

ALIMENTOS, CIENCIA E INGENIERÍA

revista.fciab@uta.edu.ec



UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO

FACULTAD DE CIENCIA E INGENIERÍA EN ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGÍA

VOLUMEN 29-1

JUNIO 2022

ISSN 1390-2180

ALIMENTOS

CIENCIA E INGENIERÍA

Revista de la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología
UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO
Vol. 29-1 2022

TABLA DE CONTENIDO

DESCRIPCIÓN

La revista ALIMENTOS CIENCIA E INGENIERÍA (ACI) es una publicación semestral de artículos técnicos de Tesis de Grado, Trabajos Estructurados de Manejo Independiente, Trabajos de Investigación realizados en la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología (FCIAB) de la Universidad Técnica de Ambato (UTA), así como contribuciones de otras Universidades e Instituciones con las cuales la Facultad mantiene convenios de cooperación mediante el intercambio científico y cultural con el propósito de contribuir en la búsqueda de respuestas adecuadas a las necesidades teórico-prácticas en materia de investigación, creación e innovación tecnológica.

AUDIENCIA

La revista ACI cubre una amplia temática enmarcada en los ámbitos de la Ingeniería de Alimentos y la Biotecnología, especialmente en su aspecto aplicado, orientándose a una audiencia compuesta por científicos del área de la química, bioquímica, microbiología y tecnología alimentaria, así como relacionados con la nutrición, empendimiento e innovación.

INDEXACIÓN

Latindex (en Catálogo desde Diciembre 2014)

DIRECTORIO

Dr. Galo Naranjo López,

Rector, Universidad Técnica de Ambato (Ecuador)

Dra. Mary Elizabeth Cruz Lascano,

Vicerrectora Académica, Universidad Técnica de Ambato (Ecuador)

Dra. Elsa de los Ángeles Hernández Chérrez,

Vicerrectora de Investigación, Innovación y Vinculación, Universidad Técnica de Ambato (Ecuador)

Ing. Edison Fernando Viera Alulema,

Vicerrector Administrativo, Universidad Técnica de Ambato (Ecuador)

Dra. Mirari Yosune Arancibia Soria,

Decana FCIAB, Universidad Técnica de Ambato (Ecuador)

Ing. Alex Fabián Valencia Silva,

Subdecana FCIAB, Universidad Técnica de Ambato (Ecuador)

Dra. Lizette Elena Leiva Suero,

Directora DIDE, Universidad Técnica de Ambato (Ecuador)

COMITÉ EDITORIAL

Editor

Dr. Christian Franco Crespo, Universidad Técnica de Ambato (Ecuador)

Revisores estilo

Dr. Esteban Fuentes Pérez, Universidad Técnica de Ambato (Ecuador)

Dr. Irvin Tubón Usca, Universidad Técnica de Ambato (Ecuador)

Revisores internos

Dra. Liliana Cerda Mejía, Universidad Técnica de Ambato (Ecuador)
Dr. William Calero Cáceres, Universidad Técnica de Ambato (Ecuador)
Dr. Mario García Solís, Universidad Técnica de Ambato (Ecuador)

Revisores Externos

Dra. María Fernanda la Torre Barragán, UNIANDES (Ecuador)
Dr. Alberto Alejandro Aguirre Bravo, Universidad SEK (Ecuador)
Dra. Verónica Alejandra García Ibarra, Universidad Santiago de Compostela (España)

ISSN

1390-2180 (Edición impresa)
2737-6338 (Edición electrónica)

TIRAJE

50 ejemplares impresos en papel

PERIODICIDAD

Semestral (dos números al año)

AÑO DE INICIO DE PUBLICACIÓN

1992 (34 Volúmenes editados hasta la fecha)

REVISTA ELECTRÓNICA

Accesible a través de:

- Sitio web FCIAL: http://fcial.uta.edu.ec/fcial3/index.htm#xl_xr_page_revistaaci
- Plataforma OJS: <http://revistas.uta.edu.ec/erevista/index.php/aci/index>

CONVOCATORIA PRÓXIMOS NÚMEROS

Fechas límite (deadlines) para entrega de manuscritos:

- Para publicación en JUNIO 2022:
Recepción de manuscritos hasta: 30 Abril 2022
- Para publicación en DICIEMBRE 2022:
Recepción de manuscritos hasta: 15 Octubre 2022.

Dirección postal:

Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología de la Universidad Técnica de Ambato, Av. Los Chasquis y Río Payamino, casilla 18-01-0334, Ambato (Ecuador).

Dirección electrónica (Editor): revista.fcial@uta.edu.ec

Teléfono: +593 (03) 2400 987 Ext. 103.

CONTENIDOS

¿Cómo se percibe la calidad de la fruta deshidratada en Cochabamba (Bolivia)?.....	6
Efecto de concentraciones de miel de abeja en la producción de una conserva en almíbar con fruta de pitahayas (Hylocereus undatus) y (Cereus ocam-pis).....	17
Establecimiento de un consorcio bacteriano nativo degradador de crudo Napo.....	33
Método de determinantes para el cálculo de dos in-gredientes en la formulación de alimentos concentra-dos.....	43
Simulación del modelo matemático de proliferación de cé-lulas resistentes a la quimioterapia usando Geoge-bra.....	54
Síntesis de complejos de Ni con ligandos carbeno N- Heterocí-clico. Aplicación en reacciones de acoplamiento C-C de Suzu-ki.....	68

¿Cómo se percibe la calidad de la fruta deshidratada en Cochabamba (Bolivia)?

¿How is the quality of dehydrated fruit perceived in Cochabamba (Bolivia)?

Aracely Sandalio^{*1}, Natalia Ayma²; Melody Gutierrez³; Andres Herbas⁴; Alejandro Jimenez⁵; Adriana Rosales⁶; Patricia Zapana⁷

1 Universidad Privada del Valle, Cochabamba, Bolivia, aryllore05@gmail.com

2 Universidad Privada del Valle, Cochabamba, Bolivia, adn2019538@est.univalle.edu

3 Universidad Privada del Valle, Cochabamba, Bolivia, gmm0027560@est.univalle.edu

4 Universidad Privada del Valle, Cochabamba, Bolivia, hza1010171@est.univalle.edu

5 Universidad Privada del Valle, Cochabamba, Bolivia, jga5000575@est.univalle.edu

6 Universidad Privada del Valle, La Paz, Bolivia, rra2022894@est.univalle.edu

7 Universidad Privada del Valle, Cochabamba, Bolivia, zdp0028646@est.univalle.edu

*Autor para correspondencia: Cel: 75275375; email: aryllore05@gmail.com

Fecha de recepción: 23 de abril de 2022

Fecha de aceptación: 29 de junio de 2022

Resumen

Debido a la creciente preocupación por el consumo de alimentos que no interfieran en la salud de las personas se han desarrollado nuevos hábitos de alimentación, provocando que la población dirija su atención hacia la fruta deshidratada. El objetivo del trabajo fue determinar la percepción de calidad de las frutas deshidratadas en Cochabamba (Bolivia) y las características que incrementan el consumo de la papaya deshidratada. El estudio fue descriptivo con abordaje cuantitativo, la obtención de datos fue mediante un cuestionario en línea a 246 personas en Cochabamba, a partir del cual se realizaron muestras de papaya deshidratada, dándolas a conocer al público en una muestra de 39 personas. El análisis de datos se realizó mediante análisis de frecuencias relativas y la escala de Likert. Los resultados muestran que existe conocimiento y consumo de la fruta deshidratada. Los factores más relevantes que interfieren y generan un atractivo del alimento son el sabor, la textura, el olor, la presentación del envase e inclusive el color. Los beneficios más conocidos por la población son que es un alimento saludable, nutritivo, bajo en grasa y que se encuentra disponible todo el año debido a su modo de conservación, siendo las frutas más solicitadas la manzana, piña y kiwi, entre otras. Es necesario que los productores de fruta deshidratada se enfoquen en mejorar la calidad del snack en las características organolépticas mencionadas, para así disminuir la población cochabambina que no la ha consumido.

Palabras clave: Alimentos saludables 1; características organolépticas 2; consumo de fruta 3; deshidratados 4.

Abstract

The growing concern for the consumption of foods that do not interfere with people's health, new eating habits have developed, causing the population to turn their attention to dried fruit. The objective of this study was to determine the perception of quality of dried fruits in Cochabamba (Bolivia) and the characteristics that increase the consumption of dried papaya. The study was descriptive with a quantitative approach. Data were obtained through an online questionnaire to 246 people in Cochabamba, from which samples of dehydrated papaya were taken and made available to the public in a sample of 39 people. Data analysis was carried out using relative frequency analysis and the Likert scale. The results show that there is knowledge and consumption of dried fruit. The most relevant factors that interfere and generate an attractiveness of the food are flavor, texture, smell, package presentation and even color. The most well-known benefits for the population are that it is a healthy, nutritious, low-fat food and that it is available all year round due to the way it is preserved, the most popular fruits being apple, pineapple and kiwi, among others. It is necessary that producers of dried fruit focus on improving the quality of the snack in the organoleptic characteristics mentioned, further reducing the Cochabamba population that has not consumed it

Keywords: Dehydrated, healthy foods, organoleptic characteristics, fruitconsumption 4.

1. INTRODUCCIÓN

La fruta deshidratada es un producto que se obtiene del secado, proceso que permite reducir el contenido de humedad, con el fin de alargar su vida útil y reforzar su sabor, caracterizándose por su efecto saciante, debido a su alto contenido en fibra, y por brindarle al cuerpo las vitaminas, minerales y energía que necesita para funcionar correctamente. Además, son de fácil consumo, lo más habitual es tomarlos a modo de snack, aunque también pueden añadirse a recetas de ensaladas, desayunos y barras energéticas; o, utilizarse como alternativa de azúcar en purés.

El consumo de snacks nutritivos en base a fruta deshidratada, ha desarrollado tendencias de consumo en el mercado europeo, donde se establecen preferencias comerciales marcadas y direccionadas hacia la vida saludable, cambios en los estilos de vida y envejecimiento de la población y alimentos preparados y saludables, cultivando relaciones de lealtad con los clientes al lograr satisfacer estándares de calidad en producción y constancia de la oferta. (Romero, I., Díaz, V., & Aguirre, A., 2016).

En Sudamérica, específicamente en el Perú, existe una fuerte tendencia en la población peruana por llevar una vida más saludable. Según una encuesta realizada por Ipsos Apoyo (2019), el 89% de los peruanos relaciona este concepto con tener una buena alimentación y, a su vez, un 33% también lo relaciona con realizar actividad física. Las razones para cambiar los hábitos alimenticios van desde problemas de salud como obesidad, alergias, diabetes, etc., a mejorar la imagen personal o adecuar la alimentación a su actual estilo de vida. En contraposición a los problemas alimenticios actuales,

se presenta un cambio de comportamiento respecto a los productos que la población quiere consumir; FMCG & Retail (2016) señala: “los peruanos desean ver en el anaquel productos totalmente naturales (68%), bajos en grasa/sin grasa (62%), bajos en azúcar/sin azúcar (59%) y sin colores artificiales (54%)”.

