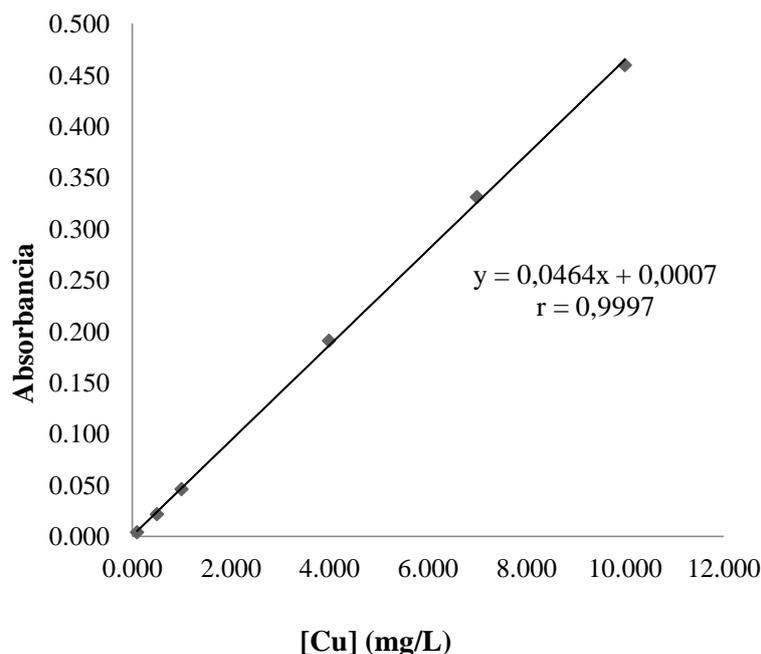


Figura 1. Curva de calibración para el elemento cobre por medio de FAAS

La precisión en términos de la repetibilidad y reproducibilidad analítica, mostró valores de $\text{DER} \leq 5\%$, por lo que el análisis de la precisión indica que los resultados se encuentran dentro del criterio de aceptación establecido. La recuperación de cobre en presencia del anión fosfato diácido, acetato y sulfato arrojó los porcentajes de recuperación promedio de cobre de 99,38%, 99,06% y 99,32% respectivamente. Los porcentajes de recuperación se encuentran dentro del rango analítico aceptado de $100 \pm 5\%$, lo que confirma la adecuada exactitud del método analítico empleado (Cámara y col., 2004). Los errores relativos entre las pendientes de las curvas de calibración y las de adición estándar arrojaron los siguientes resultados: 1,08%, 2,08% y 1,94% para el caso del cobre en presencia del anión fosfato diácido, acetato y sulfato respectivamente. En todos los casos se obtuvieron errores relativos \leq al 5%, de conformidad con el valor máximo aceptado para este parámetro analítico (Harvey, 2002). Lo cual indicia que no existen efectos de matriz significativamente importantes para la determinación de cobre en las diferentes muestras problema del presente estudio. La validación del método analítico demostró que el resultado final representa el contenido real del analito en las muestras.

3.2. Estabilidad del cobre en las soluciones con presencia de los aniones bajo estudio

Antes de llevar a cabo los experimentos de sorción, se verificó que efectivamente el ion Cu^{2+} se mantenía en solución, a las diferentes concentraciones del metal, en presencia de las distintas especies aniónicas (fosfato diácido, acetato, sulfato y nitrato) y al variar el pH. Las concentraciones de cobre empleadas fueron 100, 300 y 500 mg/L. En el caso de la solución que contenía la especie fosfato diácido el intervalo de pH fue de 2,00-5,00; mientras que para las soluciones de acetato y sulfato el intervalo de pH utilizado fue de 3,00-6,00. Las concentraciones de las especies aniónicas fueron de 0,001; 0,01 y 0,1 mol/L para los experimentos llevados a cabo bajo el método I. También se evaluó la estabilidad del cobre en presencia del anión nitrato mediante los experimentos empleados en el método II, este último utilizado como sistema de referencia, empleando concentraciones de cobre de 100, 300 y 500 mg/L y un rango de pH de 3,00-6,00.

Los resultados obtenidos por medio de los experimentos llevados a cabo, demuestran la variación del comportamiento de la cantidad de cobre disuelto inicialmente en las diferentes soluciones a medida que varía el pH. En general se observa que los miligramos de cobre se mantienen prácticamente constantes en solución a valores de pH de 3,00-5,00 para el sistema en presencia del anión nitrato tomado como referencia. La cantidad en miligramos

de cobre disuelto en presencia de los iones acetato y sulfato se mantiene también constante en un rango de pH de 3,00-5,00 en cada una de las tres concentraciones del metal; experimentos similares desarrollados en el laboratorio se llevaron a cabo a pH 6, los resultados arrojaron una disminución de los miligramos de cobre por encima de este valor de pH, lo que indica un descenso en la estabilidad de este metal a partir de ese valor. De igual forma, se observó que el elemento cobre mostró estabilidad en presencia de la especie fosfato diácido en el rango de pH de 2,00-4,00, los valores obtenidos de los miligramos de cobre en solución disminuyeron por encima de un pH de 4,00, sin embargo, al aumentar la concentración a 1000 mg/L la mayor estabilidad se logró solo a un valor de pH de 3,00; pues por encima de este valor se produce la precipitación del metal.

3.3. Estudio preliminar de la sorción de Cu^{2+} en presencia de las diferentes especies aniónicas

El efecto de las especies aniónicas fosfato diácido, acetato y sulfato en la remoción de cobre se determinó mediante los experimentos de sorción (experimentos por carga) llevados a cabo con el método I; mientras que empleando el método II los aniones sulfato y nitrato fueron introducidos al sistema de sorción, este último utilizado como sistema de referencia para ambos métodos. Todos los estudios realizados en este apartado fueron desarrollados a una concentración del metal de 500 mg/L y un tiempo de agitación de 16 horas. En la **Tabla 1** se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 1. Resultados obtenidos para la remoción de cobre por el mineral hematita en presencia de los diferentes aniones problema

Sistema	Anión	pH	mgCu ₀	mgCu _{rem} /g _{hematita}	%remoción	%incremento
Método I	H ₂ PO ₄ ⁻	4,01	24,98	11,14±0,20	44,61	784,13
	CH ₃ COO ⁻	5,05	25,01	9,85±0,31	39,41	681,75
	SO ₄ ²⁻	5,05	24,94	7,21±0,23	28,93	472,22
Método II	NO ₃ ⁻	5,06	25,00	1,26±0,03	5,04	---
	SO ₄ ²⁻	5,08	24,92	1,63±0,02	6,54	29,37

Los resultados obtenidos fueron expresados en términos de los miligramos de cobre removidos por gramo de hematita (mgCu_{rem}/g_{hematita}), este parámetro representa la cantidad máxima de cobre que puede ser removida por cada gramo del mineral. Otro parámetro

utilizado para expresar la cantidad del metal removido por el sorbente es el porcentaje de remoción (%remoción), el cual se calcula en base a la cantidad inicial de metal introducida al sistema; este parámetro es inversamente proporcional a la concentración inicial del metal, es decir, a mayor concentración de cobre, menor será su porcentaje (%) de remoción; sin embargo, es importante conocer su valor para fines comparativos. El porcentaje de incremento (%incremento), muestra en términos de porcentajes, el incremento que ocurre al introducir las especies aniónicas bajo estudio al sistema, tomando como base el valor arrojado por el sistema de referencia. El %incremento se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{incremento} = \frac{(mg_{rem}/g_{hematita})_{\text{anión problema}} - (mg_{rem}/g_{hematita})_{\text{sistema de referencia}}}{(mg_{rem}/g_{hematita})_{\text{sistema de referencia}}} \times 100\% \quad \text{ec.1}$$

donde $(mg_{rem}/g_{hematita})_{\text{anión problema}}$ representan los $\text{mgCu}_{rem}/g_{hematita}$ para el sistema *hematita-anión-Cu*, mientras que $(mg_{rem}/g_{hematita})_{\text{sistema de referencia}}$ expresa la máxima remoción de los $\text{mgCu}_{rem}/g_{hematita}$ del sistema de referencia. Cabe resaltar que para el sistema de referencia se tomó el valor de la máxima remoción de cobre ($1,26 \text{ mgCu}_{rem}/g_{hematita}$) a una concentración del ion metálico de 500 mg/L y $\text{pH}=5,06$.

En el método I se obtuvieron valores de remoción de Cu^{2+} para el sistema en presencia de las especies aniónicas fosfato diácido, acetato y sulfato de 11,14, 9,85 y 7,21 $\text{mgCu}_{rem}/g_{hematita}$ respectivamente, que en comparación con el sistema de referencia resultaron considerablemente mayores. Estos valores demuestran que al introducir al sistema las especies H_2PO_4^- , CH_3COO^- y SO_4^{2-} a través de dos sales diferentes (método I), las cuales aportan los iones de interés (metal cobre y anión problema), se logró un incremento notable en la remoción de cobre, expresando este hecho a través del % de incremento los cuales resultaron ser de 784,13; 681,75 y 472,22% respectivamente.

En el método II para el sistema en presencia del anión sulfato, se obtuvo el valor de remoción de $1,63 \text{ mgCu}_{rem}/g_{hematita}$, al comparar el porcentaje de remoción de este sistema, con el sistema de referencia se observa un % de incremento de 29,37%. Tomando en consideración los datos del método II se puede decir que existe una mejora en la remoción de cobre por el mineral hematita al introducir las especies aniónicas problema bajo este procedimiento experimental, donde se utiliza una sola sal que aporta tanto el anión como el metal bajo estudio.

Tomando en cuenta que los experimentos de sorción se llevaron a cabo bajo condiciones en las cuales la concentración de cobre fue de 500 mg/L y tiempo de agitación de 16 horas, es posible la comparación entre ambos métodos en particular para el sistema en presencia del anión sulfato, el cual es el anión en común. En el método I se obtuvieron valores más favorables con un % de incremento de 472,22% en comparación con el menor valor de 29,37% para el método II.

Estos resultados demuestran que cada anión aporta un resultado diferente en la remoción de cobre, ya que cada uno adopta un comportamiento específico para cada sistema, de aquí el interés por evaluar más a fondo este hecho en el presente estudio.

3.4. Análisis del sistema hematita-Cu (sistema de referencia)

Se tomó como sistema de referencia el sistema hematita-Cu en presencia del anión nitrato, con el fin de comparar el efecto de otras especies aniónicas en la remoción de Cu^{2+} . En este experimento se utilizaron concentraciones del metal de 100, 300 y 500 mg/L en un rango de pH de 3,00-5,00 empleando un volumen de solución de 50 mL. En la Tabla 2 se muestra la influencia del pH y la concentración inicial de cobre sobre la sorción del metal.

Por medio de los resultados obtenidos se puede apreciar un aumento de la remoción de cobre sobre la superficie del mineral con el incremento de la concentración inicial del ion metálico, obteniéndose resultados más favorables a pH 5,00 para todas las concentraciones del metal empleadas, lo cual nos da evidencia del pH óptimo a utilizar.

Tabla 2. Capacidad de sorción de cobre por el mineral hematita para el sistema de referencia

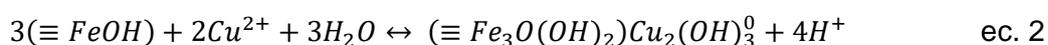
[Cu] (mg/L)	pH	mgCu ₀	mgCu _{rem} /g _{hematita}	%remoción
100	3,02	4,86	0,25±0,02	5,14
	4,01	4,92	0,30±0,01	6,09
	5,08	4,99	0,62±0,03	12,42
300	3,07	14,77	0,34±0,01	2,30
	4,01	14,81	0,43±0,02	2,90
	5,10	14,91	0,91±0,01	6,10
500	3,06	24,88	0,36±0,02	1,45
	4,07	24,92	0,55±0,02	2,20
	5,06	25,00	1,26±0,03	5,04

El aumento de la remoción de cobre a pHs más elevados, indica la influencia que aporta la variación del mismo, ya que en solución acuosa produce cambios positivos en las cargas superficiales del mineral, que ayudan a incrementar la remoción del metal. La capacidad de remoción del sorbente es fuertemente dependiente del pH de la solución inicial, el cual afecta la magnitud de la carga negativa sobre la superficie del sorbente y la capacidad de sorción (Ho y col., 1994). Estudios de adsorción de cobre en la superficie del mineral bentonita realizados por Zhao (2010), demostraron que el aumento de pH aporta mayor cantidad de grupos superficiales cargados negativamente que favorecen el incremento de la sorción de cobre.

Se ha demostrado que al aumentar el valor de pH de la solución aumenta la capacidad de remoción del mineral, sin embargo, los resultados obtenidos a partir de los experimentos de sorción llevados a cabo en la presente investigación, reflejan que al elevar el pH a valores mayores a 5,00 para el sistema de referencia, se observa un descenso en la remoción. Zhao (2010) en sus estudios atribuyó este comportamiento a las especies $\text{Cu}(\text{OH})^+$ y $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ que se forman a pHs elevados, las cuales se convierten en especies importantes, ya que un exceso de grupos OH^- queda en solución y atrapan una cantidad considerable de iones Cu^{2+} que precipitan como las especies mencionadas.

Para describir la forma en la que el cobre se enlaza en la superficie de la hematita, es necesario conocer los grupos activos presentes en el mineral durante el proceso. Acevedo y col. (2004), identificaron grupos activos presentes en la superficie de minerales de hierro responsables del proceso de adsorción de metales, como iones (OH^-) que se forman en la superficie del mineral al elevar el pH hasta cierto punto, mejorando de manera considerable el proceso.

Estudios realizados por Peacock y Sherman (2004), sobre la sorción de cobre en hematita, goethita y lepidocrocita en un rango de pH 2,00-7,00; demuestran mediante espectroscopia de estructura fina de absorción de rayos X (EXAFS, de su acrónimo en inglés “*Extended X-ray Absorption Fine Structure*”) que el cobre puede ser adsorbido como un complejo superficial bidentado ($\equiv \text{FeOH}$)₂ $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ y un complejo tridentado ($\equiv \text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})_2$) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3^0$ involucrados en las siguientes reacciones implicadas en el proceso de adsorción:



Estos compuestos que se forman durante la sorción de cobre en la superficie de la hematita son identificados como complejos de esfera interna (Peacock y Sherman, 2004).

