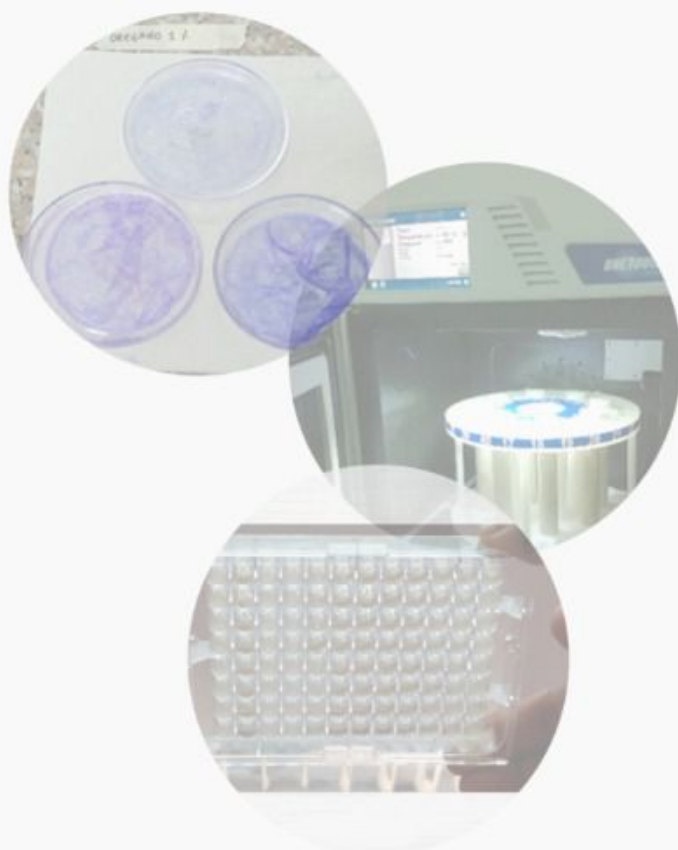




REVISTA BASES DE LA CIENCIA

Revista Científica - Instituto de Ciencias Básicas



Edición Continua

Enero - Abril 2020

ISSN 2588-0764

Vol. 5 Num.

1

REDIB
Red Iberoamericana
de Revistas de Investigación

DOAJ DIRECTORY OF
OPEN ACCESS
JOURNALS

MIAR
Movimiento de
Investigación para el
Avance de la Ciencia

Actualidad Iberoamericana
Revista Internacional de Revistas

OpenAIRE

OAJI Open Academic
Journals Index

PUBLICADO: 2020-04-30

latindex



Índice

Ciencias Químicas

- AVALIAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS (Cd, Cu, Co, Pb, Ni), NO CHORUME PRODUZIDO PELO LIXÃO DE COXIM-MS, BRASIL** 1
Keoma Mateus Bezerra, Geilson Rodrigues Da Silva, Hygor Rodrigues de Oliveira

- MACROMONÓMEROS: SÍNTESIS Y APLICACIONES** 15
Jesús Miguel Contreras Ramírez

- INHIBICIÓN DEL CRECIMIENTO DE *Salmonella* spp y *Staphylococcus aureus* POR EFECTO DEL ACEITE ESENCIAL DE ORÉGANO EN UNA PELÍCULA BIODEGRADABLE ACTIVA DE ÁCIDO POLILÁCTICO** 41
Anderson Javier Pazmiño Castro, Ana María Campuzano Vera, Karina Marisabel Marín Morocho

Ciencias Matemáticas

- RESULTADOS SOBRE OPERADORES LLENOS EN ESPACIOS DE HILBERT** 51
Edixó Rosales

- UNA VERSIÓN LINEAL DEL PROBLEMA DE KURATOWSKI** 63
Ismael Cohen, Giovanni Wences, Jorge Rodríguez Contreras, Alberto Mario Reyes Linero, Rafael Segundo Sanchez Anillo

- Guía de autores** 72

- Créditos** 84

AVALIAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS (Cd, Cu, Co, Pb, Ni), NO CHORUME PRODUZIDO PELO LIXÃO DE COXIM-MS, BRASIL

Keoma Mateus Bezerra¹, Geilson Rodrigues Da Silva^{2*}, Hygor Rodrigues de Oliveira³

¹ Coordenadoria Regional de Educação-04, Rua Pereira Gomes, nº 355, Bairro Jardim Novo, Coxim-MS, Brasil. E-mail: keomacoxim@hotmail.com

² Escola Estadual Padre Nunes, Rua Pereira Gomes, nº 355, Bairro Jardim Novo, Coxim-MS, Brasil. E-mail: geilsonrodrigues367@gmail.com

³ Instituto Federal de Mato Grosso do Sul, Rua Salime Tanure s/n, Bairro Santa Tereza, Coxim-MS, Brasil. E-mail: hygor.oliveira@ifms.edu.br

*Autor para a correspondência: geilsonrodrigues367@gmail.com

Recebido: 19-11-2019 / Aceitaram: 06-04-2020 / Publicação: 30-04-2020

Editor acadêmico: Ruly Terán Hilarés

RESUMO

A falta de critérios ambientais na instalação de áreas utilizadas como depósito final de lixo não controlados, vem provocando inúmeros problemas de contaminação no solo e também nos recursos hídricos. Esses depósitos finais são os lixões que liberam o chorume prejudicial para o meio ambiente e para os seres humanos. Diante disso, a presente pesquisa teve como objetivo investigar a presença dos metais potencialmente tóxicos no chorume do lixão de Coxim-MS: Cádmio, Cobre, Cobalto, Chumbo e Níquel, utilizando a espectrometria de absorção atômica com chama. Os resultados apontam para concentrações elevadas para o cádmio ($450 \mu\text{g.L}^{-1}$), cobre ($925 \mu\text{g.L}^{-1}$), cobalto ($7870 \mu\text{g.L}^{-1}$) e para o níquel ($2725 \mu\text{g.L}^{-1}$), enquanto o chumbo apresentou concentração abaixo do limite de detecção. Portanto, esses resultados são indicativos da possível contaminação do lençol freático pelo lixão que é um risco para o meio ambiente e para a saúde pública.

Palavras-chave: Meio ambiente, Contaminantes, Lixo.

EVALUATION OF POTENTIALLY TOXIC METALS (Cd, Cu, Co, Pb, Ni), IN THE LIXIVIATE PRODUCED BY COXIM-MS DUMP, BRAZIL

ABSTRACT

The lack of environmental criteria in the installation of areas used as final waste disposal, has caused numerous problems of contamination in soil and also in water resources. These final deposits are the dumps that release slurry, harmful for the environment and for. The present research aimed to investigate the presence of the following metals: Cadmium, Copper, Cobalt, Lead and Nickel in the slurry of the dump of the city Coxim-MS, using the flame atomic absorption spectrometry. Results point to high concentrations of cadmium ($450 \mu\text{g.L}^{-1}$), copper ($925 \mu\text{g.L}^{-1}$), cobalt ($7870 \mu\text{g.L}^{-1}$) and nickel ($2725 \mu\text{g.L}^{-1}$), while lead presented concentration below the detection limit. Therefore, these results are indicative of the possible contamination of the water table by the dump, a fact that becomes a risk to the environment and public health.

Keywords: Environment, Contaminants, Trash.



EVALUACIÓN DE METALES POTENCIALMENTE TÓXICOS (Cd, Cu, Co, Pb, Ni), EN LIXIVIADO PRODUCIDO POR EL VERTEDERO COXIM-MS, BRASIL

RESUMEN

La falta de criterios ambientales en la instalación de las zonas no controladas como vertido final de basura, causa numerosos problemas de contaminación en el suelo y también en los recursos hídricos. Esos depósitos finales son vertederos que liberan lixiviados para el medio ambiente y los seres humanos. Teniendo en cuenta lo anterior, la presente investigación tenía como objetivo examinar la presencia de metales potencialmente tóxicos en la suspensión del vertedero de Coxim-MS: cadmio, cobre, cobalto, plomo y níquel, utilizando la espectrometría de absorción atómica con llama. Los resultados apuntan a altas concentraciones de cadmio ($450 \mu\text{g.L}^{-1}$), cobre ($925 \mu\text{g.L}^{-1}$), cobalto ($7870 \mu\text{g.L}^{-1}$) y níquel ($2725 \mu\text{g.L}^{-1}$), mientras que el plomo presentó concentración por debajo del límite de detección. Por lo tanto, estos resultados son indicativos de la posible contaminación de las aguas freáticas por el vertedero, que es un riesgo para el medio ambiente y la salud pública.

Palabras clave: Medio ambiente, Contaminantes, Basura.

Citación sugerida: Bezerra, Keoma, M., Da Silva, Geilson, R., de Oliveira, Hygor, R. (2020). Valiação de metais potencialmente tóxicos (Cd, Cu, Co, Pb, Ni), no chorume produzido pelo lixão de Coxim-MS, Brasil. Revista Bases de la Ciencia, 5(1), 1-14. DOI: 10.33936/rev_bas_de_la_ciencia.v5i1.2094 Recuperado de: <https://revistas.utm.edu.ec/index.php/Basedelaciencia/article/view/2094>

Orcid IDs:

Licenciado. Keoma Mateus Bezerra: <https://orcid.org/0000-0002-8198-6857>

MSc. Geilson Rodrigues Da Silva: <http://orcid.org/0000-0002-2899-185X>

Dr. Hygor Rodrigues de Oliveira: <https://orcid.org/0000-0003-0844-0732>

Dr. Ruly Terán Hilaes: <https://orcid.org/0000-0003-0769-4175>

1. INTRODUÇÃO

O consumo elevado de produtos industrializados acelerou-se de forma exponencial a partir da segunda metade do século XX acarretado pelo consumismo desenfreado e além disso ocorreu o aumento significativo da população com o crescimento desordenado das cidades, contribuindo para o surgimento de inúmeros problemas ambientais, dentre esses, destacam-se a geração de resíduos sólidos urbanos (FADINI e FADINI, 2001). Esses resíduos são gerados a partir de atividades urbanas de origem residencial, comercial e institucional que devem passar por processos técnicos para que seu manejo seja ambientalmente seguro, reduzindo assim seus impactos¹ (PHILIPPI-JÚNIOR, 2005).

A principal forma de deposição final desses resíduos sólidos trata-se do uso de lixões a céu aberto que são locais caracterizados pelo simples lançamento de resíduos sobre o solo. Esses locais são o destino dos resíduos em mais da metade dos municípios brasileiros que leva ao acúmulo de rejeitos perigosos descartados sem nenhum tratamento adequado (BRASIL, 2010).

Uma das consequências da utilização de lixões para o descarte de resíduos sólidos ocorre durante o período chuvoso devido ao processo de lixiviação das águas com a formação do chorume. Esse material segundo Peregrine et al (2004) é constituído pela dissolução da matéria orgânica que passa a compor um líquido escuro, tendo como constituinte diversos materiais inorgânicos e orgânicos.

Somando-se a isso, um dos resíduos sólidos amplamente presente nos lixões são os eletrônicos e muitos dos quais contém pilhas e baterias que empregam na sua formulação metais potencialmente tóxicos. Esses metais causam alterações nas propriedades bioquímicas e biológicas dos organismos vivos, pois ao serem absorvidos pelos organismos estes ficam acumulados causando fitotoxicidade e a morte dos mesmos (BRASIL, 2011)

Nesse sentido, a toxicidade de um metal, assim como sua disponibilidade (capacidade de interação de um contaminante com um sistema biológico) estão relacionadas com vários fatores, tais como: A forma química em que o metal se encontra no ambiente; as vias de introdução do metal no organismo humano e a sua capacidade de biotransformação (BRASIL, 2010).

Diante disso, a presente pesquisa tem como objetivo avaliar as concentrações dos seguintes metais potencialmente tóxicos: Cádmio (Cd), Cobre (Cu), Cobalto (Co), Chumbo (Pb) e Níquel (Ni) no chorume presente no lixão de Coxim-MS, utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica

¹ Os impactos ambientais são definidos no Brasil pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 1986) como qualquer alteração das propriedades químicas, físicas e biológicas do meio ambiente, tendo como agente causador as atividades humanas que liberam matéria ou energia de forma a contaminar o ecossistema.

em chama (FAAS). A seguir é apresentado as aplicações dos metais potencialmente tóxicos e os seus respectivos danos para os organismos vivos.

2. Metais potencialmente tóxicos e os impactos ambientais

2.1 Cádmio

A utilização do cádmio pela indústria ocorre devido este metal possuir capacidade de ligar-se a diversos elementos químicos tais como o cobre, chumbo, alumínio e níquel, demonstrando-se a sua utilização na galvanização, em baterias de níquel-cádmio, em pigmentação, além disso, o seu emprego ocorre também em inseticidas e defensivos agrícola (LU et al, 2014).

Baird e Cann (2011) afirmam que o cádmio é emitido para o ambiente mediante a incineração de produtos que contém plásticos e outros materiais que o utilizem como pigmento ou estabilizante. Além disso, ocorre emissão para a atmosfera quando o aço laminado com cádmio passa pelo processo de reciclagem, já que o elemento quando aquecido tem uma boa volatilidade. O uso de cádmio nos campos agrícolas a partir de fertilizantes de fosfatos contamina a natureza, e o lodo de esgoto emitido pelas indústrias aumentam o nível desse elemento no solo e consequentemente nas plantas que crescem nessas localidades, o solo também recebe cádmio por deposição atmosférica.

Estima-se que 40-60% do cádmio produzido seja utilizado na indústria automobilística em galvanoplastia, 35% na produção de baterias Níquel-Cádmio. O sulfeto de cádmio é utilizado como estabilizador na indústria de plásticos polivinílicos (16%) e como pigmento amarelo na indústria de tintas e vidros. Compostos de cádmio são utilizados como componentes fluorescentes em televisores e como amálgama em odontologia (PIERANGELI et al, 2007).

A exposição de seres humanos a alimentos e a água contaminados por cádmio, leva de acordo com Oliveira (2007) ao desequilíbrio biológico provocando deficiência de ferro e de cálcio, assim como, insuficiência renal. Apesar do organismo humano possuir mecanismos de defesa contra esse metal principalmente devido à metalotioneína responsável pelo controle do metabolismo do zinco essas defesas podem ser rompidas se a ingestão for elevada de Cd^{2+} que ficam alojados no fígado e nos rins. Uma vez alojado no corpo humano o cádmio passa a alterar o metabolismo das células, que de acordo com Sampaio (2003) provoca tumores em testículos, hipertensão, arteriosclerose e a doença que surgiu inicialmente no Japão na década de 1960 e que foi denominado Itai-Itai, que provoca degeneração no organismo afetando os sistemas urinário e renal além da perda do cálcio do esqueleto levando a fortes dores crônicas.

2.2 Cobre

Atualmente a sociedade tecnológica tornou-se dependente do cobre sendo que a sua utilização mais difundida é nas indústrias elétrica e eletrônica, além disso, Ribeiro (2013), relata a utilização de compostos derivados do cobre na produção de fungicidas e inseticidas, assim como, o emprego de catalisadores em atividades industriais.

A contaminação de solos por cobre é resultante da utilização de materiais que contêm este elemento, tais como fertilizantes, resíduos municipais ou industriais e por emissões industriais. (FERREIRA, 2015). Os indícios de toxidez em animais, se apresentam sob forma de atraso no crescimento, anemia, úlceras no esôfago e partes do estômago e aumento da sensibilidade em relação a infecções (ANDRIGUETTO e PERLY, 1981).

Nos seres humanos, a principal doença relacionado a contaminação por cobre trata-se da doença de Wilson, no qual os principais sintomas envolvem a dilatação do fígado, fortes dores durante a locomoção, porém o sintoma mais evidente é a precipitação do metal nas córneas representado por um anel em volta desse tecido apresentando a mesma coloração do metal (FERREIRA, 2015).

2.3 Cobalto

O cobalto possui diversas aplicações na sociedade moderna dentre estas destacam-se na produção de ligas metálicas, componentes de máquinas pesadas, além da utilização em catalisadores e pigmentos inorgânicos (FERREIRA, 2015). Esse elemento ainda constitui 4% da vitamina B₁₂, denominada de cobalamina que também exerce outras funções biológicas propiciando as condições metabólicas de cunho energético para a constituição da glicólise por meio de ciclo reações da metilmalonil CoA mutase formando o succinato tendo como ponto de partida o propionato. Além disso, atua na síntese de hemácias, portanto a deficiência desse metal microessencial leva ao impedimento da produção de hemoglobina. Porém em excesso provoca uma série de lesões no sistema nervoso central podendo levar a morte (SHRIVER e ATKINS, 2008).

2.4 Chumbo

Desde tempos remotos as civilizações utilizam o chumbo com grande destaque para a metalurgia, porém com o advento da Revolução Industrial a utilização desse metal cresceu exponencialmente com aplicações na indústria automobilista, na produção de fertilizantes, plásticos e tintas. Apesar de possuir vasta utilização na sociedade atual o chumbo não possui efeito biológico benéfico nos organismos vivos, sendo bioacumulativo nos tecidos vitais, as fontes mais comuns de contaminação são a água o ar e os alimentos (OLIVEIRA, 2007).

Em relação a interação biológica o chumbo ataca diretamente a permeabilidade das membranas celulares, tendo como consequências em algumas plantas a interrupção no seu metabolismo,

inativação enzimática, redução na assimilação do CO₂ com inibição da respiração e transpiração (BERGMANN, 1982). Quando absorvido, o chumbo tende a se acumular no organismo pela formação de ligações covalentes com grupamentos sulfidríla (-SH), amino (-NH₂) e carboxílico (-COOH) das moléculas proteicas e de outras biomoléculas que possuam aqueles grupos funcionais (KABATA, 2000).

De acordo com Tomazelli (2003), não existem níveis seguros de exposição ao chumbo pois este afeta todos os órgãos do corpo humano provocando degeneração celular ao substituir alguns metais microessenciais como o zinco e ferro alterando a constituição química das células provocando inibição de funções biológicas. Nesse sentido, Baird e Cann (2011) afirmaram que a maior parte do chumbo absorvido pelos seres humanos encontra-se no sangue, depositando-se no cérebro, no sistema nervoso central o chumbo age como inibidor das bombas de sódio e potássio, o que dificulta a comunicação entre os neurônios e as demais partes do corpo humano levando a desordens motoras e distúrbios mentais (PANDA, UPADHYAY e NATH, 2010).

Em pequenos traços o chumbo é um veneno atingindo o metabolismo e alojando-se por anos em ossos humanos, contudo a situação agrava-se em gestantes, no qual o chumbo passa da corrente sanguínea das mães para o feto ocasionando lesões neurológicas. Esse metal também se encontra presente no leite materno podendo levar o feto a óbito. (PAOLIELLO e CHASIN, 2001).

2.5 Níquel

A reatividade desse metal é alta uma vez que interage altamente com o ar sendo resistente a corrosão por água nas condições normais e forma ligas metálicas facilmente com outros metais tais como o ferro, cobre, zinco e cromo sendo amplamente utilizado pelas indústrias (ALLOWAY, 2010). E devido essa utilização em escala industrial este tornou-se um contaminante ambiental, sendo que as fontes antrópicas de níquel são derivados da queima de combustíveis fósseis, assim como, a utilização na indústria siderúrgica, bem como, a sua aplicação em fertilizantes fosfatados, sendo isso uma rota de contaminação desse metal (CETESB, 2001).

As atividades antrópicas são determinantes para aparição de níquel em um determinado local, tais como, a liberação pelas fábricas em operações de processamento de metais e a queima de carvão e óleo. De acordo com Simões (2007), o níquel pode agir como estimulante de doenças cardíacas e por algumas variedades de carcinomas.

3. CHORUME, LIXIVIADO OU PERCOLADO

O percolado ou chorume é decorrente da lixiviação das águas da chuva e bactérias existentes no sistema, elas dissolvem a matéria orgânica e dá origem a um líquido escuro composto por vários materiais inorgânicos e orgânicos (PELEGRINE, et al, 2004).

O resultado da degradação dos resíduos sólidos e da água de chuva é um líquido de coloração escura, com odor desagradável, altamente tóxico, com elevado poder de contaminação que pode se infiltrar no solo, contaminando-o e podendo até mesmo contaminar as águas subterrâneas e superficiais. Esse líquido percolado, lixiviado ou chorume, pode ter um potencial de contaminação até 200 vezes superior ao esgoto doméstico (BRASIL, 2010).

Pela sua grande complexidade de materiais que estão no processo de lixiviação, a composição do chorume é muito variada, segundo (LIN e CHANG, 2000), muitos fatores são importantes como, temperatura, pressão, pluviosidade, características do resíduo, entre outros e sua composição também depende destes fatores, no entanto os principais componentes são: matéria orgânica, sólidos suspensos, metais potencialmente tóxicos dentre outros.

Nesse sentido, Christensen et al (2001) afirmou que de maneira geral, o chorume pode ser considerado como uma matriz de extrema complexidade, composta por quatro frações principais: matéria orgânica dissolvida (formada principalmente por metano, ácidos graxos voláteis, compostos húmicos e fúlvicos), compostos orgânicos xenobióticos (representados por hidrocarbonetos aromáticos, compostos de natureza fenólica e compostos organoclorados alifáticos), macrocomponentes inorgânicos (dentre os quais se destacam Ca, Mg, Na, K, NH_4^+ , Fe, Mn, Cl, SO_4^{2-} e HCO_3^-) e metais potencialmente tóxicos (por exemplo, cádmio, cromo, cobre, chumbo, níquel e zinco).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização desta pesquisa todos os reagentes utilizados apresentavam grau P.A, e a água empregada nas análises foram obtidas do Ultra Purificador Water System Marte (Condutividade de $18,2 \text{ M.W. Cm}^{-1}$). As análises ocorreram em triplicatas e a curva analítica foi elaborada utilizando o programa Origin (9.5.5).

A limpeza de todo o material ocorreu com o emprego do detergente neutro, lavados três vezes com água destilada emergindo também em uma solução de ácido nítrico de 10% (v/v) Sigma-Aldrich- Brasil que foram mantidos por 15 horas, após a retirada do banho o material foi enxaguado com água deionizada e secado.

4.1 Coleta das amostras

As amostras de chorume foram coletadas no lixão municipal (**Figura 1**) situado as margens da BR 163 a 2,2 Km da cidade de Coxim-MS, com área de 81.316.60m². O lixão encontra-se aproximadamente 1,5 Km do Rio Coxim com a localização de Latitude 18° 33' 40. 56'' S. E longitude de 54°45'35.54''O.

Figura 1. Localização do lixão em Coxim-MS.



Fonte: Google Earth

Foi realizado a coleta no ponto mais baixo onde ocorre o escoamento do chorume que leva a formação de uma pequena “lagoa”. Para retirar o chorume desse local utilizou-se de uma pipeta graduada e uma pera. Foram retirados 100 mL da amostra do chorume, acondicionados em dois frascos de polietileno esterilizados e secos. Em seguida essas amostras foram mantidas em refrigeração em uma temperatura de 6°C.

4.2 Abertura das Amostras

O preparo das amostras ocorreu em um digestor de microondas, MARS 6 One Touche CEM, Corporation (Matthews, USA), equipado com a bandeja com capacidade total de 40 tubos de Teflon, Xpress que possibilita o monitoramento/controle de temperatura e pressão durante a digestão das amostras com a utilização de 1 mL chorume. A amostra foi transferida para o tuboXpress utilizado no digestor de micro-ondas (Mars-6-CEM), onde foi adicionado 10 mL de HNO₃ (65% v/v-Impex) conforme orientação do fabricante para a pré-digestão em banho maria (Warmnest HJ-S14) a 60°C por 30 minutos visando a eliminação do substrato orgânico. A finalidade da pré-digestão é decompor os compostos mais reativos tornando-se assim a digestão mais segura.

Após a pré-digestão os tubos foram devidamente tampados e acondicionados no carrossel no interior do digestor. Em seguida selecionou-se o método estabelecido no digestor de microondas, este método consiste em um programa de aquecimento com uma rampa de aquecimento de 10 minutos atingindo 200° C utilizando uma potência de 650 W, após essa etapa, o tempo de espera foi de 10 minutos nas temperaturas de 200° C com uma pressão de aproximadamente de 350 psi e por fim 10 minutos de resfriamento. Em seguida foi filtrada e transferidas para balões volumétricos de 25 mL que foram aferidas com água ultrapura Milli-Q.

4.3 Análise das Amostras

As análises ocorreram em triplicatas os metais analisados foram o: Cádmio, Cobre, Cobalto, Chumbo e Níquel foram escolhidos por terem a sua presença amplamente investigada nos estudos de contaminantes ambientais (MESQUISTA, 2014). Os metais foram analisados por espectrometria de absorção atômica com chama ar/acetileno 220 FS, Varian; (Waltham, EUA) equipado com atomizador em chama e lâmpada de catodo oco. Em relação aos parâmetros instrumentais estes foram os recomendados pelo fabricante, conforme a tabela 1.

Para a quantificação dos metais potencialmente tóxicos foram elaboradas curvas analíticas a partir das soluções padrões de 1000 µg.mL (PerkinElmer), dos metais estudados as concentrações utilizadas para a elaboração da curva analítica foram respectivamente 0,01 µg.mL⁻¹, 0,03 µg.mL⁻¹, 0,05 µg.mL⁻¹, 0,1 µg.mL⁻¹, 0,2 µg.mL⁻¹, 0,3 µg.mL⁻¹. Antes das análises ocorreu o teste do branco analítico e as análises ocorreram em triplicatas.

Tabela 1. Delimitação das condições instrumentais utilizados.

Condições Instrumentais	Valores				
	Cd	Cu	Co	Pb	Ni
Comprimento de onda (nm)	228,8	324,7	240,7	283,3	232,0
Largura da fenda (nm)	0,5	0,5	0,2	0,2	0,2
Vazão do acetileno (L/min ⁻¹)	2	2	2	2	2
Vazão do ar (L/min ⁻¹)	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
Vazão do nebulizador (mL/min)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5

Fonte: Elaborado pelos autores.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para determinar a confiabilidade do método foram elaboradas curvas analíticas que devem apresentar o valor mínimo em relação ao coeficiente de determinação de 0,99 (BRITO et al, 2003). Sendo obtidos os respectivos valores $R^2 = 0,9989$ (Cádmio), $R^2 = 0,9976$ (Cobre), $R^2 = 0,9979$ (Cobalto), $R^2 = 0,9990$ (Chumbo), $R^2 = 0,9942$ (Níquel).

Em relação as legislações no Brasil não temos nenhuma que estabeleça os níveis de metais potencialmente tóxicos no chorume, sendo utilizado na presente pesquisa a resolução 396/2008 para águas subterrâneas devido o chorume contaminar com facilidade essas águas.

Os resultados da quantificação dos metais potencialmente tóxicos estão sumarizados na **tabela 2** e representam a média obtida para cada metal.

Tabela 2. Identificação da concentração de Metais no Chorume.

Análise de metais ($\mu\text{g.L}^{-1}$)					
Metais/	Cádmio	Cobre	Cobalto	Chumbo	Níquel
Concentração	450	925	7870	<LD	2725
Limite de Detecção	5,7	6,0	35,0	176,0	33,0
LD					
Limite de	18,8	19,0	115,0	588,0	109,0
Quantificação-					
Conama resolução	5	50	10	10	10
396/2008 (Limite					
de quantificação					
praticável)					

Fonte: Elaborado pelos autores.

Por meio da tabela 2, evidencia-se que dos 5 metais investigados, apenas o Chumbo não apresentou concentrações acima do permitido. Os metais cádmio (Cd), cobre (Cu), cobalto (Co) e níquel (Ni), apresentaram concentração elevadas em relação ao permitido pela resolução nº 396 de 2008 (BRASIL, 2008).

Em relação ao cádmio, a concentração de $450 \mu\text{g.L}^{-1}$ está acima dos valores permitidos que são de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ e também não foram obtidos paralelos com a literatura como na pesquisa de Celere et al.(2007), que obtiveram $10,0 \mu\text{g.L}^{-1}$. A concentração acima do permitido de cádmio é um indicativo que o lixão está contaminado e devido o chorume apresentar propriedades que permitem a sua alta

solubilidade este pode contaminar as águas subterrâneas nas proximidades do lixão (BAIRD e CANN (2011).