A su vez, los consumidores están dando mayor importancia a la elección de los productos que comprarán, realizando la revisión de las etiquetas, lista de ingredientes y fecha de vencimiento con mayor escrutinio (CPI, 2018). Es por ello que, existe una reacción de parte de la industria para satisfacer a este nuevo tipo de consumidor. El 11.8% de la comida empaquetada consumida en el año 2019, medido en unidades monetarias, fueron productos saludables, ya sean orgánicos, fortificados, naturales, con mejores propiedades nutritivas o diseñados para consumidores específicos.

En el departamento de Cochabamba existen empresas que se dedican al deshidratado de la piña para su posterior exportación (FRUIT SECS S.R.L., 2013), esto a fin de aprovechar la producción de esta fruta en el trópico cochabambino. Así también existen las pequeñas empresas (ECOFRUIT, 2013), que aprovechando la fruta de temporada optan por el deshidratado natural mediante bandejas expuestas al sol para una posterior comercialización en supermercados y ferias populares organizadas por las asociaciones de los artesanos. Es por ello que en los últimos años se incrementó la cantidad de productos importados, incluyendo varios que son similares a los producidos en territorio nacional, que abastecen a la demanda o que son despreciados por la preferencia de los productos

extranjeros por parte de la población. El objetivo del presente artículo es determinar la percepción de calidad de las frutas deshidratadas en Cochabamba. Por medio de encuestas a la población se espera conocer la aceptación de este alimento y la evaluación de sus características organolépticas

2. METODOLOGÍA

El método elegido para abordar la investigación es el descriptivo con enfoque cuantitativo; éste último a través de un cuestionario en línea dirigido a la población de 20 a 35 años en el departamento de Cochabamba (Bolivia) durante el mes de noviembre.

1.1. Muestreo

Según el Instituto Nacional de Estadística (2020), se tiene proyectado para el año 2021 un total de 535.559 personas en el departamento de Cochabamba en un rango de edad de 20 a 34 años. Con base a esta información fue posible determinar el tamaño de la muestra. Se utilizó la ecuación (1).

$$n = \frac{NZ^2pq}{e^2(N-1) + Z^2pq} \quad (1)$$

Donde n es el tamaño de la muestra; N representa el tamaño de la población; p es la proporción de individuos que poseen en la población la característica de estudio, cuyo valor es 0,50 en los casos que se desconoce; q es la proporción de individuos que no poseen la característica del estudio, es decir, $1 - p$; Z es el nivel de confianza; y e representa el límite de error de muestreo aceptable.

Se definió una muestra de 246 personas, considerando un nivel de confianza del 94% y un margen de error del 6%. El método de

muestreo utilizado fue el probabilístico aleatorio simple. Se respondieron las 246 encuestas en su totalidad; el 95,55% fueron personas de 20-35 años, un 2,83% de 36-50 años y un 1,62% de personas mayores a los 50 años; con respecto al sexo de los encuestados, en un 70% fue respuesta femenina, siendo un 30 % respuesta masculina.

1.2. Cuestionario en línea

Se crearon dos encuestas en línea a través de la plataforma Google Forms; la primera encuesta se destinó a medir la percepción de calidad de la fruta deshidratada en Cochabamba, la cual fue enviada aleatoriamente a la población. La encuesta fue completada en 14 días (01 de noviembre a 14 de noviembre del 2021) y tuvo un total de 247 respuestas. El cuestionario estaba elaborado por preguntas de selección múltiple para ahorrar el tiempo de los encuestados y la interpretación de datos. Las preguntas abarcaron información personal sobre el encuestado y si era un consumidor de fruta deshidratada, en caso de ser una respuesta afirmativa se indagaron las preferencias en las características organolépticas de la fruta deshidratada (sabor, textura, olor, color y grosor), el tamaño y la presentación del envase, como también los beneficios de su consumo. Por otro lado, si el encuestado no era un consumidor únicamente se le consultaba los motivos.

La segunda encuesta fue destinada a la obtención de datos para medir la aceptación de papaya deshidratada en el mercado. El cuestionario fue elaborado con preguntas cerradas y de respuesta corta para un mejor procesamiento de resultados. Se consultó la elección del snack preferido (maduro o semi maduro); la opinión con respecto a las características organolépticas;

como también se preguntó sugerencias con relación a los ítems mencionados.

1.3. Procedimiento para la elaboración de papaya deshidratada

Con el fin de estudiar los factores que determinan la calidad de la fruta deshidratada para la población, se elaboró papaya deshidratada, cuyo proceso se encuentra detallado en la figura 1. Para la elaboración del alimento se usaron dos papayas, una madura y otra semi madura. En la etapa de cortado se optó por un formato en lonjas de 5 cm de largo y un grosor aproximado a los 5 mm; el jarabe utilizado se elaboró en una proporción de 6 gramos ácido cítrico/litro de agua. Durante la etapa de deshidratado se utilizó una temperatura de 50 °C durante 4 horas.

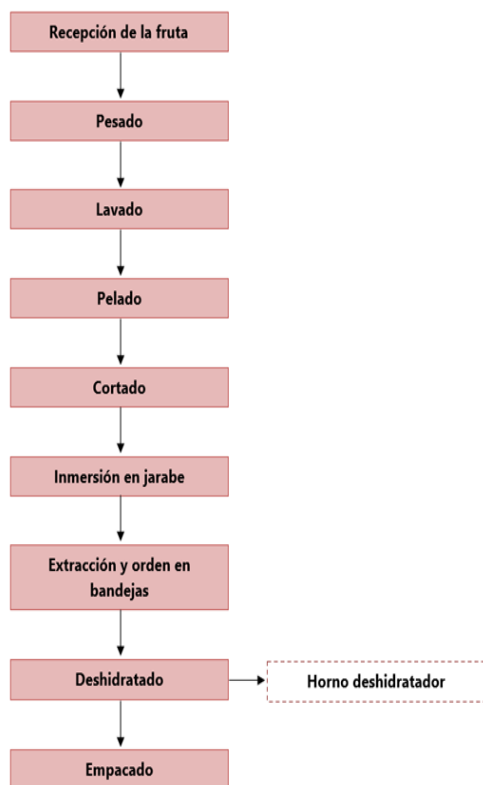


Figura 1. Diagrama de flujo de la fruta deshidratada

1.4. Técnicas de análisis de los datos

Para el análisis de los datos se utilizaron métodos estadísticos descriptivos.

Se empleó la escala de Likert y el Índice de Importancia Relativa (IIR) para la pregunta sobre los factores involucrados en la calidad de las frutas deshidratadas. La escala de Likert es una herramienta de medición que nos permite conocer el grado de conformidad del encuestado ante un enunciado, para la investigación se utilizó una escala de 4 calificaciones.

El IIR es la relación entre la suma del valor ponderado (SVP) y el número total de encuestados a las preguntas de todas las clasificaciones (ecuación 2). Cuanto más cerca este el IIR del valor de 4, mayor es el grado de importancia de las respuestas categorizadas y enumeradas. La SVP es la suma del producto del valor asociado de cada clasificación y el número respectivo de encuestados (ecuación 3).

$$IIR = SVP / \sum x_i \quad (2)$$

$$SVP = \sum x_i y_i \quad (3)$$

Dónde x_i es número de respuestas a cada calificación ij , j es el número de respuestas obtenidas para una calificación dada y y_i es el valor de calificación de i , el cual varía de 1 a 4.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. Calidad de las frutas deshidratadas

La tabla 1 presenta las características que los encuestados consideraron relevantes para una fruta deshidratada de calidad. Según los resultados, el sabor es la característica organoléptica que tiene mayor importancia, seguido de la textura, olor, presentación del envase, color, tamaño y grosor. El sabor tiene mayor importancia debido a que es el principal impulsor cuando se trata de comprar productos alimenticios y de

percibir la calidad (Food Information Council Foundation, 2020). Mientras que la textura influye considerablemente en la experiencia que tiene y siente el consumidor cuando ingiere el alimento.

Tabla 1: Importancia de los siguientes ítems para la calidad de la fruta deshidratada

Item	(1)	(2)	(3)	(4)	IIR	Posición
Sabor	2	23	77	133	3,45	1
Textura (al comer)	10	35	95	95	3,17	2
Olor	14	41	94	86	3,07	3
Presentación del envase	27	48	100	60	2,82	4
Color	18	74	99	44	2,72	5
Tamaño (largo)	23	88	99	25	2,54	6
Grosor	24	90	96	25	2,52	7

1: no importante 2: poco importante 3: importante 4: muy importante IIR: índice de importancia relativa

Con respecto a las preferencias de consumo de los frutos deshidratados, en la figura 2 se puede observar que las preferencias están dirigidas hacia los frutos agrios. Según las personas encuestadas se tiene mayor aceptación en el formato deshidratado de manzana, seguida de la piña y el kiwi. También se tiene la elección de plátano y papaya al igual que otras frutas en las que se destaca la naranja, uva, frutilla, arándanos y durazno.

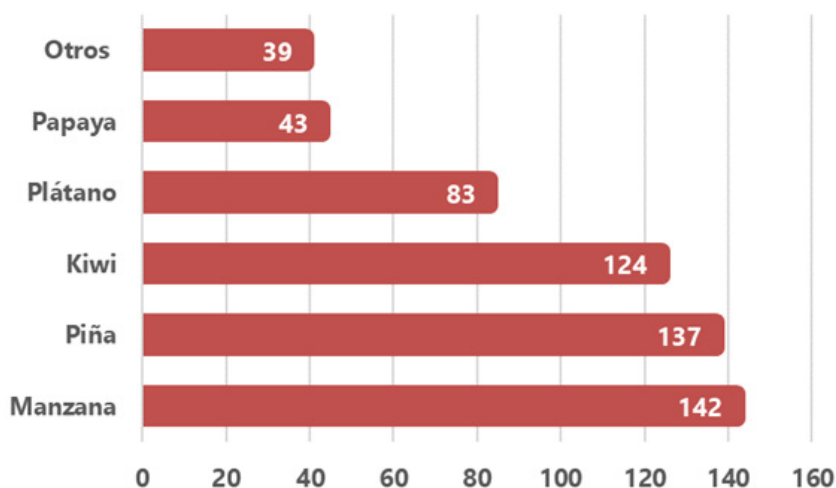


Figura 2: Frutas para consumo en formato deshidratado

El principal beneficio de la fruta deshidratada es que aporta una gran cantidad de energía con la que podemos mantenernos con fuerza durante todo el día y es que una ración de fruta deshidratada aporta a nuestra ingesta alimentaria unas 50-70 Kcal. Entre ellos los que más energía aportan son las uvas y ciruelos (empresa Aperitivos La Real, 2020). Las frutas deshidratadas son una fuente de vitaminas (A, E y B,

capaces de regular el organismo humano y fortalecer el sistema inmunológico) y minerales, es decir, calcio, hierro, potasio y magnesio. También es apta para las personas diabéticas, y es que hay estudios que corroboran que gracias a su elevado contenido de fibra y antioxidantes polifenoles, las frutas deshidratadas tienen un índice glucémico entre bajo y medio (empresa Aperitivos La Real, 2020).