3.5. Remoción de Cu^{2+} en presencia de los diferentes aniones: variación de condiciones

La modificación de la superficie del adsorbente puede generar cambios favorables que contribuyan al proceso de adsorción. Estudios recientes sobre la remoción de metales pesados en minerales de hierro (Swedlund y col., 2009; Boves, 2009; Faría, 2014; López y col., 2015; Montes de Oca, 2015; Méndez, 2017), indican que la introducción de aniones al sistema de adsorción puede promover la remoción de metales pesados; esto se corroboró al adicionar al sistema hematita-Cu varios tipos de aniones tales como fosfato diácido, acetato y sulfato. En el método I se emplearon los aniones fosfato diácido, acetato y sulfato, mientras que en el método II se emplearon sales de cobre que incluyen los aniones nitrato y sulfato.

3.5.1. Método I: evaluación del sistema en presencia de los aniones fosfato diácido, acetato y sulfato

Basado en el procedimiento del método I, se variaron parámetros tales como la concentración del anión (0,001; 0,01 y 0,1 mol/L), concentración del ion metálico (100, 300 y 500 mg/L) y pH, empleando un volumen de solución de 50 mL y un tiempo de agitación de 16 h. En la Tabla 3 se muestran los resultados de los experimentos de sorción llevados a cabo en presencia del anión fosfato diácido en un rango de pH de 2,00-4,00, bajo las condiciones anteriormente expuestas.

Los resultados demuestran que la máxima remoción de cobre en presencia de este anión, se obtiene elevando el pH hasta llevarlo a un valor de 4,00, para todas las concentraciones de cobre utilizadas. En esta tabla se observa que a medida que aumenta la concentración del anión, disminuye la cantidad de cobre removido.

Los resultados son similares a los obtenidos por Li y col. (2007), en sus estudios de modificación de la superficie del mineral goethita con la adición del anión HPO_4^{2-} , obteniendo un aumento en la remoción de cobre en comparación con el sistema en ausencia de la especie aniónica. Wang y Xing (2004), obtuvieron un incremento en la remoción de Cd en un mineral de hierro al ser pretratado con el anión HPO_4^{2-} . Los resultados también son similares a los obtenidos por López y col. (2015), los cuales indican

en su trabajo de investigación que la especie H_2PO_4^- aumenta la remoción de níquel y plomo en comparación con el sistema sin la presencia de esta especie química.

Tabla 3. Capacidad de sorción de cobre por el mineral hematita en presencia del ion H_2PO_4^-

H_2PO_4^-	0,001 mol/L			0,010 mol/L			0,100 mol/L		
	pH	mgCu ₀	mgCu _{rem} / g _{hematita}	pH	mgCu ₀	mgCu _{rem} / g _{hematita}	pH	mgCu ₀	mgCu _{rem} / g _{hematita}
100	2,02	4,79	3,88±0,02	2,04	4,87	3,71±0,08	2,06	4,88	1,52±0,04
	3,03	4,88	4,31±0,09	3,02	4,91	4,07±0,12	3,02	4,92	2,01±0,58
	4,05	4,96	4,86±0,04	4,06	4,99	4,74±0,36	4,09	5,00	4,03±0,50
300	2,01	14,76	6,17±0,10	2,06	14,97	5,49±0,10	2,03	14,88	2,29±0,15
	3,06	14,87	7,65±0,16	3,03	15,01	6,82±0,03	3,02	14,97	3,15±0,39
	4,03	14,99	9,34±0,12	4,09	15,08	8,47±0,45	4,03	15,08	5,29±0,03
500	2,08	24,79	6,81±0,21	2,03	24,80	6,42±0,27	2,06	24,73	2,82±0,18
	3,04	24,82	9,20±0,28	3,01	24,89	7,23±0,19	3,01	24,84	3,38±0,39
	4,01	24,98	11,14±0,20	4,07	25,02	9,03±0,07	4,09	24,96	5,87±0,25

Nota: el máximo valor de remoción del sistema de referencia fue de $1,26 \pm 0,03$ mg Cu_{rem}/g_{hematita} (5,04%) a una concentración de cobre de 500 mg/L y pH=5,06

De igual forma se evaluó el efecto que aporta el anión acetato a la superficie de la hematita bajo las mismas condiciones. Los resultados obtenidos se aprecian en la **Tabla 4**, donde se observa de igual manera el aumento de los miligramos de cobre removidos en presencia del anión acetato a diferentes concentraciones, los cuales aumentaron de forma considerable en comparación con el sistema de referencia. Los resultados más positivos se obtuvieron a un pH de 5,00 para todas las concentraciones del ion metálico. Lo que indica una estrecha concordancia con los resultados de Faría (2014), quien reportó que la sorción de plomo en goethita mejora en presencia de la especie acetato y con el trabajo de Montes de Oca (2015), quien destacó el incremento en la remoción de plomo en hematita con la presencia del anión acetato.

Por último, se evaluó el efecto que proporciona el anión sulfato en la remoción de cobre por el mineral hematita, bajo las mismas condiciones de los sistemas antes descritos, ilustrándose los resultados obtenidos, en la Tabla 5. En esta tabla se puede observar que la presencia de este anión tuvo un efecto promotor sobre la capacidad de retener o sorber los iones Cu^{2+} sobre la superficie del mineral. Este efecto fue incrementando a medida que

se aumentó la concentración inicial del metal en el rango de pH estudiado, siendo el efecto mayor a un pH de 5,00 para todos los casos.

Tabla 4. Capacidad de sorción de cobre por el mineral hematita en presencia del ion CH_3COO^-

CH_3COO^-	0,001 mol/L			0,010 mol/L			0,100 mol/L			
	[Cu] (mg/L)	pH	mgCu ₀	mgCu _{rel} /g _{hematita}	pH	mgCu ₀	mgCu _{rem} /g _{hematita}	pH	mgCu ₀	mgCu _{rem} /g _{hematita}
100		3,06	5,06	3,93±0,12	3,05	4,86	3,58±0,17	3,04	4,93	0,78±0,02
		4,02	5,08	4,30±0,32	4,00	4,98	4,09±0,29	4,06	4,96	1,17±0,10
		5,05	5,10	4,66±0,09	5,03	5,01	4,33±0,14	5,01	5,01	1,42±0,17
300		3,08	14,87	5,44±0,11	3,06	14,78	5,10±0,30	3,03	14,78	1,43±0,20
		4,05	14,94	6,91±0,08	4,01	14,92	6,46±0,47	4,09	14,87	2,15±0,17
		5,07	15,05	8,62±0,06	5,07	15,07	7,82±0,11	5,10	14,96	2,83±0,30
500		3,01	24,77	5,83±0,35	3,08	24,83	5,64±0,10	3,04	24,77	1,93±0,16
		4,02	24,89	7,49±0,28	4,04	24,98	6,92±0,09	4,05	24,79	2,42±0,58
		5,05	25,01	9,85±0,31	5,07	25,00	8,42±0,02	5,09	24,93	3,59±0,15

Nota: el máximo valor de remoción del sistema de referencia fue de $1,26\pm 0,03$ mg Cu_{rem}/g_{hematita} (5,04%) a una concentración de cobre de 500 mg/L y pH=5,06.

Estos resultados se apoyan en los trabajos realizados por Swedlun y col. (2009), quienes refieren el incremento de la remoción de metales pesados en goethita y ferrihidrita al introducir al sistema el ión sulfato, incluyendo en dicho estudio el ión Cu^{2+} . De forma similar Méndez (2017), obtuvo un incremento en la remoción de cadmio y níquel sobre el mineral hematita en presencia de la especie SO_4^{2-} .

En las Tablas 6, 7 y 8 se muestran los % de remoción obtenidos en los experimentos de sorción llevados a cabo a partir del método I, para los aniones fosfato diácido, acetato y sulfato respectivamente, en comparación con el sistema en ausencia de estas especies; a concentraciones del anión de 0,001; 0,01 y 0,1 mol/L, bajo concentraciones iniciales del ion metálico de 100, 300 y 500 mg/L.

En la Tabla 6 se aprecia la influencia del anión fosfato diácido en el proceso de adsorción, observando mejores resultados que el sistema de referencia, la mayor proporción se obtuvo a la menor concentración de la especie aniónica (0,001 mol/L) y a una concentración del metal de 500 mg/L, con un incremento considerable de 784,13% con respecto al sistema de referencia. Los valores del % de incremento se obtuvieron comparando el valor de la

máxima remoción de cobre en $mgCu_{rem}/g_{hematita}$ arrojado por el sistema de referencia a una concentración del metal de 500 mg/L y $pH=5,06$, con los valores de la remoción máxima obtenidos para el sistema en presencia de la especie fosfato diácido. Cabe destacar que para el sistema de referencia la máxima remoción se logró a $pH=5,06$, mientras que en el sistema hematita- $H_2PO_4^-$ -Cu los mejores resultados se obtuvieron a $pH=4,00$.

Tabla 5. Capacidad de sorción de cobre por el mineral hematita en presencia del ion SO_4^{2-}

SO_4^{2-}	0,001 mol/L			0,010 mol/L			0,1 mol/L		
[Cu] (mg/L)	pH	mgCu ₀	mgCu _{rem} / g _{hematita}	pH	mgCu ₀	mgCu _{rem} / g _{hematita}	pH	mgCu ₀	mgCu _{rem} / g _{hematita}
100	3,05	4,78	2,98±0,34	3,02	4,81	2,81±0,39	3,01	4,77	0,50±0,03
	4,10	4,86	3,41±0,27	4,07	4,89	3,03±0,42	4,05	4,83	0,69±0,08
	5,02	4,98	3,83±0,17	5,03	4,95	3,43±0,12	5,02	4,92	1,10±0,02
300	3,03	14,82	3,16±0,08	3,06	14,72	2,98±0,49	3,06	14,72	0,52±0,10
	4,07	14,89	5,70±0,02	4,08	14,83	4,14±0,52	4,03	14,81	0,96±0,17
	5,06	14,95	6,69±0,10	5,01	15,00	5,92±0,13	5,07	14,97	1,51±0,16
500	3,08	24,74	3,57±0,17	3,02	24,79	3,38±0,02	3,04	24,74	0,33±0,23
	4,04	24,87	5,96±0,19	4,07	24,88	4,94±0,09	4,08	24,83	1,01±0,19
	5,05	24,94	7,21±0,23	5,04	24,93	6,45±0,06	5,02	24,98	1,72±0,28

Nota: el máximo valor de remoción del sistema de referencia fue de $1,26±0,03 mg Cu_{rem}/g_{hematita}$ (5,04%) a

una concentración de cobre de 500 mg/L y $pH=5,06$

En la Tabla 7 se comparan el sistema *hematita-CH₃COO⁻-Cu* frente al sistema de referencia *hematita-Cu*. Los resultados reportan un incremento considerable en los porcentajes de remoción obtenidos al introducir al sistema la especie aniónica acetato, con un 681,75% de incremento en la adsorción del metal con respecto al sistema sin la presencia de este anión, bajo una concentración de cobre de 500 mg/L, a la menor concentración del anión de 0,001 mol/L y $pH=5,05$; por lo tanto, el acetato puede ser considerado como uno de los modificadores de la superficie de la hematita teniendo un efecto promotor en la remoción del metal cobre. Cabe resaltar, que la máxima remoción del sistema de referencia y del sistema *hematita-CH₃COO⁻-Cu* se obtuvieron a $pH≈5,00$.

En la Tabla 8 se comparan el sistema *hematita-SO₄²⁻-Cu* frente al sistema de referencia *hematita-Cu*. Se obtuvo un porcentaje de incremento en la remoción máximo de 472,22% en comparación con el sistema de referencia, a la menor concentración del anión (0,001

mol/L), la más alta concentración del ion metálico (500 mg/L) y pH=5,05. Este resultado indica el aporte realizado por el anión sulfato, el cual es menor al de los sistemas anteriores, sin embargo, influye y produce modificaciones significativas en la superficie del mineral de tal manera que se observa un gran efecto promotor. Los porcentajes de remoción obtenidos al comparar el sistema con y sin la presencia del anión sulfato se muestran en la Tabla 8 a concentraciones de cobre de 100; 300 y 500 mg/L y pH≈5,00.

Tabla 6. Porcentajes de remoción del sistema *hematita-H₂PO₄⁻-Cu* versus el sistema *hematita-Cu* a pH 4,00

Concentración del anión (mol/L)	[Cu] (mg/L)	Sistema hematita-Cu-H ₂ PO ₄ ⁻ %remoción	Sistema hematita-Cu %remoción	%Incremento
0,001	100	97,99	12,42	285,71
	300	62,33	6,10	641,27
	500	44,61	5,04	784,13
0,010	100	95,08	12,42	276,19
	300	56,22	6,10	572,22
	500	36,12	5,04	616,67
0,100	100	80,63	12,42	219,84
	300	35,14	6,10	319,84
	500	23,54	5,04	365,87

En los resultados obtenidos del sistema *hematita-fosfato diácido-Cu*, se obtuvo una remoción máxima de $11,14 \pm 0,20$ en términos de $\text{mgCu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$ a partir de 500 mg/L de cobre iniciales y a pH=4,01. Se observa que la presencia del anión acetato conlleva a resultados favorables para el proceso de adsorción, sin embargo, el efecto es menor al que aporta el ion fosfato diácido, ya que la remoción máxima fue de $9,85 \pm 0,31$ $\text{mgCu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$ para una concentración de 500 mg/L de cobre inicial a pH 5,05. Al entrar el sistema en contacto con la especie aniónica sulfato, se observa una remoción máxima de $7,21 \pm 0,23$ $\text{mg Cu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$ a partir de 500 mg/L de cobre inicial a pH 5,05, logrando menor efecto que en los casos antes mencionados, sin embargo, se obtuvo un incremento considerable si se lo compara con el sistema de referencia *hematita-Cu*.