Já o cobre apresentou concentração acima da resolução que é de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, o valor obtido na presente pesquisa foi de $925 \mu\text{g.L}^{-1}$ que é semelhante ao obtido por Carvalho et al (2009), que foi de $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$. A presença desse metal indica que o lixão tem recebido a deposição de materiais elétricos e eletrônicos, além disso o cobre é amplamente utilizado em fungicidas e inseticidas que podem estar sendo descartados no lixão ou mesmo podem estar sendo carregados das plantações para o lixão ficando depositado nos materiais do lixão e exposto com o escoamento do chorume.

Para o cobalto os níveis desse metal encontram-se muito acima do permitido que é de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ não sendo encontrado concentrações semelhantes em pesquisas (LINS- $163 \mu\text{g.L}^{-1}$ 2005; HYPOLITO e EZAKI, $130 \mu\text{g.L}^{-1}$ 2006- ZELIC- $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, 2017). A concentração elevada desse metal aponta que o lixão vem tendo sucessivas deposição de produtos que utilizam esse metal, advindos de produtos industrializados que são descartados no lixão, visto que a outra rota de entrada que é a atividade industrial é praticamente inexistente na cidade. Com isso, temos o aumento da concentração destacada na **tabela 2**.

O chumbo é o único metal que apresentou concentração abaixo do limite de detecção do equipamento, porém não deve descartar a sua presença em outros pontos do lixão. E para o níquel a resolução permite no máximo de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ a concentração obtida na presente pesquisa foi de $2725 \mu\text{g.L}^{-1}$ que é congruente com os resultados apresentados por Oliveira et al (2016) que são de $2700 \mu\text{g.L}^{-1}$, e acima da concentração obtido por Moraes (2005) que foi de $13 \mu\text{g.L}^{-1}$, sendo que esse metal é amplamente utilizado na indústria e a cidade não apresenta uma atividade industrial intensa, sendo que essa concentração pode ser advinda da acumulação de produtos que utilizam esse metal aumentando assim a concentração.

Sendo assim, Carvalho (1999) apontou que os metais tóxicos presentes em produtos descartados de forma incorreta no lixão permanecem por longos períodos nos produtos de origem, sendo que a lixiviação desses metais é um processo contínuo e lento, o que demonstra as altas concentrações obtidas na tabela 2, pois o lixão está com níveis acima do permitido dos metais apresentado. Com isso o lixão do município de Coxim apresenta a concentração de metais potencialmente tóxicos que está acima do limite de quantificação praticável, indicando a contaminação do solo e, podendo também se alastrar para os lençóis freáticos, levando a graves desequilíbrios ecológicos e provocando danos à saúde das pessoas que estão em contato com o lixão.

Desta maneira, ficou evidenciado na presente pesquisa uma possível contaminação do lixão. Além disso, ressalta-se a importância de se criar um aterro sanitário no município, tendo em vista que todo o ambiente ao redor do lixão pode estar sendo contaminado não só pelo chorume, mas também por

metais potencialmente tóxicos que são descartados no lixo comum, sem nenhum tipo de tratamento prévio.

6. CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos a partir das análises do chorume apontou-se o risco de estar contaminado com os metais: Cádmio (Cd), Cobre (Cu), Cobalto (Co) e Níquel (Ni). Diante disso é importante o monitoramento ambiental do lixão devido ao risco de contaminação além de ser necessário analisar as condições de saúde dos trabalhadores que dependem desse local para a sobrevivência que podem estar apresentando concentrações elevadas de contaminantes. Deste modo, é necessário que poder público invista na construção de um aterro sanitário para substituir o lixão visando atender a lei 12.305/2010 que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, que estabeleceu a eliminação de lixões e aterros controlados até o ano de 2014, porém o prazo foi prorrogado para 2018 e depois novamente foi alterado para 2021 não havendo um consenso de quando será efetivamente desativado os lixões a céu aberto no Brasil. Isso dificulta a mitigação dos impactos ambientais, assim como, pode provocar o aumento dos problemas de saúde das pessoas que dependem desse local como fonte de renda.

7. REFERÊNCIAS

- Alloway, B.J. (2010). Heavy Metals in Soils – Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. New York: Springer.
- Andriguetto, J. M. Perly, L. (1981). Nutrição animal: as bases e os fundamentos da nutrição animal. 4. ed. São Paulo: Editora Nobel.
- Baird, C. Cann, M. (2011). Química Ambiental. Tradução- Marco Tadeu Grassi. 4 ed. Bookman, Porto Alegre.
- Bergmann, W. (1982). Nutrition disorders of plants: development, visual and analytical diagnosis. Plant Soil, 66(3), 229-316.
- Brasil. (1986). Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Conama. Nº 1, de 23 de janeiro de 1986 Publicada no Diário Oficial da União, de 17 de fevereiro de 1986, Seção 1, páginas 2548-2549. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para a avaliação de impacto ambiental. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_1986_001.pdf. Acesso em 01 de junho de 2016.
- Brasil. (2008). Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Conama. Nº 396, de 03 de abril de 2008 Publicada no Diário Oficial da União, de 7 de abril de 2008, Seção 1. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/legislacao/resolucoes/resolucao-conama-no-396-de-3-de-abril-de-2008/view>. Acesso em 01 de junho de 2016.
- Brasil. (2010). Ministério do Meio Ambiente. Lei nº 12.305/10 Institui o Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília, Política Nacional de Resíduos Sólidos.
- Brito, N.M. Junior-Amarante, O, P. Polese, L. Ribeiro, M, L. (2003). Validação de métodos analíticos: Estratégia e Discussão. Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, 13, s/n, 129-146.

- Carvalho, E, A, de. Coelho, G. Gomes, G, D. Strey, L. Júnior- Gonçalves, C. Avaliação dos metais pesados tóxicos em chorume coletado no aterro sanitário do município de Marechal Cândido Rondon-Paraná (2009). In: Seminário Internacional de Ciência, Tecnologia e Ambiente. Anais. Cascavel-Paraná-Brasil, 8p.
- Carvalho, M.F. (1999). Comportamento Mecânico de Resíduo Sólidos Urbanos. 1999. 330f. Tese de Doutorado em Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.
- Cetesb. (2001). Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Estabelecimento de valores de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo.
- Celere, M, S. Oliveira, A, da, S. Trevilato, T, M, B. Muñoz, S, I, S (2007). Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua relevância para saúde pública. Caderno de saúde pública, 23(4), 939-947.
- Christensen, T. H.; Bjerg, P. Jensen, D. L. Christensen J. B. Christensen, A. Baun, A.; Albrectsen, H. J. Heron, G. (2001). Biogeochemistry of Landfill Leachate Plumes. Applied Geochemistry, 16, 659-718.
- Fadini, P. Fadini, A, A, B. (2001). Lixo: desafios e compromissos. Química Nova na Escola, Edição Especial, 9-18.
- Ferreira, J, de. O. (2015). Determinação De Metais Pesados Presentes Em Ervas Utilizada No Tereré Comercializados Na Cidade De Coxim-MS. 2015.71f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química), Instituto Federal de Mato Grosso do Sul, Coxim.
- Hypolito, R. Ezaki, S. Comportamento geoquímico de íons de metais pesados (Pb, Cu, Cr e Ni) em aterros sanitários-simulações de células de lixo em colunas experimentais (2006). Revista Brasileira de Geociências, 36(1), 5-12.
- Kabata, P. A. (2000) Trace Elements in Soils and Plants. 3rd Edition, CRC Press, Boca Raton.
- Oliveira, M, R. (2007). Investigação da Contaminação por Metais Pesados da Água e do Sedimento de Corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais. 2007. 172 f, Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- Paoliello, M. M. B. Chasin, A. A. M. (2001). Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. Salvador: CRA, 144p. (Cadernos de referência ambiental, v. 3).
- Panda, S.K.; Upadhyay, R.K.; Nath, S. (2010). Arsenic Stress in Plants: a review. Journal Agronomy e Crop Science. 196, (3), 161-174.
- Pierangeli, M, A, P. Eguchi, E, S. Ruppim, R, F. Costa, R, B, F. Vieira, D, F (2009). Teores de As, Pb, Cd e Hg e fertilidade de solos da região do Vale do Alto Guaporé, sudoeste do estado de Mato Grosso. Acta Amazonica, 39 (1), 59-67.
- Pelegri, Núbia, Natália, de Brito. Pelegri, Ronaldo, Teixeira. Paterniani, José, Euclides, Stipp. (2007). Filtração lenta no tratamento de percolado do aterro sanitário. Revista Minerva – Pesquisa e Tecnologia, 4, (1), 83-93.
- Lin, S. H. Chang, C. C. (2000). Treatment of landfill leachate by combined electron-fenton oxidation and sequencing batch reactor method. Water Research, 34, (17), 4243-4249.
- Lins, M, C, M. (2005). Avaliação microbiológica e fitotóxica do chorume da estação e tratamento do aterro da muribeca-Pe. 2005. 107f, Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências Biológicas, Programa de Pós-graduação em Biotecnologia, Universidade Federal do Pernambuco, Recife.
- Lu, M. Zhang, Z, Z. Wang, J, X. Zhang, M. Xu, Y, X. WU, X.J. (2014). Interaction of Heavy Metals and Pyrene on Their Fates in Soil and Tall Fescue (Festuca arundinacea). Environmental Science & Technology. 48, (2), 158–1165.
- Mesquita, G, M. (2014). Metodologias de preparo de amostras e quantificação de metais pesados em sedimentos do Ribeirão Sambaia- Catalão-Go, empregando Espectrometria de Absorção Atômica. 2014. 134f. Dissertação de mestrado em Química. Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão.
- Moraes, J, L (2005). Estudo da potencialidade de processo oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. 2005. 229f. Tese de doutorado, setor de ciências exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

- Oliveira, B, O, S, de. Tucci, C, A, F. Neves-Júnior, A, F. Santos. A, de A (2016). Contaminação dos solos e das águas nas áreas de influência de disposição de resíduos sólidos urbanos de Humaitá, Amazonas. Engenharia sanitária e Ambiental. 21 (3), 593-601.
- PhilippIe-Júnior, A. (2005). Saneamento, Saúde e ambiente: fundamentos para um desenvolvimento sustentável. Barueri, São Paulo: Manole.
- Ribeiro, M, A, C. (2013). Contaminação do solo por metais pesados. 2013. 249f, Dissertação de mestrado, departamento de engenharia do ambiente, Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Lisboa.
- Sampaio, A, C, S. (2003). Metais pesados na água e sedimentos dos rios da bacia do alto Paraguai. 2003. 76 f, dissertação de mestrado, Departamento de Tecnologias Ambientais, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande.
- Shriver, Duward. Atkins P. (2008). Química Inorgânica. Tradução- Roberto de Barros Faria, Cristina Maria Pereira dos Santos. 4 ed. Bookman: Porto Alegre.
- Simões, E, C. (2007). Diagnóstico ambiental em manguezais dos complexos estuarinos da baixada santista e Cananéia no tocante a metais e compostos organoclorados. 2007. 183 f. Dissertação de mestrado- Instituto de Química de São Carlos, São Carlos.
- Tomazelli, A, C. (2003). Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo, e mercúrio em seis bacias hidrográficas do estado de São Paulo. 2003. 144 f, Tese de Doutorado, Departamento de Filosofia, Ciência e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
- Zelic, M, A (2017). Avaliação do processo de destilação do percolado de aterro em função dos parâmetros estabelecidos pela resolução Conama 430. 2017. 158 f. Dissertação de Mestrado em Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Programa de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MACROMONÓMEROS: SÍNTESIS Y APLICACIONES

Jesús Miguel Contreras Ramírez*, Dimas Médina

Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida-5101-Venezuela. Email: jecoraster@gmail.com

* Autor para la correspondencia: jeco@ula.ve

Recibido: 16-07-2019 / Aceptado: 18-01-2020 / Publicación: 30-04-2020

Editor Académico: Elvia Victoria Cabrera

RESUMEN

Los macromonómeros son ampliamente usados en la síntesis de polímeros ramificados mediante homo y/o copolimerización. Los macromonómeros se utilizan de forma muy exitosa en las polimerizaciones heterogéneas para la obtención de partículas poliméricas usadas como sistemas de liberación controlada de fármacos con alta aplicabilidad en el campo biomédico. Esta revisión presenta diferentes métodos de síntesis de macromonómeros con dobles enlaces como función polimerizable. Además, se hace referencia al uso de los macromonómeros en la obtención de polímeros que poseen arquitecturas definidas y novedosas, aunado a la evaluación del comportamiento cinético y de la reactividad que presentan estos macromonómeros. Por último, se menciona el uso de los monómeros macromoleculares en las polimerizaciones por dispersión como reactivo y como agente dispersante, los que pueden contribuir en gran medida en la fabricación de microesferas que ofrecen potenciales aplicaciones en diferentes campos de la biomedicina.

Palabras clave: macromonómeros, polímeros ramificados, función polimerizable, redes anfifílicas

MACROMONOMERS: SYNTHESIS AND APPLICATIONS

ABSTRACT

Macromonomers are widely used in the synthesis of branched polymers by homo and/or copolymerization. The macromonomers are used very successfully in heterogeneous polymerizations for obtaining polymer particles used as controlled drug release systems with high applicability in the biomedical field. This review presents different synthesis methods for macromonomers with double bonds as a polymerizable function. Besides, it is analyzed the usage of macromonomers in obtaining polymers with defined and novel architectures, besides to the evaluation of the macromonomers' kinetic behavior and reactivity presented. Finally, it is analyzed the use of macromolecular monomers in dispersion polymerizations both as a reagent and as a dispersing agent, which can contribute greatly to the manufacture of microspheres that offer potential applications in different fields of biomedicine.

Keywords: macromonomers, branched polymers, polymerizable function, amphiphilic networks

MACROMONOMERS: SÍNTESE E APLICAÇÕES

RESUMO

Os macromonómeros são amplamente utilizados na síntese de polímeros ramificados por meio da homo- e / ou copolimerização. Também, atualmente, os macromonómeros são utilizados com muito sucesso em polimerizações heterogêneas para a preparação de partículas de polímero usadas como sistemas de liberação controladas de fármaco, com alta aplicabilidade no campo biomédico. Na seguinte revisão, apresentam-se os diferentes métodos de síntese de macromonómeros como ligações duplas polimerizáveis; ademais, faz-se referência ao uso de macromonómeros na

preparação de polímeros com novas arquiteturas definidas e inovadoras; seguido tudo isso da avaliação do comportamento cinético e da reatividade que apresentam esses macromônômeros. Finalmente, é mencionado como monómeros macromoleculares são utilizados em polimerizações de dispersão como reagente e como um agente de dispersão, ao mesmo tempo, pode contribuir em grande medida para a fabricação de microesferas com diferentes aplicações potenciais na área biomédica.

Palavras-chave: macromônômeros, polímeros ramificados, função polimerizável, redes anfífilas.

Citación sugerida: Contreras R., Jesús M., Médina, D. (2020). Macromonómeros: síntesis y aplicaciones. Revista Bases de la Ciencia, 5(1), 15-40. DOI: 10.33936/rev_bas_de_la_ciencia.v5i1.1904 Recuperado de: <https://revistas.utm.edu.ec/index.php/Basedelaciencia/article/view/1904>

Orcid IDs:

Dr. Jesús Miguel Contreras Ramírez: <https://orcid.org/0000-0002-7668-2816>

Dr. Dimas Médina: <https://orcid.org/0000-0003-4623-7700>

Dra. Elvia Victoria Cabrera: <https://orcid.org/0000-0002-2685-4624>

1. INTRODUCCIÓN

Un macromonomero es aquel monómero macromolecular que contiene al menos, en uno de los extremos de cadena, un grupo funcional polimerizable que debe poseer una funcionalidad de dos como mínimo (**ver figura 1**), y deben tener pesos moleculares dentro del rango de 10^3 - 10^4 Dalton (Ito, 1998).

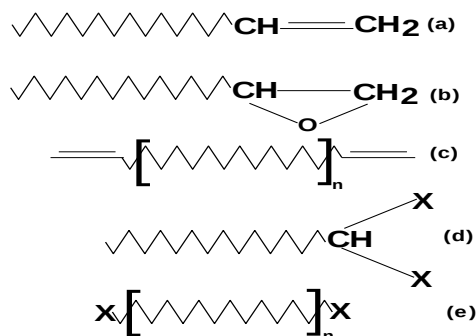
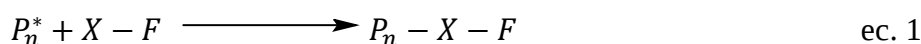


Figura 1. Estructura esquemática típica de macromonómeros.

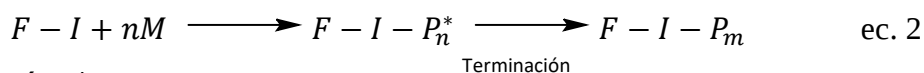
Como puede verse, estos grupos funcionales polimerizables pueden ser una insaturación (**Figura 1-a**), un anillo oxirano (**Figura 1-b**) o cualquier otro heterociclo que pueda sufrir polimerización. Además, se da el caso de macromonómeros con dobles enlaces activos o un heterociclo reactivo, en cada extremo de la cadena (**Figuras 1-c, 1-d y 1-e**). La polimerización de este tipo de compuestos resulta en la formación de una red (Rempp y Franta, 1984). Cuando la función polimerizable está en los dos extremos de una cadena polimérica (**Figuras 1-d y 1-e**), hablamos de bis-macromonómeros o macromonómeros telequélidos (Ivan, Feldthusen y Müller, 1996). Dichas funciones, pueden ser introducidas en los extremos de una cadena polimérica, usando cuatro métodos básicos (Ito, 1998):

Estos grupos funcionales polimerizables pueden portar una insaturación (**Figura 1-a**), un anillo oxirano (**Figura 1-b**) o cualquier otro heterociclo que polimerice. Además, se da el caso de macromonómeros con dobles enlaces activos o un heterociclo reactivo en cada extremo de la cadena (**Figuras 1-c, 1-d y 1-e**). La polimerización de este tipo de compuestos resulta en la formación de una red (Rempp y Franta, 1984). Cuando la función polimerizable está en los dos extremos de una cadena polimérica (**Figuras 1-d y 1-e**) como en los bis-macromonómeros o macromonómeros telequélidos (Ivan, Feldthusen y Müller, 1996), los grupos funcionales pueden ser introducidos usando cuatro métodos básicos (Ito, 1998):

a.- Terminación (*End-capping*) de una polimerización viviente con una sustancia que contenga un grupo polimerizable ($X-F$).

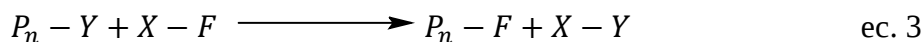


b.- Iniciación de una polimerización viviente con un iniciador adecuado ($F-I$).

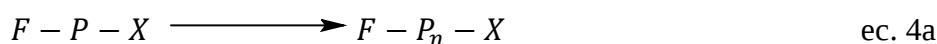


En donde $m=n$ ó $m \neq n$

c.- Transformación y/o reemplazo químico de la función que está en el extremo de una cadena.

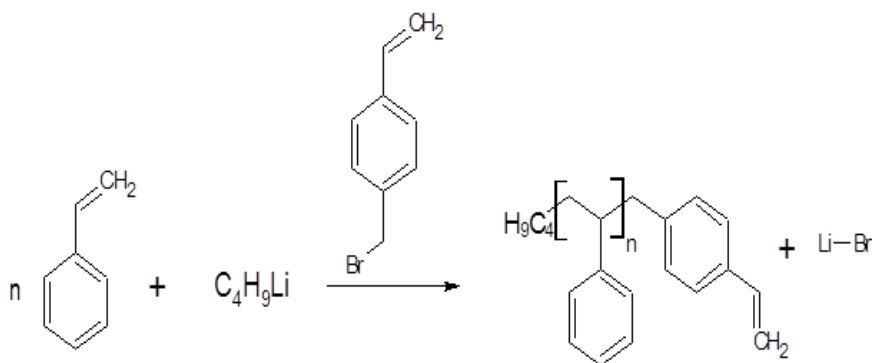


d.- Poliadicción



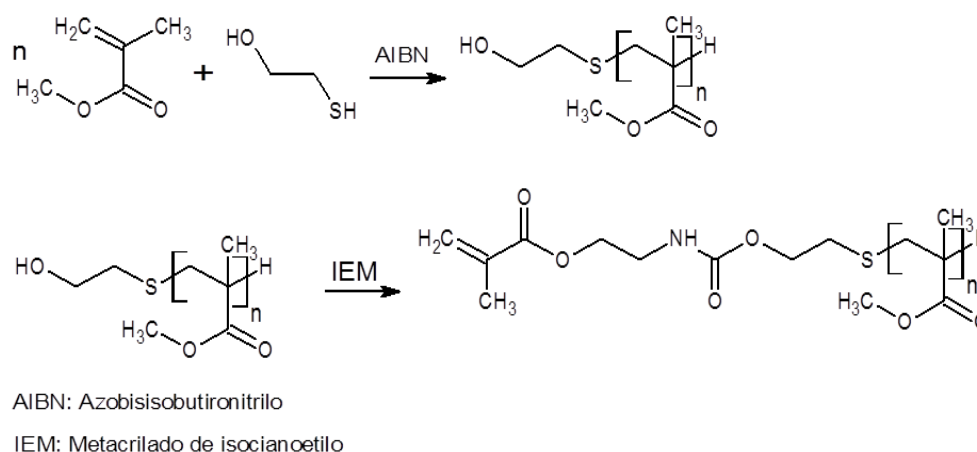
Donde “ F ” es la función polimerizable, “ I ” es el fragmento del iniciador, “*” es el sitio activo de una polimerización viviente en el extremo de una cadena, “ X ” y “ Y ” son grupos funcionales, “ M ” es monómero, “ P ” y “ Q ” son las unidades monoméricas repetitivas, y “ n ” y “ m ” indican el grado de polimerización.

Los procesos **a.** y **b.** son utilizados con éxito para la síntesis de una gran variedad de macromonómeros bien definidos, respecto al grado de polimerización y distribución de pesos moleculares. Para mejorar y controlar estas características se debe hacer una combinación adecuada del tipo de polimerización viviente, reactivo iniciador y agente terminador de la polimerización que contiene el grupo polimerizable (Ito y Kawaguchi, 1999). Un ejemplo de ello es la síntesis de macromonómeros de poliestireno que utiliza el proceso **a.**, para la obtención de monómeros macromoleculares. El polímero es sintetizado a través de una polimerización aniónica viviente. Seguidamente, el poliestirenilio se hace reaccionar con un bromuro o ioduro de *p*-alquilestireno para así desactivar las cadenas. Al mismo tiempo, se introduce la función polimerizable en el macromonómero (Ito y Kawaguchi, 1999). Ver **Esquema 1.**



Esquema 1. Síntesis de macromonómeros de poliestireno con introducción de la función polimerizable a través del proceso de terminación de una polimerización viviente.

Por otro lado, los mecanismos convencionales de polimerización (polimerización por radicales libres, policondensación y poliadición) permiten introducir grupos funcionales en los extremos de la cadena, los que pueden ser modificados químicamente para obtener la función polimerizable y el macromonomero correspondientes al proceso **c**). Ejemplo de esto son los macromonomeros obtenidos a través de polimerizaciones radicalarias con transferencia de cadena (proceso de oligomerización) (Ito, 1998). En la revisión bibliográfica realizada por Boutevin, David y Boyer (2007), se presenta un proceso de oligomerización para la obtención de macromonomeros de poli (metacrilato de metilo), el que puede ser observado en el **esquema 2**.



Esquema 2. Síntesis de macromonomeros de poli (metacrilato de metilo) con introducción de la función polimerizable a través del proceso de transformación química del extremo de cadena.

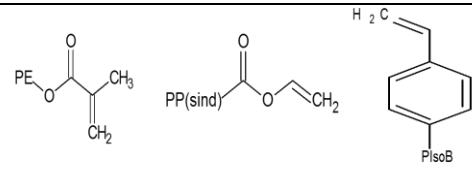
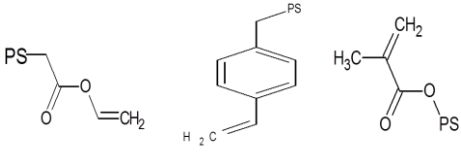
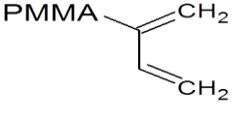
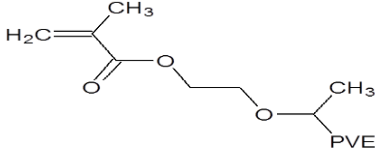
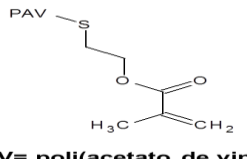
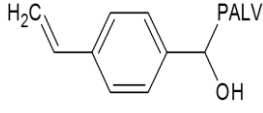
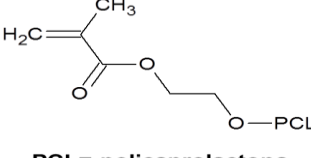
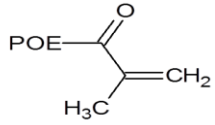
Por último, en el proceso **d**, la poliadición generalmente envuelve grupos vinílicos como las funciones polimerizables en el extremo de cadena, siendo uno de los métodos más convenientes para obtener macromonomeros de forma directa (Ito, 1998; Ito y Kawaguchi, 1999).

Dependiendo de las características químicas del monómero utilizado para sintetizar el macromonomero, el monómero macromolecular obtenido presentará ciertas propiedades y comportamientos que lo harán útil en una aplicación específica. En la **Tabla 1**, se muestran ejemplos de algunos de los macromonomeros sintetizados.

2- Técnicas de polimerización para la obtención de macromonomeros

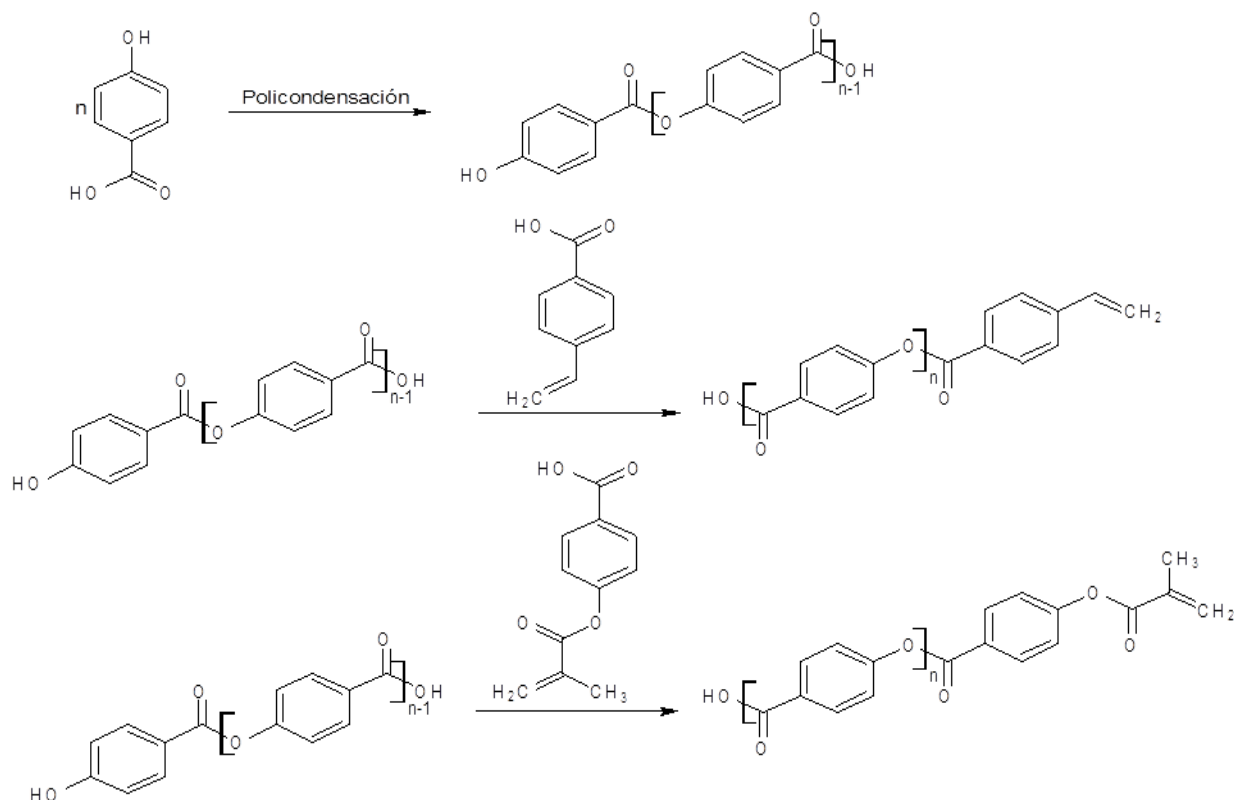
La síntesis de macromonomeros se puede realizar uniendo adecuadamente cualquier técnica convencional de polimerización con un proceso de introducción de la función polimerizable en el extremo de la cadena polimérica.