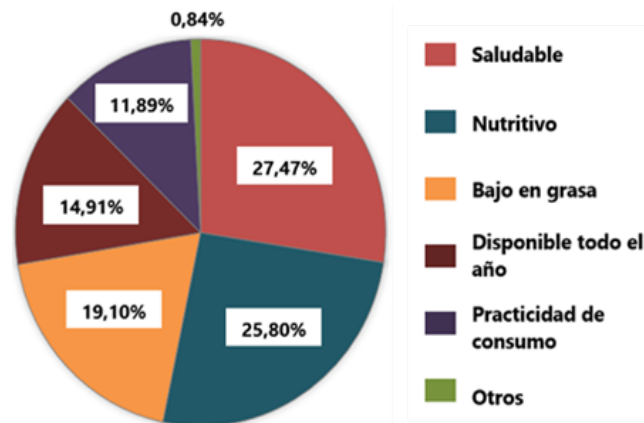


Figura 3: Beneficios conocidos de frutas deshidratadas

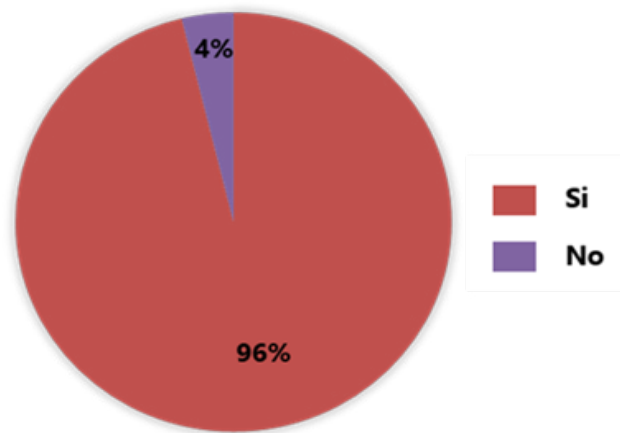


Figura 4: Consumo de fruta deshidratada

La figura 3 representa los beneficios que conoce la población al consumir fruta deshidratada, el 27,47% explica que es saludable, un 25,8% afirma que es nutritivo un 19,1% dicta que es bajo en grasa, un 11,89% indica que es un alimento práctico de consumir, un 14,91% aclara que es un snack capaz de estar disponible todo el año y un 0,84% de las encuestas da a conocer que lo consideran fuentes de antioxidantes y de consumo apto para diabéticos.

En la figura 4 se muestran los resultados con relación al consumo de fruta deshidratada. La mayoría de los encuestados (96%) indica que ha consumido fruta deshidratada y el restante (4%) que no lo ha consumido. Según la Fundación Internacional Nut and Dried Fruit Council (INC, 2020), el consumo

de fruta deshidratada se debe a su bajo índice glucémico, lo que hace que sea una excelente forma de disfrutar algo dulce para los diabéticos, ya que mejoran el control de la glucosa en la sangre y ayuda a reducir el riesgo de desarrollar diabetes.

En la figura 5 se muestran las razones por las que la población cochabambina no consume la fruta deshidratada, lo más relevante es debido a que no la han probado. Por otro lado, a falta de conocimiento que las personas manejan sobre el mismo, el poco contenido del producto, la apariencia poco atractiva, por último, es que no presenta una fácil accesibilidad de compra y precios.

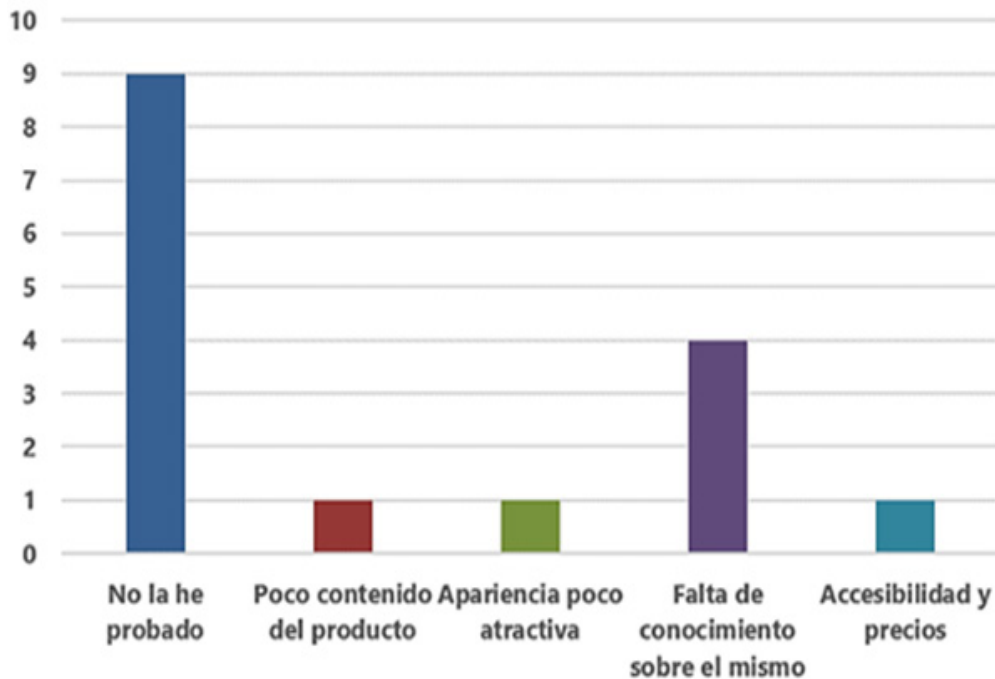


Figura 5: Razones de no consumo de la fruta deshidratada

Se da a conocer que la demanda de fruta deshidratada ha crecido en el país. Esto debido a que la misma se ha dado a conocer, por lo tanto, la población la pide cada vez más, así también, exige mayor variedad como ser de sandía, o frutos exóticos como guaya, manto o chilto. (Empresa La Torre, 2020). En la figura 6 se pregunta si el entrevistado es conocedor de la fruta deshidratada, donde un 95% indicó que Sí y por defecto un 5% que no.

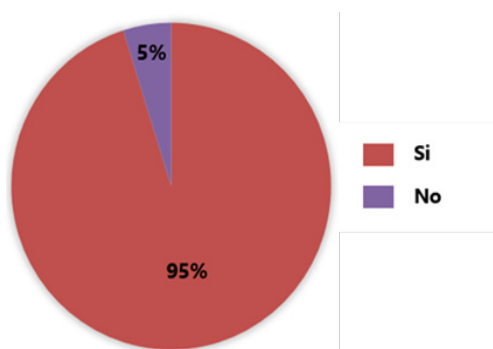


Figura 6: Conocimiento de la fruta deshidratada

El Instituto Boliviano de Comercio Exterior (IBCE, 2008) informa en la publicación “Exportemos” que en la gestión 2008 se registraron

exportaciones de frutas secas por un monto aproximado de 132 mil dólares con un volumen de 67,5 toneladas.

Dando a conocer que existen dos canales de distribución definidos para este sector: el consumidor final y la industria de procesamiento de alimentos que utiliza las frutas deshidratadas como materia prima para la elaboración de cereales para el desayuno o en la pastelería. Además, indica que el consumo de frutas secas en Bolivia empieza a crecer y gustar con mayor preferencia en los departamentos que integran el eje central del país (Santa Cruz, Cochabamba y La Paz).

La mayoría de los sabores alimentarios se aprenden, están en la cultura y se transmiten de generación en generación. Los frutos tropicales, hacen parte de ese acervo. Por lo tanto, conservar sabor, olor, color y nutrientes, es un desafío importante en la obtención de productos deshidratados para lograr su exitoso consumo. Su presentación y fácil transporte no solo beneficiarán la exportación, sino que

también podría ser una alternativa para colaborar con la alimentación de niños al llevar hasta ellos productos fáciles de digerir por su tamaño, textura, consistencia y agradable sabor (Gil, M. M. L., 2020).

2.2. Calidad en la papaya deshidratada

En la figura 7, se presentan los resultados a la elección del paquete elegido por los consumidores, siendo el paquete 1 (papaya madura) la más elegida (54%) y el paquete 2 (papaya semi madura) con un 46%.

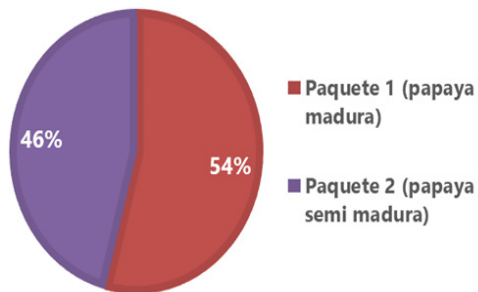


Figura 7: Elección de los paquetes de papaya

Guarayos, Cotoca y San Julián son las tres zonas en Santa Cruz que concentran la mayor producción de papayas, más de 450 hectáreas, y que el mercado principal donde se comercializa es en la capital cruceña. “La ventaja de esta fruta es que se cosecha el año entero, siempre y cuando en la época seca llueva un poco” (Guaigua, del Centro de Investigación Agrícola Tropical (CIAT), 2014). Con respecto al color presente en el alimento (figura 8), donde los resultados presentan un 54% de indiferencia por el consumidor, seguido de un 38% de agrado y un 8% de no agrado.

En la figura 9 se presentan los resultados sobre el grosor de las frutas deshidratadas habiendo un 59% que prefiere los Cortes delgados, un 39% sugiere que es el tamaño correcto y un 3% las prefiere

gruesas. Se puede observar que el grosor juega un papel fundamental. Existen recomendaciones precisas sobre el grosor del corte para cada tipo de alimento, a título orientativo éstos deben tener un grosor comprendido entre 0,5 y 1 cm.