El punto de carga cero (PZC, de su acrónimo en inglés “*Point of Zero Charge*”) de un adsorbente es una característica muy importante que determina el pH en el cual la superficie

del adsorbente tiene neutralidad de la red eléctrica. En este valor, los grupos funcionales ácidos o básicos ya no contribuyen al pH de la solución (Sirilamduan y col., 2011).

La adsorción de cationes es más favorable a pHs superiores al punto de carga cero, ya que la carga superficial es negativa. Para la hematita, la carga superficial es neutra a $\text{pH}=8,10$; positiva a valores de pH más bajos y negativos a valores de pH más altos, por esta razón las cargas superficiales positivas predominan a pH bajos (Pajany y col., 2009).

Tabla 7. Porcentajes de remoción del sistema *hematita- CH_3COO^- - Cu* versus el sistema *hematita-Cu* a pH 5,00

Concentración del anión (mol/L)	[Cu] (mg/L)	Sistema hematita- CH_3COO^- -Cu %remoción	Sistema hematita-Cu %remoción	%Incremento
0,001	100	91,38	12,42	269,84
	300	57,33	6,10	584,13
	500	39,41	5,04	681,74
0,010	100	86,58	12,42	243,65
	300	51,93	6,10	520,63
	500	33,71	5,04	568,25
0,100	100	28,34	12,42	12,70
	300	18,92	6,10	124,60
	500	14,43	5,04	184,92

Se ha demostrado que el punto de carga cero de la hematita disminuye en presencia de especies aniónicas tipo fosfato, lo mismo ocurre en presencia de acetato y sulfato, por lo tanto, la introducción de especies aniónicas en la superficie de la hematita aumenta la probabilidad de enlace con el ión metálico Cu^{2+} (Li y col., 2006).

Peak y col. (1999), reportaron en su trabajo mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR, de su acrónimo en inglés “*Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared spectroscopy*”) que el sulfato puede formar complejos de esfera interna en goethita; Jubb y col. (2013), mediante estudios de espectroscopia Raman de reflexión interna total (TIR-Raman, de su acrónimo en inglés “*Total Internal Reflection Raman spectroscopy*”), reportaron que la adsorción de sulfato en hematita se da a través de un complejo de esfera interna de forma bidentada, aportando este trabajo información sobre el debate de si el sulfato forma especies de esfera interna con hematita en forma mono o bidentada en los estudios espectroscopia infrarroja de

reflectancia total atenuada (ATR-IR, de su acrónimo en inglés “*Attenuated Total Reflectance Infrared spectroscopy*”).

Tabla 8. Porcentajes de remoción del sistema *hematita-SO₄²⁻-Cu* versus el sistema *hematita-Cu* a pH 5,00

Concentración del anión (mol/L)	[Cu] (mg/L)	Sistema hematita- SO ₄ ²⁻ -Cu %remoción	Sistema hematita-Cu %remoción	%Incremento
0,001	100	76,88	12,42	203,97
	300	44,77	6,10	430,95
	500	28,93	5,04	472,22
0,010	100	69,31	12,42	172,22
	300	39,51	6,10	369,84
	500	25,87	5,04	411,90
0,100	100	22,36	12,42	-12,70
	300	10,09	6,10	19,84
	500	6,89	5,04	36,51

De acuerdo con los resultados obtenidos existen diferencias significativas ($p = 0,05$) en la sorción del metal a alta y baja concentración de la especie aniónica. Una posible explicación puede deberse a que a mayor concentración de la especie aniónica los iones amonio e hidronio pueden jugar un mayor rol en los equilibrios superficiales y en solución de tal modo que los sitios disponibles para el cobre se ven disminuidos. Otra explicación es que a baja concentración de la especie aniónica, ocurre una mejor sorción de esta especie en la superficie mineral incrementando la carga superficial negativa, de esta forma se promueve en mayor proporción la adsorción del cobre (Xu y col., 2004). A mayores concentraciones de la especie aniónica es posible que la capacidad de formar especies complejas en solución aumente inhibiéndose de esta forma la adsorción del metal, de manera análoga a lo referido por Huang y col. (2007), para el caso de la adsorción de Pb^{2+} y Cd^{2+} sobre goethita en presencia de ácidos orgánicos de baja masa molar incluyendo en este estudio el caso del ácido acético.

Se han llevado a cabo diversos estudios para predecir el tipo de coordinación que participa en la unión de la especie tipo fosfato en la superficie de algunos minerales. Liu y col. (2013), señalan la formación de un complejo superficial, bidentado, binuclear, responsable de la adsorción de fosfato en goethita. En contraste, otros estudios muestran la formación de un

complejo monodentado entre el fosfato y la superficie de la goethita (Persson y col., 1998). Atkinson y col. (1972), presentaron un modelo de adsorción de fosfato en goethita, que implica un mecanismo de adsorción similar a la adsorción del arseniato e indicaron que el fosfato se une al Fe^{3+} para formar un puente, reemplazando a un grupo hidroxilo. Hiemstra y Van Riemsdijk (1996), en sus estudios de adsorción de fosfato en goethita develan la formación de una especie monodentada que depende de la cobertura del ligando (concentración) y pH de la solución, estos resultados concuerdan con los estudios de titulación experimental desarrollados por Sigg y Stumm (1981), que apuntan que la adsorción de fosfato se da mediante una reacción de complejación superficial monodentada. Tiberg y col. (2013), reportaron la mejora de la sorción de cobre(II) y plomo(II) en presencia de fosfato en ferrihidrita. La mejora del proceso de sorción se explicó satisfactoriamente por la aparición de complejos ternarios de metal-fosfato en los que el metal interactúa directamente con la superficie. Es posible que se estén formando especies complejas entre el metal, el fosfato diácido y la superficie de la hematita que permita explicar la mejora del proceso de sorción de cobre, su naturaleza debe dilucidarse a través de estudios adicionales.

Con respecto a la participación del ion acetato en el sistema, la información sobre los mecanismos de adsorción de moléculas monocarboxílicas es limitada y contradictoria. Esta situación dificulta la capacidad de interpretar y entender el tipo de complejación superficial que ocurre a un nivel fundamental (Norén y Persson, 2007). Se sabe poco acerca de las estructuras superficiales que se forman al incorporarse el anión sobre la superficie de la hematita. Es posible sin embargo la formación de un complejo de esfera interna entre el anión acetato y la superficie de la hematita según se desprende de lo referido en la literatura (Dobson y McQuillan, 1999; Kubicki y col., 1999; Axe y Persson, 2001; Duckworth y Martin, 2001; Rosenqvist y col., 2003; Yoon y col., 2004, Johnson y col., 2005; Persson y Axe, 2005; Hug y Bahnemann, 2006). Por otro lado, la interpretación de los resultados y los trabajos realizados por Xu y col. (2004) evidencian la formación de un complejo monodentado, entre el anión acetato y la superficie del mineral hematita.

Con el sistema en presencia de la especie aniónica sulfato, los resultados arrojaron valores del incremento de la remoción inferiores en comparación con los aniones antes mencionados. Hasta ahora no se ha reportado un estudio espectroscópico que prediga la estructura del sistema *hematita-sulfato-Cu*. Beattie y col. (2008) reportaron en sus estudios de adsorción de sulfato en presencia de cobre en goethita, la formación de dos posibles complejos monodentados ($\text{HO-SO}_2\text{-O-Fe}$ y $\text{SO}_3\text{-O-Fe}$), cabe destacar, que en este trabajo,

los autores asumieron que no se formaban complejos ternarios para las condiciones dadas, tomando en cuenta que los autores trabajaron de manera inversa, ya que estudiaron el efecto de la presencia de cobre en la superficie del mineral goethita para la remoción del ion sulfato. Evidencia espectroscópica sobre sulfato en hematita revela que se forma un complejo superficial monodentado (Beattie y col., 2008; Rietra y col., 1999). Swedlund y col. (2009) reportaron la formación de complejos ternarios tipo A en la superficie del mineral goethita en presencia de sulfato para la adsorción Cu^{2+} y Zn^{2+} .

Existen dos posibles causas que pueden explicar la menor remoción en presencia del anión sulfato: En primer lugar, se puede asumir que igual que en el sistema reportado por Swedlund y col. (2009) se forma un complejo ternario tipo A para el sistema *hematita-sulfato-Cu*, donde el cobre se une directamente a las cargas superficiales de la hematita. En segundo lugar, estos resultados pueden atribuirse a que posiblemente el sulfato ocupa dos sitios de carga de la superficie del adsorbente, quedando sin cargas disponibles para actuar en la remoción de Cu, sin embargo, se observa un incremento en los miligramos de cobre removidos en comparación con el sistema de referencia *hematita-Cu*, este fenómeno puede ser atribuido a pequeñas interacciones electrostáticas o fuerzas de Van der Waals generadas como producto de la agitación mecánica. Esta última hipótesis se soporta sobre el argumento descrito por Collins y col. (1999), quienes afirman que el sulfato tiene poca interacción con la superficie de hidroxí-óxidos, en lugar de ello, actúa como contraión en la doble capa difusa.

Dadas las posibles formas de enlace para cada especie aniónica y los resultados obtenidos, se establece un orden decreciente en cuanto al efecto promotor en la remoción de cobre que cada anión aporta al sistema; para el caso del procedimiento bajo el método I se tiene el siguiente orden:



No resulta evidente el porqué de este orden, deben realizarse estudios adicionales que den evidencia de las especies superficiales involucradas, de manera de esclarecer este punto en particular.

3.5.2. Método II: evaluación del sistema en presencia de los aniones nitrato y sulfato

Se llevaron a cabo experimentos de sorción con los aniones problema nitrato y sulfato mediante el método II, es decir, empleando una sola sal que aportó los dos iones de trabajo (metal y anión). Se varió la concentración de cobre (100, 300 y 500 mg/L) y el pH del sistema (3,00-5,00). De esta forma se evaluó el efecto promotor de cada una de las especies aniónicas empleadas en la remoción de cobre. Los resultados obtenidos mediante el método descrito se reflejan en las Tablas 2 y 9 para cada uno de los aniones bajo estudio. De manera análoga a los resultados anteriores, el sistema con el anión nitrato se consideró como sistema de referencia.

En la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos mediante el método II para el sistema en presencia del anión sulfato. Las mayores remociones en $mgCu_{rem}/g_{hematita}$ se obtuvieron a pH 5,00 y concentración de cobre de 500 mg/L. Estos resultados dan indicio de las condiciones óptimas a las cuales se deben someter los experimentos pertinentes para esta investigación, y así obtener los resultados más favorables.

Tabla 9. Capacidad de sorción de cobre por el mineral hematita en presencia del ion SO_4^{2-}

[Cu] (mg/L)	pH	mgCu ₀	mgCu _{rem} /g _{hematita}	%remoción
100	3,01	4,83	0,47±0,08	9,72
	4,05	4,92	0,70±0,06	14,36
	5,04	5,01	0,85±0,05	17,12
300	3,02	14,79	0,54±0,02	3,66
	4,09	14,83	0,79±0,09	5,38
	5,07	14,98	1,31±0,10	8,77
500	3,02	24,78	0,58±0,04	2,34
	4,05	24,84	0,89±0,08	3,58
	5,08	24,92	1,63±0,02	6,54

El nitrato interactúa de manera poco efectiva con la superficie de la hematita, ya que los resultados obtenidos arrojaron valores bajos de remoción, lo que indica que la presencia de este anión al sistema no tiene un efecto promotor influyente en la adsorción de cobre.

Al comparar todos los aniones estudiados independientemente del método empleado, se puede establecer el orden en el cual cada anión influye en la remoción de cobre en hematita en forma decreciente de la siguiente manera:



En donde la especie de mayor efecto fue el anión fosfato diácido mientras que la de menor efecto promotor en la remoción fue el anión nitrato.

4. CONCLUSIONES

Los aniones fosfato diácido, acetato y sulfato tuvieron un efecto promotor considerable en la remoción de cobre por el mineral hematita en comparación con el sistema de referencia el cual contiene la presencia del anión nitrato.

El análisis de los datos experimentales permitió establecer el siguiente orden de efectividad en relación al efecto promotor que causa cada anión, en la remoción de cobre por el mineral hematita:



indicando que la especie aniónica que resultó más favorable en la remoción del metal por el adsorbente de bajo costo fue el anión fosfato diácido.

Al variar factores tales como pH y concentración de las especies iónicas, se pueden obtener las condiciones más favorables para lograr una máxima adsorción de cobre. La máxima remoción para el sistema *hematita-H₂PO₄⁻-Cu* se logró a pH 4,00, mientras que para los sistemas en presencia de los aniones CH₃COO⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻ se obtuvo a pH 5,00; en ambos casos la máxima adsorción se logró a la menor concentración del anión empleada (0,001 mol/L) y la mayor concentración del ion metálico cobre (500 mg/L).

El mineral hematita resulta un material prometedor como sorbente de bajo costo para la eliminación de cobre de soluciones acuosas, ya que se obtuvieron resultados satisfactorios en la determinación respectiva.

Para todos los casos, el método I arrojó mejores resultados en comparación al método II, por lo tanto, al momento de incorporar las especies iónicas al sistema, el método I resulta ideal al proporcionar mejores resultados; sin embargo, en el caso del método II y el anión sulfato, se obtuvo una mejora en la sorción de cobre en comparación con el sistema de referencia.