Tabla 1. Ejemplo de macromonómeros sintetizados.

Tipo de polímero de partida	Ejemplo	Referencia
poliolefina	 PE= polietileno; PP(sind)= polipropileno sindiotáctico; PIsoB= poliisobutileno	Ito (1998); Kaneyoshi y Matyjaszewski (2007); Ohtaki et al. (2015); Dakin, Shanmugam, Twigg, Whitney y Parent (2015).
Poliestireno	 PS= poliestireno	Ito (1998); Teodorescu (2001); Ishizu, Shen y Tsubaki (2000); Christodoulou, Iatrou, Lohse y Hadjichristidis (2005).
Polímeros acrílicos	 PMMA= poli(metil metacrilato)	Ito (1998); Boutevin et al., (2006); Schreur-Piet y Heuts (2017).
Poli(vinil éter)	 PVE= poli(vinil éter)	Ito (1998); Yamada, Miyazaki, Ohno, Fukuda y Minoda (1999); Lievens y Goethals (1996).
Poli(acetato de vinilo)	 PAV= poli(acetato de vinilo)	Ohnaga y Sato (1996); Wood y Cooper (2003).
Poli(vinil alcohol)	 PALV= poli(vinil alcohol)	Ito (1998); Akinori, Ohmori, Yamauchi y Hirabayashi (2002).
Polilactida y polilactonas	 PCL= policaprolactona	Ito (1998); Gur'eva et al. (2009); Tortosa, Miola y Hamaide (1997); Degirmenci, Izgin y Yagci (2004); Eguiburu, Fernandez y San Román (2000); Contreras, Medina y López-Carrasquero (2016).
Pol(óxido de etileno)	 POE= poli(óxido de etileno)	Ito (1998), Contreras, Medina y López-Carrasquero (2014); Cho et al. (2015); Zhang y Dai (2019).

2.1- Macromonómeros obtenidos por policondensación

El primer macromonómero sintetizado mediante reacciones de policondensación fue obtenido y reportado por la compañía británica ICI (Imperial Chemical Industries). Desde la obtención de ese monómero macromolecular han sido pocos los estudios realizados respecto a la preparación de macromonómeros por esta vía. Así, en el **esquema 3**, se muestra la síntesis de macromonómeros de poliésteres aromáticos obtenidos a partir de la condensación del ácido *p*-hidróxibenzoico en presencia de *p*-carboxifenil-metacrilato ó *p*-carboxifenil-estireno (Izawa, Nunomoto y Kawakami, 1993).



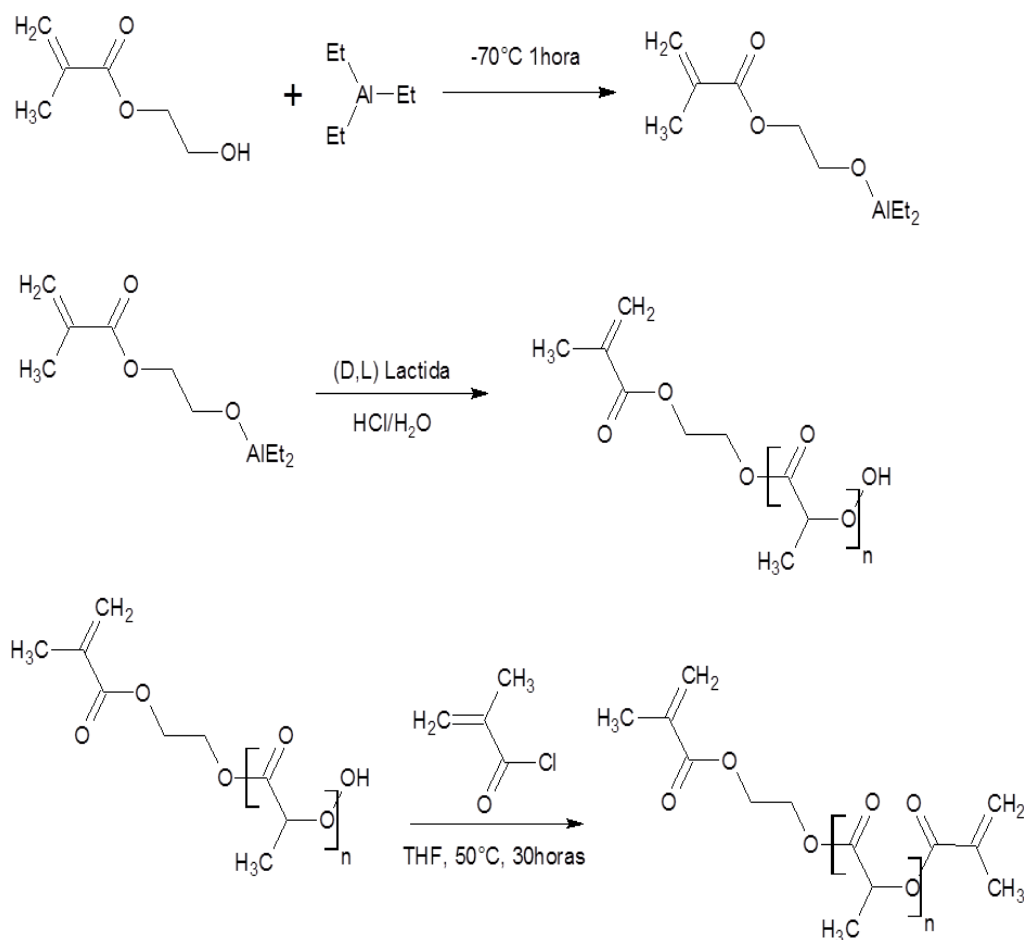
Esquema 3. Síntesis de macromonómeros de poliésteres obtenidos por policondensación.

El oligómero es obtenido a través de la policondensación. La función polimérica se introduce por medio de transformación química del extremo de la cadena (proceso c.). A pesar de los escasos estudios acerca de los macromonómeros obtenidos por policondensación, existen varios tipos de materiales sintetizados por ésta vía con diferentes grupos terminales. Las funciones polimerizables más utilizadas en este tipo de macromonómeros son: 1,4-dihidroxibenceno, metacrilato de metilo y estireno (Ito, 1998).

2.2- Obtención de Macromonómeros por polimerización de coordinación

En el **esquema 4**, se muestra la síntesis de oligómeros hidroxilo-terminados de lactida por medio de una polimerización de coordinación. Posteriormente, el macromonómero es obtenido al hacer reaccionar el grupo $-OH$ terminal con un grupo metacrililo, lo que representa un ejemplo de introducción de la función polimerizable por medio del proceso c. Los macromonómeros así

obtenidos son utilizados para la síntesis de copolímeros de injertos con 2-hidroxietil-metacrilato, formando redes anfifílicas biodegradables (Barakat, Dubois, Jérôme y Teyssié, 1993).



Esquema 4. Síntesis de macromonómeros de polilactida obtenida mediante polimerización por coordinación.

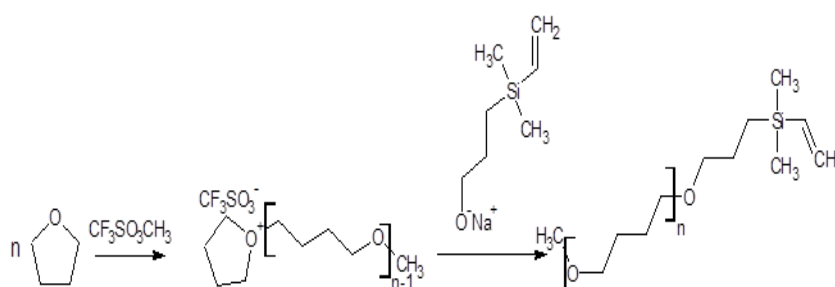
2.3- Macromonómeros obtenidos mediante poliadición

Los procesos de poliadición son usados como método para la síntesis de macromonómeros. Estas reacciones involucran grupos vinílicos tales como las funciones polimerizables ubicadas en los extremos de las cadenas poliméricas. Este es uno de los métodos más convenientes para obtener macromonómeros de forma directa (Ito, 1998; Kunisada, Yuki, Kondo, Nishimori y Masuyama, 1991). Por su parte, Kunizada et al. (1991) sintetizaron macromonómeros de poliguanamina a partir de la poliadición del tipo Michael. Los macromonómeros obtenidos presentaron un peso molecular de 3000-4000 Dalton. La copolimerización de estos materiales se realizó con estireno y metacrilato de metilo de forma exitosa y se obtuvo copolímeros de injerto.

2.4- Obtención de macromonómeros por polimerización iónica

2.4.1.- Polimerización catiónica

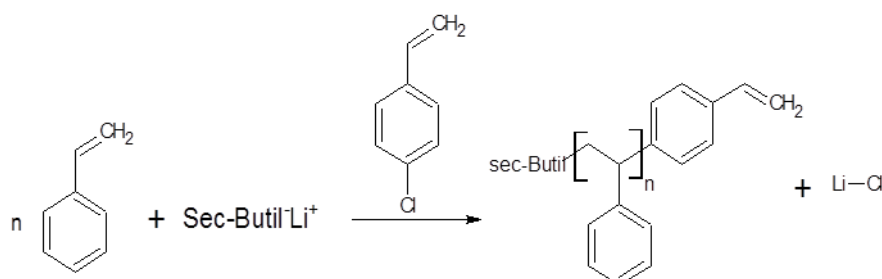
El desarrollo de la polimerización catiónica viviente ha permitido sintetizar diferentes macromonómeros. Un ejemplo de ello es mostrado en el **esquema 5**, donde se representa la síntesis de un macromonómero de tetrahidrofurano que tiene como extremo de cadena un grupo silano de vinilo como función terminal polimerizable. La polimerización se realiza usando sulfonato de metiltrifluorometano como iniciador y un derivado de silano de vinilo como agente terminador de la polimerización (Hadjichristidis, Iatrou, Pitsikalis y Mays, 2006). Se deja en evidencia que, la técnica de polimerización utilizada es de tipo catiónica viviente. Mientras que la introducción de la función polimerizable en el extremo de cadena se realiza a través del proceso **a**), es decir, mediante la terminación de una polimerización viviente. La unión de los dos procesos tiene como fin la síntesis del macromonómero de tetrahidrofurano.



Esquema 5. Síntesis de macromonómeros de politetrahidrofurano obtenidos por polimerización catiónica.

2.4.2- Polimerización aniónica

La polimerización aniónica viviente es una de las mejores técnicas utilizadas para la síntesis de oligómeros que pueden ser transformados en macromonómeros, debido al excelente control que ofrece del peso molecular del material sintetizado. Este permite obtener macromonómeros con estructura y composición definida (Hadjichristidis et al., 2006). Un ejemplo se presenta en el **esquema 6**, el que muestra la polimerización aniónica del estireno, empleando como iniciador el *sec*-butillitio y como disolvente tolueno.



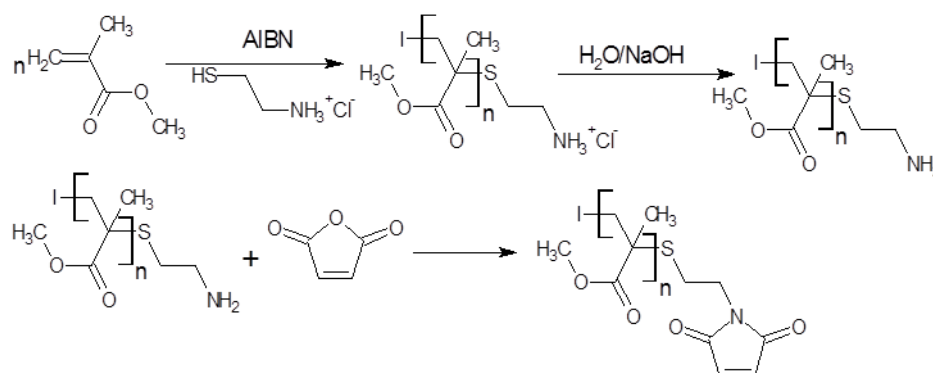
Esquema 6. Síntesis de macromonómeros de poliestireno obtenidos por polimerización aniónica.

Posteriormente, es agregada una disolución de cloruro de 4-vinilbenceno en tetrahidrofurano (THF) como agente terminador de cadena, teniendo una relación 1:1 de los disolventes. La relación molar

del *sec*-butillitio al cloruro de 4-vinilbenceno es mantenida en 1:14 (Se, Inoue y Yamashita, 2005). El proceso utilizado para la introducción de la función polimerizable y la obtención del macromonomero es el proceso **a** (Terminación de una polimerización viviente).

2.5- Obtención de macromonomeros por polimerización vía radicales libres

Todas las técnicas de polimerización pueden ser utilizadas para la síntesis de macromonomeros. Así, el uso de la polimerización vía radicales libres en presencia de un agente de transferencia de cadena es un proceso de oligomerización. Este puede ser un método adecuado para la obtención de macromonomeros. El **esquema 7**, muestra un proceso de oligomerización de metacrilato en presencia del 2-amino-etanotiol (Boyer, Loubat, Robin y Boutevin, 2004). Posteriormente, el oligómero con un grupo amino en el extremo de cadena se hace reaccionar con anhídrido maléico, obteniendo el macromonomero (Boutevin et al., 2006). El macromonomero es originado por la unión del proceso de oligomerización con la transformación del grupo terminal (Proceso **c** de los métodos generales de síntesis de macromonomeros).



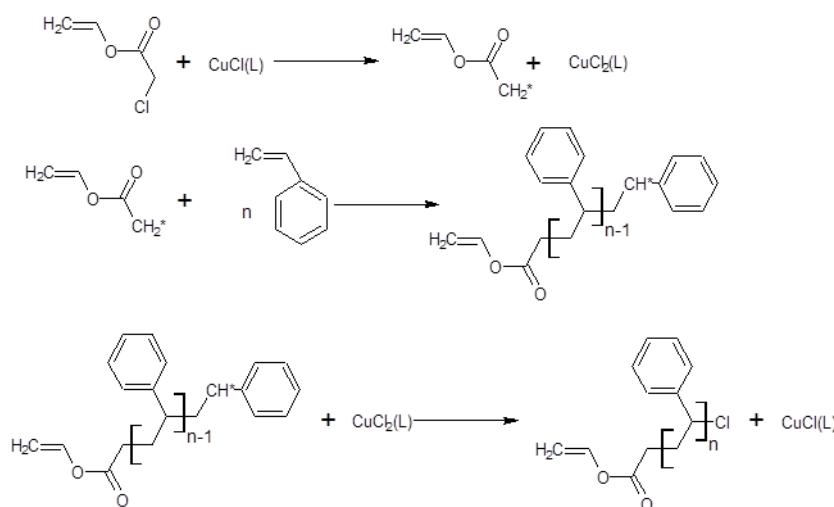
Esquema 7. Síntesis de macromonomeros de poli(metacrilato de metilo) obtenidos por oligomerización (AIBN: Azobisisobutironitrilo; I: iniciador).

2.6- Obtención de macromonomeros por polimerización radical controlada

La técnica de polimerización por radicales libres presenta las desventajas siguientes: a) bajo control en el peso molecular y en la distribución de pesos moleculares, y b) heterogeneidad del polímero obtenido. Los métodos de síntesis de polímeros utilizados para eliminar estas desventajas son las polimerizaciones radicalarias vivientes controladas. Por lo tanto, algunos macromonomeros son sintetizados por medio de estas técnicas de polimerización. A continuación, son mostrados varios ejemplos del uso de las polimerizaciones vivientes controladas vía radicales libres en procesos de síntesis de macromonomeros (Boutevin et al., 2006).

2.6.1- Polimerización vía radicales libres con transferencia de un átomo (ATRP)

La polimerización vía radicales libres con transferencia de un átomo ha sido utilizada para la síntesis de diferentes macromonómeros con características bien definidas (composición, peso molecular y distribución de pesos moleculares). Un ejemplo de ello se presenta en el **esquema 8**, donde se muestra la síntesis de macromonómeros de estireno, teniendo como función terminal polimerizable el acetato de vinilo (Matyjaszewski, Beers, Kernd y Gaynor, 1998). En la polimerización vía radicales libres con transferencia de un átomo, la generación del radical está envuelta en un proceso de óxido-reducción reversible del halogenuro de alquilo catalizado por una sal de un metal de transición. Ello ocurre por la transferencia de un electrón con la abstracción de un átomo de halógeno hacia el centro metálico y la subsecuente expansión de la esfera de coordinación de dicho centro. Se genera así, un complejo radical metalo-persistente llamado desactivador de la polimerización (Boutevin et al., 2006). Por su parte, Matyjaszewski et al. (1998) obtuvieron el macromonómero uniendo el proceso de polimerización de radicales libres y el proceso **b**, de los métodos generales de síntesis de macromonómeros (iniciación de una polimerización viviente).

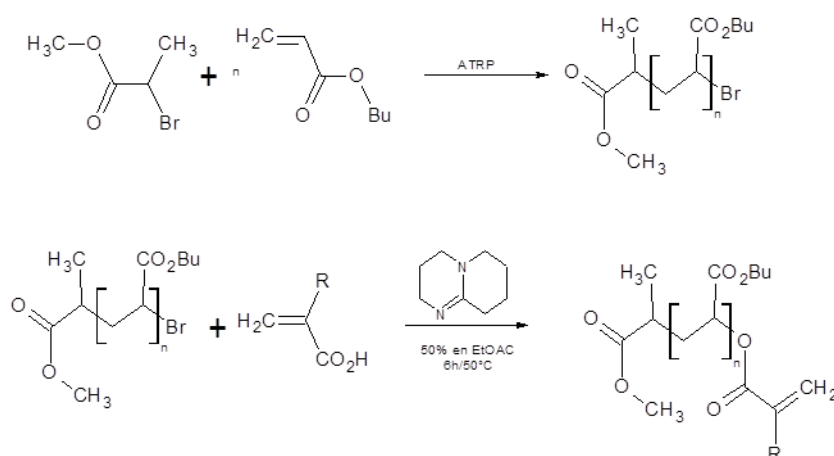


Esquema 8. Síntesis de macromonómeros de poliestireno obtenidos por la polimerización vía radicales libres con transferencia de un átomo (ATRP).

Las características de los macromonómeros de poliestireno sintetizados por Matyjaszewski et al. (1998), dependieron de la relación monómero-catalizador en el proceso de polimerización. Los macromonómeros fueron utilizados para la síntesis de un polímero de injerto que sirvió como red principal de un hidrogel.

Por otro lado, la polimerización radicalaria con transferencia de un átomo ofrece la posibilidad de obtener macromonómeros pero, modificando el átomo de halógeno presente en el extremo de cadena (proceso **c**., de los métodos generales de síntesis de macromonómeros). Un ejemplo de esto es

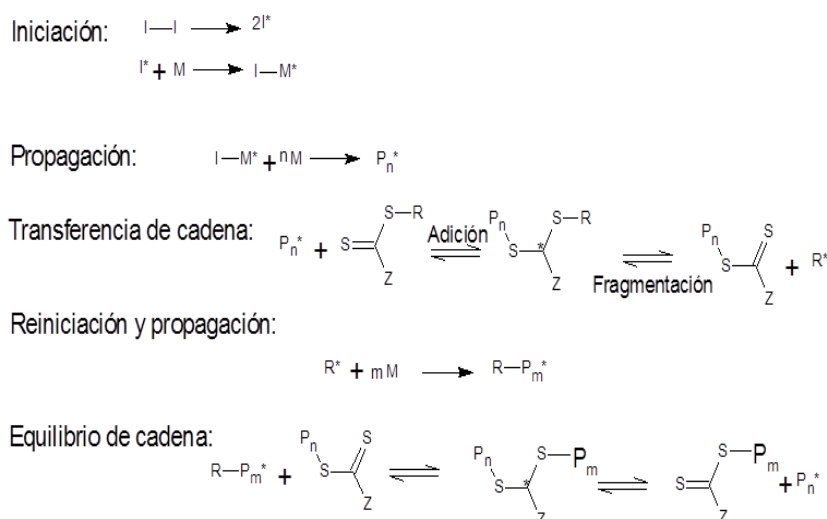
presentado en el **esquema 9**, el que muestra la síntesis de macromonómeros de poli(acrilato de butilo) y en donde se reemplazó el átomo de bromo en el extremo de cadena por una función metacrilato. Este macromonómero se copolimeriza de forma exitosa (Boutevin et al., 2006).



Esquema 9. Síntesis de macromonómeros de poli(acrilato de butilo) obtenidos por la polimerización vía radicales libres con transferencia de un átomo (ATRP).

2.6.2- Polimerización vía radicales libres con transferencia de cadena por adición-fragmentación (RAFT)

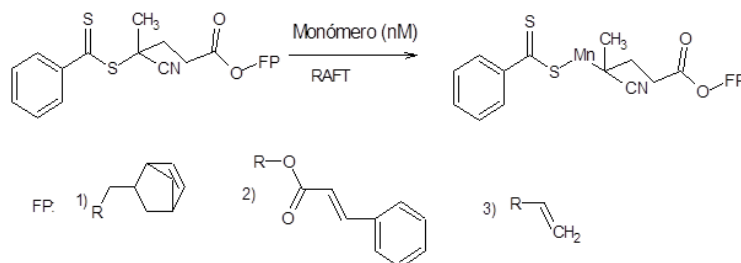
Se trata de una técnica de polimerización por radicales libre, controlada y viviente, la que se utiliza exitosamente en la síntesis de diferentes macromonómeros. El mecanismo general de éste método de polimerización es descrito en el **esquema 10**.



Esquema 10. Mecanismo general de la polimerización radicalaria con transferencia de cadena por adición-fragmentación.

La RAFT es un método que controla el crecimiento de una cadena polimérica a través de una transferencia de cadena de forma reversible (Boutevin et al., 2006). En el **esquema 11**, se muestra un

ejemplo del uso de ésta técnica en la que son sintetizados macromonómeros de poliestireno, poli(metacritato de metilo) y poli(acrilatos de alquilo) con características como el peso molecular, distribución de pesos moleculares y linealidad macromolecular, muy bien definidas (Patton y Advincula, 2006).



Esquema 11. Síntesis de diferentes macromonómeros por medio de la polimerización radicalaria con transferencia de cadena por adición-fragmentación.

El agente de transferencia de cadena deberá tener una función polimerizable que permita posteriormente la polimerización del macromonómero; los utilizados se muestran en la **Tabla 2** (Patton y Advincula, 2006).

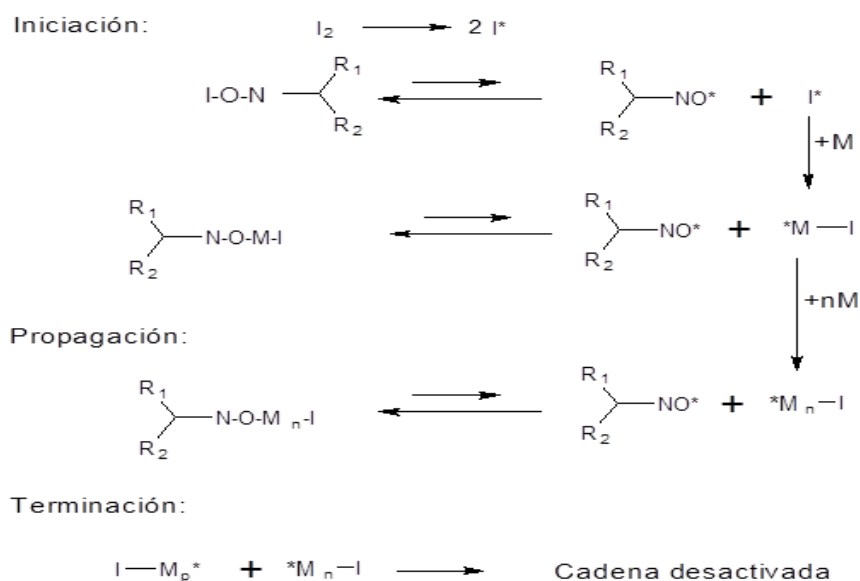
Tabla 2. Agentes de transferencia de cadena utilizados.

Agente de transferencia de cadena	

2.6.3- Polimerización radicalaria mediada por nitróxidos (NMP)

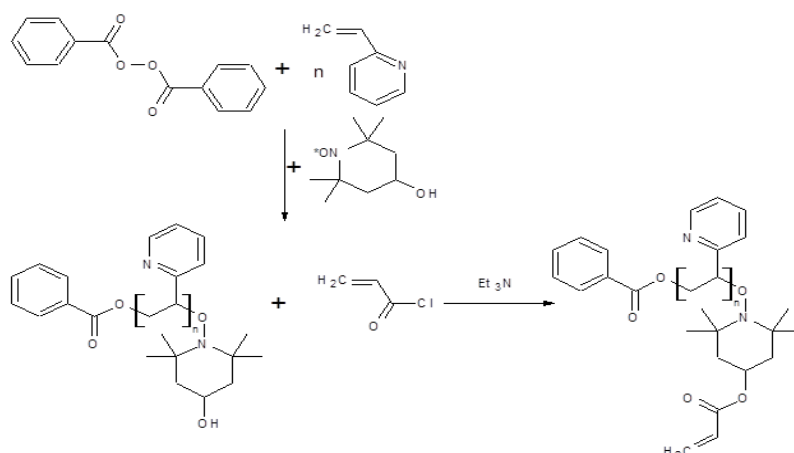
Debido a los excelentes resultados obtenidos en la síntesis de polímeros α y ω funcionalizados, los que proporcionan control en el peso molecular y la distribución de pesos moleculares del material obtenido, la técnica de polimerización radicalaria viviente mediada por nitróxidos ha recibido mucha atención en los últimos 15 años (Boutevin et al., 2006). Por todo lo anteriormente mencionado, este método de polimerización se ha transformado en una ruta exitosa para la síntesis tanto de oligómeros telequéricos como de macromonómeros. La polimerización radicalaria mediada por nitróxidos

procede de forma general con el mecanismo mostrado en el esquema siguiente (Moad y Rizzardo, 2016):



Esquema 12. Mecanismo general de la polimerización radicalaria mediada por nitroxidos.

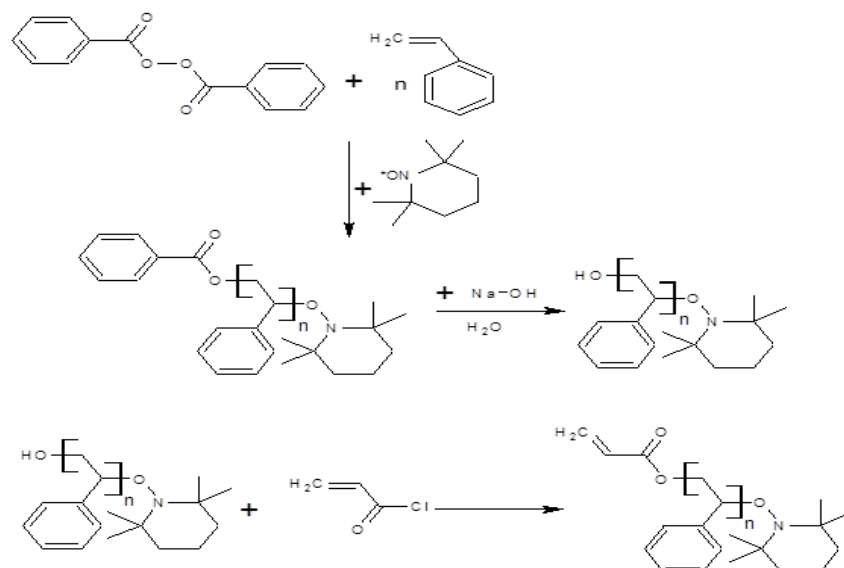
Los polímeros y oligómeros obtenidos por polimerización radicalaria mediada por nitroxidos presentan la estructura siguiente: un grupo funcional proporcionado por el iniciador en un extremo de cadena (posición α), una función aminoxilo en el otro extremo de cadena (posición ω) (Hawker, Bosman y Harth, 2001; Hawker et al., 1997). Una de estas dos funciones puede ser modificada químicamente para la obtención del macromonómero con un doble enlace terminal (proceso c de los métodos generales de síntesis de macromonómeros). Basados en esto, Kuckling y Wohlrab (2002) llevan a cabo la polimerización mediada por nitroxidos de la 2-vinil-piridina en presencia de hidroxi-TEMPO (Ver **esquema 13**).