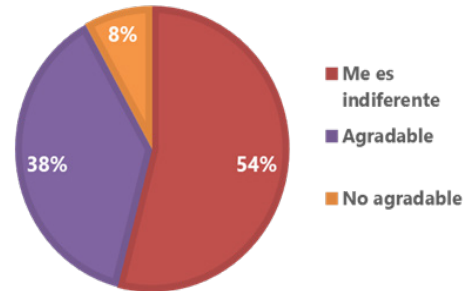


Figura 8: Opinión sobre el color

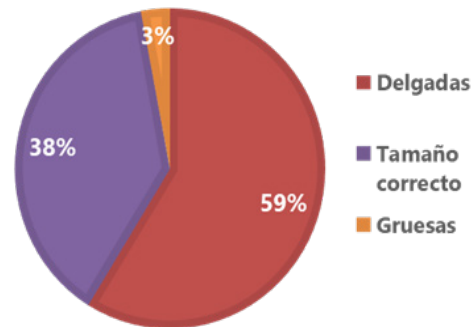


Figura 9: Opinión sobre el grosor

Uno de los factores más importantes que el cerebro utiliza para elegir los alimentos de su preferencia es la textura (Organización OCU, 2018). En este caso la mayoría de los encuestados indican que la sensación al comer el producto es blanda (en un 52%), mientras que el restante indica que la sensación es crujiente (en un 48%) como se puede observar en la figura 10. Este parámetro es de gran importancia ya que influye considerablemente en la experiencia que tiene y siente el consumidor con su boca y sus manos cuando ingiere un determinado alimento. Podemos observar en la figura 11 los resultados de la percepción en el primer momento que las personas probaron la fruta,

donde un 38% nos indican que el sabor les pareció dulce y un restante del 62% informan que la papaya deshidratada la sintieron agridulce.

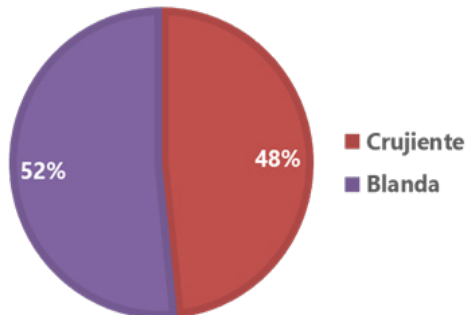


Figura 10: Opinión sobre la textura

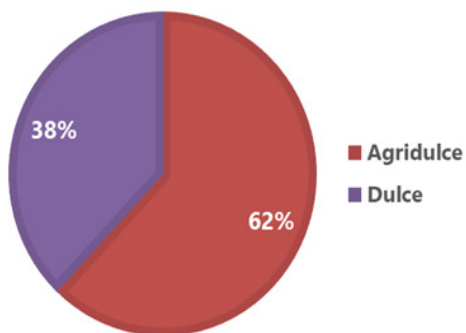


Figura 11: Opinión sobre el sabor

3. CONCLUSIONES

Dentro de las características organolépticas más relevantes para considerar a un snack de calidad, se encuentra el sabor y la textura como primer y segundo ítem respectivamente, siendo estas las características organolépticas en la que deben enfocarse los productores para seguir aumentando el consumo. Por otro lado, son el tamaño y el grosor los factores que menos relevancia presentan en los consumidores para considerar una fruta deshidratada de calidad.

Las frutas que se prefieren para un consumo en formato deshidratado son la manzana y la piña, respuesta que puede deberse a la estética de la fruta. Así también, el beneficio más conocido

que aportan e impulsan el consumo de estos snacks es que son saludables y nutritivos.

La población encuestada que no conoce la fruta deshidratada indica que la razón principal es que no la han probado y consideran que existe poca información sobre el mismo. Por lo que se propone realizar una exhaustiva difusión de información a la población sobre alimentación saludable.

En caso del deshidratado de papaya, se recomienda encontrar un punto exacto de maduración, como también realizar una caracterización de la materia prima a utilizar ya que su sabor y dulzor de la papaya varía de acuerdo al lugar en que fue cosechado por las características climáticas, también se considera que se puede realizar el deshidratado con un procedimiento diferente o a diferentes temperaturas para ver cómo se comporta las características organolépticas de la misma y mejorar su apariencia para su consumo.

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Instituto Nacional de Estadística. (2021, 28 abril). Población y Hechos Vitales. INE. [https://www.ine.gob.bo/index.php/censos-y-proyecciones-de-poblacion-sociales/Association of Official Analytical Chemist](https://www.ine.gob.bo/index.php/censos-y-proyecciones-de-poblacion-sociales/Association%20of%20Official%20Analytical%20Chemist), (2019). Official Methods of Analysis, 21st ed. AOAC International, Washington DC.
- Romero, I., Díaz, V., & Aguirre, A. (2016). Fortalecimiento de la cadena de valor de los snacks nutritivos con base en fruta deshidratada en El Salvador.
- Herrera Tafur, A. N. (2020). Estudio estratégico del mercado de frutas deshidratadas y frutos secos en Lima Metropolitana.
- Frutas secas salen a cinco países y crece la demanda. (2017, 3 abril). Los Tiempos. <https://www.lostiempos.com/actualidad/economia/20090712>

- Gil, M. M. L. (2020). Para una buena alimentación: deshidratación de frutas tropicales. *Universitas Científica*, 42-45.
- Górriz, R. (2020, 24 junio). 10 razones para incluir las frutas deshidratadas en nuestra alimentación. *Gurmé*. <https://www.google.com/amp/s/sevilla.abc.es/gurme/actualidad-cordoba/10-razones-para-incluir-frutas-deshidratadas-en-nuestra-alimentacion/amp/>
- La importancia del sabor en el desarrollo de los productos. (s. f.). *International Taste Institute*. Recuperado 25 de noviembre de 2021, de <https://www.taste-institute.com/es/resources/blog/importance-of-taste-in-product-development>
- Alfa Editores, Alfa Editores, Alfa Editores, & Alfa Editores. (2019, 7 junio). La textura de los alimentos importa: TecnoTextura 2019. Alfa. <https://www.alfa-editores.com.mx/la-textura-de-los-alimentos-importa-tecnotextura-2019/>
- García, C. (2020, 21 diciembre). Los beneficios que quizás desconocías de la fruta deshidratada. *La Real*. <https://www.aperitivoslareal.com/los-beneficios-que-quizas-desconocias-de-la-fruta-deshidratada/>
- La Torre promueve el consumo de la fruta deshidratada para conservar la buena salud. (2020, 13 enero). *Urgentebo*. <https://urgente.bo/noticia/la-torre-promueve-el-consumo-de-la-fruta-deshidratada-para-conservar-la-buena-salud>
- Tinta Álvarez, I., & Zurita Flores, H. C. (2015). Producción de fruta deshidratada para su exportación a Alemania (TFG). *Universidad Mayor de San Andrés*. <http://repositorio.umsa.bo/xmlui/handle/123456789/23978>
- El proceso de la deshidratación. (s. f.). *Frutoo*. Recuperado 26 de noviembre de 2021, de <https://www.frutoo.com/es/actualidad/el-proceso-de-la-deshidratacion/n-1>
- Universidad de San Carlos de Guatemala. (s. f.). Proceso de deshidratación de frutas. *InfoAgro*. Recuperado 26 de noviembre de 2021, de https://infoagro.com/frutas/deshidratacion_frutas.htm
- Frutas deshidratadas ecológicas. (2016, 7 octubre). *Los Tiempos*. <https://www.lostiempos.com/actualidad/economia/20130105/frutas-deshidratadas-ecologicas>
- Vásquez, T., & Fernández, M. (2017). ECOVIR: Una empresa de agricultores. *Leisa*, 20(3). <https://www.leisa-al.org/web/index.php/volumen-20-numero-3/2088-ecovir-una-empresa-de-agricultores>
- Alimentos, accesibilidad y calidad. (2017, 11 febrero). *Opinión Bolivia*. <https://www.opinion.com.bo/articulo/opini-oa-cute-n/alimentos-accesibilidad-calidad/20170211200100571657.html>
- OCU. (2019, 6 agosto). La textura de los alimentos importa. *www.ocu.org*. <https://www.ocu.org/alimentacion/alimentos/noticias/textura-alimentos>
- Aguilera, J. (2014, 6 enero). Santa Cruz produce papaya durante todo el año. *eju.tv*. <https://eju.tv/2014/01/santa-cruz-produce-papaya-durante-todo-el-ano/>
- Carrasco, D. I. C., Ayala, D. J. B., Álvarez, L. F. A., & Miranda, M. F. (2020). Sostenibilidad medio ambiental en el procesamiento de frutas deshidratadas ecuatorianas. *Pro Ciencias: Revista de Producción, Ciencias e Investigación*, 4(35), 1-15.
- Japa Paqui, L. E. (2022). Efectos de los métodos de deshidratación de frutas sobre sus propiedades nutricionales y sensoriales (Bachelor's thesis, Universidad Técnica de Ambato. Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología. Carrera de Ingeniería en Alimentos).

Efecto de concentraciones de miel de abeja en la producción de una conserva en almíbar con fruta de pitahayas (*Hylocereus undatus*) y (*Cereus ocampis*)

Effect of bee honey concentrations on the production of a canned in syrup with pitahayas fruit (*Hylocereus undatus*) and (*Cereus ocampis*).

Zambrano Vélez María Isabel¹, Vera Arteaga Teddy Alfredo¹, Muñoz Cedeño María Lissette¹, Zambrano Delgado David Alejandro¹.

¹Facultad De Ciencias Zootécnicas, Universidad Técnica de Manabí, Manabí, Ecuador

Autor por correspondencia: Zambrano, María Isabel. (maria.zambrano02@utm.edu.ec)

Fecha de recepción: 06 de octubre de 2021

Fecha de aceptación: 24 de junio de 2022

Resumen

El objetivo de la investigación fue evaluar el efecto de tres concentraciones de miel de abeja en la producción de una conserva en almíbar con fruta de pitahayas (*Hylocereus undatus*) y (*Cereus ocampis*). Se aplicó un diseño experimental completamente al azar con arreglo factorial, para la comparación de promedios de los tratamientos se utilizó la prueba de TUKEY al ($p < 0,05$) de acuerdo a los resultados del ANOVA (pH y °Brix), en el análisis sensorial se aplicó una estadística no paramétrica utilizando la prueba de Kruskal Wallis. Los resultados del pH de las conserva de pitahayas indicaron que existió significancia estadística al ($p < 0,05$); obteniendo valores de pH en un rango de 4,55 a 4,96 y en los °Brix finales no existió significancia estadística. Se midió la estabilidad del almíbar de la miel de abeja donde el tratamiento A1B1 y A1B3 alcanzaron su estabilidad a los 28 días obteniendo 14,2 y 18,1° Brix. Los tratamientos A1B2, A2B1, A2B2 y A2B3 en 30 días alcanzaron la estabilidad de los sólidos solubles con resultados de 18,1, 14,7, 18,1 y 22,1°Brix. En el análisis organoléptico existió significancia al ($p < 0,05$) para el atributo olor y textura, y con respecto al sabor, color y apariencia fue no significativo. Los análisis microbiológicos realizados al producto de mayor aceptación tuvieron valores aceptables dentro de los parámetros que estipula la Norma INEN 1529. Se obtuvo efecto favorable con el uso de miel de abeja porque ayudó a mantener mejor las conservas de pitahaya gracias a sus propiedades conservantes.