5. REFERENCIAS

- Acevedo, O.; Ortiz, E.; Cruz, M.; Cruz, E. (2004). "El papel de óxidos de hierro en suelos", *Redalyc*, 22(4), 485-497.
- Antelo, J.; Arce, F.; Fiol, S. (2015). "Arsenate and phosphate adsorption on ferrihydrite nanoparticles. Synergetic interaction with calcium ions", *Chemical Geology*, 410, 53-62.
- Atkinson, R.; Posner, A.; Quirk, J. (1972). "Kinetics of isotopic exchange of phosphate at the α -FeOOH-aqueous solution interface", *J. Inorg. Nucl. Chem*, 34, 2201-2211.
- Axe, K.; Persson, P. (2001). "Time-dependent surface speciation of oxalate at the water boehmite (c-AlOOH) interface: implications for dissolution", *Geochim. Cosmochim*, 65, 4481-4492.
- Bajpai, S.; Jain, A. (2010). "Removal of copper(II) from aqueous solution using spent tea leaves (STL) as a potential sorbent", *Water SA*, 36(3), 221-228
- Beattie, D. Chapelet, J.; Grafe, M.; Skinner, W.; Smith, E., (2008), "In situ ATR FTIR studies of SO_4 adsorption on goethite in the presence of copper ions", *Environ. Sci. Technol*, 42, 9191-9196.
- Boves, M., (2009). Identificación y optimización de los parámetros y procesos involucrados en la desalinización y remoción de metales pesados con arenas venezolanas, Tesis Doctoral, Universidad del Zulia, Venezuela, pp 5-7
- Bolan, N.; Kunhikrishnan, A.; Thangarajan, R.; Kumpiene, J.; Park, J.; Makino, T.; Kirkham, M.; Scheckel, K. (2014). "Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize?". *Journal of Hazardous Materials*. 266, 15 February, 141-166.
- Cámara, C.; Fernández, P.; Martín, A.; Pérez, C.; Vidal, M. (2004). "toma y tratamiento de muestras", Madrid, España, Editorial Síntesis, pp 48, 53
- Chakravarty, P.; Sarma, N.; Sarma, H. (2010). "Removal of lead(II) from aqueous solution using heartwood of Areca catechu powder", *Desalination*, 256, 16-21.
- Chowdhur, Z.; Zain, S.; Rashid, A. (2011). "Equilibrium Isotherm Modeling, Kinetics and Thermodynamics Study for Removal of Lead from Waste Water", *E-Journal of Chemistry*, 8(1), 333-339.
- Collins, C.; Ragnarsdottir, K.; Sherman, D. (1999). "Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite", *Geochim. Cosmochim*. 63, 2989-3002.
- Dimirkou, A.; Ioannou, A., Doula, M. (2002). "Preparation, characterization and sorption properties for phosphates of hematite, bentonite and bentonite-hematite systems", *Advances in Colloid and Interface Science*, 97, 37-61.
- Dobson, K.; McQuillan, A.. (1999). "In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aliphatic carboxylic acids to TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , and Ta_2O_5 from aqueous solutions", *Spectrochim., Mol. Biomol. Spectrosc*, 55, 1395-1405.
- Duckworth, O.; Martin, S. (2001). "Surface complexation and dissolution of hematite by C1-C6 dicarboxylic acids at pH = 5.0", *Geochim. Cosmochim.*, 65, 4289-4301.
- Faria, R. (2014). Efecto del anión acetato en la remoción de Pb por un sorbente de bajo costo, Trabajo Especial de Grado, Universidad del Zulia, Venezuela, pp 51-52
- Harvey, D. (2002). *Química analítica moderna*, Madrid, España, McGraw-Hill, pp 30, 43, 54
- Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. (1996). "A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model", *J. Colloid Interface Sci*, 179, 488-508.
- Ho, Y.; Wase, D.; Forster, C. (1994). "The adsorption of divalent copper ions from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Process Saf*", *Environ. Prot*, 72, 185-194

- Huang, Y.; Hsueh, C.; Cheng, H.; Su, L.; Chen, C. (2007). "Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) onto waste iron oxide", *J. Hazard Mater*, 144(1-2), 406-411
- Hug, S.; Bahnemann, D. (2006). "Infrared spectra of oxalate, malonate and succinate adsorbed on the aqueous surface of rutile, anatase and lepidocrocite measured with in situ ATR-FTIR", *J. Electronic Spec. Related Phenomena*, 150, 208–219.
- Johnson S.; Brown, J.; Healy T.; Scales, P. (2005). "Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. 6. Effects of inner-sphere versus outer-sphere adsorption on colloidal stability", *Langmuir*, 21, 6356–6365.
- Jubb, A.; Verreault, D.; Posner, R.; Criscenti, L.; Allen, H. (2013). "Sulfate adsorption at the buried hematite/solution interface investigated using total internal reflection (TIR)-Raman spectroscopy", *Journal of Colloid and Interface Science*, 400, 140-146.
- Komárek, M.; Vaněk, A.; Ettler, V. (2013). "Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review", *Environmental Pollution*, 172, 9-22.
- Kubicki, J.; Schroeter, L.; Itoh, M.; Nguyen, B.; Apitz, S. (1999). "Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy of carboxylic acids adsorbed onto mineral surfaces", *Geochim. Cosmochim.*, 63, 2709–2725.
- Li, W.; Zhang, S.; Jiang, W.; Shan, X. (2006). "Effect of phosphate on the adsorption of Cu and Cd on natural hematite", *Chemosphere*, 63, 1235–1241.
- Li, W.; Zhang, S.; Shan, X. (2007). "Surface modification of goethite by phosphate for enhancement of Cu and Cd adsorption *Colloids and Surfaces*", *A: Physicochem. Eng. Aspects*, 293, 13–19.
- Liu, H.; Peng, S.; Shu, L.; Chen, T.; Bao, T.; Frost, R. (2013). "Magnetic zeolite NaA: Synthesis, characterization based on metakaolin and its application for the removal of Cu²⁺, Pb²⁺", *Chemosphere*, 91, 1539–1546.
- López, K. (2014). Efecto de especies fosfato sobre la remoción de plomo y níquel por un sorbente de bajo costo, Trabajo Especial de Grado, Universidad del Zulia, Venezuela, pp 1-61.
- López, K.; Montilla, B.; Faría, R.; Colina, M.; Boves, M. (2015). "Efecto de especies fosfato en la remoción de plomo por una goethita natural", *Ciencia*, 23(2), 102-113.
- Mahar, A.; Wang, P.; Li, R.; Zhang, Z. (2015). "Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: a review", *Pedosphere*, 25, (4), 555-568.
- Méndez, W. (2017). "Efecto del anión sulfato en la remoción de Ni y Cd utilizando como sorbente de bajo costo el mineral hematita", Trabajo Especial de Grado en proceso de culminación, Universidad del Zulia, Venezuela, pp 11.
- Montes de Oca, E. (2015). Efecto del ion acetate en la remoción de Pb y Ni utilizando como sorbente el mineral hematita, Trabajo Especial de Grado, Universidad del Zulia, Venezuela, pp 13.
- Mustafa, S.; Khan, S.; Zaman, M. (2010). "Effect of Ni²⁺ ion doping on the physical characteristics and chromate adsorption behavior of goethite", *Water Research*, 44, 918-926.
- Norén, K., Persson, P. (2007). "Adsorption of monocarboxylates at the water/goethite interface: The importance of hydrogen bonding", *Geochim. Cosmochim.*, 71, 5717-5730.
- Pajany, Y.; Hurel, C.; Marmier, N.; Roméo, M. (2009). "Arsenic adsorption onto hematite and goethite", *C. R. Chimie*, 12, 876-881.

- Peacock, C.; Sherman, D., (2004). "Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy", *Geochimica et Cosmochimica*, 68(12), 2623–2637.
- Peak, D.; Ford, R.; Sparks, D., (1999). "An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite", *J. Colloid Interf. Sci.*, 218, 289–299.
- Persson, P.; Karlsson, M.; Ohman L. (1998). "Coordination of acetate to Al(III) in aqueous solution and at the water– aluminum hydroxide interface: a potentiometric and attenuated total reflectance FTIR study", *Geochim. Cosmochim.*, 62, 3657–3668.
- Persson, P.; Axe, K., (2005). "Adsorption of oxalate and malonate at the water–goethite interface: molecular surface speciation from IR spectroscopy", *Geochim. Cosmochim.*, 69, 541–552.
- Rajendran, A.; Ragupathy, D.; Priyadarshini, M.; Magesh, A.; Jaishankar, P.; Madhavan, N.; Sajitha, K.; Balaji, S., (2011), "Effective Extraction of Heavy Metals from their Effluents Using Some Potential Ionic Liquids as Green Chemicals", *E-Journal of Chemistry*, 8(2), 697-702.
- Rietra, R.; Hiemstra, T.; van Riemsdijk, W., (1999), "Sulfate Adsorption on Goethite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 218, 511–521.
- Rosenqvist, R.; Axe, K.; Sjöberg, S.; Persson, P., (2003), "Adsorption of dicarboxylates on nano-sized gibbsite particles: effects of ligand structure on bonding mechanisms", *Colloids Surf. A., Physicochem. Eng. Aspects*, 220, 91–104.
- Salem, A.; Akbari, R.; (2011), "Removal of lead from solution by combination of natural zeolite-kaolin-bentonite as a new low-cost adsorbent", *Chemical Engineering Journal*, 174, 619– 628.
- Sigg, L.; Stumm, W., (1981), "The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite (a-FeOOH) surface", *Colloids Surf*, 2, 101–117.
- Sirilamduan, C.; Umpuch, C.; Kaewsarn, P., (2011), "Removal of copper from aqueous solutions by adsorption using modify *Zalacca edulis* peel modify", *J. Sci. Technol.*, 33(6), 725-732.
- Swedlund, J.; Webster, J.; Miskelly, G., (2009), "Goethite adsorption of Cu(II), Pb(II), Cd(II), and Zn(II) in the presence of sulfate: Properties of the ternary complex", *Geochimica et Cosmochimica*, 73, 1548–1562.
- Tiberg, C.; Sjöstedt, C.; Persson, I.; Gustafsson, J., (2013), "Phosphate effects on copper(II) and lead(II) sorption to ferrihydrite", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 120, 140-157.
- Voloshina, E., (2017), "Hematite, Its stable surface terminations and their reactivity toward water". Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier.
- Wang, K.; Xing, B., (2004), "Mutual effects of cadmium and phosphate on their adsorption and desorption by goethite", *Environmental Pollution*, 127, 13–20.
- Xu, R.; Li, C.; Ji, G., (2004), "Effect of low-molecular-weight organic anions on electrokinetic properties of variable charge soils", *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 243–247.
- Yoon, T.; Johnson, S.; Musgrave, C.; Brown, G., (2004), "Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: I. ATR-FTIR spectroscopic and quantum chemical study of oxalate adsorbed at boehmite/water and corundum/water interfaces", *Geochim. Cosmochim.*, 68, 4505–4518.
- Zhao, G.; Zhang, H.; Fan, Q.; Ren, X.; Li, J.; Chen, Y.; Wang, X., (2010), "Sorption of copper(II) onto super-adsorbent of bentonite–polyacrylamide Composites", *Journal of Hazardous Materials*, 173, 661–668.

HEURISTIC INSTRUCTION FOR WAVE EQUATION PROBLEM-SOLVING USING VARIABLE SEPARATION METHOD

M.Sc. Manuel S. Alvarez-Alvarado^{1*}; M.Sc. Fernando Vaca-Urbano²

¹Facultad de Ingeniería en Electricidad y Computación (FIEC), Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), Campus Gustavo Galindo Km 30.5 Vía Perimetral, Apartado 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador.

*Autor para la correspondencia. Email: manuel.alvarez.alvarado@ieee.org

Recibido: 21-10-2017 / Aceptado: 27-12-2017

ABSTRACT

This study focuses on heuristic instruction as a method of logical thought processes. The objective is to raise and establish a framework for problem-solving in the application of separation of variables for the wave equation. This leads to a simple and easy pathway to make the topic at a manageable level for the students. This paper proposes a base problem, over which the heuristic instruction is applied. Eventually, the result is the determination of a system that allows a simple approach to avoid difficulties in solving problems in which the separation of variables in the equation of the wave is employed. In order to determine the impact of heuristic in students learning gain, two groups of 20 students each (experimental and control) were subject to a pre-and post-test. To the control group, the scheme proposed was not employed. In contrast to the experimental the proposed approach was employed. The results reveal that the heuristic scheme for wave equation problem-solving has a significant impact on students' learning process.

Key words: Physics, Heuristic Instruction, Differential Equations, Wave Equation.

INSTRUCCIÓN HEURÍSTICA PARA RESOLVER PROBLEMAS DE ECUACIÓN DE ONDA MEDIANTE EL MÉTODO SEPARACIÓN DE VARIABLES

RESUMEN

Este estudio se centra en la instrucción heurística como un método de procesos de pensamiento lógico. El objetivo es plantear y establecer un marco para la resolución de problemas en la aplicación de separación de variables para la ecuación de onda. Esto conduce a un camino simple y fácil para que el tema sea manejable para los estudiantes. Este documento propone un problema de base, sobre el cual se aplica la instrucción heurística. Eventualmente, el resultado es la determinación de un esquema que evite dificultades para resolver problemas en los que se emplea la separación de variables en la ecuación de la onda. Con el fin de determinar el impacto de la heurística en la ganancia de aprendizaje de los estudiantes, dos grupos de 20 estudiantes cada uno (experimental y de control) fueron sujetos a una prueba previa y posterior. Para el grupo de control, el esquema propuesto no fue empleado. Por el contrario, para el grupo experimental, se empleó el enfoque propuesto. Los resultados revelan que el esquema heurístico para la resolución de problemas de ecuaciones de ondas tiene un impacto significativo en el proceso de aprendizaje de los estudiantes.

Palabras clave: Física, instrucción heurística, ecuaciones diferenciales, ecuación de onda.



INSTRUÇÃO HEURÍSTICA PARA RESOLVER PROBLEMAS DA EQUAÇÃO DE ONDA MEDIANTE O MÉTODO SEPARAÇÃO DE VARIÁVEIS

RESUMO

Este estudo se baseia na instrução heurística como um método de processos de pensamento lógico. O objetivo é estabelecer um marco para a resolução de problemas na aplicação de separação de variáveis para a equação de onda. Conduzindo um caminho simples e fácil para que o tema seja de fácil manipulação para os estudantes. Este documento propõe um problema de base sobre o qual se aplica a instrução heurística. Eventualmente, o resultado é a determinação de um esquema que evita as dificuldades para resolver problemas nos quais é empregada a separação de variáveis na equação de onda. Com a finalidade de determinar o impacto da heurística no aprendizado dos estudantes, dois grupos de 20 estudantes cada um (experimental e de controle) foram sujeitos a uma prova previa e posterior. Para o grupo de controle, o esquema proposto. Os resultados revelam que o esquema heurístico para a resolução de problemas de equações de ondas têm um impacto significativo no processo de aprendizado dos estudantes.