Esquema 13. Síntesis de macromonómeros de poli(2-vinilpiridina) por medio de la polimerización vía radicales libres mediada por nitroxidos.

El macromonómero se obtiene al hacer reaccionar el grupo hidroxilo situado en la posición ω con cloruro de acilo para introducir un doble enlace como función polimerizable en el extremo de cadena (Kuckling y Wohlrab, 2002; Wohlrab y Kuckling, 2001).

Por otro lado, otros autores realizan la síntesis de un macromonómero modificando la posición α de un oligómero de poliestireno para así obtener un doble enlace terminal (Hawker et al.; 2001) (ver **esquema 14**).



Esquema 14. Síntesis de macromonómeros de poliestireno por medio de la polimerización vía radicales libres mediada por nitróxidos.

3. Comportamiento de los macromonómeros en los procesos de polimerización

Los macromonómeros se homopolimerizan para formar polímeros con arquitectura bien definida, tales como polímeros tipo estrellas, tipo peine, redes entrecruzadas, entre otros (Zhang y Dai, 2019). Cuando se copolimerizan macromonómeros con un monómero convencional se obtiene un copolímero de injerto. La ventaja del uso de la técnica de macromonómero es obtener materiales con ramificaciones que presenten dimensiones de cadena preestablecidas (Ito, 1998). El comportamiento de los macromonómeros en las reacciones de polimerización ha generado la siguiente interrogante: ¿Por qué los macromonómeros tienen una reactividad diferente a sus monómeros de bajo peso molecular? En las reacciones de homopolimerización y copolimerización de los monómeros macromoleculares están implicadas las interacciones del tipo polímero-polímero y polímero-monómero. Por tal motivo, se observa una notoria diferencia de reactividad entre los macromonómeros y los monómeros de bajo peso molecular (Ito y Kawaguchi, 1999). Es decir que, este tipo de interacciones involucradas en las polimerizaciones de los macromonómeros dificultan las mismas, y por tanto, la velocidad del proceso es menor que la de los respectivos monómeros de baja masa molar (Ito, 1998).

3.1- Homopolimerización de macromonómeros

La homopolimerización radical de macromonómeros derivados del poliestireno y del poli (metacrilato de metilo) fue estudiada en detalle por medio de la resonancia de espín electrónico. De estos estudios se deduce que la velocidad aparente de polimerización, asumiendo una terminación por desproporción o combinación, sigue la siguiente ecuación cinética (Ito y Kawaguchi, 1999):

$$R_p = K_p \left(\frac{K_d f [I]}{K_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M] \quad \text{ec. 5}$$

En donde K_p y K_t son las constantes cinéticas de propagación y terminación respectivamente, K_d la constante de descomposición del iniciador, f y $[I]$ es el factor de eficiencia y la concentración molar del iniciador respectivamente, y $[M]$ es la concentración molar del monómero.

En la **Tabla 3** se muestran los parámetros cinéticos para la polimerización de diferentes macromonómeros comparados con los parámetros de los respectivos monómeros de bajo peso molecular en las mismas condiciones de reacción (Ito y Kawaguchi, 1999).

Tabla 3. Parámetros cinéticos de diferentes macromonómeros

Macromonómero (polímero-grupo terminal)	Peso molecular (g/mol)	Disolvente/iniciador	T (°C)	K_p (L/mol)seg	K_t (L/mol seg)	F
Poli(estireno)- vinilbenceno	4980	Benceno/AIBN	60	4	$1,3 \times 10^3$ (c)	0,05
					$2,6 \times 10^3$ (d)	0,03
Poli(estireno)- metacrilato	400	Benceno/AIBN	60	18	$8,4 \times 10^3$ (c)	0,2
					$16,8 \times 10^3$ (d)	0,1
Estireno	104	Benceno/AIBN	60	176	$7,2 \times 10^7$	0,7
Poli(metacrilato de metilo)- vinilbenceno (iso)	2900	Tolueno/AIBN	60	50	$1,4 \times 10^5$	0,28
Poli(metacrilato de metilo)- vinilbenceno (sin)	2720	Tolueno/AIBN	60	4,7	$1,3 \times 10^3$	0,22
Metacrilato de metilo	100	Tolueno/AIBN	60	515	$2,6 \times 10^7$	

AIBN: azobis-isobutironitrilo. c: terminación por combinación. d: terminación por desproporción. iso: isotáctico. sin: sindiotáctico.

Los parámetros cinéticos mostrados en la **Tabla 3**, están caracterizados por la disminución de los valores de las constantes de propagación y terminación de la polimerización de macromonómeros, respecto a sus monómeros de bajo peso molecular. Los macromonómeros presentan masas molares más altas que los monómeros, lo que ocasiona que, al realizar la polimerización de los macromonómeros, el medio de reacción alcanza mayor viscosidad, lo que dificulta la difusión de las especies activas, provocando la disminución de la eficiencia del iniciador y la velocidad de

propagación. Sin embargo, la mayor disminución se observa en la constante de la terminación. Esto es debido a que la etapa de terminación está completamente controlada por la difusión de las especies reactivas (radicales en crecimiento).

En comparación con los radicales poliméricos lineales formados a partir del monómero de baja masa molar, este proceso en el caso de la polimerización de los macromonómeros está más impedido y de esta forma los radicales tardarán más en reaccionar y desactivarse (ver **Figura 2**) (Ito, 1998).

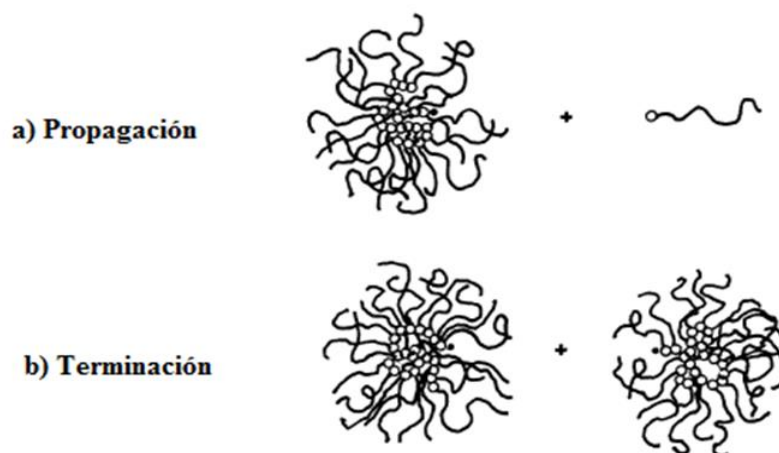


Figura 2. Modelos: a) reacción de propagación de un polímacromonómero radical con un macromonómero. b) reacción de terminación bimolecular entre polímacromonómeros.

3.2- Copolimerización de macromonómeros

El uso de macromonómeros en la copolimerización es muy importante para el diseño de copolímeros de injerto con características bien definidas. En un copolímero de injerto, el monómero de baja masa molar formará la cadena principal, mientras que el macromonómero será el responsable de formar las ramificaciones (Ito, 1998). Además, la copolimerización de dos o más macromonómeros permite obtener polímeros con diferentes arquitecturas, al punto de que, el uso de bismacromonómeros hace posible la obtención de redes poliméricas (Tipo peine, estrella y cepillo) (Ishizu, Shen y Tsubaki, 2000; Contreras, Medina y López-Carrasquero, 2017).

Por otro lado, la reactividad del macromonómero en la copolimerización frente a un monómero de menor masa molar va a estar determinada en gran parte, por la naturaleza de la función polimerizable y su reactividad química. Además, la reactividad del macromonómero se ve reducida por la naturaleza de su cadena polimérica. Por ejemplo, el macromonómero de poli(óxido de etileno) con vinilbenceno o metacrilato como función polimerizable se copolimeriza con estireno, observándose que, al aumentar la longitud de la cadena polimérica el proceso de polimerización se hace más difícil (Ito, Tsuchida, Hayashi, Kitano, Yamada y Matsumoto, 1985). En este caso, existen interacciones termodinámicas polímero-polímero repulsivas debido a la incompatibilidad de las cadenas

poliméricas (poliestireno y poli(óxido de etileno)) y al grado de interpenetrabilidad entre estas (Ito et al., 1985).

Por su parte, Ishizu et al. (2000) realizaron la copolimerización de dos macromonómeros, el polietilenglicol y el poliestireno con funciones terminales polimerizables metacriloilo y vinilbenceno respectivamente. El estudio de la copolimerización se llevó a cabo por medio de la ecuación de composición de Lewis-Mayo con la asignación de M_1 al macromonómero de poliestireno y M_2 al macromonómero de polietilenglicol. Se determina que las relaciones de reactividad de los dos macromonómeros son $r_1=2,16\pm 0,2$ y $r_2=0,02\pm 0,01$. Este resultado indica que la copolimerización no es de naturaleza aleatoria, tal como lo es, la copolimerización de los monómeros de baja masa molar. Proponen que la variación de la reactividad de los monómeros al macromonómero es causada por las diferentes interacciones entre los segmentos de los polímeros. Es decir que, de las interacciones cadena-cadena y polímero-disolvente, cuando esta última es muy pobre, ocasiona procesos de agregación que forma dos fases que obstaculizan la polimerización.

4- Uso de los macromonómeros

Los macromonómeros tienen diferentes usos, pero por lo general, su mayor utilidad está presente en el diseño de polímeros ramificados con arquitecturas definidas. Además, estos son muy útiles en los sistemas de polimerización heterogéneos tales como, polimerizaciones en emulsión y dispersión.

4.1- Síntesis de polímeros con arquitectura definida:

El uso de macromonómeros tanto en la homopolimerización como en la copolimerización está destinado a la obtención de polímeros con arquitectura definida. Los tipos son peine, estrella, cepillo, flor y copolímeros de injerto con ramificaciones bien definidas en cuanto a la longitud de cadena y a la homogeneidad macromolecular (Ver **figura 3**) (Ito y Kawaguchi, 1999; Zhang y Dai, 2019).

La homopolimerización de los macromonómeros produce polímeros de formas regulares (Tipo peine y estrella), y como es de esperar, las propiedades en disolución y en estado sólido de estos polímeros difieren considerablemente de los polímeros lineales de igual peso molecular y constitución química. Un ejemplo del uso de macromonómeros para el diseño de materiales poliméricos con arquitectura definida es la síntesis de macromonómeros de lactida, la que fue realizada por Schnabelrauch, Vogt, Larcher y Wilke (2002), donde los macromonómeros fueron homopolimerizados, obteniendo un polímero del tipo estrella, que fue utilizado para preparar redes biodegradables que servirían como base para el diseño de andamiajes reabsorbibles. Por otra parte, Cianga y Yagci (2002) realizaron la síntesis de polímeros de tipo peine, donde la cadena polimérica principal es de polifenilenos y las ramificaciones con longitud constante son de poliestireno (macromonómeros de poliestireno). De

igual manera, Se et al., (2005) sintetizaron macromonómeros de poliestireno que luego homopolimerizaron para formar un polímero tipo estrella.

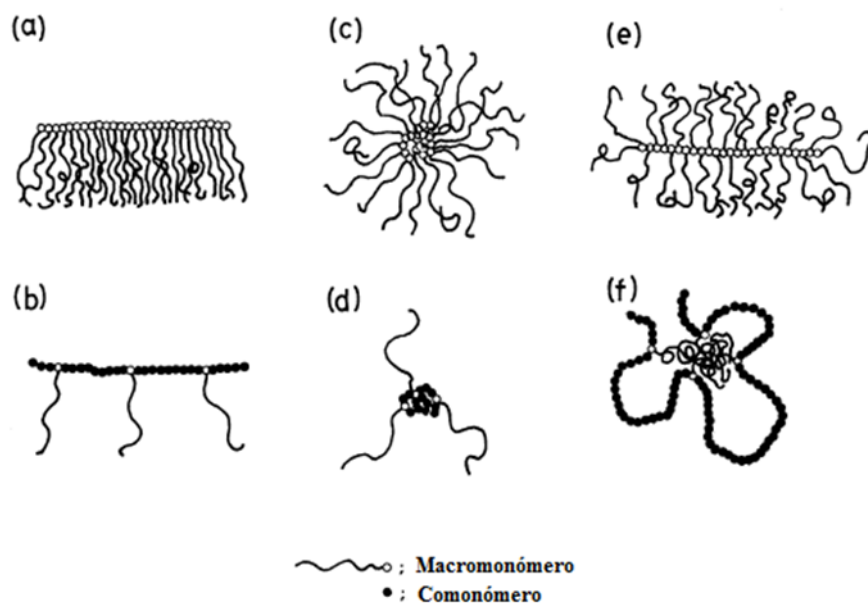


Figura 3. Polímeros de arquitectura definida obtenidos por el uso de macromonómeros. **a),b)** polímeros tipo peine. **c),d)** polímeros tipo estrella. **e)** polímero tipo cepillo y **f)** polímero tipo flor. Los polímeros **a),c),e)** son obtenidos por homopolimerización de macromonómeros y los polímeros **b),d),f)** son obtenidos por copolimerización.

En la copolimerización de macromonómeros se obtienen copolímeros de injerto que pueden formar arquitecturas como las mostradas en la **Figura 4**. Con este fin, Breitenkamp, Simeone, Jin y Emrick (2002) realizan la síntesis del copolímero de injerto, donde la cadena principal del copolímero es de polietilenglicol y ramificaciones de macromonómeros de cicloocteno. La polimerización se realiza por apertura de anillo catalizada con un complejo de rutenio (IV). Otro polímero de injerto obtenido usando la técnica del macromonomero es la síntesis de Shinoda y Matyjaszewski (2001), quienes copolimerizaron el poli(metacrilato de metilo) con macromonómeros de polilactida. Además, Cretu, Gattin, Brachais y Barbier-Baudry (2004) llevaron a cabo la síntesis de macromonómeros de poli(ϵ -caprolactona), usando diferentes derivados de lantánidos como catalizadores para su posterior copolimerización con 2-hidroxietil metacrilato. Al copolímero de injerto obtenido se le realizó estudios de degradación.

4.2- Diseño de microesferas poliméricas usando macromonómeros

Muchas de las polimerizaciones del tipo heterogéneo son utilizadas para producir microesferas poliméricas. Recientemente, se ha prestado mucha atención a esta área debido a todas las potenciales aplicaciones que tienen estos materiales en el campo técnico y biomédico. De todas las posibles técnicas de obtención de microesferas poliméricas, el uso de macromonómeros permite que este sea utilizado como reactivo y agente emulsionante o dispersante. Al mismo tiempo, esto permite el ahorro

en el uso de un surfactante. Esto es debido a que, el macromonomero al copolimerizar forma un polímero de injerto que, dependiendo del medio de polimerización se acumulará en la superficie de la partícula con una orientación específica, formando una dispersión muy estable frente a la floculación. Un ejemplo de ello es cuando, las microesferas son obtenidas en medio acuoso y la cadena principal del polímero es hidrófoba. Las cadenas de ramificaciones del copolímero de injerto pueden tener un carácter hidrófilo que estabilizará el medio de polimerización (Ito y Kawaguchi, 1999). (Ver **figura 4**)

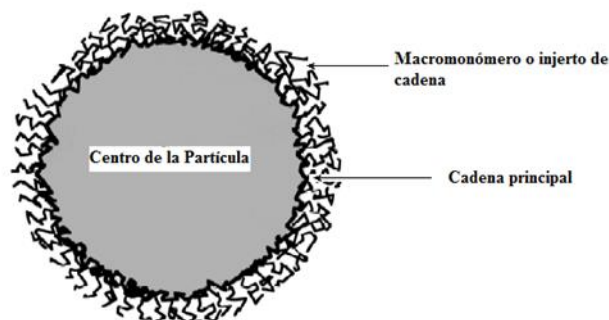
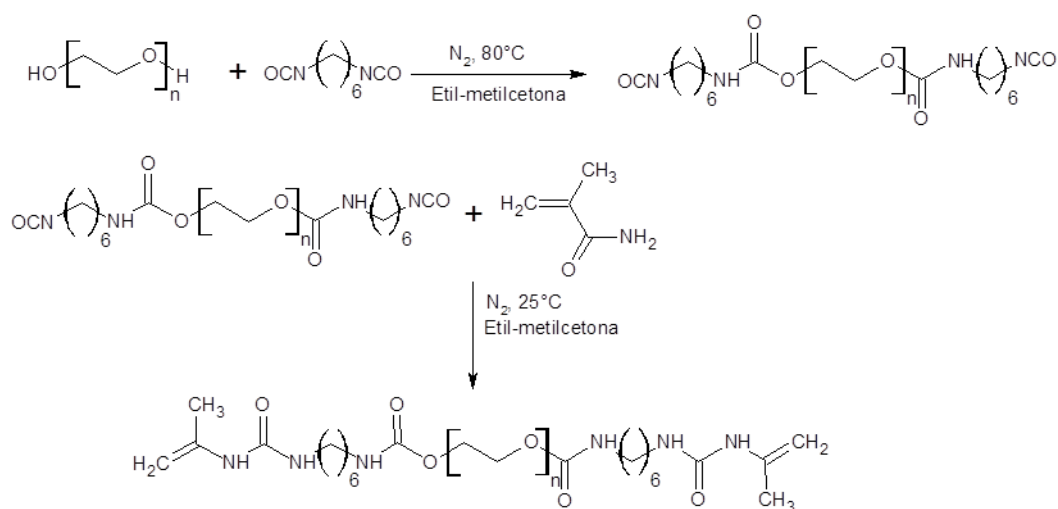


Figura 4. Modelo gráfico de una microesfera obtenida a través de una copolimerización por dispersión usando la técnica de macromonomeros.

Kim et al. (2005) sintetizaron un macromonomero de poliuretano mediante la reacción de condensación entre polietilenglicol y diisocianato de hexametileno, introduciendo como función polimerizable la metacrilamida (Ver **Esquema 15**). Seguidamente, fueron obtenidas partículas poliméricas a partir de poliestireno injertado con este macromonomero (Kim, Lee, Jung, Shim, Lee y Choe, 2005).



Esquema 15. Síntesis de un macromonomero de poliuretano.

Los resultados obtenidos indican que a medida que el peso molecular del macromonomero aumenta, la relación de polímero injertado disminuye. Además, se presentó una relación proporcional en cuanto

al tamaño del macromonomero. Es decir que, cuando el macromonomero presenta mayor peso molecular las microesferas se hacen más grandes (ver **Figura 5**). La investigación realizada por Kim confirma el hecho que, el macromonomero actúa como agente estabilizante, y también como injerto en la copolimerización (Kim et al., 2005).

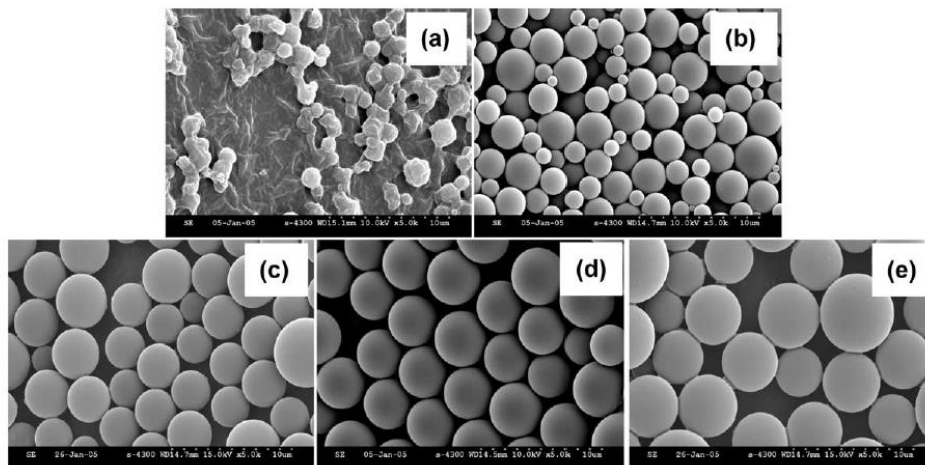


Figura 5. Micrografías de partículas poliméricas obtenidas al sintetizar un polímero de injerto por la técnica de macromonomeros. a) PEG-400, b) PEG-1000, c) PEG-2000, d) PEG-4000, e) PEG-8000. (El número después del código PEG es el peso molecular del macromonomero expresado en Dalton).

4.3- Síntesis de redes poliméricas anfifílicas

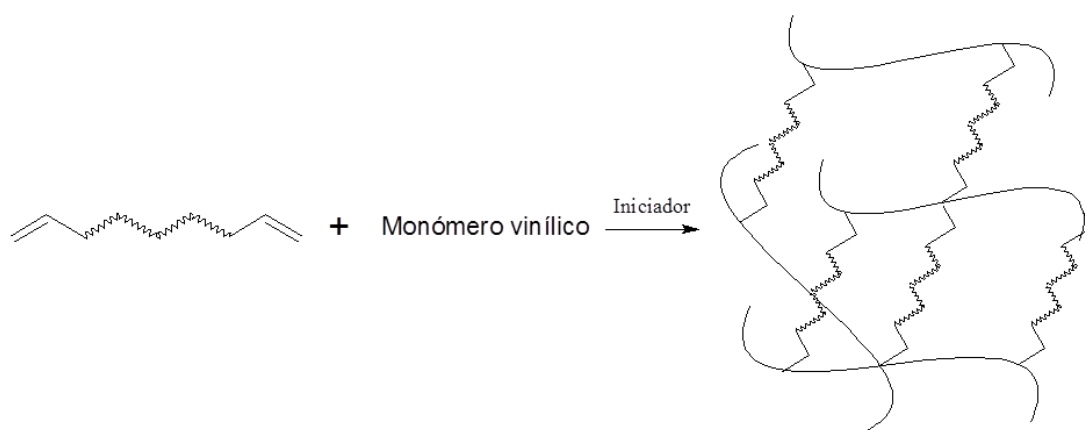
La polimerización vía radicales libres de macromonomeros telequélcos permite obtener diferentes tipos de redes poliméricas con estructuras y propiedades controladas en el proceso de polimerización (Ito, 1998; Ivan, Feldthusen y Müller, 1996). Los investigadores Chen, Kennedy y Allen (1988); y Weber y Stadler (1988), introdujeron las redes copoliméricas anfifílicas como sistemas poliméricos entrecruzados químicamente, los que se caracterizan por: 1) la presencia simultánea de fases hidrófilas e hidrófobas dentro de la red, 2) ambas fases están covalentemente unidas y 3) la incompatibilidad termodinámica entre las fases hidrófilas e hidrófobas permite la separación de microfases. La presencia de ambas fases dentro de la red permite que estos materiales se hinchen e interactúen con disolventes orgánicos y acuosos, los que absorben solutos polares y no polares (Chen et al., 1988; Mespouille, Hedrick y Dubois, 2009; Weber y Stadler, 1988). La asociación de segmentos hidrófilos e hidrófobos en la misma estructura confieren a los materiales obtenidos un conjunto de propiedades que dependerán directamente de la microestructura polimérica de la red (Mespouille et al., 2009).

Esta área de investigación tiene gran relevancia debido a las propiedades y potenciales aplicaciones que presentan los materiales obtenidos, desafiando las aplicaciones específicas de las redes homopoliméricas basadas en polímeros convencionales. Existen estos dos tipos de redes poliméricas

anfífilas: a) redes copoliméricas anfífilas y b) redes anfífilas semi–interpenetradas. La diferencia entre ellas radica en el tipo de entrecruzamiento que presentan las fases hidrófobas e hidrófilas. En las redes copoliméricas anfífilas los segmentos de cadena hidrófila e hidrófoba están covalentemente unidos entre sí. Por su parte, en la red anfífila semi–interpenetrada una red de polímero lineal entrecruzada covalentemente tiene dispersa en su estructura otra cadena polimérica que no está entrecruzada químicamente, generando un entramado o enrejado macromolecular. Ambos tipos de redes presentan significativas diferencias en términos de microestructura, propiedades físicas y propiedades térmicas (Mespouille et al., 2009).

Este tipo de redes pueden ser obtenidas por la copolimerización de macromonómeros con monómeros vinílicos y/o la copolimerización de bismacromonómeros (Contreras, Medina y López-Carrasquero, 2014; 2016; 2017; Feldthusen y Müller, 1996; Mangeon, Renard, Thevenieau y Langlois, 2017). Utilizando macromonómeros telequélcos (bismacromonómeros) y copolimerizando por radicales libres con un monómero hidrófilo o hidrófobo de bajo peso molecular, es posible obtener diferentes tipos de redes poliméricas con propiedades y longitudes controladas en el proceso de polimerización (Ver **Esquema 16**) (Contreras et al., 2014; 2016; 2017).

El control cinético de este sistema de copolimerización se encuentra en la selección de la relación adecuada del iniciador y los comonómeros para generar cadenas de polímeros lineales que permitan el entrecruzamiento. Uno de los factores limitantes de este proceso es la incompatibilidad entre las cadenas hidrófobas e hidrófilas que muchas veces imposibilitan el proceso de copolimerización (Iván, Feldthusen y Müller, 1996).



Esquema 16. Síntesis de redes anfífilas a través de una copolimerización por radicales libres.

Las aplicaciones que las redes copoliméricas anfífilas pueden tener son numerosas, tales como nanoreactores, implantes médicos, dispositivos de inmunoaislamiento, matrices para la liberación controlada de fármacos, superficie para la colonización celular, entre otros (Chang et al., 2019; Escobar et al., 2006; Mespouille et al., 2009; Sabater et al., 2009). Se espera que los diseños de redes copoliméricas anfífilas de poliéteres y poliésteres permitan generar materiales con interesantes

propiedades químicas, físicas y mecánicas, además de la tan preciada biodegradabilidad, la que ha convertido a este tipo de materiales en un campo de investigación desarrollado a gran escala.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta una descripción general de las vías químicas para preparar macromonómeros, haciendo énfasis en aquellos que presentan doble enlace como función polimerizable. Se puede extraer que, en las diversas investigaciones analizadas se han utilizado procesos químicos diferentes para sintetizar estas macromoléculas, las que han dado lugar a varias estructuras cuyas propiedades pueden adaptarse a las aplicaciones previstas. Esta síntesis se puede realizar usando cualquier técnica convencional de polimerización: policondensación, polimerización por coordinación, polimerización iónica viviente y polimerización vía radicales libres viviente y controlada. Le sigue un proceso de introducción de la función polimerizable en el extremo de la cadena polimérica. Los métodos mediante los que se realiza la introducción de la función polimerizable son: terminación e iniciación de una polimerización viviente, modificación química de un extremo de cadena y la técnica de poliadición. Los más utilizados son la iniciación y terminación de una polimerización viviente. Los macromonómeros así sintetizados han sido utilizados en los procesos de homopolimerización y copolimerización para obtener polímeros ramificados y con arquitecturas bien definidas.

Por otro lado, mediante la polimerización de los macromonómeros puede obtenerse una amplia variedad de materiales poliméricos con arquitectura definida del tipo peine, estrella, cepillo, flor y copolímeros de injerto con ramificaciones bien definidas respecto a la longitud de cadena y a la homogeneidad macromolecular.

Por último, los macromonómeros son utilizados con gran éxito en las polimerizaciones heterogéneas para la síntesis de micropartículas con potenciales aplicaciones en el campo biomédico, tales como la liberación controlada de principios activos.