Palabras clave: almíbar, conserva, miel de abeja, pitahaya roja y amarilla.

Abstract

The objective of the research was to evaluate the effect of three concentrations of honey in the production of a preserve in syrup with pitahaya fruit (*Hylocereus undatus*) and (*Cereus ocampis*). A completely randomized experimental design with factorial arrangement was applied, for the comparison of means of the treatments the TUKEY test was used at ($p < 0.05$) according to the results of the ANOVA (pH and °Brix), in the sensory analysis non-parametric statistics were applied using the Kruskal Wallis test. The results of the pH of the pitahaya preserves indicated that there was statistical significance at ($p < 0.05$); obtaining pH values in a range from 4.55 to 4.96 and in the final °Brix there was no statistical significance. The stability of the honey syrup was measured where the A1B1 and A1B3 treatments reached their stability at 28 days, obtaining 14.2 and 18.1° Brix. The treatments A1B2, A2B1, A2B2 and A2B3 in 30 days reached the stability of the soluble solids with results of 18.1; 14.7; 18.1 and 22.1°Brix. In the organoleptic analysis there was significance at ($p < 0.05$) for the odor and texture attribute, and with respect to taste, color and appearance it was not significant. The microbiological analyzes carried out on the most widely accepted product had acceptable values within the parameters stipulated by the INEN 1529 Standard. A favorable effect was obtained with the use of honey because it helped to better maintain pitahaya preserves thanks to its preservative properties.

Keywords: syrup, preserves, honey, pitahaya red and yellow

1. INTRODUCCIÓN

La miel es una sustancia dulce producida por las abejas obreras a partir del néctar de las flores o exudaciones de otras partes vivas de las plantas o presentes en ellas que dichos insectos recogen, transforman, combinan con sustancias específicas y se almacenan después en panales (Velásquez y Goetschel, 2019). Constituye uno de los alimentos más primitivos que el hombre aprovechó para nutrirse. Su composición es compleja y los carbohidratos representan la mayor proporción, dentro de los que destacan la fructosa y glucosa, pero contiene una gran variedad de sustancias menores dentro de los que destacan las enzimas, aminoácidos, ácidos orgánicos, antioxidantes, vitaminas y minerales (Castro, 2017).

La miel es un producto natural y con un sabor dulce que se ha consumido a lo largo de la historia por su alto valor nutritivo y su contribución a la salud humana (Álvarez, et al., 2010). Una pequeña porción de la miel está formada por varios metabolitos secundarios, como vitaminas, minerales, aminoácidos, ácidos orgánicos, ácidos grasos, polifenoles y flavonoides (Sahlan et al., 2019). Las mieles contienen una amplia variedad de sustancias conservantes tales como α -tocoferol, ácido ascórbico, flavonoides y otros fenólicos, así como productos de la reacción de Maillard y enzimas tales como glucosa oxidasa, catalasa y peroxidasa (Johnston et al., 2005). La miel de abeja se clasifica en dos clases: clase I que corresponde a su utilización para consumo directo humano y clase II para usos industriales (Moreno, 2017).

La pitahaya en su composición nutricional se destaca por el contenido de glucosa, betalaínas, vitaminas,

ácidos orgánicos, fibra soluble dietética, fitoalbúminas y minerales constituyentes. (Ibrahim et al., 2018). En los últimos años se ha desarrollado una tendencia por el consumo de productos derivados de las frutas, entre ellas la pitahaya, por consiguiente, se puede encontrar frutas en almíbar en el mercado que está teniendo una gran demanda. También la industria alimenticia busca mejorar sus productos al reemplazar los edulcorantes por azúcares naturales más simples y fáciles de digerir, que generen salud en los consumidores, por lo consiguiente se busca reemplazar el almíbar con miel de abeja.

Tomando en cuenta lo expuesto, en este trabajo se propone evaluar el efecto de la adición de tres concentraciones de miel de abeja en la producción de una conserva en almíbar con fruta de pitahayas (*Hylocereus undatus*) y (*Cereus ocampis*). Adicional, se realizarán análisis físico-químicos, °Brix y pH de la conserva de pitahaya en el proceso de la investigación, a la vez se determinará si existe contaminación microbiológica en el producto terminado.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Ubicación

La investigación se llevó a cabo en el Laboratorio de frutas y hortalizas de la Facultad de Ciencias Zootécnicas de la carrera de Industrias Agropecuarias de la Universidad Técnica de Manabí. Los análisis físico-químicos se realizaron en el Laboratorio de Procesos Agroindustriales de la Facultad de Ciencias Zootécnicas y los análisis microbiológicos en el Laboratorio de Agroindustrias y Medicina Veterinaria de la ESPAM "MFL". Se aplicó un Diseño Completamente al Azar con arreglo factorial AxB; donde A representó la variedad de pitahaya

(roja y amarilla) y B representó la concentración de °Brix del almíbar con miel de abeja (14,18 y 22°Brix) con tres repeticiones. Para la comparación de promedios de los tratamientos se utilizó la prueba de TUKEY al ($p < 0,05$) de acuerdo a los resultados del ANOVA (pH y °Brix), se aplicó la estadística no paramétrica para el análisis sensorial utilizándose la prueba de

Kruskal Wallis y la comparación de promedios (en los casos que exista significancia estadísticamente) mediante el test de U Mann-Whitney. Los datos obtenidos en la investigación se ingresaron en un programa estadístico InfoStat versión español 2017; en la tabla N° 1 se detalla el esquema de los tratamientos estudiados que se realizó.

TRAT.	CÓDIGO	FACTORES		REPETICIONES	U.T.E.	TOTAL
		A Variedad de pitahaya	B Concentración de °Brix del almíbar con miel de abeja			
1	A ₁ B ₁	Pitahaya roja	14 °Brix	3	200 g	600 g.
2	A ₁ B ₂	Pitahaya roja	18 °Brix	3	200 g	600 g.
3	A ₁ B ₃	Pitahaya roja	22 °Brix	3	200 g	600 g.
4	A ₂ B ₁	Pitahaya amarilla	14 °Brix	3	200 g	600 g.
5	A ₂ B ₂	Pitahaya amarilla	18 °Brix	3	200 g	600 g.
6	A ₂ B ₃	Pitahaya amarilla	22 °Brix	3	200 g	600 g.

Tabla N° 1 Tratamientos estudiados

El material vegetal que se utilizó en la investigación fue la pitahaya de dos variedades roja y amarilla; las mismas que cumplieron con los parámetros de calidad para garantizar que el producto terminado no afecte las características físico-químicas, microbiológicas y sensoriales. Las pitahayas se obtuvieron en el mercado local de la ciudad de Chone, en estado de madurez óptimo para ser procesado, los parámetros de calidad medidos en las pitahayas fueron: pH y °Brix. La miel de abeja fue adquirida en el Supermaxi de la ciudad de Manta. Para medir el pH de la conserva se aplicó el método potenciométrico según especifica la Norma de referencia NTE INEN-ISO1842:2013 y se determinó su nivel de cumplimiento, el cual es de mucha importancia ya que el pH se relaciona con la acidez y da la pauta para determinar el nivel de

acidificación y contaminación en la que se puede encontrar el producto. Para medir los °Brix de la conserva se aplicó el método del refractómetro según especifica la Norma de referencia NTE INEN - ISO 380:1985, para determinar su nivel de cumplimiento; se procedió a medir los °Brix durante 30 días para ver el efecto de la miel de abeja hasta alcanzar el equilibrio de los componentes. El efecto de la miel de abeja se estableció mediante una curva de estabilización de los °Brix donde se evidencia el tiempo en que cada uno de los tratamientos alcanzó su estabilidad.

La evaluación sensorial de cada uno de los tratamientos contó con un panel de 30 jueces no entrenados, para identificar el mejor tratamiento los jueces evaluaron en términos de calidad los atributos; olor, color, sabor, textura y

aparición general. Para ello se empleó un test hedónico con escala de 1 al 9, donde 1 corresponde al grado de aceptación de me disgusta muchísimo y 9 de me gusta muchísimo, los resultados fueron procesados en un programa estadístico InfoStat versión 2017 utilizando las prueba de Kruskal Wallis y la comparación de promedios se la realizó mediante la prueba de U MANN-WHITNEY, en los casos donde existió diferencia significativa al ($p < 0,05$) obteniendo los siguientes resultados. Se realizó un análisis microbiológico (coliformes INEN 1529-6, recuento de levaduras y recuento de mohos INEN 1529-10) para garantizar la inocuidad de la conserva al tratamiento de mayor aceptación.

2.2 Procedimiento experimental.

El proceso productivo para la elaboración de la conserva en almíbar con fruta de pitahayas (*Hylocereus undatus*) y (*Cereus ocampis*) con adición de miel de abeja incluyo varios procesos, los mismos que se describe a continuación:

Recepción de la materia prima: Se realizó un control de calidad de la materia prima de acuerdo a los requerimientos del proceso ($^{\circ}$ Brix, pH, textura, tamaño, color, etc). La pitahaya roja tuvo un pH de 4,86 y 9 $^{\circ}$ Brix y la pitahaya amarilla tuvo un pH de 4,7 y 16 $^{\circ}$ Brix y La miel de abeja tuvo 79 $^{\circ}$ Brix y un pH de 3,70.

Pesado: El peso de la materia prima, se consideró para controlar el rendimiento de la fruta seleccionada para luego ser procesada.

Selección-clasificación: La selección-clasificación se realizó para eliminar toda fruta que presente signos de deterioro, las picadas, enmohecidas, putrefactas, etc. La clasificación se

hizo para agrupar la fruta por: estado de madurez, forma, tamaño, color, etc.

Lavado – Desinfectado: Con el lavado se eliminó cualquier partícula extraña que pueda estar adherida a la fruta, utilizando agua potable. Una vez lavada la fruta se realizó un desinfectado, en la que se sumerge la fruta en una solución desinfectante por un tiempo entre 5 y 15 minutos dependiendo del desinfectante a utilizar. Se utilizó hipoclorito de sodio a 100 ppm de Cl.

Pelado: Esta operación consistió en eliminar la cáscara de las pitahayas de las dos variedades, mediante un proceso manual con la ayuda de un cuchillo, se tuvo cuidado especial al realizar esta operación por su incidencia en el rendimiento, es decir, qué porcentaje de pulpa se remueve al sacar la cáscara.

Troceado: El troceado consistió en dividir en trozos las pitahayas en un tamaño de 6 cm de largo aproximadamente de acuerdo a la presentación que se le quiere dar al producto final, esta actividad se realizó de manera manual con un cuchillo.

Preparación del almíbar: Se preparó el almíbar adicionando la miel de abeja diluido en agua, regulando los $^{\circ}$ Brix para alcanzar los $^{\circ}$ Brix finales establecidos en la investigación 14, 18 y 22 $^{\circ}$ Brix, en la (Tabla 2 y 3) se indica la formulación de los respectivos almíbares.