Palavra chaves: Física, instrução heurística, equações diferenciais, equação de onda.

1. INTRODUCTION

Teaching Thinking means to be on the student to establish links between certain objects and tasks, and the corresponding response actions (Cabrera *et al.*, 2006). Problem-solving is a complex mental process (Gilar, 2003) since is a pathway to apply the knowledge in real situations. When it comes to solving-problems of partial differential equations in order to describe a physical phenomenon, it becomes difficult for the student because this involves the application of many criteria such as the variables separation, Fourier series, Laplace transform, etc.

Nowadays, students solve problems based on a previous example given during the lectures. Nevertheless, they do not realize about what they do, that is if some condition change in the problem they may not be able to solve it. On the other hand, instructors must conscious that they are not programing machines, and presenting problem-solving as a recursive process is not the solution. Therefore, the relevance of this study lies in the development of a scheme or algorithm for problem-solving of wave equation using the variable separation method, which can be created based on basic concepts and logic criterion. The heuristic appears as a comprehensive rule of practical reasoning which can be employed for problem-solving. For any topic, both students and instructors must be protagonists of the heuristic instruction in order to teach and learn in a conscious and planned way.

The heuristic comes from the Greek εὐρίσκειν, meaning to find, discover, invent, etc. This is a systemic strategy for immediately positive innovations, is defined as the art and science of discovery and invention, in addition to problem-solving through lateral thinking or divergent thinking, which constitutes creativity.

A problem is formed within a psychological structure, as follows: 1) It starts from data, 2) the analysis of data, 3) Establishing relationships between data, 4) Debugging information, 5) development of a particular strategy suited to the problem. Under this framework, choice and decision making are crucial, as they provide guidance to possible solutions of the problem, which is closely related with heuristics (Rocio & Elizabeth, 2004).

The use of heuristics instruction in the teaching-learning process is critical because it helps to achieve: 1) student's cognitive independence; 2) The integration of new knowledge; 3) Training of mental abilities such as intuition, productivity, originality of the solutions, creativity, and so on. This last point, is the most relevant since at this level the student has developed an intellectual ability to the highest level. This way of problem-solving was not well received in academic circles, apparently due to their limited logical and mathematical rigor. However, thanks to its practical potential to solve real problems were slowly opening the door to heuristic methods, especially from the 60s of XX century (Abrosio, 2011). Currently, in Math continue the development of heuristic methods and are increasing the range of their applications, and their variety of approaches such as Celia & Richard (2017). The relevance of the heuristics lies in the visualization and solve problems that were previously too complex and unthinkable in previous generations.

2. METHODOLOGY

2.1. Research Participants

This study incorporated the participation of 40 students (34 men and 6 women) from an Ecuadorian University. The students were between 20 and 25 years old and they were registered in a course of Calculus III. Two groups were formed, group one (CG), which is the control group and group two (EG), called experimental group. The main objective for this lecture is to learn wave equation problem-solving using variable separation method.

2.2. Research Instrument

A quasi-experimental type design was used with a pre-test-intervention-post-test. The test employed is as given in Annex 1 and the time given to finish the test was 30 minutes. The

lecture given for the control group was using traditional teaching method, while for the experimental group was heuristic instruction following the designed scheme. The students are evaluated following the rubric given in Annex 2.

2.3. Hypothesis

H1: In problem-solving for the wave equation, the proposed heuristic scheme produces a better academic performance on students, in comparison with traditional methodology teaching scheme.

H01: In problem-solving for the wave equation, the proposed heuristic scheme produces the same academic performance on students, as the traditional methodology teaching scheme.

2.4. Heuristic Scheme Proposed

In Math, a partial differential equation (sometimes abbreviated as PDE) is a relationship between a mathematical function of several independent variables x, y, z, t , and the partial derivatives of u with respect to these variables. PDEs are employed to describe the behavior of physical processes that are usually distributed in space-time. The variable separation method is relatively simple and powerful enough to solve not homogeneous differential equations. The method is based on the following statement: Let the function $f(x, y, z, t, \dots)$, then there must be a function $g(x), h(y), i(z) \cdot j(t) \dots$ such that: $f(x, y, z, t, \dots) = g(x) \cdot h(y) \cdot i(z) \cdot j(t) \dots$ (Zill, 1997; Chanillo, Franchi, Lu, Perez & Sawyer, 2017). Based on this criterion the heuristic starts to take place.

This study does not develop a general theorem to solve problems using variable separation method for the wave equation, rather it has developed a problem (given in Annex 1) that is used as a base to develop a heuristic scheme. Process analysis in solving problems by using heuristic instruction have revealed the following key points:

A. Read and interpret the problem then determine the objective

Start solving a problem is the most difficult part for many students because they ignore the reading and focus their attention on mathematical formulations. They do not read the problem carefully, and so, they cannot understand the problem and they do not know what to do.

The heuristic instruction indicates to start from data (Montero, 2011), but this is not enough, a proper interpretation of the variables involved in the problem is also needed, and obviously, it is relevant to keep in mind that data need to be processed and this eventually will lead to a result.

For the problem in Annex 1, the data to be considered and interpreted are:

$$\begin{cases} u_{tt} = c^2 u_{xx} & , x \in (0, \pi) & t \in \mathbb{R} \\ u(x, 0) = e^x & , x \in (0, \pi) \\ u_t(x, 0) = 0 & , x \in (0, \pi) \\ u_x(0, t) = 0 & , & t \in \mathbb{R} \\ u_x(\pi, t) = 0 & , & t \in \mathbb{R} \end{cases} \quad (1)$$

The objective is to determine u_{xt}

B. Understand and apply the variable separation method, to obtain a ratio and find a wave equation solution

Once the data and the objective of the problem are set, the next step is to develop a plan in order to get a solution. PDE allows to reach the solution of the problem, in the heuristic, this is known as search strategies (Francisco, 1999). Applying the variable separation method to the problem given in Annex 1:

$$u(x, t) = X(x) T(t) \quad (2)$$

The problem states $u_{tt} = c^2 u_{xx}$. This mathematical formulation in combination with (2):

$$X(x) \cdot T''(t) = c^2 X''(x) \cdot T(t) \quad (3)$$

Consequently, it is possible to do the following relationship:

$$\frac{X''(x)}{X(x)} = \frac{T''(t)}{c^2 T(t)} = -\lambda^2 \in \mathbb{R} \quad (4)$$

Hence:

$$X''(x) + \lambda^2 X(x) = 0 \quad (5)$$

$$T''(t) + \lambda^2 c^2 T(t) = 0 \quad (6)$$

C. Use the initial and boundary conditions

By imposing that $u(x, t) = X(x) \cdot T(t)$, a proper interpretation to use the initial and boundary conditions is needed. In heuristics instruction, this is known as data analysis. Applying this criterion to the given example:

- 1) From first the initial condition $u_t(x, 0) = 0 \rightarrow X(x) \cdot T'(0) = 0$, by inspection: $T'(0) = 0$;
- 2) From the second initial condition $u_x(0, t) = 0 \rightarrow X'(0) \cdot T(t) = 0$, by inspection: $X'(0) = 0$;
- 3) From the boundary condition $u_x(\pi, t) = 0 \rightarrow X'(\pi) \cdot T(t) = 0$, by inspection: $X'(\pi) = 0$.

D. Create a system of equations and solve them separately

Combining (5), (6) and the initial conditions:

$$\begin{cases} X''(x) + \lambda^2 X(x) = 0 \\ X'(0) = X'(\pi) = 0 \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} T''(t) + \lambda^2 c^2 T(t) = 0 \\ T'(0) = 0 \end{cases} \quad (8)$$

At this point, note that the problem comes down to solving systems of equations separately and then perform the operation $X(x) T(t)$. Nevertheless solving the system is not easy as it requires the development of high intellectual skills (Zbigniew, 2004).

E. Determine a model to solve the differential equation

From this point, the hardest part of problem-solving begins, since it requires previously known expressions and association models within this heuristic instruction are termed as intellectual skills based on known models. It is known that a differential equation of the type

$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2 x = 0$, has a solution $x = A \sin(\omega t) + B \cos(\omega t)$, then:

$$X = X_n = C_2 \cos(nx) \text{ for } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (9)$$

$$T = T_n = C_4 \cos(nct) \text{ for } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (10)$$

F. Determine the wave equation and express it as a summation

Once $X(x)$ and are $T(t)$ known, it is possible to find $u(x, t)$ using (2), then:

$$u_n(x, t) = C \cdot \cos(nx) \cdot \cos(nct) \quad (11)$$

Equation (11) can be expressed it in terms of summation:

$$u(x, t) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cdot \cos(nx) \cdot \cos(nct) \quad (12)$$

G. Express the wave equation as Fourier series

Recalling the Fourier series:

$$f(x) = \frac{1}{2}a_0 + \sum_{n=1}^T a_n \cos(n\omega x) + \sum_{n=1}^T b_n \sin(n\omega x) \quad (13)$$

Where:

$$a_0 = \frac{2}{T} \int_0^T f(x) dx; \quad (14)$$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_0^T f(x) \cos(n\omega x) dx; \quad (15)$$

$$b_n = \frac{2}{T} \int_0^T f(x) \sin(n\omega x) dx \quad (16)$$

Then, (12) can be written as:

$$u(x, 0) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cdot \cos(nx) \quad (17)$$

This within the heuristic is known as establishing relationships (Arslan, 2010).

H. Define the limits of the integral and solve it to find some missing coefficients

There are some coefficients that maybe missing in the wave equation and in order to determine them physical parameter given in the problem are needed. The given problem presents a rope with $T = \pi$ and $\omega = 1$. With these data, it is possible to solve the integral and proceed to find the missing coefficients and determine the wave equation.

3. RESULTS Y DISCUSSION

3.1. Heuristic Scheme

As a result the following heuristic scheme for problem-solving the wave equation is obtained. This is shown in **Figure 1**.

The grades obtained (over 10) in the pre- and post-test for the control and experimental group are presented in **Figure 2 and Figure 3**, respectively. Then, a descriptive statistic of the grades in the pre- and post-tests for the control and experimental group are obtained. These are presented in **Table 1 and Table 2**, respectively.

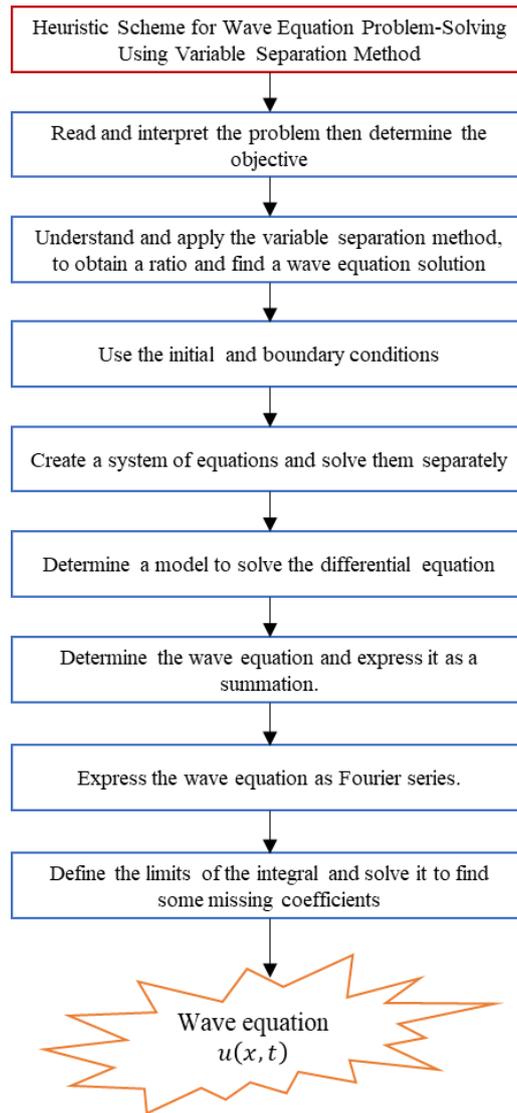


FIGURE 1. Heuristic scheme for wave equation problem-solving using variable separation method.

3.2. Pre- and Post-Tests Statistical Values

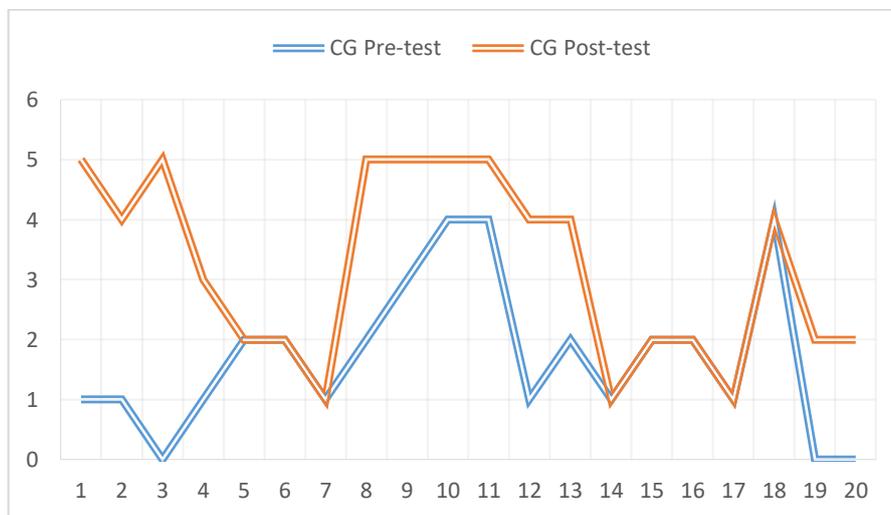


Figure 2. Control group grades obtained.

Table 1. Descriptive Statistics of the Pre- and Post-Tests CG.