6. REFERENCIAS

- Akinori, A., Ohmori, S., Yamauchi, Y., y Hirabayashi, T. (2002). Micellar polymerization of amphiphilic poly(vinyl alcohol) macromonomer having a methacrylate end group prepared by aldol-type group-transfer polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40(24), 4477–4484. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/pola.10538>
- Barakat, I., Dubois, Ph., Jérôme, R., y Teyssié, Ph. (1993). Macromolecular engineering of polylactones and polylactides. X. Selective end-functionalization of poly(D,L)-lactide. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31(2), 505–514. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080310222>
- Boutevin, B., David, G., y Boyer, C. (2006). Telechelic Oligomers and Macromonomers by Radical Techniques. In: *Oligomers - Polymer Composites - Molecular Imprinting. Advances in Polymer Science*, vol 206. Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-540-46830-1
- Boyer, C., Loubat, C., Robin, J., y Boutevin, B. (2004). Synthesis of functionalized amine oligomers by free-radical telomerization of methyl methacrylate with a peculiar telogen: 2-Aminoethanethiol hydrochloride. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(20), 5146–5160. DOI: 10.1002/pola.20303

- Breitenkamp, K., Simeone, J., Jin, E., y Emrick, T. (2002). Novel Amphiphilic Graft Copolymers Prepared by Ring-Opening Metathesis Polymerization of Poly(ethylene glycol)-Substituted Cyclooctene Macromonomers. *Macromolecules*, 35(25), 9249–9252. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/ma021094v>
- Chang, H., Li, Ch., Huang, R., Su, R., Qiac, W., y Hea, Z. (2019). Amphiphilic hydrogels for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 10(18), 2891-3036. Recuperado de <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/tb/c9tb00073a#!divAbstract>
- Chen, D., Kennedy, J., y Allen, A. (1988). Amphiphilic Networks. I. Network synthesis by copolymerization of methacryloyl-capped polyisobutylene with 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate and characterization of the networks. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry*, 25(4), 389-401.
- Cho, H., Krys, P., Szcześniak, K., Schroeder, H., Park, S., Jurga, S., Buback, M., y Matyjaszewski, K. (2015). Synthesis of Poly(OEOMA) Using Macromonomers via “Grafting-Through” ATRP. *Macromolecules*, 48(18), 6385-6395. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01592.
- Christodoulou, S., Iatrou, H., Lohse, D., y Hadjichristidis, N. (2005). Anionic copolymerization of styrenic-tipped macromonomers: A route to novel triblock–comb copolymers of styrene and isoprene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43(18), 4030–4039. DOI: 10.1002/pola.20890
- Cianga, I., y Yagci, Y. (2002). Synthesis and characterization of comb-like polyphenylenes via Suzuki coupling of polystyrene macromonomers prepared by atom transfer radical polymerization. *European Polymer Journal*, 38(4), 695-703. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00245-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00245-2)
- Contreras, J., Medina, D., y López-Carrasquero, F. (2014). Síntesis y polimerización de bismacromonómeros de polietilenglicol. *Avances en Química*, 9(3), 107-114. Recuperado de <https://pdfs.semanticscholar.org/6f7d/25930c238ddb969f790a541f46f98cb6261.pdf>
- Contreras, J., Medina, D., y López-Carrasquero, F. (2016). Síntesis y polimerización de bis-macromonómeros de poli(ε-caprolactona). *Avances en Química*, 11(2), 77-85. Recuperado de <https://www.redalyc.org/pdf/933/93347418004.pdf>
- Contreras; J.M., Medina, D.A., y López-Carrasquero, F. (2017). Síntesis de redes anfifílicas: copolimerización de bismacromonómeros de policaprolactona y poli(etilen glicol). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 18(1), 47–62. Recuperado de <https://reviberpol.files.wordpress.com/2019/06/2017-18-1-contreras-y-col.pdf>
- Cretu, A., Gattin, R., Brachais, L., y Barbier-Baudry, D. (2004). Synthesis and degradation of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-graft-poly(ε-caprolactone) copolymers. *Polymer Degradation and Stability*, 83(3), 399-404. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2003.09.001
- Dakin, J.M., Shanmugam, K., Twigg, Ch., Whitney, R.A., y Parent, J.S. (2015). Isobutylene-rich macromonomers: Dynamics and yields of peroxide-initiated crosslinking. *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 53(1), 123-132.
- Degirmenci, M., Izgin, O., y Yagci, Y. (2004). Synthesis and characterization of cyclohexene oxide functional poly(ε-caprolactone) macromonomers and their use in photoinitiated cationic homo- and copolymerization”. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(13), 3365–3372. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/pola.20223>
- Eguiburu, J., Fernandez, M., y San Román, J. (2000). Ring opening polymerisation of L-lactide initiated by oxyethyl methacrylate–aluminium trialkoxides Part 2. End groups exchange. *Polymer*, 41(17), 6439-6445. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00876-9
- Escobar, J., Salmerón, M., Sabater, R., Meseguer, J., Gómez, J., y Monleón, M. (2006). Structure and Properties of Poly(ε-caprolactone) Networks with Modulated Water Uptake. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207(23), 2195-2205. DOI: 10.1002/macp.200600399
- Gur’eva, L., Tkachuk, A., Komarov, B., Bogdanova, L., Estrina, G., Surkov, N., y Rozenberg, B. (2009). Synthesis of amphiphilic network copolymers based on poly(ester dimethacrylates). *Polymer Science Series C*, 51(1), 57-62. Recuperado de <https://doi.org/10.1134/S181123820901010X>
- Hadjichristidis, N., Iatrou, H., Pitsikalis, M., y Mays, J. (2006). Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations. *Progress in Polymer Science*, 31(12), 1068-1132. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.07.002
- Hawker, C.J., Bosman, A.W., y Harth, E. (2001). New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chemical review*, 101(12), 3361-3688. DOI: 10.1021/cr990119u
- Hawker, C.J., Mecerreyes, D., Elce, E., Dao, J., Hedrick, J.L., Barakat, I., Dubois, P., Jérôme, R., y Volksen I. (1997). “Living” free radical polymerization of macromonomers: preparation of well-defined graft copolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 198, 155–166.

- Ishizu, K., Shen, X., y Tsubaki, K. (2000). Radical copolymerization reactivity of methacryloyl-terminated poly(ethylene glycol methylether) with vinylbenzyl-terminated polystyrene macromonomers. *Polymer*, 41(6), 2053-2057.
- Ito, K. (1998). Polymeric design by macromonomer technique. *Progress in Polymer Science*, 23(4), 581-620. Recuperado de <http://polymer.chem.cmu.edu/~kmatweb/2002/Jan-02/PSS/PPS98ItoMacromonomers.pdf>
- Ito, K., y Kawaguchi, S. (1999). Poly(macromonomers): Homo- and Copolymerization. In: Roovers J. (eds) *Branched Polymers I. Advances in Polymer Science*, vol 142. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Ito, K., Tsuchida, H., Hayashi, A., Kitano, T., Yamada, E., y Matsumoto, E. (1985). Reactivity of Poly(ethylene oxide) Macromonomers in Radical Copolymerization. *Polymer Journal*, 17(7), 827-839. Recuperado de <https://doi.org/10.1295/polymj.17.827>
- Ivan, B., Feldthusen, J., y Müller, A. (1996). Synthesis strategies and properties of smart amphiphilic networks. *Macromolecular Symposia*, 102(1), 81-90. DOI: 10.1002/masy.19961020112
- Izawa, M., Nunomoto, S., y Kawakami, Y. (1993). Synthesis and polymerization of aromatic polyamide and polyester macromonomers. *Polymer journal*, 25(8), 873-881. Recuperado de <https://doi.org/10.1295/polymj.25.873>
- Kaneyoshi, H., y Matyjaszewski, K. (2007). Synthesis of a linear polyethylene macromonomer and preparation of polystyrene-graft-polyethylene copolymers via grafting-through atom transfer radical polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(1), 3-13. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/app.26048>
- Kim, S., Lee, K., Jung, H., Shim, S., Lee, B., y Choe, S. (2005). Macromonomers having different molecular weights of polyethylene glycol and end group functionalities in dispersion polymerization of styrene. *Polymer*, 46(19), 7974-7981. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.06.055
- Kuckling, D., y Wohlrab, S. (2002). Synthesis and characterization of bireponsive graft copolymer gels. *Polymer*, 43(4), 1533-1536. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00731-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00731-5)
- Kunisada, H., Yuki, Y., Kondo, S., Nishimori, Y., y Masuyama, A. (1991). "Synthesis of new polyguanamine macromonomers by self-polyaddition and their copolymerization". *Polymer Journal*, 23(12), 1455-1465. Recuperado de <https://doi.org/10.1295/polymj.23.1455>
- Lievens, S., y Goethals, E. (1996). Synthesis of end-group functionalized poly(octadecyl vinyl ether). *Polymer International*, 41(3), 277-282. Recuperado de [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199611\)41:3<277::AID-PI593>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199611)41:3<277::AID-PI593>3.0.CO;2-%23)
- Mangeon, C., Renard, E., Thevenieau, F., y Langlois, V. (2017). Networks based on biodegradable polyesters: An overview of the chemical ways of crosslinking. *Materials Science and Engineering: C*, 80(1), 760-770. DOI: 10.1016/j.msec.2017.07.020
- Matyjaszewski, K., Beers, K., Kernd, A., y Gaynor, S. (1998). Hydrogels by atom transfer radical polymerization. I. Poly(*N*-vinylpyrrolidinone-*g*-styrene) via the macromonomer method. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36(5), 823-830.
- Mespouille, L., Hedrick, J., y Dubois Ph. (2009). Expanding the role of chemistry to produce new amphiphilic polymer (co)networks. *Soft Matter*, 5(24), 4878-4892. <https://doi.org/10.1039/B910041P>
- Moad, G., y Rizzardo, E. (2016). The history of nitroxide-mediated polymerization. In *Nitroxide mediated polymerization: from fundamentals to applications in materials science*. Edited by Didier Gigmes. Royal Society of Chemistry, Cambridge-UK.
- Ohnaga, T., y Sato, T. (1996). Synthesis of poly(vinyl acetate) macromonomers and preparation of poly(vinyl acetate) grafted copolymers and poly(vinyl alcohol) grafted copolymers. *Polymer*, 37(16), 3729-3735. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00176-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00176-0)
- Ohtaki, H., Deplace, F., Vo, G.D., LaPointe, A.M., Shimizu, F., Sugano, T., Kramer, E.J., Fredrickson, G.H., y Coates, G.W. (2015). Allyl-Terminated Polypropylene Macromonomers: A Route to Polyolefin Elastomers with Excellent Elastic Behavior. *Macromolecules*, 48(20), 7489-7494. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01975>
- Patton, D., y Advincula, R. (2006). A versatile synthesis route to macromonomers via RAFT polymerization. *Macromolecules*, 39(25), 8674-8683. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/ma061382h>
- Rempp, P.F., y Franta, E. (1984). Macromonomers: Synthesis, characterization and applications. In: *Polymerization Reactions. Advances in Polymer Science*, vol 58. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Sabater, R., Escobar, J., Meseguer, J., Balado, A., Gómez, J., y Salmerón M. (2009). Segmental dynamics in poly(ϵ -caprolactone)/poly(L-lactide) copolymer networks. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 47(2), 183-193.

- Schnabelrauch, M., Vogt, S., Larcher, Y., y Wilke, I. (2002). Biodegradable polymer networks based on oligolactide macromers: synthesis, properties and biomedical applications. *Biomolecular Engineering*, 19(2-6), 295-298.
- Schreur-Piet, I., y Heuts; J. (2017). In situ stabilizer formation from methacrylic acid macromonomers in emulsion polymerization. *Polymer Chemistry*, 8(43), 6654-6664. Recuperado de <https://doi.org/10.1039/C7PY01583F>
- Se, K., Inoue, N., y Yamashita, M. (2005). Anionic living polymerization of macromonomers: Preparation of a particle-like purging reagent and characterization of poly(macromonomer)s. *Polymer*, 46(23), 9753–9761.
- Shinoda, H., y Matyjaszewski, K. (2001). Structural Control of Poly(Methyl Methacrylate)-g-poly(Lactic Acid) Graft Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). *Macromolecules*, 34(18), 6243–6248. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/ma0105791>
- Teodorescu, M. (2001). Synthesis of (vinyl acetate)-terminated polystyrene macromonomers by free-radical polymerization in the presence of vinyl iodoacetate. *European Polymer Journal*, 37(7), 1417-1422. DOI: 10.1016/S0014-3057(00)00253-6
- Tortosa, K., Miola, C., y Hamaide, T. (1997). Synthesis of low molecular weight-hydroxy polycaprolactone macromonomers by coordinated anionic polymerization in protic conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 65(12), 2357–2372.
- Weber, M., y Stadler, R. (1988). Hydrophilic-hydrophobic two-component polymer networks: 1. Synthesis of reactive poly(ethylene oxide) telechelics. *Polymer*, 29(6), 1064-1070. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90016-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90016-X)
- Wohlrab, S., y Kuckling, D. (2001). Multisensitive Polymers Based on 2-Vinylpyridine and N-Isopropylacrylamide. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 39(21), 3797–3804. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/pola.10026>
- Wood, C., y Cooper, A. (2003). Synthesis of Polystyrene by Dispersion Polymerization in 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R134a) Using Inexpensive Hydrocarbon Macromonomer Stabilizers. *Macromolecules*, 36(20), 7534–7542. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/ma030063c>
- Yamada, K., Miyazaki, M., Ohno, K., Fukuda, T., y Minoda, M. (1999). Atom Transfer Radical Polymerization of Poly(vinyl ether) Macromonomers. *Macromolecules*, 32(2), 290–293. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/ma981415w>
- Zhang, X., y Dai, Y. (2019). Recent development of brush polymers via polymerization of poly(ethylene glycol)-based macromonomers. *Polymer Chemistry*, 10(18), 2212-2. Recuperado de <https://doi.org/10.1039/C9PY00104B>

INHIBICIÓN DEL CRECIMIENTO DE *Salmonella* spp y *Staphylococcus aureus* POR EFECTO DEL ACEITE ESENCIAL DE ORÉGANO EN UNA PELÍCULA BIODEGRADABLE ACTIVA DE ÁCIDO POLILÁCTICO

Anderson Pazmiño Castro^{1*}, Ana Campuzano Vera², Karina Marín Morocho²

¹Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Técnica de Manabí, Av. José María Urbina y Che Guevara, Portoviejo, Ecuador. E-mail: apazmino@utm.edu.ec

²Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Agraria del Ecuador, Av. 25 de Julio y Pio Jaramillo, Guayaquil, Ecuador. E-mail: acampuzano@uagraria.edu.ec, kmarin@uagraria.edu.ec.

*Autor para la correspondencia: apazmino@utm.edu.ec

Recibido: 02-10-2019 / Aceptado: 14-4-2020 / Publicación: 30-04-2020

Editor Académico: María del Rosario Brunetto

RESUMEN

Con la finalidad de reducir el número de personas afectadas por enfermedades transmitidas por alimentos, se elaboraron películas biodegradables activas con propiedades antibacterianas a partir de ácido poliláctico, polietilenglicol, y aceite esencial de orégano (*Origanum vulgare*) al 1% (p/p) y 2 % (p/p). Las películas biodegradables activas fueron elaboradas mediante el método de evaporación del solvente. Se evaluó la acción antibacteriana de las películas biodegradables activas mediante un ensayo de inhibición a la adhesión microbiana contra *Salmonella* spp. y *Staphylococcus aureus*. Se pudo establecer que los porcentajes de aceite esencial aplicados tienen poco efecto inhibitorio sobre *Staphylococcus aureus*, mientras que para *Salmonella* spp. hay un efecto directo sobre la inhibición, cuando la concentración de aceite esencial es del 2% (p/p). Para una concentración del 1% (p/p), el efecto inhibitorio observado fue pobre. Los resultados indican que las bacterias Gram-negativas *Salmonella* spp son más susceptibles al daño en la pared celular provocado por el aceite esencial de orégano, debido al menor espesor de la misma. En contraste, el mayor grosor de la pared celular que presentan las bacterias Gram-positivas *Staphylococcus aureus* exige, en principio, de un tiempo mayor para poder producir la lisis celular. Las películas biodegradables activas con aceite esencial de orégano pueden emplearse para la conservación de los alimentos como una tecnología de barrera en conjunto con otros mecanismos de control microbiano y así minimizar tratamientos térmicos severos o reducir la utilización de aditivos alimentarios, que en concentraciones inadecuadas pueden producir cierta toxicidad.

Palabras clave: películas biodegradables activas, contaminación de alimentos, inhibición bacteriana.

INHIBITION OF *Salmonella* spp y *Staphylococcus aureus* GROWTH BY *Origanum vulgare* ESSENTIAL OIL IN A POLYLACTIC ACID BIODEGRADABLE FILM

ABSTRACT

In order to reduce the number of people affected by foodborne illnesses, active biodegradable films with antibacterial properties were made with polylactic acid, polyethylene glycol, and essential oil of oregano (*Origanum vulgare*) at 1% (w/w) and 2% (w/w). The active biodegradable films were made using solvent evaporation method. The active biodegradable films antibacterial action was evaluated by microbial adhesion inhibition test against *Salmonella* spp. and *Staphylococcus aureus*. It was established that the percentages of essential oil used have little inhibitory effect on *Staphylococcus aureus*, while for *Salmonella* spp. there is a direct effect on inhibition, when the essential oil concentration is 2% (w/w). For a concentration of 1% (w/w), the observed inhibitory effect was poor. The results indicate that Gram-negative bacteria *Salmonella* spp are more susceptible to cellular wall damage caused by oregano essential oil, due to its lower thickness. In contrast, the greater thickness of the cell wall that *Staphylococcus aureus*, Gram-positive bacteria has, requires, in principle, a longer time to produce cell lysis. Biodegradable active films with oregano essential oil can be



used for food preservation as a barrier technology in conjunction with other microbial control mechanisms, thus minimizing severe heat treatments or reducing the use of food additives that, in inadequate concentrations can produce some toxicity.

Keywords: active biodegradable films, food pathogens, bacterial inhibition.

EFEITO DE INIBIÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO EM UM FILME ATIVO BIODEGRADÁVEL DE ÁCIDO POLILÁCTICO

RESUMO

Para reduzir o número de pessoas afetadas por doenças transmitidas por alimentos, filmes biodegradáveis ativos com propriedades antibacterianas foram feitos de ácido polilático, polietilenoglicol e óleo essencial de orégano (*Origanum vulgare*) com 1% (p/p) e 2% (p/p). Os filmes biodegradáveis ativos foram feitos usando o método de evaporação do solvente. A ação antibacteriana dos filmes biodegradáveis ativos foi avaliada por meio de um teste de inibição da adesão microbiana contra *Salmonella* spp. e *Staphylococcus aureus*. Foi estabelecido que as porcentagens de óleo essencial aplicado exercem pouco efeito inibitório sobre *Staphylococcus aureus*, enquanto *Salmonella* spp. há um efeito direto na inibição, quando a concentração do óleo essencial é de 2% (p/p). Para uma concentração de 1% (p/p), o efeito inibitório observado foi baixo. Os resultados indicam que as bactérias Gram-negativas são mais suscetíveis a danos na membrana causados pelo óleo essencial de orégano, devido à sua menor espessura. Por outro lado, a maior espessura da parede celular apresentada pelas bactérias altamente positivas requer, em princípio, mais tempo para produzir a lise celular. Filmes ativos biodegradáveis com óleo essencial de orégano podem ser usados para preservação de alimentos como uma tecnologia de barreira em conjunto com outros mecanismos de controle microbiano, minimizando tratamentos térmicos severos ou reduzindo o uso de aditivos alimentares, que em concentrações inadequadas podem produzir alguma toxicidade.

Palavras-chave: biopolímero; comida; inibição bacteriana; patógenos

Citación sugerida: Pazmiño, A., Campuzano, A., Marín, K. (2020). Inhibición del crecimiento de *Salmonella* spp y *Staphylococcus aureus* por efecto del aceite esencial de orégano en una película biodegradable activa de ácido poliláctico. *Revista Bases de la Ciencia*, 5(1), 41-50. DOI: 10.33936/rev_bas_de_la_ciencia.v5i1.2035 Recuperado de: <https://revistas.utm.edu.ec/index.php/Basedelaciencia/article/view/2035>

Orcid IDs:

MSc. Anderson Pazmiño Castro: <https://orcid.org/0000-0002-0706-7692>

MSc. Ana Campuzano Vera: <https://orcid.org/0000-0003-0010-4267>

MSc. Karina Marín Morocho: <https://orcid.org/0000-0001-5333-3819>

Dra. María del Rosario Brunetto: <https://orcid.org/0000-0003-3848-5130>

1. INTRODUCCIÓN

El ácido poliláctico (PLA) es un biopolímero semicristalino obtenido de recursos renovables, como el maíz y el azúcar, tras un proceso de polimerización controlada de ácido láctico. Sus características de transparencia, inocuidad y biodegradabilidad lo hacen un polímero idóneo para el envasado alimentario y para reducir el uso de poliolefinas (Blanot, 2014; Burgos Martino, y Jiménez, 2013; Ruellan, Guinault, Sollogoub, Ducruet y Domenek, 2015).

La industria de alimentos y la academia dentro de este campo, además de intentar reducir el uso de polímeros de lenta degradación, deben sumar mecanismos que permitan reducir el número de personas que padecen de enfermedades transmitidas por alimentos y con ello también disminuir el impacto socioeconómico que estas enfermedades suscitan (Jahid y Ha, 2012; Jorquera, Galarce y Borie, 2015; Tauxe, Doyle, Kuchenmüller, Schlundt y Stein, 2010). A nivel mundial, se estima que las enfermedades de transmisión alimentaria afectan a uno de cada diez personas, ocasionan 420000 muertes al año. Esta estimación mundial involucra a 31 agentes alimentarios causantes de 32 enfermedades: 11 agentes etiológicos de enfermedades diarreicas (1 virus, 7 bacterias y 3 protozoos), 7 de enfermedades infecciosas invasivas (1 virus, 5 bacterias y 1 protozoo), 10 helmintos y 3 productos químicos. Las enfermedades diarreicas representan el 95% de la enfermedades de transmisión alimentaria en la región, siendo los principales agentes etiológicos, Norovirus, *E. coli*, *Campylobacter*, y *Salmonella* no tifoidea (WHO, 2015).

Los Centros para el Control y Prevención de Enfermedades estiman que sólo en los Estados Unidos, 48 millones de personas son afectadas por enfermedades transmitidas por alimentos (CDC, 2018). Del total de esta estimación, el 20% se enferman a causa de 31 patógenos conocidos transmitidos por los alimentos, y 80% son afectados por agentes no especificados que están en los alimentos pero que no han sido verificados. Los patógenos que causan la mayoría de las enfermedades son, el norovirus (58%), *Salmonella* spp. (11%), *C. perfringens* (10%), *Campylobacter* spp. (9%), y *Staphylococcus aureus* (3%). A pesar de que los virus son los principales patógenos, el 64% de las hospitalizaciones estimadas, son causadas por bacterias, de las cuales el 35% de ellas son por *Salmonella* spp. y 15% por *Campylobacter* spp. De igual manera, el 64% de las muertes estimadas son causadas por bacterias, provocadas principalmente por *Salmonella* spp. (28%) y *Listeria monocytogenes* (19%) (Scallan et al., 2011).

La aplicación de aceites esenciales puede mejorar las propiedades antimicrobianas de los empaques, y así sumar esfuerzos ante el desafío de reducir la contaminación de los alimentos con bacterias patógenas (Lv, Liang, Yuan, y Li, 2011; Sung et al., 2013). El efecto antimicrobiano de diferentes aceites esenciales contra patógenos que producen enfermedades alimentarias ha sido reportado (Calo,

Crandall, O'Bryan, y Ricke, 2015; Franz y Novak, 2009), incluido entre ellos el aceite de orégano (*Origanum vulgare*), que es ampliamente utilizado en la industria alimentaria, por ser reconocido como seguro por la FDA y por su alto poder antioxidante y antimicrobiano, que tiene efecto en la preservación de la calidad química, sensorial, nutricional y microbiológica de los alimentos (Asensio, 2013; Patiño, Moreno, y Chaparro, 2012; Ventura, Millones, Auquiñivin, Vásque, y Tafur, 2011).

El aceite esencial de orégano puro tiene diferentes proporciones de carvacrol, timol, 1,8-cineol, p-cimeno y otros, que varían en concentración dependiendo de la especie, edad fisiológica de la planta, ubicación geográfica y condiciones ambientales en las que se encuentra (Albado Plaus, Saez Flores, y Grabiél Ataucusi, 2001; Asensio, 2013; Franz y Novak, 2009; Ventura et al., 2011). La actividad antimicrobiana de este aceite esencial ha sido atribuida a sus compuestos terpenoides y partículas fenólicas volátiles, principalmente carvacrol y timol, que provocan daño en la membrana citoplasmática de los microorganismos, causando la muerte celular (Calo et al., 2015; Rhayour, Bouchikhi, Tantaoui-Elaraki, Sendide, y Remmal, 2003; Sung et al., 2013).

Con la finalidad de evitar la contaminación bacteriana de alimentos frescos o mínimamente procesados, y con ello reducir el número de personas que son afectadas por enfermedades transmitidas por alimentos, el objetivo de este estudio es desarrollar un envase biodegradable activo con propiedades antibacterianas a base de PLA y aceite esencial de orégano (*Origanum vulgare*), con posible uso potencial para la industria de los alimentos, tomando como modelo para su evaluación a los microorganismos patógenos *Salmonella* spp. y *Staphylococcus aureus* que se encuentran entre los cinco principales microorganismos que contribuyen al contagio de enfermedades transmitidas por alimentos (CDC, 2018).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Ácido poliláctico (PLA-IngeoTM Biopolymer 2003D) fue adquirido en forma de pellets de Nature Works® Co. LLC (Estados Unidos). El plastificante polietilenglicol (PEG400) y el solvente cloroformo fueron adquiridos de Loba Chemie Pvt. Ltd (India).

El aceite esencial de orégano (*Origanum vulgare*) fue adquirido en Nowfoods (Estados Unidos), 100% puro, con un contenido mínimo de 55% de carvacrol, derivado de la región del Mediterráneo oriental, obtenido por arrastre de vapor.

Los medios de cultivos y reactivos para las pruebas microbiológicas fueron comprados en Difco (Estados Unidos). Las bacterias patógenas *Staphylococcus aureus* y *Samonella* spp. utilizadas en esta investigación, fueron aisladas y cultivadas por el Centro de Investigaciones Biotecnológicas del Ecuador (CIBE, Ecuador).

2.1. Concentración mínima inhibitoria del aceite esencial de orégano

Para determinar la concentración mínima inhibitoria (CMI) del aceite esencial de orégano, se procedió de acuerdo a la metodología descrita por Haba et al. (2014) con ligeras modificaciones. Brevemente, la CMI fue determinada mediante ensayo de microdilución en caldo nutritivo y suplementado con agar nutritivo al 0,15% (p/v). Se adicionaron 50 μ L de este caldo que se distribuyeron desde el segundo hasta el doceavo pocillo en cada fila de una placa de microtitulación de polipropileno (HDM Cia. Ltda, Ecuador) de 96 pocillos.

Una dilución de aceite esencial de orégano al 4% fue preparada, y de esta dilución se vertieron 100 μ L al primer pocillo de cada fila de la placa de microtitulación; y luego 50 μ L en dilución escalar fueron transferidos desde el segundo al onceavo pocillo. Al pocillo 12 no se le agregó el aceite esencial y se lo consideró como control de crecimiento. Posteriormente, a cada pocillo, exceptuando al pocillo 11 de cada fila que sirvió como blanco, se le agregaron 50 μ L de una suspensión microbiana con una concentración aproximada de 10^5 - 10^6 UFC/mL. El ensayo se hizo por cuadruplicado, de tal manera que 4 filas de la placa fueron llenadas con *Salmonella* spp. y 4 filas con *Staphylococcus aureus*. De esta forma, la concentración final del aceite esencial en el primer pocillo fue de 2% (v/v) y en el undécimo pocillo de 0,00196% (v/v). Las placas se incubaron a 37°C durante 18 h.