Llenado : Consistió en verter el almíbar y la fruta en los envases de manera uniforme, en cantidades precisas y preestablecidas, (100 ml de almíbar y 100 g. de pitahaya roja y amarilla); se realizó el llenado de manera manual, en recipientes de vidrio con capacidad de 200 g. ; se lo hizo en dos etapas:

Tratamiento A₁B₁ (almíbar con miel de abeja 14°Brix)					
MATERIA PRIMA	100%	° BRIX	S.S.A.g.	TOTAL (g)	S.S.T.A.P.g.
Pulpa Pitahaya roja (50%)	50	9	4,5	300	27
Almíbar 50% (14°Brix)	50	19	9,5	300	57
Total			14	600	84
Tratamiento A₁B₂ (almíbar con miel de abeja 18°Brix)					
Pulpa Pitahaya roja (50%)	50	9	4,5	300	27
Almíbar 50% (18°Brix)	50	27	13,5	300	81
Total			18	600	108
Tratamiento A₁B₃ (almíbar con miel de abeja 22°Brix)					
Pulpa Pitahaya roja (50%)	50	9	4,5	300	27
Almíbar 50% (22°Brix)	50	35	17,5	300	105
Total			22	600	132

Tabla N° 2.- Formulación del almíbar con miel de abeja para la conserva de pitahaya roja

Tratamiento A₂B₁ (almíbar con miel de abeja 14°Brix)					
MATERIA PRIMA	100%	° BRIX	S.S.A.g.	TOTAL (g)	S.S.T.A.P.g.
Pulpa pitahaya amarilla (50%)	50	16	8	300	48
Almíbar 50% (14°Brix)	50	19	6	300	36
Total			14	600	84
Tratamiento A₁B₂ (almíbar con miel de abeja 18°Brix)					
Pulpa pitahaya amarilla (50%)	50	16	8	300	48
Almíbar 50% (18°Brix)	50	27	10	300	60
Total			18	600	108
Tratamiento A₁B₃ (almíbar con miel de abeja 22°Brix)					
Pulpa pitahaya amarilla (50%)	50	16	8	300	48
Almíbar 50% (22°Brix)	50	35	14	300	84
Total			22	600	132

Tabla N° 3.- Formulación del almíbar con miel de abeja para la conserva de pitahaya amarilla

la primera corresponde al llenado de los trozos de pitahaya de la variedad roja y amarilla según correspondió a cada tratamiento; en la segunda etapa se adicionó el almíbar en sus tres concentraciones (14, 18 y 22 °Brix) tratando de tener un espacio libre alrededor de 5mm.

Exhausting: Se lo realizó para eliminar el aire presente en el envase con el contenido (fruta y almíbar), el mismo que se eliminó colocando a los envases sin sellar, a baño maría durante tres minutos. Inmediatamente después de que los envases salen del exhausting se cerraron (para atrapar el vapor que ocupó el espacio de cabeza del producto).

Enfriado: Se enfriaron los envases con ayuda de una manguera mediante aspersión con abundante agua fresca.

Almacenado: Se realizó el almacenamiento del producto elaborado a temperatura ambiente, con el objetivo de que existiera transferencia para que los sólidos del jarabe penetren en la pitahaya y viceversa, y se dejó por un período de 40 días con el fin de medir los °Brix diariamente del producto elaborado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis y discusión de resultados de las características físico-químicas de la conserva de pitahaya roja y amarilla.

pH

Este parámetro se lo midió utilizando el método potenciómetro, el cual sirvió para realizar la valoración del pH del almíbar en cada uno de los tratamientos al finalizar el periodo de equilibrio de componentes. El ADEVA (Tabla 4) para este parámetro indicó diferencia altamente significativa al ($p < 0,05$), es decir que la variación de los pH de la conserva de pitahaya roja y amarilla se vieron influenciados por la miel de -

abeja utilizada en el almíbar y no por la concentración de °Brix finales estudiados (14°Brix, 18°Brix, y 22°Brix).

En la comparación de medias según la prueba de TUKEY al ($p < 0,05$) de significancia para la variable del pH (Figura 2) se observa que los tratamientos se dividieron en cuatro rangos (A, B, C y D), es decir que los seis tratamientos difieren entre sí, evidenciándose que el tratamiento A1B1 que en su fórmula que llevó (50 % de pitahaya roja a 14°Brix) tuvo un pH de 4,55 siendo el más bajo en comparación con el tratamiento A2B3 que en su fórmula que llevó (50 % de pitahaya amarilla a 22°Brix) tuvo un pH de 4,96 siendo el más alto con relación a los demás tratamientos; estos resultados se encuentran dentro de lo que menciona Alzamora, et al., (2004), quienes indica que con un pH menor a 4,5 es una forma efectiva de lograr la inocuidad de algunos alimentos debido a la alta sensibilidad al pH de las bacterias patógenas, enfatizando que los valores obtenidos en la presente investigación estuvieron dentro de los parámetros antes expuestos.

Adams y Moss (2008) exponen que un alimento con bajo pH se va a conservar mejor aunque se debe tener en cuenta que será más susceptible a daños por hongos y/o levaduras, pero además es importante regular el pH de las conservas, ya que según Murillo, (2004) explica que la presencia de los ácidos en este tipo de productos es fundamental para evitar la inversión del azúcar en el almíbar, fenómeno que ocurre por presencia de ácido y aplicación de calor. Los resultados obtenidos en la investigación fueron mayores a los reportados por Sotomayor, E. (2018) quien realizó en su tesis “mango (*Mangifera indica* L.) en almíbar a base de miel de

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Tratamientos	0,57	5	0,11	485,80	<0,0001**
Error	2,8E-03	12	2,3E-04		
Total	0,57	17			

SC = Suma de cuadrado, gl = grados de libertad, CM = Cuadrados medios, F calc = F de Fisher, P- tab = Tabla F, ** Altamente significativo al 0,05%. CV= 0,32

Tabla N° 4.- Análisis de varianza para los pH del almíbar con miel de abeja para la conserva de pitahaya roja y amarilla

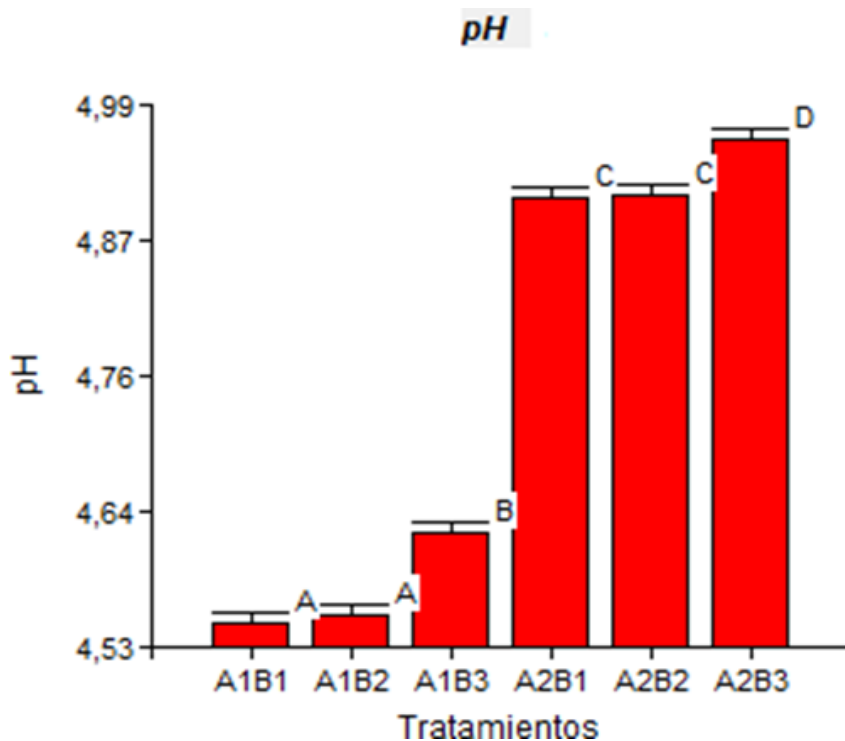


Figura N° 2.- Comparación de promedios según Tukey para el pH del almíbar con miel de abeja para la conserva de pitahaya.

abeja y Stevia” obteniendo un pH final de 4,22. De igual forma los resultados obtenidos en cuanto a pH fueron superiores a los reportados por Oré, L. (2007) quien realizó en su tesis la “evaluación del tratamiento térmico en conserva mixta de papaya (*Carica papaya* L) y cocona (*Solanum tomatillo*) en envases de hojalata” quien obtuvo en su producto un pH de 3,22.

Sólidos solubles (°Brix)

Se midieron los sólidos solubles de los tratamientos diariamente con el objetivo de llevar un registro de los números de días hasta alcanzar el equilibrio de °Brix finales en los tratamientos.

Se realizó un análisis de varianza por separado de los °Brix (14, 18 y 22) finales de cada tratamiento, los mismos que alcanzaron su equilibrio en un periodo de 30 días; los resultados del análisis de varianza de las pitahayas en

F.V.	SC	GI	CM	F	p-valor
Tratamientos	0,03	1	0,03	2,29	>0,2051 ^{NS}
Error	0,05	4	0,01		
Total	0,07	5			

SC = Suma de cuadrado, gl = grados de libertad, CM = Cuadrados medios, F= F de Fisher, P-valor = Tabla F, NS: No significativo al 0,05%. CV= 0,76

Tabla N° 5.- Análisis de varianza para los sólidos solubles (14 °Brix) del almíbar con miel de abeja para la conserva de pitahaya en sus dos variedades

F.V.	SC	GI	CM	F	p-valor
Tratamientos	0,00	1	0,00	0,00	>0,9999 ^{NS}
Error	0,03	4	0,01		
Total	0,03	5			

SC = Suma de cuadrado, gl = grados de libertad, CM = Cuadrados medios, F = F de Fisher, P-valor = Tabla F, NS: No significativo al 0,05%. CV= 0,50

Tabla N° 6.- Análisis de varianza para los sólidos solubles (18 °Brix) del almíbar con miel de abeja para la conserva de pitahaya en sus dos variedades

F.V.	SC	GI	CM	F	p-valor
Tratamientos	0,04	1	0,04	6,25	>0,0668 ^{NS}
Error	0,03	4	0,01		
Total	0,07	5			

SC = Suma de cuadrado, gl = grados de libertad, CM = Cuadrados medios, F = F de Fisher, P-valor = Tabla F, NS: No significativo al 0,05%. CV= 0,37

Tabla N° 7.- Análisis de varianza para los sólidos solubles (22 °Brix) del almíbar con miel de abeja para la conserva de pitahaya en sus dos variedades

almíbar a 14°Brix, 18°Brix y 22°Brix de las dos variedades de pitahaya (tabla 5, 6 y 7) indicaron que no hubo diferencia significativa al ($p < 0,05$), es decir que la concentración de °Brix finales estipulados en las fórmulas, no influyó sobre la medición de los °Brix del almíbar.