Statistical Values	Pre-test	Post-test
Participants	1.70	3.20
Mean	1.50	3.50
Median	1.00	5.00
Mode	1.26	1.54
Standard Deviation	1.59	2.38
Variance	4.00	5.00
Maximum	0.00	1.00
Minimum	4.00	4.00
Range	1.70	3.20

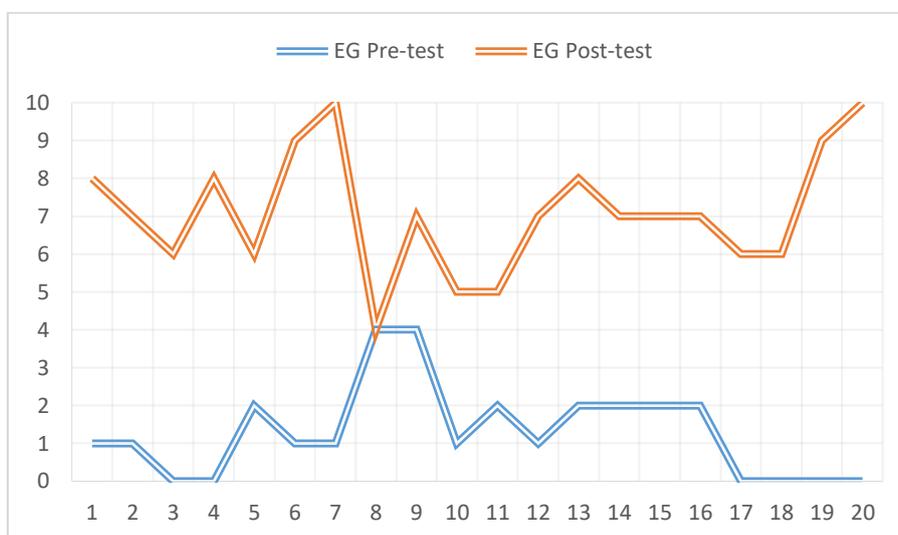


Figure 3. Experimental group grades obtained.

Table 2. Descriptive Statistics of the Pre- and Post-Tests EG.

Statistical Values	Pre-test	Post-test
Participants	1.30	7.10
Mean	1.00	7.00
Median	1.00	7.00
Mode	1.22	1.62
Standard Deviation	1.48	2.62
Variance	4.00	10.00
Maximum	0.00	4.00
Minimum	4.00	6.00
Range	1.30	7.10

3.3. “t” Test

A “t” test is employed to verify the hypothesis. The post-test data for the experimental and control are contrasted using EXCEL 2013. The results are shown in **Table 3** and it reveals

a P value of 4.39699E-6 which is less than 0.05, therefore the null hypothesis is rejected in favor of the alternative hypothesis.

Table 3. “t” test results

	Teaching Scheme	
	Traditional	Heuristic
Mean	3.2	7.1
Variance	2.4	2.6
Observations	20	20
Pearson Correlation	-0.514287463	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	19	
t Stat	-6.339820507	
t Critical one-tail	1.729132812	
P(T<=t) two-tail	4.39699E-06	
t Critical two-tail	2.093024054	

3.4. Learning Gain

In order to quantify the students’ learning gain, the Hake factor (g) was employed. The grades obtained in the pre- and post-tests are related as follows (Dellwo, 2010):

$$g = \frac{\theta_{post} - \theta_{pre}}{\theta_{post}} \tag{17}$$

where θ_{post} is the grade obtained in the post-test and θ_{pre} is the grade obtained in the pre-test.

The learning gain for both groups is presented in **Figure 4**. The results reveal that EG presents more learning gain than CG.

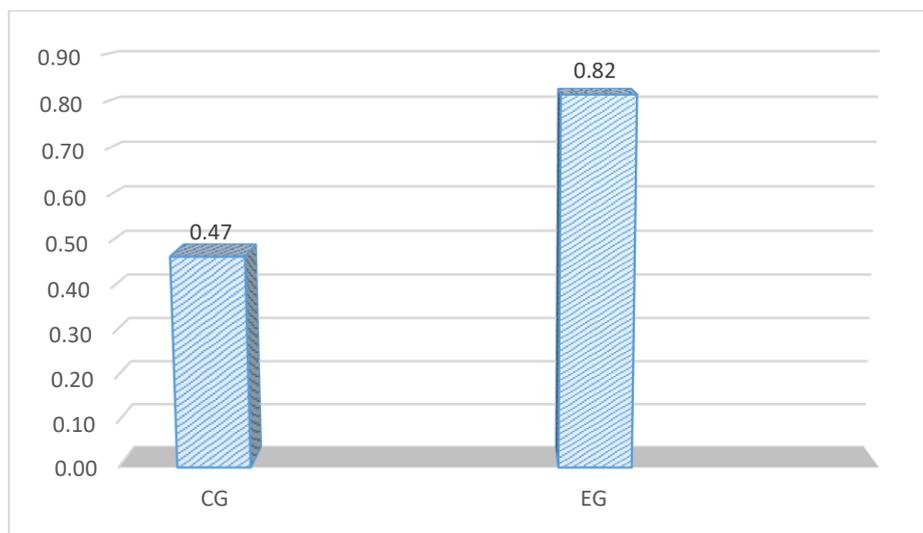


Figure 4. Hake Factor.

4. CONCLUSION

When it comes to solving problems, which aims to determine the wave equation, we need certain skills related to differentiation and integration of real variable functions, and students must recognize that there is no recursive procedure to solve the problem. Nevertheless, it is possible to devise a strategy to facilitate to obtain the solution, and then develop a methodology and summarize it in a comprehensive scheme. This scheme is nothing more than a succession of heuristic indications with a view to have an orientation and to develop the problem. It is relevant to emphasize that the scheme does not guarantee success in solving the problem as largely, as indicates the heuristic is necessary for the individual to develop intellectual operations such as: analyze, synthesize, compare and rank; also requires forms of critical thinking and mathematical science: variation of conditions, search for relations and dependencies, and considerations analogy. The scheme is very useful and avoids certain difficulties in raising strategies in order to find its solution.

Concerning the learning gain obtained (Hake factor) for the CG and EG is 0.47 and 0.82, respectively. Therefore, the proposed schematic heuristic instruction for wave equation problem-solving using variable separation method brings a higher gain learning than traditional methodology. Furthermore, in the “t” test, the p statistic value (4.39699E-06) is less than 0.05, and following the theory related with this test, the null hypothesis is rejected. Therefore, it is possible to state that in problem-solving for the wave equation, the proposed heuristic scheme produces a better academic performance on students, in comparison with traditional methodology teaching scheme.

5. REFERENCES

- Arslan, S. (2010). Traditional instruction of differential equations and conceptual learning. *Teaching Mathematics and its Applications*, 29, 94-107.
- Abrosio, G. (2011). Heurística, racionalidade y verdad. *CADERNOS UFS FILOSOFIA – Ano 7, Fasc. XIII, Vol. 9*.
- Cabrera, L., Marilú, J., Valdivia, M., Villegas, E., Mondéjar, J. & Miranda, L. (2006). La heurística en la enseñanza de la matemática. Monografía de la Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”, pag. 4.
- Celia, H. & Richard, N. (2017). Visions for Mathematical Learning: The Inspirational Legacy of Seymour Papert (1928–2016). *EMS Newsletter*.
- Chanillo, S., Franchi, B., Lu, G., Perez, C. & Sawyer, E. (2017). Harmonic Analysis, Partial Differential Equations and Applications. Honor of Richard L. Wheeden.
- Dellwo, D. (2010). Course Assessment Using Multi-Stage Pre/Post Testing and the Components of Normalized Change. *Journal of the Scholarship of Teaching and Learning*, 10(1), 55-67.

- Francisco, C. (1999). La aplicación de procedimientos heurísticos y situaciones problemáticas en la resolución de problemas de Matemáticas I. Tesis de grado de maestría pag. 19.
- Gilar, C. (2003). Teoría del aprendizaje. Tesis Doctoral Universidad de Alicante.
- Montero, P. (2011). Aprendizaje metodológico de la solución de problemas a través de documentales cinematográficos.
- Rocio, A. & Elizabeth, V. (2004). Incidencia del razonamiento abstracto en el escogimiento de carreras técnicas en los alumnos de los sextos cursos del instituto técnico superior "San Vicente Ferrer" de la ciudad de Puyo provincia Pastaza, año lectivo 2002-2003. Tesis de grado pag. 22.
- Zbigniew, M. & David, F. (2004). How to Solve It: Modern Heuristics. Springer, Second Edition, North Carolina, pag. 1-20
- Zill, D. (1997). Ecuaciones diferenciales con aplicaciones de modelado, 6ta Ed, México, pag. 70-77.

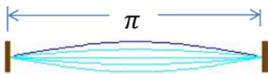
Annex 1

Proposed problem with the corresponding solution

There is a string of length $L = \pi$ and is released, without impulse, from the position $f(x) = e^x$

We denote c , as the speed at which the waves travel up the rope. The equations that model this problem are:

$$\begin{cases} u_{tt} = c^2 u_{xx} & , x \in (0, \pi) & t \in \mathbb{R} \\ u(x, 0) = e^x & , x \in (0, \pi) \\ u_t(x, 0) = 0 & , x \in (0, \pi) \\ u_x(0, t) = 0 & , & t \in \mathbb{R} \\ u_x(\pi, t) = 0 & , & t \in \mathbb{R} \end{cases}$$



Determine the solution describing the wave equation.

Solution:

Read and interpret the problem then determine the objective.

The data to be considered and interpreted is:

$$\begin{cases} u_{tt} = c^2 u_{xx} & , x \in (0, \pi) & t \in \mathbb{R} \\ u(x, 0) = e^x & , x \in (0, \pi) \\ u_t(x, 0) = 0 & , x \in (0, \pi) \\ u_x(0, t) = 0 & , & t \in \mathbb{R} \\ u_x(\pi, t) = 0 & , & t \in \mathbb{R} \end{cases}$$

The objective is to determine the wave equation.

Understand and apply the variable separation method, to obtain a ratio and find a wave equation solution.

The basic idea of the method is to seek solutions in the form of separate variables of the homogeneous part of the problem to solve.

$$u(x, t) = X(x) \cdot T(t)$$

The mathematical formulation $u_{tt} = c^2 u_{xx}$, in combination with the variable separation method criterion:

$$X(x) \cdot T''(t) = c^2 X''(x) \cdot T(t),$$

Consequently, the following relationship can be done:

$$\frac{X''(x)}{X(x)} = \frac{T''(t)}{c^2 T(t)} = -\lambda^2 \in \mathbb{R}$$

Thus:

$$X''(x) + \lambda^2 X(x) = 0$$

$$T''(t) + \lambda^2 c^2 T(t) = 0$$

Use the initial conditions and boundary conditions.

By imposing that the function $u(x, t) = X(x)T(t)$ and using this with the initial conditions:

- The wave equation $u_{tt} = c^2 u_{xx}$, we get that $X(x) \cdot T''(t) = c^2 X''(x) \cdot T(t)$, then

$$\frac{X''(x)}{X(x)} = \frac{T''(t)}{c^2 T(t)} = -\lambda^2 \in \mathbb{R}$$

- The initial condition $u_t(x, 0) = 0$, by inspection $T'(0) = 0$.
- The boundary condition $u_x(0, t) = 0$, by inspection $X'(0) = 0$.
- The boundary condition $u_x(\pi, t) = 0$, by inspection $X'(\pi) = 0$.

Create a system of equations and solve them separately.

Therefore, it produces two separate problems:

$$(1) \begin{cases} X''(x) + \lambda^2 X(x) = 0 \\ X'(0) = X'(\pi) = 0 \end{cases}, \quad (2) \begin{cases} T''(t) + \lambda^2 c^2 T(t) = 0 \\ T'(0) = 0 \end{cases}$$

Determine a model to solve the differential equation.

The solution, for the equation $X''(x) + \lambda^2 X(x) = 0$ is $X = C_1 \text{sen}(\lambda x) + C_2 \cos(\lambda x)$ and using the boundaries conditions:

$$X = C_1 \text{sen}(\lambda x) + C_2 \cos(\lambda x)$$

$$\Rightarrow X' = \lambda C_1 \cos(\lambda x) - \lambda C_2 \sin(\lambda x)$$

$$\text{Boundary condition: } X'(0) = 0$$

$$\Rightarrow 0 = \lambda C_1 \cos(\lambda(0)) - \lambda C_2 \sin(\lambda(0))$$

$$\Rightarrow 0 = \lambda C_1 - \lambda C_2(0)$$

$$\Rightarrow \lambda C_1 = 0 \Rightarrow \lambda = 0 \vee C_1 = 0,$$

$$\text{however } \frac{X''(x)}{X(x)} = -\lambda^2 \in \mathbb{R},$$

so λ can not be zero

$$\Rightarrow C_1 = 0$$

$$\text{Boundary condition: } X'(\pi) = 0$$

$$\Rightarrow 0 = \lambda C_1 \cos(\lambda(\pi)) - \lambda C_2 \sin(\lambda(\pi))$$

$$\Rightarrow 0 = \lambda(0) \cos(\lambda(\pi)) - \lambda C_2 \sin(\lambda(\pi))$$

$$\Rightarrow 0 = 0 - \lambda C_2 \sin(\lambda(\pi))$$

Heuristic Instruction For Wave Equation Problem-Solving Using Variable Separation Method

$$\Rightarrow \lambda C_2 = 0 \vee \sin(\lambda(\pi)) = 0,$$

but λC_2 can not be zero because it exist

$$\Rightarrow \sin(\lambda(\pi)) = 0$$

$$\Rightarrow \lambda = n \text{ siendo } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Replacing values λ y C_1 , on $X = C_1 \text{sen}(\lambda x) + C_2 \text{cos}(\lambda x)$:

$$\therefore X = X_n = C_2 \text{cos}(nx) \text{ for } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

The solution to the equation $T''(t) + \lambda^2 c^2 T(t) = 0$ is $T = C_3 \text{sin}(\lambda ct) + C_4 \text{cos}(\lambda ct)$ and using the initial condition:

$$T = C_3 \text{sin}(\lambda ct) + C_4 \text{cos}(\lambda ct)$$

$$\Rightarrow T' = \lambda c C_3 \text{cos}(\lambda cx) - \lambda c C_4 \text{sin}(\lambda cx)$$

$$\text{Initial condition: } T'(0) = 0$$

$$\Rightarrow 0 = \lambda c C_3 \text{cos}(\lambda c(0)) - \lambda c C_4 \text{sin}(\lambda c(0))$$

$$\Rightarrow 0 = \lambda c C_3 - \lambda c C_4(0)$$

$$\Rightarrow \lambda c C_3 = 0 \Rightarrow \lambda = 0 \vee C_3 = 0,$$

however $\lambda = n$ being $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

$$\Rightarrow C_3 = 0$$

Replacing the values of λ and C_3 , on the equation

$$T = C_3 \text{sin}(\lambda ct) + C_4 \text{cos}(\lambda ct), \text{ we get:}$$

$$\therefore T = T_n = C_4 \text{cos}(nct) \text{ para } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Determine the wave equation $u(x, t)$ and express it as a summation.