2.2. Elaboración de películas biodegradables activas

Las películas biodegradables activas fueron preparadas a través de la modificación del método de evaporación del solvente descrito por Concilio et al. (2015), en el cual 0,45 g de PLA fueron mezclados con 0,045 g (10% con respecto al PLA) de PEG400. La mezcla fue disuelta en 20 mL de cloroformo a temperatura ambiente hasta que el PLA se disuelva, con agitación continua a 250 rpm y agregando la cantidad suficiente de cloroformo para mantener el volumen. El aceite esencial de orégano en concentraciones de 1% (p/p) y 2% (p/p) con respecto al PLA, fue añadido a la solución de cloroformo y PLA/PEG400, con agitación hasta que el aceite estuviera disuelto. A continuación, la solución fue vertida en cajas Petri, agregando $5 \pm 0,5$ g de solución en cada una de ella, y finalmente se dejó durante 24 h a temperatura ambiente dentro de la cámara de extracción para que el solvente se evapore. El espesor final de las películas fue medido en un micrómetro (Qualitest, USA).

2.3. Ensayo de anti-adherencia en superficie de la película activa con aceite esencial de orégano

El efecto de adherencia de los microorganismos sobre la película activa con aceite esencial de orégano fue realizada modificando el método aplicado por Coronel-León, Marqués, Bastida, y Manresa (2015). En resumen, las películas activas recibieron un pretratamiento de esterilización con luz UV durante 24 horas. De allí, una película activa fue inoculada con *Salmonella* spp. ha una concentración

de 10^4 UFC/mL y se dejó incubar a temperatura ambiente por 24 horas. Igual procedimiento se realizó con otra película activa, pero con inoculación de *Staphylococcus aureus*. Este procedimiento se realizó por duplicado para cada microorganismo y concentración de aceite esencial de orégano. Como control se tuvo una película activa a la cual no se inocularon microorganismos, tan solo caldo nutritivo. Después del tiempo de incubación, las películas activas fueron lavadas dos veces con 1 mL de agua destilada, y luego las bacterias adheridas fueron fijadas con 1 mL de etanol. Se colocaron en la estufa a 80°C hasta evaporar el etanol, y de allí se tiñeron con 200 µL de cristal violeta. Posteriormente, las películas activas fueron lavadas con abundante agua. Las películas activas teñidas fueron comparadas con el control, para establecer cualitativamente el efecto de inhibición sobre los dos microorganismos evaluados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Concentración mínima inhibitoria (CMI) del aceite esencial de orégano

La CMI alcanzada con el aceite de orégano para *Salmonella* spp. es de 0,016% (v/v) y para *Staphylococcus aureus* de 0,031% (v/v). Estos resultados demuestran la actividad antimicrobiana del aceite esencial de orégano, que es desarrollada fundamentalmente por sus principios activos, carvacrol y timol, que provocan la lisis bacteriana (Calo et al., 2015; Lambert et al., 2001; Rhayour et al., 2003).

La CMI para *Salmonella* spp. es menor a la CMI reportada por Pesavento et al., (2015) para *Salmonella enteritidis* (0,25% - 0,125 %, v/v), y la CMI reportada por Oussalah, Caillet, Saucier, y Lacroix (2007) para *Salmonella typhimurium* (0,05 %, v/v).

La CMI para *Staphylococcus aureus* se encuentra dentro del rango de CMI reportado por Nostro et al. (2007) para varias cepas de este microorganismo; los cuales estuvieron entre 0,015-0,062 % (v/v). Sin embargo, la CMI para *Staphylococcus aureus* es baja frente al valor de CMI de 2% reportado por Carhuallanqui, Salazar, y Ramos (2020), en donde el resultado fue atribuido a una baja concentración de carvacrol y timol.

Las diferencias encontradas pueden deberse principalmente al método empleado para encontrar la CMI, y también a las características inherentes al aceite esencial empleado, que involucra la variedad, edad fisiológica, zona geográfica y periodo de cosecha de la planta utilizada (Asensio, 2013; Burt, 2004; Franz y Novak, 2009; Ventura et al., 2011).

3.2. Elaboración de películas biodegradables activas

Las películas activas elaboradas por el método evaporación del solvente fueron transparentes, con un espesor promedio de $30 \pm 5 \mu\text{m}$ y con un diámetro aproximado de 9 cm.

Se logró obtener una película activa en donde se pudo observar una buena solubilidad de los componentes con el polímero. La compatibilidad del aceite esencial de orégano con la matriz polimérica fue notable, y está acorde con lo expuesto por Sung et al. (2013), en donde la utilización de este aceite esencial en cantidades razonables no interrumpe la fase cristalina y la interacción intermolecular de las cadenas de polímeros, impregnándose adecuadamente entre ellas porque el tamaño de las partículas que lo componen así lo permite; y por ende no afecta notablemente las propiedades físicas y mecánicas, y la estabilidad térmica de los polímeros.

3.3. Ensayo de anti-adherencia en la superficie de la película activa con aceite esencial de orégano

Los resultados de comparación de la tinción de las películas activas con el control (**Figura 1**), permiten determinar que los porcentajes de aceite esencial aplicados tienen poco efecto inhibitorio sobre *Staphylococcus aureus*, mientras que para *Salmonella* spp., la mayor concentración de aceite (2% p/p) tuvo un buen efecto de inhibición y un menor efecto en la concentración más baja (1% p/p).

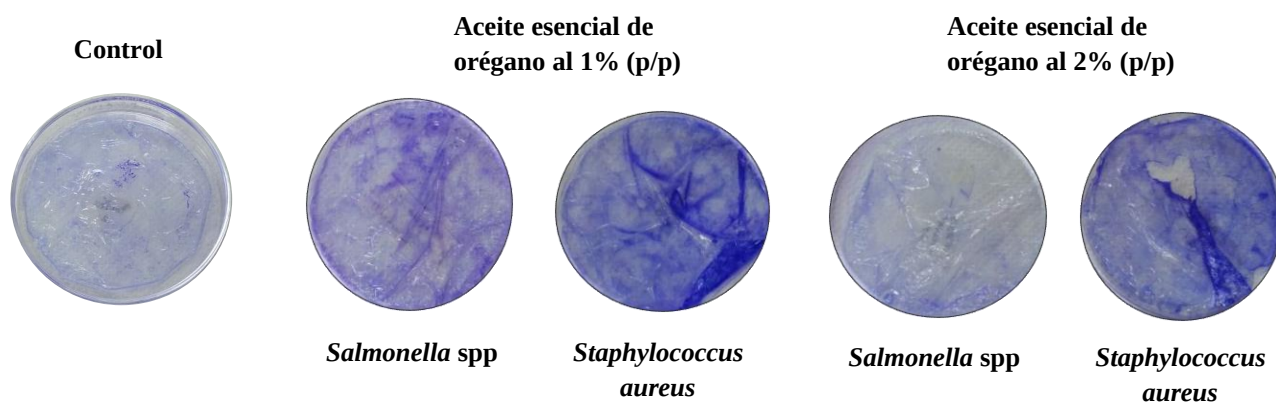


Figura 1. Comparación de inhibición a la adhesión de *Salmonella* spp. y *Staphylococcus aureus* en las películas biodegradables activas de PLA con 1% (p/p) y 2% (p/p) de aceite esencial de orégano.

Los resultados de inhibición obtenidos en el presente trabajo son similares al estudio realizado por Patiño et al. (2012), donde concentraciones de 1% y 2% (p/p) de aceite esencial de orégano en películas comestibles de pectina sobre lechuga mínimamente procesada evidencia una gran inhibición de bacterias entre ellas *Salmonella* spp. y *Escherichia coli*.

Los resultados obtenidos potencian la aplicación del aceite esencial de orégano en polímeros biodegradables como el PLA, logrando una película en donde las propiedades antibacterianas del

aceite esencial pueden ser aprovechadas para impedir que patógenos usen a los alimentos como vehículos para causar enfermedades a las personas que los ingieren.

Tomando en cuenta la CMI obtenida en este trabajo de investigación para los microorganismos probados y los porcentajes de aceites aplicados, es posible considerar que una proporción del aceite esencial está siendo empaquetado en la matriz, condición que no permite una rápida liberación del aceite sobre la superficie, retardando por esta vía el efecto sobre las bacterias que ofrezcan mecanismos de resistencia o aquellas con un capa más gruesa de peptidoglicano, como en el caso de *Staphylococcus aureus*.

4. CONCLUSIONES

Se logró obtener películas biodegradables activas que pueden ayudar a reducir la incidencia de enfermedades transmitidas por alimentos. Se pudo agregar satisfactoriamente el aceite esencial de orégano en la matriz polimérica en concentraciones de 1% (p/p) y 2% (p/p). En el caso de la *Salmonella* spp el uso del aceite de orégano a la concentración del 2% (p/p) fue exitosa. Sin embargo, para la *Staphylococcus aureus* los resultados observados no fueron satisfactorios. Se observó un efecto de inhibición pobre incluso a la mayor concentración del aceite esencial estudiada. Estos resultados preliminares hacen necesario extender el estudio utilizando concentraciones de aceite superiores al 2% (p/p). Las bacterias Gram-negativas, como *Salmonella* spp., son más susceptibles al daño en la membrana provocado por el aceite esencial de orégano, debido a un menor espesor en la misma; en cambio, en las Gram-positivas, como *Staphylococcus aureus*, tomaría más tiempo para producir la lisis celular debido a su membrana celular más gruesa.

Las películas biodegradables activas con aceite esencial de orégano pueden ser utilizadas en el campo de la conservación de los alimentos como una tecnología de barrera orgánica eficaz asociada a otros mecanismos de control. Estas películas biodegradables también pueden utilizarse para minimizar tratamientos térmicos severos o la utilización de aditivos alimentarios que a concentraciones inadecuadas pueden causar toxicidad. Es recomendable ampliar el estudio inhibitorio hacia otros microorganismos, como los hongos, debido a que muchos alimentos son susceptibles al deterioro fúngico. Las películas biodegradables activas pueden ser apropiadas para el envasado de productos a base de carne y para vegetales mínimamente procesadas.

5. REFERENCIAS

- Albado Plaus, E., Saez Flores, G., y Grabiell Ataucusi, S. (2001). Composición química y actividad antibacteriana del aceite esencial del *Origanum vulgare* (orégano). *Revista Médica Herediana*, 12(3), 16–19.
- Asencio, C.M. (2013). Variedades de orégano como conservante antimicrobiano, antioxidante y de las propiedades sensoriales de alimentos: queso cottage, ricota y aceite de oliva (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Córdoba. Recuperada de <https://rdu.unc.edu.ar/bitstream/handle/11086/1692/Asencio%20->

[%20Utilizaci%C3%B3n%20de%20aceites%20esenciales%20de%20variedades%20de%20or%C3%A9gano%20como%20conservante....pdf?sequence=1&isAllowed=y](#)

- Blanot, V. (2014). *Desarrollo de formulaciones (PLA) con actividad antimicrobiana para el uso en envasado activo en aplicaciones alimentarias* (Tesis de maestría). Universidad Politécnica de Valencia. Recuperada de https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/36134/TFM_Victoria%20Blanot_2014.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Burgos, N., Martino, V. P., y Jiménez, A. (2013). Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid. *Polymer Degradation and Stability*, 98(2), 651–658. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.009>
- Burt, S. (2004). Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods--a review. *International Journal of Food Microbiology*, 94(3), 223–253. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2004.03.022>
- Calo, J. R., Crandall, P. G., O'Bryan, C. A., y Ricke, S. C. (2015). Essential oils as antimicrobials in food systems – A review. *Food Control*, 54, 111–119. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.12.040>
- Carhuallanqui, A., Salazar, M., y Ramos, D. (2020). Efecto antimicrobiano del aceite esencial de Orégano frente a *Listeria monocytogenes* y *Staphylococcus aureus*, 22(1), 25–33.
- CDC. (2018). Microbios y enfermedades transmitidos por los alimentos. Recuperado de <https://www.cdc.gov/foodsafety/es/foodborne-germs-es.html>
- Concilio, S., Iannelli, P., Sessa, L., Olivieri, R., Porta, A., De Santis, F., ... Piotto, S. (2015). Biodegradable antimicrobial films based on poly(lactic acid) matrices and active azo compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(33). Recuperado de <https://doi.org/10.1002/app.42357>
- Coronel-León, J., Marqués, A. M., Bastida, J., y Manresa, A. (2015). Optimizing the production of the biosurfactant lichenysin and its application in biofilm control. *Journal of Applied Microbiology*, 120(1), 99–111. Recuperado de <https://doi.org/10.1111/jam.12992>
- Franz, C., y Novak, J. (2009). Sources of essential oils. *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications* (Vol. 2, pp. 217–220).
- Haba, E., Bouhdid, S., Torrego-Solana, N., Marqués, A. M., Espuny, M. J., García-Celma, M. J., y Manresa, A. (2014). Rhamnolipids as emulsifying agents for essential oil formulations: Antimicrobial effect against *Candida albicans* and methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *International Journal of Pharmaceutics*, 476(1–2), 134–141. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.09.039>
- Jahid, I. K., y Ha, S. Do. (2012). A review of microbial biofilms of produce: Future challenge to food safety. *Food Science and Biotechnology*, 21(2), 299–316. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s10068-012-0041-1>
- Jorquera, D., Galarce, N., y Borie, C. (2015). El desafío de controlar las enfermedades transmitidas por alimentos: Bacteriófagos como una nueva herramienta biotecnológica. *Revista Chilena de Infectología*, 32(6), 678–688. Recuperado de <https://doi.org/10.4067/S0716-10182015000700010>
- Lambert, R. J. W., Skandamis, P. N., Coote, P. J., y Nychas, G. J. E. (2001). A study of the minimum inhibitory concentration and mode of action of oregano essential oil, thymol and carvacrol. *Journal of Applied Microbiology*, 91(3), 453–462. Recuperado de <https://doi.org/10.1046/j.1365-2672.2001.01428.x>
- Lv, F., Liang, H., Yuan, Q., y Li, C. (2011). In vitro antimicrobial effects and mechanism of action of selected plant essential oil combinations against four food-related microorganisms. *Food Research International*, 44(9), 3057–3064. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.07.030>
- Nostro, A., Roccaro, A. S., Bisignano, G., Marino, A., Cannatelli, M. A., Pizzimenti, F. C., ... Blanco, A. R. (2007). Effects of oregano, carvacrol and thymol on *Staphylococcus aureus* and *Staphylococcus epidermidis* biofilms. *Journal of Medical Microbiology*, 56(4), 519–523. Recuperado de <https://doi.org/10.1099/jmm.0.46804-0>
- Oussalah, M., Caillet, S., Saucier, L., y Lacroix, M. (2007). Inhibitory effects of selected plant essential oils on the growth of four pathogenic bacteria: *E. coli* O157:H7, *Salmonella Typhimurium*, *Staphylococcus aureus* and *Listeria monocytogenes*. *Food Control*, 18(5), 414–420. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2005.11.009>
- atiño, N. R., Moreno, H. M., y Chaparro, M. P. (2012). Efecto de la aplicación de un recubrimiento comestible

antimicrobial y antioxidante a partir de aceite de orégano (*Origanum vulgare*) en la calidad y vida útil de la lechuga (*Lactuca sativa* L.) mínimamente procesada refrigerada. *Alimentos Hoy*; Vol 21, No 26 (2012). Recuperado de http://acta.org.co/acta_sites/alimentos hoy/index.php/hoy/article/view/121/115

- Pesavento, G., Calónico, C., Bilia, A. R., Barnabei, M., Calesini, F., Addona, R., ... Lo Nostro, A. (2015). Antibacterial activity of Oregano, Rosmarinus and Thymus essential oils against *Staphylococcus aureus* and *Listeria monocytogenes* in beef meatballs. *Food Control*, 54, 188–199. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.01.045>
- Rhayour, K., Bouchikhi, T., Tantaoui-Elaraki, A., Sendide, K., y Remmal, A. (2003). The Mechanism of Bactericidal Action of Oregano and Clove Essential Oils and of their Phenolic Major Components on *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis*. *Journal of Essential Oil Research*, 15(4), 286–292. Recuperado de <https://doi.org/10.1080/10412905.2003.9712144>
- Ruellan, A., Guinault, A., Sollogoub, C., Ducruet, V., y Domenek, S. (2015). Manufacturing of advanced biodegradable polymeric components. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(48). Recuperado de <https://doi.org/10.1002/app.42889>
- Scallan, E., Hoekstra, R. M., Angulo, F. J., Tauxe, R. V., Widdowson, M.-A., Roy, S. L., ... Griffin, P. M. (2011). Foodborne Illness Acquired in the United States—Major Pathogens. *Emerging Infectious Diseases*, 17(1), 7–15. Recuperado de <https://doi.org/10.3201/eid1701.P11101>
- Sung, S.-Y., Sin, L. T., Tee, T.-T., Bee, S.-T., Rahmat, A. R., Rahman, W. A. W. A., ... Vikhraman, M. (2013). Antimicrobial agents for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 33(2), 110–123. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2013.08.001>
- Tauxe, R. V., Doyle, M. P., Kuchenmüller, T., Schlundt, J., y Stein, C. E. (2010). Evolving public health approaches to the global challenge of foodborne infections. *International Journal of Food Microbiology*, 139, S16–S28. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2009.10.014>
- Ventura, M., Millones, C. ., Auquiñivin, E. A., Vásque, E. ., y Tafur, A. R. (2011). Evaluación del rendimiento y la acción conservante en carne de cerdo del aceite esencial de orégano (*Origanum vulgare* L.) cultivado en seis zonas altoandinas de Amazonas. *Aporte Santiguino*, 4(2), 185–194. Recuperado de <https://doi.org/10.32911/as.2011.v4.n2.544>
- WHO. (2015). *Estimaciones de la OMS sobre la carga mundial de enfermedades de transmisión alimentaria*. Recuperado de https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/199350/9789241565165_eng.pdf?sequence=1

RESULTADOS SOBRE OPERADORES LLENOS EN ESPACIOS DE HILBERT

Edixo Rosales

Departamento de matemáticas, Facultad Experimental de Ciencias. Maracaibo, Venezuela.

Autor para la correspondencia: edixorosales@gmail.com

Recibido: 5-03-2019 / Aceptado: 15-04-2020 / Publicación: 30-04-2020

Editor Académico: Miguel José Vivas-Cortez.

RESUMEN

Se prueba, entre otros, el siguiente resultado: Sea $T:H \rightarrow H$ un operador autoadjunto inyectivo, y $K:H \rightarrow H$ un operador de Riesz, tal que $K \in \text{Alglat}(T) \cap \{T\}'$. Si $K:H \rightarrow H$ es lleno, entonces $T:H \rightarrow H$ es lleno.

Palabras clave: Operador de Riesz, operador autoadjunto, operador lleno.

RESULTS ON FULL OPERATORS IN HILBERT SPACES

ABSTRACT

It is proved here, among other results, the following: Let $T:H \rightarrow H$ be a self-adjoint injective operator, and $K:H \rightarrow H$ a Riesz operator, such that $K \in \text{Alglat}(T) \cap \{T\}'$. If $K:H \rightarrow H$ is a full operator, then $T:H \rightarrow H$ is a full operator.

Keywords: Riesz operator, self-adjoint operator, full operator.

RESULTADOS SOBRE OPERADORES COMPLETOS EM ESPAÇOS DE HILBERT

RESUMO

O seguinte resultado, entre outros, está provado: Seja $T:H \rightarrow H$ um operador autoadjunto limitado abaixo, e $K:H \rightarrow H$ um operador de Riesz, tal qual $K \in \text{Alglat}(T) \cap \{T\}'$. Se $K:H \rightarrow H$ é um operador completo, então $T:H \rightarrow H$ é um operador completo.

Palavras-chave: operador Riesz, operador autoadjunto completo.

Citación sugerida: Rosales, E. (2020). Resultados sobre operadores llenos en espacios de Hilbert. Revista Bases de la Ciencia, 5(1), 51-62. DOI: 10.33936/rev_bas_de_la_ciencia.v5i1.1686 Recuperado de: <https://revistas.utm.edu.ec/index.php/Basedelaciencia/article/view/1686>

Orcid IDs:

Dr. Edixo Rosales: <https://orcid.org/0000-0001-5764-928X>

Dr. Miguel Vivas: <https://orcid.org/0000-0002-1567-0264>

1.-INTRODUCCIÓN

Este trabajo está motivado por un resultado dado en mi libro “Operadores llenos, casi llenos y de radio numérico alcanzable” (Rosales, 2011). Este resultado dice explícitamente que, dado un operador $T: X \rightarrow X$ invertible, con X un espacio de Banach complejo y tal que todo $M \in \text{lat} T$ es complementado en X a través de un invariante; si dado $A: X \rightarrow X$ un operador de Riesz lleno, tal que A conmuta con T , y A contiene todos los invariantes de T , entonces T es un operador lleno. Presentamos un caso, particularmente interesante, donde $T: H \rightarrow H$ es un operador autoadjunto inyectivo definido sobre un espacio de Hilbert separable H .

El segundo resultado en importancia de este trabajo, fue originalmente propuesto por el Doctor Jaime Bravo, en una investigación inédita. El matemático referido, plantea la interrogante: ¿Dado un operador $T: H \rightarrow H$, autoadjunto y acotado por abajo, y $K: H \rightarrow H$ un operador de Riesz, tal que $K \in \text{Alglat}(T) \cap \{T\}'$. Si $K: H \rightarrow H$ es lleno, entonces $T: H \rightarrow H$ es lleno?. Este teorema fue demostrado parcialmente en [Edixo, 2011]. Finalmente retomamos un corolario de Jaime Bravo dado en su tesis doctoral en la Universidad de Berkeley (“Bravo, 1980”), y hacemos un análisis exhaustivo de su demostración, debido a que en él está contenida prácticamente la filosofía de la anterior interrogante.

Aunque se supone que, el lector está familiarizado con los conceptos básicos de la teoría espectral de operadores en espacios de Hilbert, presentaremos unos preliminares de los resultados básicos que se usarán en el transcurso del trabajo. Las referencias (Fernandez G., 2015), ([Kreyszig, 1978],) y (Schechter, 1971) pueden servir de guía para el mismo propósito.

Preliminares

Esencialmente se trabaja en este artículo en un espacio de Hilbert separable H sobre los números complejos, aunque algunos resultados valgan sin la propiedad de separabilidad. Un subespacio M de H se sobreentiende que es cerrado bajo la topología de la norma, y diremos que es invariante para un operador acotado $T: H \rightarrow H$, si $T(M) \subset M$. Se denota por $\text{lat}(T)$ la familia de sus subespacios invariantes por T . Si $M \in \text{lat}(A)$, para todo operador $A: H \rightarrow H$ talque $T \circ A = A \circ T$, se dice M es hiperinvariante para T . Los subespacios $\{T\}' = \{A: H \rightarrow H, \text{tales que } T \circ A = A \circ T\}$ y $\text{Alglat} T = \{A: H \rightarrow H, \text{tales que } \text{lat } T \subset \text{lat } A\}$ son importantes en este trabajo.

Un operador acotado $T: H \rightarrow H$ es lleno, si $\overline{T(M)} = M$, para todo $M \in \text{lat}(T)$. El rango numérico asociado al operador $T: H \rightarrow H$, es el subconjunto de los números complejos $W(T) =$

$\{\langle T(x), x \rangle : x \in H, \|x\| = 1\}$. Aquí $\langle T(x), x \rangle$ denota el producto escalar en el espacio de Hilbert H . Diremos que $W_0(T) = \{\alpha \in \mathbb{C} : \text{existen } x_n \in H, \|x_n\| = 1, \langle T(x_n), x_n \rangle \rightarrow \alpha, \|T(x_n)\| \rightarrow \|T\|\}$, es el rango numérico máximo del operador T .

Dado $\alpha \in \mathbb{C}$, se dice que $\alpha \in \rho(T)$, si el operador acotado $T - \alpha I$ es invertible. A $\rho(T)$ se le llama la resolvente de T , y a su complemento $\sigma(T) = \mathbb{C} - \rho(T)$, el espectro de T . Es conocido que $\sigma(T)$ es un subconjunto no vacío y compacto de los números complejos con su topología usual. Es decir cerrado y acotado.

Particularmente $\sigma_p(T) = \{\alpha \in \mathbb{C} : \ker(T - \alpha I) \neq \{0\}\}$ es un subconjunto del espectro de T de interés para nuestro estudio. Si $\alpha \in \sigma_p(T)$, entonces α es un valor propio del operador T . Por $\rho_\infty(T)$ se denota la componente conexa no acotada de la resolvente $\rho(T)$. El número real no negativo $r(T) = \lim_{n \rightarrow +\infty} \sqrt[n]{\|T^n\|}$ es llamado el radio espectral de operador T . Se tiene el siguiente importante resultado:

Lema 1 (Sarason): Si $T: H \rightarrow H$ es un operador acotado, valen las siguientes afirmaciones:

- (1) Si λ_0 y λ_1 pertenecen a una misma componente de la resolvente $\rho(T)$, entonces $\text{lat}(T - \lambda_0 I)^{-1} = \text{lat}(T - \lambda_1 I)^{-1}$
- (2) Si $\lambda \in \rho_\infty(T)$, entonces $\text{lat}(T - \lambda I)^{-1} = \text{lat}(T)$.

Demostración: Puede ser consultada en (Bravo, 1980).

Si $x \in H$, las potencias $T^n(x)$ generan un subespacio cerrado, que denotaremos por $V_{n=0}^{+\infty} T^n(x)$ y que será fundamental en el desarrollo de este trabajo.

Varios tipos de operadores aparecen referidos en esta investigación. Un operador acotado $T: H \rightarrow H$ se dice que es compacto, si dada una sucesión acotada $\{x_n\} \subset H$ existen $y \in H$ y una subsucesión $\{x_{n_k}\}$ tales que $T(x_{n_k}) \rightarrow y$, en la convergencia de la norma. Si $T: H \rightarrow H$ es un operador acotado, se dice que es de Riesz, si tiene las siguientes propiedades fundamentales:

- (1) Si $\alpha \in \mathbb{C}, \alpha \neq 0$, entonces $N((T - \alpha I)^n) = \ker(T - \alpha I)^n$ es de dimensión finita para todo $n \geq 1$.
- (2) Si $\alpha \in \mathbb{C}, \alpha \neq 0$, entonces $R((T - \alpha I)^n) = (T - \alpha I)^n(H)$ es sub espacio cerrado dimensión finita para todo $n \geq 1$.
- (3) Si $\{\alpha_n\} \subset \sigma_p(T)$ es una sucesión infinita y $\alpha_n \rightarrow \alpha$, entonces $\alpha = 0$.

Se sabe que todo operador compacto es de Riesz y que si $M \in \text{lat}(T)$, entonces el operador restringido $T_M = T|_M$, es de Riesz. Además todo operador de Riesz $T: H \rightarrow H$ se escribe de la forma $T = A + K$ con $A: H \rightarrow H$ un operador casinilpotente (es decir $\sigma(A) = \{0\}$) y $K: H \rightarrow H$ un operador compacto. Recíprocamente, si $T = A + K$ con $A: H \rightarrow H$ un operador casinilpotente y $K: H \rightarrow H$ un operador compacto, entonces T es de Riesz.

Si $T: H \rightarrow H$ es un operador acotado, existe $T^*: H \rightarrow H$ un operador acotado, tal que $\langle T(x), y \rangle = \langle x, T^*(y) \rangle$, para todo $x, y \in H$. A T^* se le llama el operador adjunto de T . Un operador acotado $T: H \rightarrow H$ es normal cuando $T \circ T^* = T^* \circ T$, y un caso particular de este tipo de operadores, lo constituyen los autoadjuntos, es decir aquellos tales que $T = T^*$. Un operador acotado $T: H \rightarrow H$ se llama una isometría, si $\|T(x)\| = \|x\|$, para todo $x \in H$. Si además la isometría T es sobre, el operador se dice unitario. Un operador acotado $T: H \rightarrow H$ tal que $\langle T(x), x \rangle \geq 0$ para todo $x \in H$, se le llama positivo y para este operador existe un único $\sqrt{T}: H \rightarrow H$, tal que $\sqrt{T}^2 = T$. El operador $\sqrt{T}$ es la raíz cuadrada del operador T .

Recordemos que si M, N son subespacios de H , entonces $M \ominus N = \{x \in M: \langle x, y \rangle = 0, \forall y \in N\}$.

Finalizamos diciendo que, algunos resultados conocidos sobre operadores llenos los damos para hacer auto contenida la exposición y se especificará el resultado que nos pertenece.