El Anova realizado a los °Brix finales de los tratamientos indicó q no hubo diferencia significativa entre las dos

variedades de pitahaya. Cabe mencionar el cumplimiento de los grados Brix en todos los tratamientos con los que estipula la NORMA INEN 2760 (Norma para la ensalada de frutas tropicales en conserva) en lo referente a la clasificación de los medios de cobertura cuando se adicionan azúcares, es decir jarabe ligeramente edulcorado con no menos de 14°Brix, y jarabe muy edulcorado con no menos de

22°Brix.

Murillo, (2004), indica que para calcular los °Brix del almíbar se calculan de acuerdo a los grados °Brix de la fruta, esto debido a que cuando la fruta entra en contacto con el almíbar, éstas cederán su azúcar al medio y tomarán agua del medio, y ahí es donde se logra alcanzar la estabilidad del producto con los °Brix necesarios para cumplir con las especificaciones del mercado. Si no se tiene este cuidado se puede estar elaborando un producto demasiado dulce que podría ser rechazado por el mercado.

Efecto de la miel de abeja en la estabilización de los sólidos solubles (°Brix) durante 30 días

Se realizó una curva de estabilización de los °Brix (figura 3) donde se evidencia el tiempo en que cada uno de los tratamientos alcanzó su estabilidad. El tratamiento A1B1 y A1B3 alcanzaron su estabilidad a los 28 días obteniendo valores de 14,2 y 18,1 °Brix finales. Los tratamientos A1B2, A2B1, A2B2 y A2B3 se llevaron 30 días hasta alcanzar la estabilidad de los sólidos solubles con resultados de 18,1, 14,7, 18,1 y 22,1 °Brix citados en el mismo orden. En el seguimiento diario de los °Brix de las conservas de pitahaya se pudo comprobar que el almíbar mantuvo siempre su color característico de la miel de abeja, nunca hubo sedimentación, esto es debido a que la miel de abeja, ha demostrado tener capacidad de conservación para los alimentos, lo que incluye tanto la minimización de reacciones de deterioro oxidativo en los mismos.

El resultado indicó que las muestras añadidas con miel mostraron mejor su color y obtuvieron una menor tasa de oxidación en los resultados para el

contenido de hexanal de las muestras antes y después del almacenamiento durante 48 horas, actuando como protección contra el crecimiento microbiano (Antony et al., 2000).

3.2. Análisis y discusión de resultados de las características organolépticas del producto terminado

Atributo olor

Los resultados obtenidos utilizando la estadística no paramétrica mediante la prueba de Kruskal Wallis (tabla 8) para el atributo olor indicaron una (media = 6,80; H= 13,66; gl = 5 y p= 0,0113) existiendo diferencia altamente significativa al ($p < 0,05$); es decir que los catadores notaron diferencias a nivel de olor, esto se debe al almíbar con miel de abeja utilizado en diferentes concentraciones de sólidos solubles (°Brix), en todos los seis tratamientos aplicados.

En la figura 4 se describen las diferencias de rangos según el test de U Mann-Whitney, para el atributo olor, el cual reflejó que se dieron tres rangos, y se determinó que los treinta jueces tuvieron un mayor grado de aceptación para el tratamiento A2B2 que tuvo en su formulación (50 % de pitahaya amarilla + almíbar con miel de abeja a 18°Brix) ya que obtuvo un promedio de 111,27 siendo este el de mayor aceptación para los degustadores. Obteniendo un menor grado de aceptación el tratamiento A1B1 (50 % de pitahaya roja + almíbar con miel de abeja a 14°Brix) con un promedio de 70,20 siendo este el más bajo en relación a los demás tratamientos. Esto quiere decir que para los jueces hubo diferencia en la variabilidad de olor que distingue una muestra de la otra por la mayor adición de miel de abeja utilizada para dicho tratamiento y por las características del aroma

de la variedad de pitahaya utilizado.

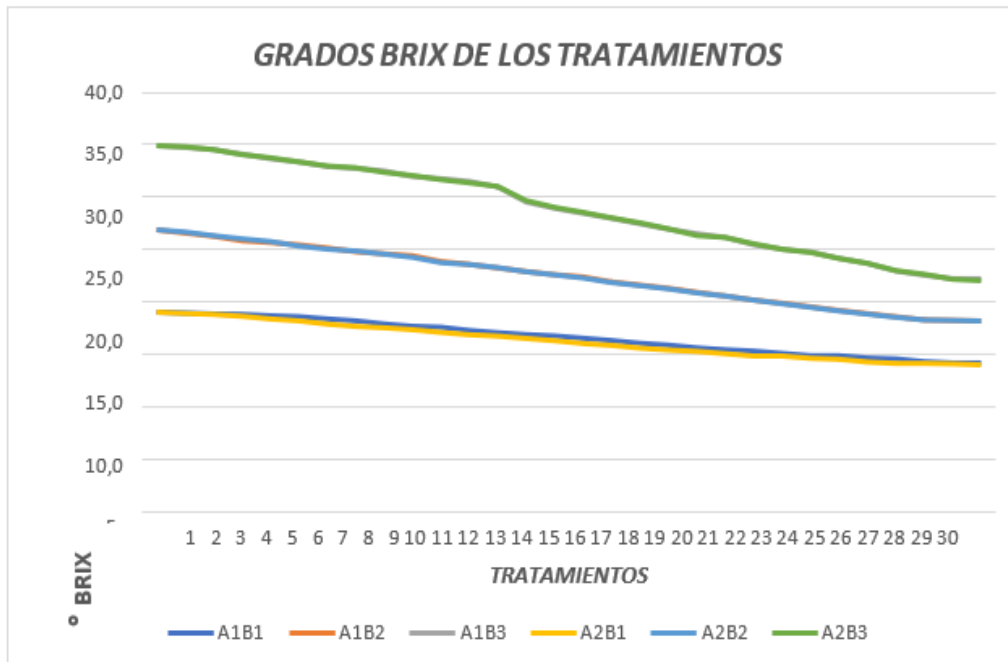
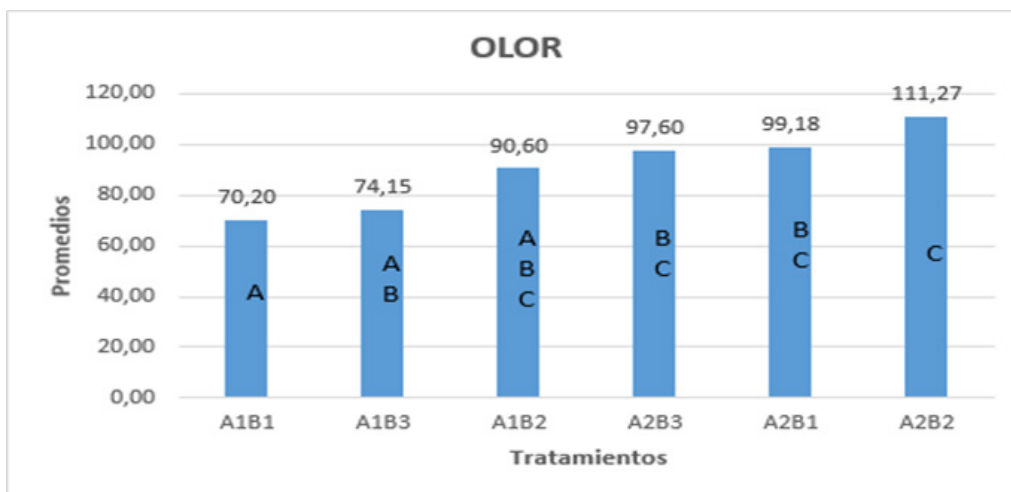


Figura N° 3.- Control y seguimiento de los sólidos solubles del almibar con miel de abeja para la conserva de pitahaya en sus dos variedades.

Variable	Tratamientos	N	Medias	D.E.	Promedio de rangos	gl	H	p
Olor	A1B1	30	6,80	1,10	70,20	5	13,66	0,0113**
Olor	A1B2	30	7,17	1,44	90,60			
Olor	A1B3	30	6,80	1,45	74,15			
Olor	A2B1	30	7,33	1,56	99,18			
Olor	A2B2	30	7,77	1,19	111,27			
Olor	A2B3	30	7,23	1,68	97,60			

** = Altamente significativo al $p > 0,05$

Tabla N° 8.- Prueba de Kruskal Wallis de las características organolépticas para atributo olor en la conserva de pitahaya.



Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Figura N° 4.- Comparación de rangos según el test de U MANN-WHITNEY para el atributo olor

Atributo color

Los resultados obtenidos utilizando la estadística no paramétrica mediante la prueba de Kruskal Wallis (tabla 9) para el atributo color indicaron una (media = 7,20; H = 4,32; gl = 5 y p= 0,4522), en este caso no existió diferencia significativa al (p< 00,5); es decir que los catadores no encontraron diferencias a nivel de color, esto se debe a que el almíbar con miel de abeja utilizado presentaba un mismo color en

todos los seis tratamientos aplicados.

Atributo sabor

Los resultados obtenidos utilizando la estadística no paramétrica mediante la prueba de Kruskal Wallis (tabla 10) para el atributo sabor indicaron una (media = 7,17; H = 5,75; gl = 5 y p= 0,2818), en este caso no existió diferencia significativa al (p< 00,5); es decir que los catadores no encontraron diferencias a nivel de sabor.