Now:

$$u(x, t) = X(x) \cdot T(t)$$

$$u_n(x, t) = C_2 \text{cos}(nx) \cdot C_4 \text{cos}(nct)$$

$$u_n(x, t) = C \cdot \text{cos}(nx) \cdot \text{cos}(nct) \quad (3)$$

Express the wave equation as Fourier series.

This function is described in Eq. (3) is called the normal modes are the natural modes of vibration of the string. The natural term means that due to the linearity of the homogeneous problem, the vibration of the string will

always be a superposition (sum) of these infinite normal modes, making it possible to write the function as a sum:

$$u(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot \cos(nx) \cdot \cos(nct) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cdot \cos(nx) \cdot \cos(nct) \quad (4)$$

$$u(x, 0) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot \cos(nx) \cdot \cos(nc(0))$$

$$u(x, 0) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot \cos(nx) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cdot \cos(nx)$$

Recalling the Fourier series:

$$f(x) = \frac{1}{2}a_0 + \sum_{n=1}^T a_n \cos(n\omega x) + \sum_{n=1}^T b_n \sin(n\omega x)$$

Where:

$$a_0 = \frac{2}{T} \int_0^T f(x) dx; \quad a_n = \frac{2}{T} \int_0^T f(x) \cos(n\omega x) dx; \quad b_n = \frac{2}{T} \int_0^T f(x) \sin(n\omega x) dx;$$

It is indicated as a condition of the problem: $u(x, 0) = f(x) = e^x$

So:

$$u(x, 0) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot \cos(nx) \cdot \cos(0) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cdot \cos(nx)$$

Define the limits of the integral and solve it to find some missing coefficients.

It can be associated with the Fourier series $u(x, 0)$ and by inspection of the equation and the graph given in the problem: $T = \pi$, $\omega = 1$ y $b_n = 0$

Then:

$$a_0 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} e^x dx = \frac{2}{\pi} (e^{\pi} - e^0)$$

$$a_0 = \frac{2}{\pi} (e^{\pi} - 1) \quad (5)$$

$$a_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} e^x \cos(nx) dx \quad (6)$$

To solve the integral of Eq. (6) requires the integration by parts $\int u dv = uv - \int v du$

$$\int e^x \cos(nx) dx$$

Heuristic Instruction For Wave Equation Problem-Solving Using Variable Separation Method

$$u = e^x \rightarrow du = e^x dx$$

$$dv = \cos(nx) dx \rightarrow v = \frac{1}{n} \sin(nx)$$

$$\frac{1}{n} e^x \sin(nx) - \int \frac{1}{n} \sin(nx) e^x dx$$

$$u = e^x \rightarrow du = e^x dx$$

$$dv = \sin(nx) dx \rightarrow v = -\frac{1}{n} \cos(nx)$$

$$\frac{1}{n} e^x \sin(nx) - \frac{1}{n} \left(-\frac{1}{n} e^x \cos(nx) + \int \frac{1}{n} \cos(nx) e^x dx \right)$$

$$\frac{1}{n} e^x \sin(nx) + \frac{1}{n^2} e^x \cos(nx) - \frac{1}{n^2} \int \cos(nx) e^x dx$$

Then:

$$\int e^x \cos(nx) dx = \frac{1}{n} e^x \sin(nx) + \frac{1}{n^2} e^x \cos(nx) - \frac{1}{n^2} \int \cos(nx) e^x dx + C$$

$$\int e^x \cos(nx) dx + \frac{1}{n^2} \int e^x \cos(nx) dx = \frac{1}{n} e^x \sin(nx) + \frac{1}{n^2} e^x \cos(nx) + C$$

$$\left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \int \cos(nx) e^x dx = \frac{1}{n} e^x \sin(nx) + \frac{1}{n^2} e^x \cos(nx) + C$$

$$\int \cos(nx) e^x dx = \frac{\frac{1}{n} e^x \sin(nx) + \frac{1}{n^2} e^x \cos(nx) + C}{1 + \frac{1}{n^2}} = \frac{\frac{1}{n} e^x \sin(nx) + \frac{1}{n^2} e^x \cos(nx) + C}{\frac{n^2 + 1}{n^2}}$$

$$\int \cos(nx) e^x dx = \frac{n e^x \sin(nx) + e^x \cos(nx) + C}{n^2 + 1}$$

By replacing the limits of the integral Eq. (6) and solving:

$$a_n = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi e^x \cos(nx) dx = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{n e^x \sin(nx) + e^x \cos(nx)}{n^2 + 1} \Big|_0^\pi$$

$$a_n = \left(\frac{2}{\pi(n^2 + 1)} \right) [e^\pi \sin(n\pi) + e^\pi \cos(n\pi)] - [e^0 \sin(0) + e^0 \cos(0)]$$

$$a_n = \left(\frac{2}{\pi(n^2 + 1)} \right) [0 + e^\pi (-1)^n] - [0 + 1]$$

$$a_n = \frac{-4e^\pi}{\pi(n^2 + 1)} \text{ para } n = 1, 3, 5, \dots \quad (7)$$

Replacing the Eq. (5) and Eq. (7) into Eq. (4):

$$u(x, t) = \frac{(e^\pi - 1)}{\pi} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-4e^\pi}{\pi(n^2 + 1)} \cdot \cos(nx) \cdot \cos(nct) \quad (8)$$

Eq. (8) is the solution that describes the wave equation.

Annex 2

Rubric employed for the problem given in Annex 1

Task	Points
If the student get: $\frac{X''(x)}{X(x)} = \frac{T''(t)}{c^2 T(t)} = -\lambda^2 \in \mathbb{R}$	0-1
If the student use the initial and boundaries conditions as follows: <ul style="list-style-type: none"> • The initial condition $u_t(x, 0) = 0$, by inspection $T'(0) = 0$. • The boundary condition $u_x(0, t) = 0$, by inspection $X'(0) = 0$. • The boundary condition $u_x(\pi, t) = 0$, by inspection $X'(\pi) = 0$. 	1-2.5 (+0.5 each)
If the student get: $C_1 = 0$ or $X = X_n = C_2 \cos(nx)$ for $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ or $C_3 = 0$ or $T = T_n = C_4 \cos(nct)$ para $n = 0, 1, 2, 3, \dots$	2.5-6.5 (+1 each)
If the student express the wave equation as a Fourier series: $u(x, 0) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot \cos(nx) \cdot \cos(0) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cdot \cos(nx)$	6.5-8.5 (depending on the process)
If the student get the wave equation solution: $u(x, t) = \frac{(e^\pi - 1)}{\pi} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-4e^\pi}{\pi(n^2 + 1)} \cdot \cos(nx) \cdot \cos(nct)$	8.0-10.0 (depending on the process)



Normas de Publicación para Autores

REVISTA BASES DE LA CIENCIA

BASES DE LA CIENCIA es una Revista Científica Arbitrada, que inició sus actividades de publicación en diciembre 2016, que incluye las áreas de las ciencias: Biológicas, Físicas, Matemáticas, Químicas, Geociencias y áreas Afines.

La revista tiene una periodicidad cuatrimestral (tres números en el año), es editada por el Instituto de Ciencias Básicas de la Universidad Técnica de Manabí y recibe artículos tanto en español, inglés y portugués.

La revista BASES DE LA CIENCIA (ISSN WEB: 2588-0764), está dirigida a autoridades, docentes, estudiantes de maestría y doctorado, emprendedores, investigadores, profesionales, instituciones públicas y privadas y todas las personas interesadas por las áreas de ciencias biológicas, físicas, matemáticas, químicas y afines. Se encuentra disponible en versión digital con acceso libre (<http://revistas.utm.edu.ec/index.php/Basedelaciencia/index>) y no tiene costos asociados por publicación.

ENVIO DE LOS MANUSCRITOS

La recepción de los artículos es permanente. Los autores que deseen publicar pueden solicitar el registro en la Revista bases de la ciencia, enviando los siguientes datos: nombre, apellido, afiliación institucional, país, temática en la cual estaría dispuesta a ser revisor externo de la revista, al siguiente correo revistabasesdelaciencia@gmail.com y se le asignara un usuario y clave. La clave es temporal puede ser modificada por el investigador. También pueden registrarse directamente en el Open Journal System (<http://revistas.utm.edu.ec/index.php/Basedelaciencia/user/register>) y enviar desde allí el artículo con una carta de intención y aprobación en la que se debe indicar lo siguiente: Nombre(s) completo(s) del(los) autor(es) y direcciones para envío de correspondencia (es necesario colocar una dirección de correo electrónico con el autor o persona encargada con la cual estableceremos contacto). Se debe llenar los 2 formatos siguientes: 1.- Cesión de derechos y 2.- Solicitud de publicación de artículo.



Aunque el autor podrá remitir esta información a través de los correos electrónicos: revistabasesdelaciencia@gmail.com; revistabasesdelaciencia@utm.edu.ec.

El envío de un artículo a la revista implica que ha sido aprobado por todos los autores y están de acuerdo con su contenido en el caso de ser publicado. Se entenderá que el documento sometido a la revista no ha sido enviado, ni publicado en ninguna otra revista científica, es decir, es inédito y original. Aunque todas las contribuciones estarán sujetas a revisión previa, la responsabilidad por el contenido de las mismas recae sobre los autores y no sobre los editores, el comité editorial o la Universidad técnica de Manabí.

Artículos aceptados por la revista Bases de la Ciencia

La revista BASES DE LA CIENCIA publica artículos originales, notas técnicas, comunicaciones cortas y revisiones bibliográficas de investigadores relacionadas con todos los aspectos científicos modernos de las áreas de interés de la revista que representen aportes significativos al conocimiento y que no hayan sido propuestos simultáneamente a otras revistas.

Los artículos originales deben ser el resultado de estudios de campo o de laboratorio que aporten información nueva o el análisis estadístico de una gran colección de resultados de trabajos individuales con el propósito de integrar los hallazgos. Las Notas Técnicas o Comunicaciones Cortas están reservadas a tópicos de interés tales como observaciones, extensión de datos u otros hallazgos que por sí solos no constituyen un estudio comprensivo.

a. Para los artículos originales se recomienda su división en: Título se escribe con mayúsculas (en inglés, español y portugués), autores y procedencia (dirección postal institucional precisa, incluir Email), Resumen, Palabras Clave, Abstract, Key Words, Introducción, Metodología (si el autor desea puede ser dividido en Materiales y Métodos), Resultados, Discusión (o Resultados y Discusión), Conclusiones, Agradecimientos y Referencias. Las tablas y leyendas de las figuras deben ser incluidas en el texto.

b. Las Notas Técnicas o Comunicaciones Cortas se escriben de forma corrida con la estructura siguiente: Título, autores y procedencia, Resumen, Introducción, Metodología (si el autor desea puede ser dividido en Materiales y Métodos), Resultados y Discusión, Conclusiones, Referencias.



c. Las Revisiones se recomienda citar por lo menos 40 referencias del tema a analizar. Su estructura es la siguiente: Resumen, Introducción, Metodología, Desarrollo y discusión, Conclusiones y Referencias. Igualmente, en el envío del manuscrito debe señalarse el área de pertinencia del mismo o la línea de investigación a la cual pertenece.

Los artículos deben someterse a arbitraje en línea a través de la siguiente dirección: <http://revistas.utm.edu.ec/index.php/Basedelaciencia>. Presentar el artículo mediante comunicación escrita dirigida al Director (a) de la Revista Bases de la Ciencia, en soporte digital a los Correos electrónicos: revistabasesdelaciencia@utm.edu.ec; revistabasesdelaciencia@gmail.com. En la comunicación escrita el autor debe expresar el tipo de documento (artículo original, nota técnica, comunicaciones cortas o revisiones) y sección a la que postula su trabajo (Ciencias físicas, Ciencias Químicas, Ciencias Matemáticas, Ciencias Biológicas, Geociencias o Ciencias Afines). Debe adjuntar la hoja de vida del autor en Correspondencia, y carta de postulación en la que exprese claramente que conoce y acepta la política editorial de Bases de la Ciencia; cede los derechos de reproducción y distribución del artículo; la originalidad del trabajo y su declaración de que no tiene conflicto de intereses (en lo comercial, propiedad intelectual, relevancia académica, financiero). Llenar formatos de Cesión de derechos y Solicitud de publicación.

ESTRUCTURA DE LOS ARTÍCULOS

Normas Editoriales Generales: El texto completo debe hacerse en Word, con todos los márgenes de 2,0 cm, a 1 1/2, letra Times New Roman tamaño 12, escrito por una sola cara. El texto no debe exceder de 20 páginas (incluyendo tablas y figuras). Numere todas las páginas margen inferior derecho. Los números decimales deben ser separados por comas (,) si el trabajo está en español y punto (.) si es en inglés. Los artículos pueden ser escritos en español, portugués o en inglés (en todos los casos el resumen debe estar en los tres idiomas).

1. Título. En español e inglés y no exceder de 20 palabras. Debe ser explicativo y contener la esencia del trabajo, evite el uso de fórmulas o expresiones técnicas muy largas. En mayúscula, negritas y centrado.