2.-RESULTADOS SOBRE OPERADORES LLENOS EN ESPACIOS DE HILBERT

Si $T: H \rightarrow H$ es un operador lleno, entonces T es inyectivo. En efecto, considere $M = \text{Ker}(T)$. Es claro que $\text{Ker}(T) \in \text{lat}(T)$ y por lo tanto $\overline{T(\text{Ker}(T))} = \{0\} = \text{Ker}(T)$.

La primera importante caracterización de los operadores llenos que presentamos es la siguiente:

Teorema 1: Sea $T: H \rightarrow H$ un operador acotado. T es un operador lleno, si y sólo si, dado $x \in H$ tal que $\langle T^n(x), x \rangle = 0$ (para todo $n \geq 1$), entonces $x = 0$.

Demostración: Suponga que T es un operador lleno y $x \in H$, tal que $\langle T^n(x), x \rangle = 0$ (para todo $n \geq 1$). Si $x \neq 0$, considere $M = \overline{V_{n=0}^{+\infty} T^n(x)}$ (el subespacio cerrado generado por las potencias $T^n(x)$). Como $\overline{T(V_{n=0}^{+\infty} T^n(x))} = V_{n=0}^{+\infty} T^n(x) \subset V_{n=1}^{+\infty} T^n(x)$, se tiene que existe una red de polinomios $P_i(T)(x) \rightarrow x$ en norma, donde cada polinomio P_i es sin términos independientes. Se deduce que $\langle P_i(T)(x), x \rangle \rightarrow \langle x, x \rangle \Rightarrow \langle x, x \rangle = 0$, lo que es contradictorio.

Recíprocamente, si T no fuera lleno, existiría un $M \in \text{lat}(T)$ tal que $M \ominus \overline{T(M)} \neq \{0\}$. Sea $x \in M \ominus \overline{T(M)}$ con $\|x\| = 1$. Como $\langle T^n(x), x \rangle = 0$ para todo $n \geq 1$, por hipótesis tenemos que $x = 0$, lo que es una contradicción.

Observe de lo anterior, que si $T: H \rightarrow H$ es un operador acotado con $0 \notin W(T)$, entonces $T: H \rightarrow H$ es lleno. En efecto, de lo contrario existen $M \in \text{lat}(T)$, $x \in M \ominus \overline{T(M)}$, $\|x\| = 1$, luego $\langle T(x), x \rangle = 0$ lo que es contradictorio.

Tenemos el siguiente resultado que nos pertenece:

Teorema 2: Si $T: H \rightarrow H$ es una isometría y $0 \notin W_0(T)$, entonces T es un operador lleno.

Demostración: Si $T: H \rightarrow H$ no es lleno, existe un vector $x \in H$, $\|x\| = 1$ tal que $\langle T^n(x), x \rangle = 0$ para todo $n \geq 1$ por el teorema 1.

Denote por $T^n(x) = x_n$. Por ser T una isometría, se tiene que $\|T^n(x)\| = \|x\| = 1$.

Esto dice que los x_n son vectores unitarios. Además se deduce que $\|T^n(x)\| = 1 \rightarrow \|T\| = 1$.

Observe que $\langle T(x_n), x_n \rangle = \langle T(T^n(x)), x \rangle = \langle T^{n+1}(x), x \rangle = 0$ (para todo $n \geq 1$). Esto afirma que $0 \in W_0(T)$ lo que contradice la hipótesis del teorema.

El siguiente resultado es fundamental en esta sección y aparece originalmente en (Karanasios, 1984).

Teorema 3 (Karanasios): Sea $T: H \rightarrow H$ un operador casi nilpotente lleno. Si $N, M \in \text{lat}(T)$ con $\{0\} \subsetneq M \subsetneq N$, entonces el espacio cociente $\frac{N}{M}$ es de dimensión distinta de uno.

Demostración: Sabemos que $\frac{N}{M}$ es isomorfo al subespacio cerrado $N \ominus M$.

Si $\dim(N \ominus M) = 1$, entonces $N = M \oplus (N \ominus M) = M \oplus \langle x \rangle$ donde $\langle x \rangle$ indica el subespacio cerrado generado por $x \in N \ominus M$, $\|x\| = 1$.

Existen $\alpha \in \mathbb{C}$, $y \in M$, tales que $T(x) = y \oplus \alpha x \Rightarrow (T - \alpha I)(x) \in M$.

Si $\alpha = 0$, tenemos que $T(x) \in M$ y por lo tanto $\overline{T(N)} = N \subset M$. Así que $N = M$, lo que es contradictorio.

Si $\alpha \neq 0$, entonces $T^n(x) = y_n \oplus \alpha^n x \Rightarrow \langle T^n(x), x \rangle = \alpha^n \Rightarrow |\alpha|^n \leq \|T^n\| \Rightarrow |\alpha| \leq \sqrt[n]{\|T^n\|} \Rightarrow \lim_{n \rightarrow +\infty} \sqrt[n]{\|T^n\|} = 0 \Rightarrow \alpha = 0$, lo que es nuevamente contradictorio. Se deduce el resultado.

Se tiene el siguiente lema, lo introducimos porque facilita la demostración de nuestros resultados:

Lema 2 : Si $T: H \rightarrow H$ es un operador acotado y existe un vector $x \in H, \|x\| = 1$ tal que $\langle T^n(x), x \rangle = 0$ para todo $n \geq 1$, entonces el subespacio cerrado $(V_{n=0}^{+\infty} T^n(x)) \ominus \overline{T(V_{n=0}^{+\infty} T^n(x))}$ es de dimensión uno.

Demostración: Es claro que $x \in (V_{n=0}^{+\infty} T^n(x)) \ominus \overline{T(V_{n=0}^{+\infty} T^n(x))}$.

Sea $y \in (V_{n=0}^{+\infty} T^n(x)) \ominus \overline{T(V_{n=0}^{+\infty} T^n(x))}$, existe una red de polinomios $P_i(T)(x) \rightarrow y$, en norma.

Se tiene que $\langle P_i(T)(x), x \rangle = P_i(0)\langle x, x \rangle = P_i(0) \rightarrow \langle y, x \rangle$.

Definamos los polinomios $Q_i = P_i - P_i(0)$ (polinomios sin términos independientes).

Se tiene que $Q_i(T)(x) \rightarrow y - \langle y, x \rangle x = w \in \overline{T(V_{n=0}^{+\infty} T^n(x))}$. Por lo tanto $y = \langle y, x \rangle x + w$. De lo que se deduce que $w = 0$. Es decir $y = \langle y, x \rangle x$.

Se sigue el resultado:

Corolario 1: Sea $T: H \rightarrow H$ un operador acotado. Si $A \in Aglat(T)$ es un operador lleno y casinilpotente, entonces T es un operador lleno.

Demostración: Si $T: H \rightarrow H$ no es lleno, existe un vector unitario $x \in H, \|x\| = 1$ tal que $\langle T^n(x), x \rangle = 0$ para todo $n \geq 1$.

Sea $M = V_{n=0}^{+\infty} T^n(x)$. Por el lema anterior

$$\dim \frac{M}{\overline{T(M)}} = \dim(M \ominus \overline{T(M)}) = 1.$$

Como $M, \overline{T(M)} \in lat(T)$, se tiene por hipótesis que $M, \overline{T(M)} \in lat(A)$, lo que contradice el teorema 3.

El siguiente es nuestro principal resultado

Teorema 4: Sea $T: H \rightarrow H$ es un operador autoadjunto inyectivo, y $K: H \rightarrow H$ un operador de Riesz, tal que $K \in \text{Alglat}(T) \cap \{T\}'$. Si $K: H \rightarrow H$ es lleno, entonces $T: H \rightarrow H$ es lleno.

Demostración: Si $T: H \rightarrow H$ no es lleno, existe un vector unitario $x \in H$ tal que $\langle T^n(x), x \rangle = 0$ (para todo $n \geq 1$).

Sea $M = \bigvee_{n=0}^{+\infty} T^n(x)$, se tiene que $\dim \frac{M}{\overline{T(M)}} = \dim (M \ominus \overline{T(M)}) = 1$.

Consideremos la siguiente familia $F_T(M) = \{N \in \text{lat}(T): 0 \subsetneq N \subsetneq M \text{ con } \overline{T(N)} = N\}$. Estudiemos dos casos para esta familia:

$$(1) \quad F_T(M) = \emptyset.$$

Consideremos el operador restringido $K_M: M \rightarrow M$ definido por $K_M(x) = K(x)$.

Veamos que K_M es un operador casinilpotente. De lo contrario, existe $\alpha \in \sigma_T(K_M)$ y por lo tanto $N = \ker(K_M - \alpha I_M) \neq \{0\}$ es de dimensión finita (por ser K_M un operador de Riesz).

Por ser T inyectivo, $T \circ K = K \circ T$ y N de dimensión finita, deducimos que $\overline{T(N)} = T(N) = N$, luego $N \in F_T(M)$, lo que es contradictorio.

$$(2) \quad F_T(M) \neq \emptyset. \text{ En este caso consideramos } L = \overline{\bigcup_{N \in F_T} N} \text{ (subespacio cerrado generado por los } N \in F_T).$$

Es claro que $L \in F_T(M)$ y es un elemento máximo de esta familia con respecto a la inclusión.

Se tiene que $M = L \oplus (M \ominus L)$. Como T es auto adjunto $L^\perp \in \text{lat}(T)$, de lo que se deduce que $M \ominus L \in \text{lat}(T)$.

Veamos que si $\{0\} \subsetneq N \subsetneq M \ominus L$, $N \in \text{lat}(T)$, entonces $\overline{T(N)} \subsetneq N$. De lo contrario $L \oplus N \in \text{lat}(T)$ y $\overline{T(L \oplus N)} = \overline{T(L)} \oplus \overline{T(N)} = \overline{T(L)} \oplus \overline{T(N)} = L \oplus N$ lo que contradice la maximalidad de L .

Se tiene por lo tanto que $T_{M \ominus L}: M \ominus L \rightarrow M \ominus L$ es auto adjunto inyectivo, $K_{M \ominus L}: M \ominus L \rightarrow M \ominus L$ es de Riesz lleno y $F_{M \ominus L}(M \ominus L) = \emptyset$.

Se aplica la primera parte para demostrar que $T_{M \ominus L}$ es un operador lleno y por lo tanto obtenemos una contradicción.

Finalizamos este trabajo con dos importantes resultados. El primero es una generalización de un teorema dado en (*Bravo, 1980*), y el segundo un desarrollo exhaustivo de uno dado en (*Rosales, 2011*).

Teorema 5: Sea $T: H \rightarrow H$ un operador acotado invertible y existen $U: H \rightarrow H$ operador unitario y $K: H \rightarrow H$ operador compacto, tal que la perturbación compacta $U + K \in Alglat(T) \cap \{T\}'$ es un operador no escalar y lleno, $\|U + K\| = 1$ y $\sigma(U) \subsetneq S = \{x \in H: \|x\| = 1\}$. Si $lat(T)$ es no trivial, entonces $lat(T) \cap lat(T^{-1})$ es no trivial.

Demostración: Si $\sigma_p(U + K) \neq \emptyset$, es claro que dado $\alpha \in \sigma_p(U + K)$, $N = \ker(U + K - \alpha I) \in lat(T) \cap lat(T^{-1})$ con $N \neq \{0\}, H$.

Supondremos por lo tanto que $\sigma_p(U + K) = \emptyset$ y U es un operador unitario no escalar.

Si $T: H \rightarrow H$ no es lleno, existen $M \in lat(T)$, $e_n \in T^n(M)$, $\|e_n\| = 1$ tales que

$$T^n M = \langle e_n \rangle \oplus T^{n+1} M, \langle e_n \rangle \perp T^{n+1}(M), \text{ para todo } n \geq 0.$$

Por lo tanto

$$T(e_n) = \alpha_n e_{n+1} \oplus x_{n+2} (x_{n+2} \in T^{n+2}(M)) (*)$$

$$(U + K)(e_n) = \beta_n e_n \oplus y_{n+1} (y_{n+1} \in T^{n+1}(M)) (**)$$

Se deduce de la igualdad (*) y del hecho de ser T invertible que cada $\alpha_n \beta_{n+1} = \alpha_n \beta_n \Rightarrow \beta_n = \beta_{n+1} = \beta$ para todo $n \geq 0$.

Vamos a demostrar que $\beta = 0$.

Notemos que $\langle ((U + K) - \beta I)^n(e_1), e_1 \rangle = 0$ para todo $n \geq 0$.

Es decir que $(U + K) - \beta I$ es un operador no lleno.

Por otro lado:

$$\|(U + K)(e_n)\|^2 = \|\beta e_n \oplus y_{n+1}\|^2 \Rightarrow$$

$$1 + \|K(e_n)\|^2 + \langle U(e_n), K(e_n) \rangle + \langle K(e_n), U(e_n) \rangle$$

$$= |\beta|^2 + \|y_{n+1}\|^2 \geq |\beta|^2 (*).$$

Como la familia $\{e_n\}$ es ortonormal y K es un operador compacto, tenemos que $K(e_n) \rightarrow 0$ en norma y por lo tanto $\|K(e_n)\|^2, \langle U(e_n), K(e_n) \rangle, \langle K(e_n), U(e_n) \rangle \rightarrow 0$. Pasando al límite en (*) obtenemos que $|\beta| \leq 1$.

Si $|\beta| < 1$, como $\sigma(U + K) \subset \sigma(A)$ (ver referencia (Halmos, 1982, problem 182)), tenemos que $\beta \in \rho_\infty(U + K)$ y por lo tanto se deduce que, $\text{lat}((U + K) - \beta I)^{-1} = \text{lat}(U + K)$ lo que dice que el operador $(U + K) - \beta I$ es lleno, lo que es una contradicción. Esto dice que $|\beta| = 1$ y como $\|U + K\| = 1$, luego $(U + K)e_n = \beta e_n$ para todo $n \geq 0$, lo que es nuevamente contradictorio, ya que hemos supuesto que $\sigma_p(U + K) = \emptyset$.

Si U es unitario escalar, luego existe $\gamma \in \mathbb{C}$, $|\gamma| = 1$, tal que $U = \gamma I$. Como $(\gamma I + K) \circ T = T \circ (\gamma I + K) \Rightarrow K \circ T = T \circ K$, se deduce por (Kubrusly, page 133) que, T tiene subespacios hiperinvariantes y como $T^{-1} \in \{T\}'$ el resultado se sigue.

Corolario 2: Sea $T: H \rightarrow H$ un operador acotado invertible y existen $R: H \rightarrow H$ operador acotado tal que $R \in \text{Alglat}(T) \cap \{T\}'$ es un operador no escalar y $(R + R^*) \geq 0$ compacto. Si $\text{lat}(T)$ es no trivial, entonces $\text{lat}(T) \cap \text{lat}(T^{-1})$ es no trivial.

Demostración: Suponemos sin pérdida de generalidad que $\|R\| < 1$.

Si $\sigma_p(R) \neq \emptyset$ y $\alpha \in \sigma_p(R)$ es claro que $N = \ker(N - \alpha I) \in \text{lat}(T) \cap \text{lat}(T^{-1})$. Suponemos por lo tanto que $\sigma_p(R) = \emptyset$.

Como $\|R\| < 1$, tenemos que $-1 \notin \sigma(R)$ ya que $r(T) = \sup\{|\alpha|: \alpha \in \sigma(T)\}$ y por lo tanto podemos definir el operador acotado $A = (R - I) \circ (R + I)^{-1}$, el cual es claramente inyectivo.

Veamos que $\|A\| \leq 1$. En efecto:

$$\|(R - I) \circ (R + I)^{-1}(x)\|^2 = \|R((R + I)^{-1}(x))\|^2 + \|(R + I)^{-1}(x)\|^2 -$$

$$\langle (R + R^*)((R + I)^{-1}(x)), (R + I)^{-1}(x) \rangle$$

$$\leq \|R((R + I)^{-1}(x))\|^2 + \|(R + I)^{-1}(x)\|^2 + \langle (R + R^*)((R + I)^{-1}(x)), (R + I)^{-1}(x) \rangle =$$

$$\|(R + I) \circ (R + I)^{-1}(x)\|^2 = \|x\|^2, \text{ de lo que se deduce lo afirmado.}$$

Por otro lado como $(R + I)^{-1} = \sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n R^n$, se deduce que $A \in \text{Alglat}(T) \cap \{T\}'$.

De un cálculo directo se deduce que $A = (R - I) \circ (R + I)^{-1} = (R - I) \circ (\sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n R^n) = I - 2(R + I)^{-1}$ y por lo tanto $1 \notin \sigma(A)$ y A no puede ser un operador escalar. En efecto $A - I = -2(R + I)^{-1}$ (*) es un operador invertible. Por otro lado si $A = \alpha I$ para algún $\alpha \in \mathbb{C}$, se deduce que $(R + I)^{-1} = \frac{(1-\alpha)}{2} I$ (**). Usando (*) y (**) deduciríamos que R es realmente un operador escalar, lo que contradice la hipótesis del corolario 2.

Usando el hecho de que $I - A^*A = I - (I - 2(R + I)^{-1})(I - 2(R^* + I)^{-1}) = 2(R^* + I)^{-1}(R + R^*)(R + I)^{-1} = I - AA^*$ llegamos a que el operador $I - A^*A$ es compacto y que $AA^* = A^*A$, es decir A es un operador normal.

Como A es inyectivo y normal, tenemos que $\ker(A) = \ker(A^*) = \{0\}$, deducimos que $\overline{R(A)} = \ker(A^*)^\perp = H$, luego por la descomposición polar de A , existe un operador unitario U tal que $A = U\sqrt{A^*A}$. Se tiene que $I - A^*A = (I - \sqrt{A^*A})(I + \sqrt{A^*A})$ es compacto

Probemos que $\|A\| = 1$. En efecto, si $\|A\| < 1$, se tiene que $\|\sqrt{A^*A}\| = \sqrt{\|A^*A\|} = \|A\| < 1$, y por lo tanto se deduce que, los operadores $I - \sqrt{A^*A}$, $I + \sqrt{A^*A}$ son invertibles, lo que contradice la compacidad de $I - A^*A$.

Veamos que $I + \sqrt{A^*A}$ es acotado por abajo, en efecto

$\|(I + \sqrt{A^*A})(x)\|^2 = \|x\|^2 + \|(\sqrt{A^*A})(x)\|^2 + 2\langle (A^*A)(x), x \rangle \geq \|x\|^2$. Como $I + A^*A$ es auto adjunto, se concluye que $I + \sqrt{A^*A}$ es un operador invertible.

De los razonamientos previos obtenemos que $(I - \sqrt{A^*A})$ es un operador compacto, luego podemos escribir $A = U + U(\sqrt{A^*A} - I) = U + K$ con U unitario y $K = U(\sqrt{A^*A} - I)$ compacto.

Si $\sigma_p(U + K) \neq \emptyset$, es claro que existe $N \in \text{lat}(T) \cap \text{lat}(T^{-1})$, con $N \neq \{0\}, H$.

De lo contrario $\sigma(A) \subsetneq S$. Sólo falta demostrar que A es un operador lleno. Por Sarason tenemos que $\text{lat}(A - I)^{-1} = \text{lat}(A^{-1}) = \text{lat}(A)$, lo que asegura lo afirmado. Se termina aplicando el teorema 5.

3. COMENTARIOS FINALES

Nuestro resultado principal es un caso particular de un problema que enseguida anunciaremos:

Sea $T: H \rightarrow H$ es un operador acotado por abajo, y $K: H \rightarrow H$ un operador de Riesz, tal que $K \in \text{Alglat}(T) \cap \{T\}'$. Si $K: H \rightarrow H$ es lleno, entonces $T: H \rightarrow H$ es lleno.

Realmente el teorema anterior se puede estudiar para operadores acotados sobre espacios de Banach uniformemente convexos y es lo que ocupa parte de nuestras actuales investigaciones. El problema ha sido estudiado parcialmente por el profesor Wilson Pacheco (*Pacheco, 2013*).

4. REFERENCIAS

- Bravo J. (1980). Relations between ***latT***, ***-1, latT2*** and operators with compact imaginary parts. Ph.D. Dissertation. U.C. Berkeley.
- Fernandez G., Carlos (2015). “Introducción a los Espacios de Hilbert, Operadores y espectros. UNED.
- Halmos P. R. (1982). A Hilbert Space Problem Book. Springer Verlag. Second Edition. New York.
- Karanasios, S. (1984). Full operators and approximation of inverses. J. London Math. Soc. 30, 295-304.
- Kubrusly, C. (2008). Hilbert Space Operators. A Problem Solvind Approach. Birkhauser. Boston.
- Kreyszig, E. (1978). Introductory Functional Analysis with Applications. John Wiley & Sons. New York.
- Pacheco, W. Carolina, C. (2009). Operadores llenos y aproximación del inverso en espacios de Hilbert. Revista Ciencia. 21 (4), 216-223.
- Rosales, E. (2011). Operadores Casi Llenos y de Radio Numérico Alcanzable. Ediciones del Vicerrectorado Académico de la Universidad del Zulia.
- Schecter, M. (1971). Principles of Functional Analysis. Academic Press, INC. New York.

UNA VERSIÓN LINEAL DEL PROBLEMA DE KURATOWSKI

Ismael Cohen*, Giovanni Wences, Jorge Rodriguez Contreras, Alberto Reyes Linero, Rafael Segundo Sanchez Anillo

Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de la Costa, Colombia.

Email: jrodri@uninorte.edu.co, jorgelrodriguezcc@mail.uniatlantico.edu.do

*Autor para correspondencia: icohen@cuc.edu.co

Recibido: 25-05-2019 / Aceptado: 22-04-2020 / Publicación: 30-04-2020

Editor Académico: Miguel José Vivas-Cortez

RESUMEN

El presente estudio se enmarca dentro del paradigma de la investigación básica matemática. Nuestro trabajo está orientado hacia el planteamiento de una nueva versión conceptual y la construcción de una prueba formal del reconocido problema de clausura-complemento de Kuratowski en el marco de la teoría de los espacios vectoriales.

Palabras clave: Espacios vectoriales, Problema de Kuratowski, problema de cerradura y complemento.

A LINEAR VERSION OF THE KURATOWSKI'S PROBLEM

ABSTRACT

This study is framed into the basic mathematics research paradigm. This work is geared towards the statement of a new conceptual version and to the construction of a formal proof of the well-known Kuratowski closure-complement problem in the vector space theory frame.

Keywords: Kuratowski's problem, Vector spaces, Closure-complement problem.

UMA VERSÃO LINEAR DO PROBLEMA DE KURATOWSKI

RESUMO

O presente estudo está enquadrado no paradigma da pesquisa matemática básica. Este trabalho está voltado para afirmação de uma nova versão conceitual e para a construção de uma prova formal do bem conhecido problema de complemento de

roupas de Kuratowski no quadro da teoria linear do espaço.

Palavras chave: Problema de Kuratowski, Espaços vetoriais, Problema de fechamento-complemento

Citación sugerida: Ismael Cohen, Giovanni Wences, Jorge Rodriguez Contreras, Alberto Reyes Linero, Rafael Segundo Sanchez Anillo . UNA VERSIÓN LINEAL DEL PROBLEMA DE KURATOWSKI. Revista Bases de la Ciencia, 5(1), 63 -71. DOI: 10.33936/rev_bas_de_la_ciencia.v5i1.1787 Recuperado de: <https://revistas.utm.edu.ec/index.php/Basedelaciencia/article/view/1787>

Orcid IDs:

Dr. Ismael Cohen: <https://orcid.org/0000-0003-2305-6974>

Dr. Giovanni Wences: <https://orcid.org/0000-0003-3745-2118>

Dr. Jorge Rodriguez Contreras: <https://orcid.org/0000-0002-1953-5350>

MCs. Alberto Reyes Linero: <https://orcid.org/0000-0002-9024-5006>

Dr. Miguel José Vivas-Cortez: <https://orcid.org/0000-0002-1567-0264>

1. INTRODUCCIÓN

Teorema 1 (Teorema de Kuratowski). *Si (X, τ) es un espacio topológico y $A \subseteq X$ entonces a lo más 14 conjuntos pueden ser obtenidos de A al tomar clausuras y complementos. Además, existe un espacio donde esta cota se alcanza.*

Este resultado también conocido como el Teorema de Clausura-Complemento de Kuratowski, ha sido objeto de estudio de un sin número de autores (Berman y Jordan, 1975; Fife, 1991; Santiago, 2019; Koenen, 1966; Langford, 1971; Sherman, 2010; Villegas, Sestier y Olivares, 2000). La sencillez de su planteamiento y la armonía existente entre los conceptos que relaciona son los principales responsables de su gran reconocimiento desde su aparición (Kuratowski, 1922).

Una de las aproximaciones más convenientes para el estudio de este resultado es a través de su interpretación en el lenguaje funcional. Sobre el espacio topológico (X, τ) se consideran los operadores complemento y clausura definidos como $C(A) = X - A$ y $\text{cl}(A) = \bar{A}$. Se pueden dar pruebas del Teorema estudiando las propiedades de estos operadores (Gardner y Jackson, 2008; Fife, 1991).

Es bastante claro que a través de los años, se han presentado diferentes tipos de generalizaciones de este resultado (Brzozowski, Grant y Shallit, 2009; Hammer, 1960; Koenen, 1966; Santiago, 2019). Nuestro objetivo es presentar un caso particular del resultado presentado en (Santiago, 2019), en el contexto de los espacios vectoriales. Somos conservadores en nuestro método de aproximación, toda vez que precisamos del estudio de funciones definidas sobre espacios lineales que hereden las propiedades fundamentales de la clausura topológica.

En este sentido, dado el espacio vectorial V lo que entenderemos por operador “*span*”, será la función $L : \mathcal{P}(V) \rightarrow \mathcal{P}(V)$ que a cada subconjunto $S \in \mathcal{P}(V)$ lo mapea en el subespacio vectorial generado por S . Aquí $\mathcal{P}(V)$ es el conjunto partes de V . Observamos que el *span* de S coincide formalmente con la intersección de todos los subespacios que contienen a S (Friedberg, Insel y Spence, 1982), así como la clausura de un conjunto en un espacio topológico (X, τ) es la intersección de todos los cerrados que lo contienen.

Las operaciones fundamentales de la clausura expuestas en (Engelking, 1989; Munkres, 2000), plantean que sobre el espacio (X, τ) verificamos:

$$(T.1.) \quad \text{cl}(\emptyset) = \emptyset.$$

$$(T.2.) \quad A \subseteq \text{cl}(A) \text{ para todo } A \in \mathcal{P}(X).$$

$$(T.3.) \quad \text{cl}(A \cup B) = \text{cl}(A) \cup \text{cl}(B) \text{ para todo } A, B \in \mathcal{P}(X).$$

$$(T.4.) \quad \text{cl}(\text{cl}(A)) = \text{cl}(A) \text{ para todo } A \in \mathcal{P}(X).$$

2. ANALOGÍA FUNDAMENTAL Y RESULTADOS PREVIOS.

Lo que queremos mostrar ahora es la analogía existente entre los espacios topológicos con el operador clausura y los espacios vectoriales emparejados con el operador span. El siguiente resultado es determinante en la justificación de nuestro propósito.

Lema 1. Si S y T son subconjuntos de un espacio vectorial V sobre un campo K , entonces $L(S \cup T) = L(S) + L(T)$.

Demostración. Para $x \in L(S \cup T)$, existe un conjunto finito $H = \{h_1, h_2, \dots, h_n\} \subseteq S \cup T$ que satisface $x = \alpha_1 h_1 + \dots + \alpha_n h_n$ donde $\alpha_1, \dots, \alpha_n \in K$. Por la definición de $S \cup T$ podemos escoger $\tilde{S} \subseteq S$ y $\tilde{T} \subseteq T$ tales que $\tilde{S} \cap \tilde{T} = \emptyset$ y $\tilde{S} \cup \tilde{T} = H$. Consideremos $\tilde{S} = \{s_1, \dots, s_m\}$ y $\tilde{T} = \{t_1, \dots, t_r\}$. Por las propiedades de V como espacio vectorial tenemos que:

$$\begin{aligned} x &= \alpha_1 h_1 + \dots + \alpha_n h_n \\ &= [\beta_1 s_1 + \dots + \beta_m s_m] + [\gamma_1 t_1 + \dots + \gamma_r t_r], \end{aligned}$$

donde $(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m, \gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_r)$ es una permutación de $(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$. Dado que $s = \beta_1 s_1 + \dots + \beta_m s_m \in L(S)$ y $t = \gamma_1 t_1 + \dots + \gamma_r t_r \in L(T)$, se tiene que $x = s + t \in L(S) + L(T)$. La contención restante $L(S) + L(T) \subseteq L(S \cup T)$ no es muy difícil de mostrar. $\square$

Por el anterior resultado y la definición presentada, podemos verificar que sobre cualquier espacio vectorial se satisfacen las propiedades:

$$(V.1.) \quad L(\emptyset) = \{e\}.$$

$$(V.2.) \quad S \subseteq L(S) \text{ para todo } S \subseteq V.$$

$$(V.3.) \quad L(S \cup T) = L(S) + L(T) \text{ para todo } S, T \subseteq V \text{ (Lema 1).}$$

$$(V.4.) \quad L(L(S)) = L(S) \text{ para todo } S \subseteq V.$$

Notar que el ítem (V.3.), contempla una condición mucho más fuerte que $L(S) \cup L(T) \subseteq L(S \cup T)$. De esta manera la semejanza entre las propiedades fundamentales de los espacios topológicos con la operación clausura [enunciadas en los numerales de (T.1.) hasta (T.4.)] y los espacios vectoriales con la operación span [enunciadas en los numerales de (V.1.) hasta (V.4.)] queda completamente expuesta.

Los siguientes resultados jugarán un papel completamente trascendental en la prueba de nuestro Teorema principal. Estos conforman una sustanciosa lista de propiedades que caracterizan espacios lineales.

Lema 2. *La unión de dos subespacios de un espacio vectorial tiene estructura de subespacio si y solo si uno de los subespacios está contenido en el otro.*

Demostración. Si $A \subseteq B$, entonces $A \cup B = B$ y si $B \subseteq A$, luego $A \cup B = A$ luego la implicación que va de derecha a izquierda queda demostrada.

Para demostrar el recíproco, sean A y B subespacios de V tales que $A \cup B$ es también subespacio vectorial. Por reducción al absurdo, supongamos que existen $a \in A - B$ y $b \in B - A$. Dado que $A \cup B$ es subespacio, tenemos que $a + b \in A \cup B$ y de esta forma $a + b \in A$ o $a + b \in B$. Si se cumple el primer caso, entonces $b = (a + b) - a \in A$, lo cual es absurdo; si se da el segundo caso, se tiene que $a = (a + b) - b \in B$ lo cual también es absurdo. $\square$

Corolario 1. *Si A es un subconjunto de un espacio vectorial V sobre un campo K , entonces $L(A) = V$ o $L(V - A) = V$.*

Demostración. Afirmamos la siguiente proposición:

(*) Si S es un subespacio propio de un espacio lineal V , entonces $L(V - S) = V$.

En efecto, es claro que $V = S \cup L(V - S)$. Si $L(V - S)$ es subespacio propio de V , se llegaría a una contradicción del Lema 2. Concluimos así que $L(V - S) = V$, en este caso.

De esta forma, si $A \subseteq V$ entonces $L(A)$ es un subespacio propio o $L(A) = V$, lo cual muestra el resultado, ya que si $\text{span}(A)$ es propio entonces por la afirmación (*), $\text{span}(V - \text{span}(A)) = V$ y como A es subconjunto de $\text{span}(A)$, $V = \text{span}(V - \text{span}(A))$ es subconjunto de $\text{span}(V - A)$. Es decir $V = \text{span}(V - A)$. $\square$

3. UNA VERSIÓN LINEAL DE KURATOWSKI.

Por todo lo anteriormente discutido, tenemos herramientas para formular una versión lineal del Teorema de Clausura-Complemento, además de construir formalmente su demostración. Notamos que el span toma el lugar de la clausura en espacios lineales y que la interacción entre la suma de conjuntos y la unión juegan un papel bastante determinante.

Teorema 2. *Sean $(V, +, \cdot)$ un espacio vectorial sobre un campo K y $A \in \mathcal{P}(V)$. Al aplicar de forma consecutiva las operaciones de complemento y span al conjunto A (en cualquier orden que escojamos), podemos obtener no más de 8 subconjuntos diferentes de V .*

Demostración. Empezamos definiendo para cada $n \in \mathbb{N}$ el término:

$$x_n = \begin{cases} L(x_{n-1}), & \text{si } n \text{ es impar.} \\ V - x_{n-1}, & \text{si } n \text{ es par.} \end{cases}$$

De esta forma, la sucesión $\{x_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ se compone por la totalidad de los subconjuntos de V que se obtienen de $x_0 = A$, aplicando primero el operador span y luego alternando la aplicación complemento y span iterativamente, en ese orden. Si $L(A)$ es propio, luego por Corolario 1 tenemos que $x_3 = V$. Así se deduce que $x_4 = \emptyset$ y también que $x_5 = \{0_V\}$. La aparición de posibles nuevos subconjuntos de V producidos por esta sucesión se detiene puesto que $x_7 = V$. Mostramos así que:

$$\{x_n\}_{n \in \mathbb{N}} = \{x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6\}, \quad (1)$$

donde los subconjuntos de esta sucesión se enlistan como:

$$x_1 = L(A), \quad x_2 = V - L(A), \quad x_3 = V, \quad x_4 = \emptyset, \quad x_5 = L(\emptyset) = \{0_V\}, \quad x_6 = V - \{0_V\}.$$

Concluimos que este procedimiento produce a lo más seis subconjuntos distintos de V a partir de A .

Por otro lado, podemos definir:

$$y_n = \begin{cases} V - y_{n-1}, & \text{si } n \text{ es impar.} \\ L(y_{n-1}), & \text{si } n \text{ es par.} \end{cases}$$

Acá consideramos $y_0 = A$. Así construimos la sucesión de todos los subconjuntos de V que se obtienen de A tomando su complemento y luego aplicando iterativamente operador span y complemento, en ese orden. La sucesión $y_1, y_2, y_3, \dots$, viene dada por:

$$V - A, L(V - A), V - L(V - A), L(V - L(V - A)), \dots \quad (2)$$

Al comparar los términos de las sucesiones $\{x_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ y $\{y_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ identificamos los siguientes casos con sus correspondientes resultados. Si $L(A)$ es propio, entonces $L(V - A) = V$ por Corolario 1. Así la sucesión $\{y_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ viene dada por la extensión

$$\{y_n\}_{n \in \mathbb{N}} = \{y_1, y_2, y_3, y_4, y_5\},$$

satisfaciendo que

$$y_1 = V - A, y_2 = V, y_3 = \emptyset, y_4 = \{0_V\}, y_5 = V - \{0_V\}.$$

De esta forma, la sucesión $\{y_n\}$ brinda a lo más un subconjunto adicional de V distinto a los de la Ecuación 1, a saber $V - A$. Si $L(A) = V$ y $L(V - A)$ es propio, entonces $L(V - L(V - A)) = V$ por la afirmación en el Corolario 1. Luego nuestra sucesión satisface

$$\{y_n\}_{n \in \mathbb{N}} = \{y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6, y_7\}$$

donde

$$y_1 = V - A, y_2 = L(V - A), y_3 = V - L(V - A), y_4 = V,$$

$$y_5 = \emptyset, y_6 = \{0_V\}, y_7 = V - \{0_V\}.$$

Así, en este caso el máximo número de posibles elementos nuevos que brinda la sucesión $\{y_n\}$ es de tres, a saber, y_1, y_2, y_3 . Si $L(A) = V$ y $L(V - A) = V$, entonces $\{y_n\}$ brinda a lo más un subconjunto de V distinto a los dados por la sucesión $\{x_n\}$.

Se sigue de todo lo anterior que el número máximo de elementos que se pueden obtener de un $A \in \mathcal{P}(V)$ al aplicar operaciones de complemento y span alternada y sucesivamente, es a lo más ocho. $\square$

Como aplicacion del anterior resultado mostramos el siguiente ejemplo.

Ejemplo 1. Sea F un campo. Definimos el espacio de las sucesiones no nulas V_0 , como el conjunto de sucesiones $\{x_n\}$ en F que tienen solamente un número finito de términos x_n distintos a cero. Se puede mostrar que V_0 es un espacio vectorial sobre F con las operaciones usuales de funciones, esto es, $\{x_n\} + \{y_n\} = \{x_n + y_n\}$ y $r\{x_n\} = \{rx_n\}$. Podemos construir una base sobre V_0 definiendo la sucesión ϕ_k que satisface que todos sus elementos son cero excepto el k -ésimo siendo este igual a 1. Dado que el conjunto $\mathcal{B} = \{\phi_n : n \in \mathbb{N}\}$ es una base para V_0 , tenemos que este espacio vectorial es de dimensión infinita y así tiene por lo menos una cantidad numerable de elementos. Consideremos el subconjunto de V_0 dado por la fórmula $H = \{0, \phi_1\}$. Luego ni H , ni $V_0 - H$ son subespacios de V_0 . Luego la dimensión infinita del espacio vectorial V_0 , haría del cálculo de la solución al problema de Kuratowski asociado al conjunto H una labor extremadamente complicada. Notamos que en la hipótesis de nuestro resultado principal (Teorema 2) no es determinante la dimensión del espacio en el calculo de los conjuntos resultantes de la iteración de las operaciones fundamentales del problema. Sea el caso finito o infinito de la dimensión el calculo de estos conjuntos es exacto. Luego podemos

afirmar por Teorema 2 que la solución al problema de Kuratowski asociado al conjunto H es de a los más 8.

4. CONCLUSIÓN

En el presente estudio se logra trasladar el problema de clausura y complemento al marco de los espacios vectoriales, construyendo una cota para la solución de dicho problema. Una posible extensión al trabajo sería el cálculo de los conjuntos de Kuratowski asociados a la C^* -álgebra dada por la fórmula

$$C_0^* = \left\{ \sum_{\text{finito}} f_k U^k \in C_0(X) \rtimes \mathbb{Z} : k \in \mathbb{Z}, f_k(0) = 0 \text{ para todo } k \neq 0 \right\},$$

generada en el sentido de Woronowicz por un operador no acotado q -normal σ sobre un espacio de Hilbert separable H con descomposición polar dada por $\sigma = U|\sigma|$ tal que $X := \text{spec}(|\sigma|) \neq 0$ (Cohen y Wagner, 2012, 2014, 2018). La extensión natural del álgebra lineal hacia el análisis funcional y a su vez el salto a la teoría de grupos cuánticos, nos permite alimentar este proyecto de varias analogías ya construidas en la presente investigación. Se especula que la metodología expuesta también logra encontrar extensión a la teoría de módulos, toda vez que los espacios vectoriales constituyen el caso escalar particular en este contexto. Es una tarea ya bastante adelantada de los autores la construcción de estas translaciones. Su divulgación se proyecta como un resultado cercano.

5. REFERENCIAS

- Berman, J. y Jordan, S. (1975). The kuratowski closure-complement problem. *American Mathematical Monthly*, 82.
- Brzozowski, J., Grant, E., y Shallit, J. (2009). Closures in formal languages and kuratowski's theorem. En Diekert, V. y Nowotka, D., editores, *Developments in Language Theory*, pp. 125–144, Berlin, Heidelberg. Springer Berlin Heidelberg.
- Cohen, I. y Wagner, E. (2012). A noncommutative 2-sphere generated by the quantum complex plane. *Banach Center Publications*, 98:55–66.
- Cohen, I. y Wagner, E. (2014). Function algebras on a 2-dimensional quantum complex plane. *Journal of Physics: Conference Series*, 563:012034.
- Cohen, I. y Wagner, E. (2018). K-theory and index pairings for c^* -algebras generated by q -normal operators. *Rocky Mountain Journal of Mathematics*, 48 (5):1485–1510.

- Engelking, R. (1989). *General Topology*. Heldermann Verlag.
- Fife, J. (1991). The kuratowski closure-complement problem. *Mathematics Magazine*, 64:180–182.
- Friedberg, S. Insel, A. y Spence, L. (1982). *Linear algebra*. Illinois State University Editions.
- Gardner, B. y Jackson, M. (2008). The kuratowski closure-complement theorem. *New Zealand Journal of Mathematics [electronic only]*, 38:841–842.
- Hammer, P. (1960). Kuratowski's closure theorem. *Nieuw Archief voor Wiskunde. Derde Serie*, 8 (2):74–80.
- Koenen, W. (1966). The kuratowski closure problem in the topology of convexity. *The American Mathematical Monthly*, 73 (7):704–708.
- Kuratowski, K. (1922). Sur l'opération $\bar{a}$ de l'analysis situs. *Fundamenta Mathematicae*, 3:182–199.
- Langford, E. (1971). Characterization of kuratowski 14-sets. *The American Mathematical Monthly*, 78 (4):362–367.
- Munkres, J. (2000). *Topology*. Prentice Hall.
- Santiago, J. H. (2019). The group-theoretic analog of kuratowski's closure-complement theorem. *The American Mathematical Monthly*, 126(6):519–526.
- Sherman, D. (2004). Variations on kuratowski's 14-set theorem. *The American Mathematical Monthly*, 117(2):113–123.
- Villegas, L. Sestier, A. y Olivares, J. (2000). Lecturas básicas en topología general. *Revista Aportaciones Matemáticas*, 28:10–16.



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 y Geociencias.

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 geociencias. 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, artículos de divulgación 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 o Geociencias). 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 Resumo. 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 resumo. 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



CONSEJO EDITORIAL

DIRECTORA

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

EDITOR GENERAL

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

EDITORES POR SECCIÓN

BIOLOGÍA

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

Dra. Marynes Montiel. **(Ecuador)**/montielmarynes@gmail.com / Escuela Superior
Politécnica del Litoral (ESPOL)

FÍSICA

Dr. C. Rolando Serra Toledo. **(Cuba)**/serratoledo@gmail.com / Universidad Tecnológica de
la Habana José Antonio Echeverría (CUJAE)

MATEMÁTICA

Dra. Carmen Judith Vanegas Espinoza. **(Ecuador)**/cvanegas@utm.edu.ec / Instituto de
Ciencias Básicas. Universidad Técnica de Manabí

Dr. Miguel José Vivas-Cortez. **(Ecuador)**/mjvivas@puce.edu.ec / Pontificia Universidad
Católica del Ecuador (PUCE)

Dr. Michel Enrique Gamboa
Graus. **(Cuba)**/michelgamboagraus@gmail.com, michelgg@ult.edu.cu, michelenriquegg@ya
hoo.com/ Universidad de las Tunas, Las Tunas (Cuba)

Dr. Luis Sánchez. **(Ecuador)**/uccursos@gmail.com / Instituto de Ciencias
Básicas. Universidad Técnica de Manabí





QUÍMICA

Dra. María del Rosario Brunetto de Galignani.
(Ecuador)/mbrunetto@utm.edu.ec, mariadelrosario2327@gmail.com / Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Técnica de Manabí

Dr. Máximo Aurelio Galignani de Bernardi. (Ecuador)/mgalignani@utm.edu.ec / Facultad de Ciencias Matemáticas, Físicas y Químicas. Universidad Técnica de Manabí

Dr. Gilberto Colina. (Peru)/gjcolinaa@gmail.com / Universidad Católica de Santa Maria (UCSM)-Arequipa.

Dra. Elvia Victoria Cabrera maldonado. (Ecuador)
/vicky_label2000@yahoo.es, vicky_label2000@hotmail.com / Facultad de Ingeniería Química. Universidad Central del Ecuador

Dr. Stalin Gustavo Santacruz Téran (Ecuador)/stalin.santacruz@gmail.com / Universidad Layca Eloy Alfaro de Manabí (ULEAM)

APOYO LOGÍSTICO E INFORMÁTICO

Ing. Rosalba Karen Bravo Saltos. (Ecuador)/rosybravo777@gmail.com / Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Técnica de Manabí

Ing. Carlos Rivero Torres. (Ecuador)/crivero@utm.edu.ec / Universidad Técnica de Manabí

Dr. Oswaldo Larreal (Ecuador)/olarreal@utm.edu.ec / Universidad Técnica de Manabí

CORRECTOR DE TRADUCCIÓN DEL IDIOMA ESPAÑOL AL INGLÉS

Ing. Angel E. Hernandez B. (Jamaica)/aehb86@gmail.com / University Technology of Jamaica

MSc. Ocando Pereira Yaneth Chiquinquirá. (Ecuador)/ychocando@gmail.com / Universidad de Cuenca

MSc. Lincon Oliver Echeverría Zurita (Ecuador)/lecheverria@utm.edu.ec / Universidad Técnica de Manabí (UTM)

CORRECTOR DE TRADUCCIÓN DEL IDIOMA ESPAÑOL AL PORTUGUÉS

Dr. Marcelo De Barros Ramalho. (Brasil)/marcelo.ramalho@prof.uniso.br / Universidade de Sorocaba

Dra. Gretel Eres Fernández. (Brasil)/igmefern@usp.br / University of São Paulo





Dra. Noroska Gabriela Salazar Mogollón. **(Ecuador)** /
Noroska.salazar@ikiam.edu.ec / Universidad Regional Amazónica. IKIAM

COMITE EDITORIAL INTERNO

Dr. Henry Antonio Pacheco Gil. **(Ecuador)**/henrypacheco@gmail.com / Facultad de
Ingeniería Agrícola. Universidad Técnica de Manabí

Dr. Ezequiel Zamora-Ledezma. **(Ecuador)**/ezequielza24@gmail.com / Facultad de Ingeniería
Agrícola. Universidad Técnica de Manabí

Dra. Mirna Oviedo. **(Ecuador)**/moviedo@utm.edu.ec, mirnaoviedo@gmail.com / Instituto de
Ciencias Básicas. Universidad Técnica de Manabí

Dr. Enrique Ruiz Reyes. **(Ecuador)**/eruiz@utm.edu.ec / Instituto de Ciencias
Básicas. Universidad Técnica de Manabí

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

Dr. Juan Ramón Primera Ferrer.
(Ecuador)/juan.primera2009@gmail.com, juanrpf@hotmail.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

Dr. Mario Adelfo Batista Zaldívar. **(Ecuador)**/mariobatzal69@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

Dr. Francisco Omar Cedeño Loor. **(Ecuador)**/fcedeno@utm.edu.ec / Instituto de Ciencias
Básicas. Universidad Técnica de Manabí

MSc. Jorge Rosendo Flores Herrera. **(Ecuador)**/flojorge@gmail.com / Instituto de Ciencias
Básicas. Universidad Técnica de Manabí

Dr. Carlos Alberto Jadán Piedra **(Ecuador)**/cjadan@utm.edu.ec / Ingeniería
Industrial. Universidad Técnica de Manabí





MSc. Felipe Rumbaut León (**Ecuador**)/frumbaut@gmail.com / Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Técnica de Manabí

Dr. Roberto Bauza Fermin. (**Ecuador**)/rbauza7@gmail.com, robertomapor@gmail.com / Facultad de Ciencias de la Salud. Universidad Técnica de Manabí

Dr. Ramón Eduardo Jaimez Arellano. (**Ecuador**)/rjaimezarellano@gmail.com / Facultad de Ciencias Agronómicas. Universidad Técnica de Manabí

COMITE EDITORIAL EXTERNO

Dra. Corina Campos (**Ecuador**)/campossc@gmail.com / Universidad Regional Amazónica (IKIAM)

Dr. Oswaldo José Guzmán (**Ecuador**)/oswaldojoseguzman@gmail.com / Universidad Regional Amazónica (IKIAM)

Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez (**México**)/ymvargas@unam.mx / Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)

Dr. Enrique Macías Virgós (**España**)/quique.macias@usc.es / Director del Departamento de Matemáticas. Universidad de Santiago de Compostela

MSc. Romualdo S. Silva Jr. (**Brasil**)/romu.fisica@gmail.com / Departamento de Física. Universidad Federal de Sergipe

Dr. Gustavo Javier Chacón Rosales. (**Brasil**)/gjchacon1976@gmail.com / Universidad Federal do Río Grande do Sul. Instituto de Química.

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

Dr. Alfredo Manuel Del Castillo Serpa. (**Cuba**)/acastillo@ceamat.cujae.edu.cu / Universidad de Camagüey (Cuba)

Dra. Marinela Nazareth Colina Rincón. (**Venezuela**)/colinamarinela@gmail.com / Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Venezuela. Presidente de la empresa Innovación Ambiental Qitosano (INNOVAQUITO C.A.)

Dra. Belgica B. Bravo de Salcedo. (**Venezuela**)/marinelacolina@gmail.com / Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia



Dr. José Gerardo Ortega Fernández (**Venezuela**)/jgoft1970@gmail.com / Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia

Dr. Ullrich Stahl. (**Ecuador**)/ustahl@uce.edu.ec / Facultad de Ingeniería Química. Universidad Central del Ecuador

Dr. Julio Marín. (**Venezuela**)/jmarin@fing.luz.edu.ve / Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia

Dr. Ever Darío Morales Avendaño. (**Ecuador**)/evermster@gmail.com / Facultad de Ciencias Naturales. Universidad de Guayaquil

Dra. Noroska Gabriela Salazar Mogollón. (**Ecuador**)/noroska.salazar@ikiam.edu.ec / Universidad Regional Amazónica. IKIAM

Dra. Nacarid del Valle Delgado Parra. (**Chile**)/nacadel@gmail.com / Universidad Andrés Bello. Facultad de Ingeniería

MSc. Manuel S. Álvarez Alvarado. (**Ecuador**) / manuel.alvarez.alvarado@ieee.org, manuel.alvarez.alvarado@gmail.com / Facultad de Ingeniería en Electricidad y Computación (FIEC). Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL)

Dr. Raúl Rodríguez Herrera. (**México**)/rrh961@hotmail.com / Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Coahuila

Dra. María Natividad Berradre Ramos. (**Venezuela**)/marinaty@gmail.com / Laboratorio de Alimentos, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia

Dr. Jesús Gabalán Coello. (**Colombia**)/jgabalan@uao.edu.co / Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma de Occidente

Dr. Saba Rafael Infante. (**Ecuador**)/Sinfante64@gmail.com / Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay

Dra. Karen Cristina Araujo Vargas. (**Venezuela**)/karelenaraujo@gmail.com / Universidad del Zulia (LUZ)

Dra. María Tera Varela Costa. (**Venezuela**)/mtvarela@usb.ve / Universidad Simón Bolívar (USB)

Dra. Viviana García Mir. (**Ecuador**)/vgarciamir@yahoo.es / Universidad Técnica de Machala
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)

Dra. Lauris Urribarri. (**EEUU**)/laurisurribarri@gmail.com / Investigadora Independiente
Dra. Zoraida M. Sivoli Barrios. (**Ecuador**)/zoraida.sivoli@esepoch.edu.ec / Escuela Superior Politécnica de Chimborazo

Dra. Marianela Luzardo Briceño. (**Colombia**)/manelubri@gmail.com / Pontifical Bolivarian University. Faculty of Industrial Engineering



- Dr. Franklin José Camacho. **(Ecuador)**/cfranklinj@gmail.com / Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay
- Dr. Yonathan Parra. **(Ecuador)**/ydparra@uce.edu.ec / Facultad de Ingeniería en Geología, Minas Petróleos y Ambiental (FIGEMPA). Universidad Central del Ecuador
- Dr. Luis Fernando Mejías. **(Ecuador)**/fmejias.ula@gmail.com/lfmejias@espol.edu.ec / Escuela superior Politécnica del Litoral (ESPOL)
- Dr. Edgar Fabián Espitia Sarmiento. **(Ecuador)**/edgar.espitia@ikiam.edu.ec / Universidad Regional Amazónica (IKIAM)
- MSc. Juan Miguel Espinosa Soto. **(Ecuador)**/juanmiguelmanos@gmail.com / Pontificia Universidad Católica del Ecuador (PUCE)
- Dr. Ernesto Mora Queipo. **(Venezuela)**/emoraqueipo@gmail.com / Universidad del Zulia (LUZ)
- MSc. Juan Sebastian Acero Triana. **(EEUU)**/jsa2@illinois.edu / University of Illinois
- Dr. Galo B. Montenegro Córdova. **(Ecuador)**/gmontenegro@esPOCH.edu.ec / Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (ESPOCH)
- Dr. Juan Carlos Osorio López. **(Ecuador)**/osoriojuanc@gmail.com / Pontificia Universidad Católica del Ecuador (PUCE)
- Dra. Marta Beatriz Infante Abreu. **(Cuba)**/martica840527@gmail.com / Universidad Tecnológica de la Habana José Antonio Echeverría (CUJAE)
- Dr. Daniel Nuñez López. **(Colombia)**/dnunez@ugr.es / Pontificia Universidad Javeriana. Seccional Cali (PUJ)
- Dr. Víctor Alberto Granadillo Morán **(Venezuela)**/vgranadillo@gmail.com / Universidad del Zulia (LUZ)
- Dr. Carlos Daniel Ayala Montilla **(Venezuela)**/carlosdaniel55@gmail.com / Universidad de los Andes (ULA)
- Dr. Víctor Cerdà Martín **(España)**/victorcerdamartin@gmail.com / Universitat de les Illes Balears
- Dr. Alexis José Zambrano García **(Venezuela)**/alexiszve@gmail.com / Universidad de los Andes (ULA)
- Dr. Argenis Montilla Pacheco **(Ecuador)**/argenismontillap@gmail.com / Universidad Layca Eloy Alfaro de Manabí (ULEAM)
- Dra. Brightdoom Márquez de García **(Venezuela)**/bmarquez2001@gmail.com / Universidad de Oriente (UDO)
- Dr. López González Wilmer Orlando **(Venezuela)**/lgwilmer@yahoo.com / Universidad de los Andes (ULA)
- Dra. Zenaida Castillo **(Ecuador)**/zcastillo@yachaytech.edu.ec / Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay
- Dr. Ernesto Antonio Ponsot Balaguer **(Ecuador)**/ernesto.pb@gmail.com / Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay
- Dr. Isidro Rafael Amaro M. **(Ecuador)**/iamaro@yachaytech.edu.ec / Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay
- Dr. Alberto Luis Rosa **(Argentina)**/alrosa@ucc.edu.ar / Universidad de Córdoba
- Dr. Ebner Alexander Pineda Mogollón **(Ecuador)**/ebner.pineda@gmail.com / Escuela Politécnica del Litoral (ESPOL)
- MSc. Francisco Javier Quiroz Chávez **(Ecuador)**/francisco.quiroz@epn.edu.ec / Escuela Politécnica Nacional (EPN)



- MSc. Diego German Piccardo Silva (**Uruguay**)/dpiccardo@fagro.edu.uy / Universidad de la República. Facultad de Agronomía
- Dr. Alexander López (**Ecuador**)/tula1971@gmail.com / Escuela Politécnica del Litoral (ESPOL)
- Dra. Esther Desireé Gutiérrez Moreno (**Venezuela**)/sterguti@gmail.com / Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC)
- Dr. David Lanza escobedo (**España**)/david.lanza@udima.es / Universidad a Distancia de Madrid (UDIMA)
- Dr. Rubén E. Cadenas Martínez (**Ecuador**)/ruben.cadenas@unesum.edu.ec / Universidad Estatal del Sur de Manabí (UNESUM)
- Dr. Ruly Teran Hilares (**Perú**)/rteran@ucsm.edu.ec / Universidad Católica de Santa María (UCSM)
- Dr. Luis Orlando Castellanos Pérez (**Cuba**)/locp@uho.edu.cu / Universidad de Holguín (Cuba)
- Dr. Rafael Mauro Ávila-Ávila (**Cuba**)/ravilaa62@gmail.com / Universidad de Holguín (Cuba)
- Dr. Jhonny Saulo Alberto Villafuerte Holguín (**Ecuador**)/jhonny.villafuerte@gmail.com / Universidad Layca eloy Alfaro de Manabí (ULEAM)
- MSc. Gustavo Hincapié Jaramillo (**Colombia**)/gustavo.hincapie@ucaldas.edu.co / Universidad de Caldas
- MSc. Richard Pérez Roa (**Venezuela**)/rperez1984@gmail.com / Universidad Central de Venezuela (UCV)
- Asesor de Gestión e Imagen
- Dr. Ulises Mestre. (**Cuba**)/umestre@utm.edu.ec / Universidad de las Tunas, Las Tunas (Cuba)

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