2. Autores. Deben indicarse nombres, apellidos y títulos profesionales. Ejemplo:



Dra. Lelly María Useche Castro^{1*}, MSc. Olga Lilian Mendoza Talledo¹, MSc. Rosalba Karen Bravo Saltos¹, MSc. Miguel Ángel Lapo Palacios¹

3. Direcciones. Se debe escribir la dirección completa de la Institución donde se realizó el trabajo y aquellas a las cuales donde pertenecen los autores. Indique con símbolos a que autor corresponde cada dirección. Indique, además, el autor de correspondencia, su dirección electrónica mediante un asterisco (*).

Ejemplo: ¹Departamento de Matemáticas y Estadística. Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Técnica de Manabí. Ecuador.

*Autor para correspondencia: luseche@utm.edu.ec

4. Resumen, Abstract y Resumen. No mayor de 250 palabras. Debe presentarse en español, inglés y portugués. Los resúmenes en los diferentes idiomas deben parecerse lo más posible entre sí. Los autores pueden buscar asistencia con alguna persona que hable el idioma (que el autor no domine) de manera fluida. La traducción mediante el uso de programas de traducción no debe ser utilizada en ningún caso. El resumen contendrá los objetivos, metodología, principales resultados y conclusiones. No incluir referencias y debe escribirse en letra Times New Roman 10 a un solo párrafo.

5. Palabras clave. Deben colocarse al finalizar el resumen, abstract o resumen. Incluir un máximo de 5 palabras clave, necesarias para la mejor ubicación en los índices internacionales.

6. Introducción. En esta sección, redactada en presente, el autor expresa el propósito del artículo, alcances, el contexto del problema a resolver, para lo cual presenta en forma breve las más recientes e importantes investigaciones relacionadas con el tema, que en promedio tengan 10 años de antigüedad, salvo los clásicos de consulta obligada. Son fundamentales la hipótesis o pregunta de la investigación y el problema planteado. Finalice con el objetivo de la investigación.

7. Metodología (Materiales y métodos). esta sección tiene como propósito entregar información para que el estudio sea replicado. Se redacta en pasado. Debe señalar cómo estudió el problema, por tanto, expresar claramente todos los protocolos, métodos y características relevantes de los materiales empleados para llegar a los resultados. No debe describirse un método si ya está



descrito en la bibliografía; basta con presentar la cita bibliográfica. Si utiliza un método modificado, debe señalarse claramente la modificación. Es fundamental presentar los materiales evaluados (especificaciones técnicas, cantidades, procedencia o método de preparación, nombres genéricos o químicos evitando los comerciales), y el análisis estadístico (debe realizarse mediante software especializado).

8. Resultados. se debe explicar con claridad y precisión los hallazgos, complementados con tablas y figuras las que se enumeran correlativamente a medida que se mencionan en el texto. Evite repetir la información de las tablas y figuras, sólo destaque lo más relevante. Las tablas y figuras deben ser autoexplicativos de tal manera que el lector no tenga que ir al texto para entender la información que se entrega; los nombres científicos, abreviaturas, unidades, entre otros, deben ser incluidos. Se redacta en pasado.

9. Discusión. es la sección para interpretar los hallazgos, exponer su importancia, implicaciones, relaciones con otros estudios, alcances teóricos y aportes al avance de la ciencia. La discusión debe sustentarse en el análisis estadístico y aportes de otros autores con estudios similares, más no en apreciaciones subjetivas. Si el autor desea puede unir resultados y discusión.

10. Conclusión. es una síntesis de los hallazgos y deben corresponderse con los objetivos planteados.

11. Agradecimiento. es opcional y no debe extenderse más allá de las 100 palabras.

12. Tablas. Se deben incluir y citarse en el texto. Deben presentarse con líneas en la parte superior e inferior de los encabezados de la misma, así como al final de la tabla. Se identificarán con números arábigos (Ejemplo: Tabla 1) y llevarán un encabezamiento descriptivo. Las abreviaturas se explicarán al pie de la tabla.

13. Figuras. Se deben incluir y citarse en el texto. Las figuras se identificarán con números arábigos (Ejemplo: Figura 1). Evite el uso de fondos coloreados o grises. Utilice diferentes tipos de líneas y símbolos en figuras con múltiples líneas. Las leyendas sobre los ejes X y Y deben ser de tamaño legible.



14. Fotografías. Se deben incluir y citarse en el texto. Deberán ser reproducciones nítidas. Su tamaño no excederá el de la hoja impresa. No deben montarse. Se indicará la magnificación de las microfotografías.

15. Referencias. Estas deben ser actualizadas. Los autores son responsables de la fidelidad de las referencias. Se debe incluir una lista completa de todas las referencias, las cuáles serán ordenadas alfabéticamente por el apellido del primer autor de cada cita del documento y con sangría francesa, siguiendo las normas de citación y de estilo de la American Psychological Association (APA), última versión.

Cuando las evaluaciones de los árbitros estén completas, éstas serán remitidas a los autores para su corrección y serán recibidas en un lapso no mayor a 45 días (para evaluaciones con ligeras modificaciones) o no mayores a 60 días (para modificaciones sustanciales). De no recibirse en el lapso establecido, se asumirá el retiro del manuscrito por parte del autor o autores.



Solicitud de Publicación de Artículo

Día de Mes del Año

A: Comité Editorial de la Revista Bases de la Ciencia.

Solicito la revisión para su publicación, de considerarlo conveniente, del artículo titulado:

Tema del artículo. Afirmamos que lo expresado en el artículo es creación propia de los autores y las partes seleccionadas de otros documentos científicos han sido correctamente citadas respetando los derechos de cada autor.

Los autores ratifican mediante su firma que se comprometen a cumplir con el **Código de Ética de los Autores** publicado en la segunda página y que han utilizado el documento **Autoevaluación del trabajo antes de ser enviado para su consideración de publicación en la revista** el cual adjuntan al envío de esta solicitud.

En espera de su respuesta, atentamente;

	Nombres y Apellidos	Firma
Autor 1		
Autor 2		
Autor 3		
Autor 4		
Autor 5		
Autor 6		

Observación: El orden de los autores expresa la forma de participación en el artículo. Describa en un párrafo no mayor de cinco (5) líneas la novedad del trabajo presentado

Código de Ética de los Autores



1. La responsabilidad principal del autor es presentar para su publicación una descripción científica y rigurosa de su trabajo de investigación experimental, teórica o tecnológica, con una discusión objetiva de sus resultados.
2. El artículo presentado debe contener suficientes referencias de fuentes públicas. Esto debe permitir que los profesionales que consulten su trabajo puedan verificar las fuentes. El autor debe citar y dar la adecuada atribución a aquellas publicaciones que han influido y determinado la naturaleza del artículo a publicar con el objetivo de guiar al lector hacia trabajos anteriores que le ayuden a comprender el trabajo publicado.
3. Las informaciones obtenidas por el autor de forma privada, producto de la conversación, la correspondencia o la discusión con terceros, no será usada o declarada en el trabajo sin el permiso explícito de las personas a través de la cuales fue obtenida. La información adquirida a partir de trabajos en fase de revisión o aplicaciones de colaboración, serán tratadas de la misma forma.
4. El artículo presentado no contendrá material plagiado o falseará los datos de la investigación. Además, los autores deben confirmar que el artículo no ha sido publicado en ningún tipo de medio con anterioridad ni tampoco pueden haberlo presentado a otra revista simultáneamente.
5. El autor no debe fragmentar su trabajo de investigación para su publicación. Los autores que han realizado su trabajo sobre un sistema o grupo de sistemas relacionados organizarán la publicación del mismo con el propósito de que cada artículo dé una descripción completa de un aspecto especial del estudio general. No es ético que un autor presente, para su publicación más de un trabajo que describa la misma investigación o proyecto a más de una revista.
6. Es ética la crítica sobre los contenidos y criterios de un trabajo publicado; sin embargo, no es aceptable la crítica personal.
7. Para proteger la integridad de la autoría del trabajo, solamente los profesionales que han colaborado en la investigación o el proyecto y confección del artículo serán enumerados como coautores. El autor principal da fe del hecho de haber incluido a todos los coautores del trabajo al entregar la solicitud de publicación.
8. El autor no debe presentar cambios en el contenido de su trabajo después de que ha sido aceptado y se le ha devuelto para que realice las correcciones propuestas. Si existiera una razón de peso para realizar cambios el autor debe informarlos al Comité Editorial y este tiene la autoridad para aprobar o no los cambios propuestos.
9. El autor no debe conocer el nombre de los árbitros o indagar sobre los mismos.



10. Los autores cuya investigación involucre seres humanos o animales son responsables de la aprobación por el Comité de Bioética de la Investigación de la institución en que se hizo el estudio e identificarlo en el texto de la forma siguiente:

Responsabilidades éticas

Protección de personas y animales. Los autores declaran que para esta investigación no se han realizado experimentos en seres humanos ni en animales.

Confidencialidad de los datos. Los autores declaran que en este artículo no aparecen datos de pacientes.

Conflicto de Intereses: Ninguno.

Envíe este documento en formato **.pdf**



Día de Mes del Año

A: Comité Editorial

Cesión de Derechos de Autor

Hacemos constar mediante el presente documento, que el(los) autor(es) cede(n) a la revista Bases de la Ciencia los derechos de autor del artículo titulado:

Título del artículo

El(los) autor(es) autoriza(n) la publicación y difusión del artículo mencionado, según lo disponga la Revista Bases de la Ciencia.

El(los) autor(es) firmantes garantiza(n) que el documento es original, no ha sido publicado total, ni parcialmente, en otra revista o medio de difusión físico o electrónico, ni ha sido presentado para publicar en otra revista.

De igual forma, los autores firmantes reconocemos que la revista asume como suyos los principios del acceso abierto establecidos en las declaraciones de Berlin, Bethesda y Budapest, razón por la cual aceptamos que el trabajo que se presenta sea distribuido en acceso abierto, protegiendo los derechos de autor bajo una licencia “creative commons”.

Declaramos nuestro acuerdo con todo lo expresado en el presente documento.

	Nombres y Apellidos	Firma
Autor 1		
Autor 2		
Autor 3		
Autor 4		
Autor 5		
Autor 6		

Observación: El orden de los autores expresa la forma de participación en el artículo.
Envíe este documento en formato .pdf



Miembros del Consejo Editorial

Dra. Yulixis Nohemi Cano de Torres
Directora Revista Bases de la Ciencia. (**Ecuador**)/ycano@utm.edu.ec,
yulixiscano@gmail.com. Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Técnica de Manabí.

Dr. Julio Cesar Torres Puentes
Editor General Revista Bases de la Ciencia. (**Ecuador**)/jctorres@utm.edu.ec,
jtorres11912@gmail.com. Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Técnica de Manabí.

Dr. Carlos L. Vásquez Freytez
Biología Revista Bases de la Ciencia. (**Ecuador**)/ca.vasquez@uta.edu.ec / Facultad de
Ciencias Agropecuarias. Universidad Técnica de Ambato (UTA).

Dr. Miguel José Vivas-Cortez
Matemática Revista Bases de la Ciencia. (**Ecuador**)/mjvivas@puce.edu.ec. Pontificia
Universidad Católica del Ecuador (PUCE)

Dr. Gilberto Colina
Química Revista Bases de la Ciencia. (**Venezuela**)/gicolinaa@gmail.com. Universidad
del Zulia.

Dra. Elvia Victoria Cabrera Maldonado
Química Revista Bases de la Ciencia. (**Ecuador**) /vicky_label2000@yahoo.es,
vicky_label2000@hotmail.com. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Central
del Ecuador.

Ing. Rosalba Karen Bravo Saltos
Apoyo logístico e informático Revista Bases de la Ciencia. (**Ecuador**)
rosybravo777@gmail.com. Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Técnica de
Manabí.

Ing. Carlos Rivero Torres
Apoyo logístico e informático Revista Bases de la Ciencia. (**Ecuador**)
crivero@utm.edu.ec. Universidad Técnica de Manabí.

Ing. Ángel E. Hernández B.
Corrector de traducción del idioma español al inglés Revista Bases de la Ciencia.
(**Jamaica**)/aehb86@gmail.com. University Technology of Jamaica

Miembros del Comité Editorial Interno



Dr. Jean Carlos Pérez Parra.
(Ecuador)/jcarlospp@gmail.com. Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Técnica de Manabí.

Dr. Victor Ernesto Marquez Perez.
(Ecuador)/victore.marquezp@gmail.com. Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Técnica de Manabí

Dra. Lelly Maria Useche Castro
(Ecuador)/luseche@utm.edu.ec. Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Técnica de Manabí.

Miembros del Comité Editorial Externo

Dr. Tony Jesús Viloría Ávila.
(Ecuador)/tviloria63@yahoo.es, tviloria@ups.edu.ec. Ingeniería Ambiental. Universidad Politécnica Salesiana.

MSc. Kalina Fonseca Largo.
(Ecuador)/kalina.fonseca@utc.edu.ec / Universidad Técnica de Cotopaxi (UTC)

Dra. Mercy Ilbay Yupa.
(Ecuador)/merckyu@hotmail.com / Universidad Técnica de Cotopaxi (UTC)

Dr. Ernesto Mora Queipo.
(Venezuela)/emoraqueipo@gmail.com. Universidad del Zulia (LUZ)

Dr. Juan Carlos Osorio López.
(Ecuador)/osoriojuanc@gmail.com. Pontificia Universidad Católica del Ecuador (PUCE)

Dr. Rubén E. Cadenas Martínez
(Ecuador)/ruben.cadenas@unesum.edu.ec. Universidad Estatal del Sur de Manabí (UNESUM)

Los Miembros del comité editorial interno y externo actúan como pares revisores de los trabajos por el sistema doble ciego.

Revista del Instituto de Ciencias Básicas
e-ISSN: 2588-0764

E-Mail: revistabasesdelaciencia@gmail.com/revistabasesdelaciencia@utm.edu.ec
Dirección: Av. Urbina y Che Guevara Apartado postal: 82 Teléfonos: (593-5) 2651613
Portoviejo - Manabí - Ecuador