Variable	Tratamientos	N	Medias	D.E.	Promedio de rangos	gl	H	p
Color	A1B1	30	7,20	0,85	33,07	5	4,32	0,4522 ^{NS}
Color	A1B2	30	7,33	1,03	88,92			
Color	A1B3	30	7,57	1,10	101,75			
Color	A2B1	30	7,17	1,42	87,82			
Color	A2B2	30	7,57	0,82	100,72			
Color	A2B3	30	7,00	1,53	80,73			

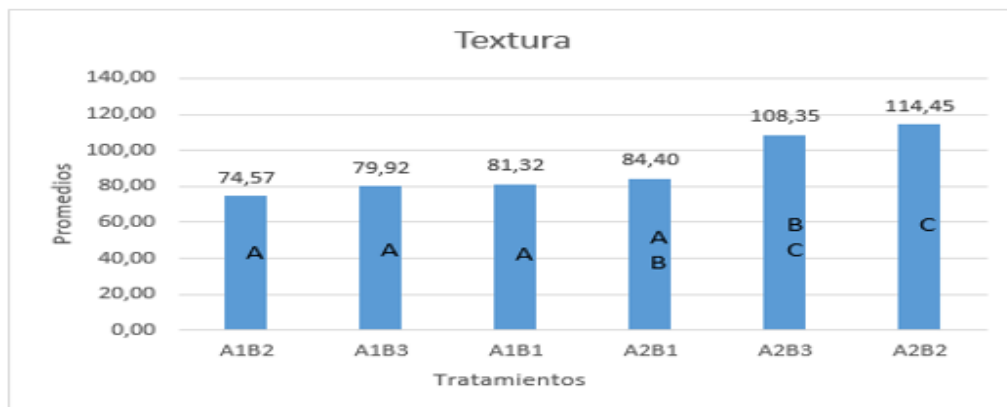
^{NS} = No significativo al p> 0,05

Tabla N° 9.- Prueba de Kruskal Wallis de las características organolépticas para atributo color en la conserva de pitahaya

Variable	Tratamientos	N	Medias	D.E.	Promedio de rangos	gl	H	p
Sabor	A1B1	30	7,17	1,02	81,03	5	5,76	0,2818 ^{NS}
Sabor	A1B2	30	7,10	1,45	83,32			
Sabor	A1B3	30	7,43	1,04	92,27			
Sabor	A2B1	30	7,47	1,50	99,35			
Sabor	A2B2	30	7,70	0,88	105,35			
Sabor	A2B3	30	7,00	1,55	81,68			

^{NS} = No significativo al p> 0,05

Tabla N° 10.- Prueba de Kruskal Wallis de las características organolépticas para atributo sabor en la conserva de pitahaya



Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,05)

Figura N° 5.- Comparación de medias según el test de U MANN-WHITNEY para el atributo textura

Atributo textura

Los resultados obtenidos utilizando la estadística no paramétrica mediante la prueba de Kruskal Wallis (tabla 11) para el atributo textura indicaron una (media = 7,20; H = 15,24; gl = 5 y p= 0,0055) existiendo diferencia altamente significativa al (p< 0,05); es decir que los catadores notaron diferencias a nivel de textura.

En la figura 5 se describen las diferencias de rangos según el test de U Mann- Whitney, para el atributo textura, el cual reflejó que se dieron tres rangos, y se determinó que los treinta jueces tuvieron un mayor grado de aceptación para el tratamiento A2B2

que tuvo en su formulación (50 % de pitahaya amarilla + de almíbar con miel de abeja a 18°Brix) ya que obtuvo un promedio de 114,45 siendo este el de mayor aceptación para los degustadores. Obteniendo un menor grado de aceptación el tratamiento A1B2 (50 % de pitahaya roja + de almíbar con miel de abeja a 18°Brix) con un promedio de 74,57 siendo este el más bajo en relación a los demás tratamientos. Esto quiere decir que para los jueces hubo diferencia significativa en la variabilidad de la textura que distingue una muestra de la otra debido a las características que existe en las variedades de pitahaya la roja en un poco más dura y la amarilla es de consistencia más suave.

Variable	Tratamientos	N	Medias	D.E.	Promedio de rangos	gl	H	p
Textura	A1B1	30	7,20	1,40	81,32	5	15,24	0,0055**
Textura	A1B2	30	6,97	1,40	74,57			
Textura	A1B3	30	7,20	0,92	79,92			
Textura	A2B1	30	7,33	0,88	84,40			
Textura	A2B2	30	7,93	1,11	114,45			
Textura	A2B3	30	7,80	1,03	108,35			

** = Altamente significativo al p> 0,05

Tabla N° 11.- Prueba de Kruskal Wallis de las características organolépticas para atributo textura en la conserva de pitahaya

Variable	Tratamientos	N	Medias	D.E.	Promedio de rangos	gl	H	p
Apa. general	A1B1	30	7,37	1,22	84,42	5	1,29	0,9231 ^{NS}
Apa. general	A1B2	30	7,30	1,34	85,95			
Apa. general	A1B3	30	7,40	1,22	89,40			
Apa. general	A2B1	30	7,67	0,84	95,75			
Apa. general	A2B2	30	7,60	1,22	95,90			
Apa. general	A2B3	30	7,50	1,04	91,58			

^{NS} = No significativo al p> 0,05

Tabla N° 12.- Prueba de Kruskal Wallis de las características organolépticas para atributo apariencia general en la conserva de pitahaya

Tratamiento	Microorganismos	Resultados
A2B2	Coliformes	0
	Recuento de levaduras	0,0 x 10 ²
	Recuento de mohos	0,5x10 ¹

Tabla N° 13.- Resultados microbiológico al mejor tratamiento

Atributo apariencia general

Los resultados obtenidos utilizando la estadística no paramétrica mediante la prueba de Kruskal Wallis (tabla 12) para el atributo apariencia general indicaron una (media = 7,17; H = 5,75; gl = 5 y p= 0,2818), en este caso no existió diferencia significativa al ($p < 0,05$); es decir que los catadores no encontraron diferencias a nivel de sabor.

Los resultados obtenidos en cuanto al análisis organoléptico estuvieron acorde a lo que especifica la Norma INEN 2760 (Ensalada de frutas tropicales en conserva (Codex Stan 99-1981, mod), ya que el color del almíbar fue de color café claro característico de la miel de abeja utilizada, el sabor de la fruta alcanzó su equilibrio con el almíbar utilizado y con respecto a a textura la pitahaya se mantuvo integra no sufrió ningún daño físico.

3.3. Análisis microbiológico del producto de mayor aceptación

La calidad de un alimento depende del cuidado que se dé a este a la hora de ser elaborado y envasado, tomando en cuenta que si no se aplican bien las barreras contra microorganismos se va a tener una mala calidad del producto, e incluso pueden desarrollarse microorganismos nocivos para la salud (Adams, et al., 2008). En la (tabla 13) se indica que el análisis microbiológico realizado al producto de mayor aceptación A2B2 presentó resultados negativos que estuvieron dentro de los parámetros que estipula la Norma INEN 1529-6 para coliformes y la INEN 1529-10 para levaduras y mohos.

La aplicación de la pasteurización como método de conservación permitieron obtener niveles de contaminación bajos, pero además cabe enfatizar que los pH de los tratamientos

estuvieron entre 4,56 y 4,97 lo cual se convierte en una barrera para el crecimiento de bacterias patógenas, lo cual concuerda por lo expuesto por Adams y Moss, (2008), quienes puntualizan que un alimento con bajo pH se va a conservar mejor aunque se debe tener en cuenta que será más susceptible a daños por hongos y/o levaduras.

4. CONCLUSIONES

El trabajo concluye en base a las inferencias prioritarias por parte de los investigadores donde el resultado es el fruto obtenido del proceso de investigación sobre el efecto de concentraciones de miel de abeja en la producción de una conserva en almíbar con fruta de pitahayas (*Hylocereus undatus*) y (*Cereus ocampis*). Por lo tanto:

- El pH reportado de la conserva de pitahaya roja y amarilla estuvieron entre 4,55 y 4,96; lo cual es un medio idóneo para evitar la proliferación de microorganismos que puedan deteriorar el producto terminado. Los sólidos solubles finales de los seis tratamientos se ajustaron a los valores que expone la Norma INEN 2760 en lo que corresponde a la clasificación a los medios de cobertura cuando se utilizan agua más azúcares para la preparación de este, ya que tuvieron con no menos de 14°Brix para almíbar edulcorado y no menos de 18°Brix para almíbar muy edulcorado, así mismo se mantuvo no menos de 22°Brix para almíbar muy concentrado.
- Se evaluó el efecto de la miel de abeja en la estabilización de los sólidos solubles (°Brix) durante 30 días donde se obtuvo un producto con calidad e

- inocuidad para ser consumido, además se cumple con la hipótesis planteada: “evaluar el efecto de la miel de abeja en un almíbar influye sobre las características físico-químicas y organolépticas de la conserva de pitahaya de dos variedades”, lo cual no influyó para nada en los parámetros evaluados ya que el almíbar elaborado mantuvo sus propiedades en cuanto a color y olor intactas como se aplicaron en un principio.
- El análisis sensorial en los atributos de color, sabor y apariencia general fueron no significativos; indicando una igualdad en relación a los jueces y el atributo olor y textura fue significativo de acuerdo a la prueba de Tukey. Los jueces determinaron mediante la evaluación sensorial que el tratamiento A2B2 fue de mayor agrado en los atributos medidos
- Se realizó un análisis microbiológico en cuanto a coliformes, recuento de mohos y levaduras al tratamiento de mayor aceptación el mismo que resultó aceptable de acuerdo a las Normas establecidas, además se concluye que el uso de miel de abeja ayudó en la conservación de las pitahayas en almíbar gracias a la acción de conservación que tiene la miel de abeja.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adams, M. y Moss, M. (2008). *Food Microbiology*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Álvarez Suárez, J.M., Tulipani, S., Romandini, S., Bertoli, E. y Battino, M. (2010b). “Contribution of honey in nutrition and human health: a review”. *Mediterr. J. Nutr. Metab.* 3: 15-23.
- Álvarez-Suárez, J., Tulipani, S., Díaz, D., Estévez, Y., Romandini, S., Giampieri, F., Damián, E., Astolfi, P., Bompadre, S. y Battino, M. (2010a). “Antioxidant and antimicrobial capacity of several monofloral Cuban honeys and their correlation with color, polyphenol content and other chemical compounds”. *Food Chem. Toxicol.* 48: 2490-2499.
- Antony, S., Rieck, J.R. y Dawson, P.L. (2000). “Effect of dry honey on oxidation in turkey breast meat”. *Poultry Science* 79: 1846-1850.
- Alzamora, S.M., Tapia, M.S. y Welti-Chanes, J. (2004). Nuevas estrategias por procesamiento mínimo de los alimentos: El rol objetivo de la preservación. *Ciencia y tecnología de alimentos internacional* 4.
- Castro, E. (2017). Efecto antibacteriano de miel de *Apis mellifera* y algarrobina de *Prosopis pallida* sobre coliformes en quesillos preparados artesanalmente expendidos en el mercado “La Unión”.
- Codex Alimentarius. (2001). Norma para la miel de abeja (en línea). Disponible en: <http://www.codexalimentarius.net/search/advancedsearch.do>
- Codex Alimentarius. (2013). Norma para algunas frutas en conserva.
- Chen, L., Mehta, A., Berenbaum, M., Zangerl, A.R. y Engeseth, N.J. (2000). “Honeys from different floral sources as inhibitors of enzymatic browning in fruit and vegetable homogenates”. *J. Agric. Food Chem.* 48: 4997-5000.
- Dawson, P.L. y Mathew, S. (2000). “Antioxidative properties of honey in poultry meat”. Summary of a research project funded by the National Honey Board (NHB) and conducted at Clemson University. Available from NHB (www.nhb.org).
- FAO. (2007). Buenas prácticas para la producción a pequeña escala de agua de coco embotellada: Grados °Brix. Italia. Ro. p 9.
- Ibrahim, S.R.M.; Mohamed, G.A.; Khedr, A.I.M., et al. 2018. Genus *Hylocereus*: Beneficial phytochemicals, nutritional importance, and biological relevance-A review. *Journal of Food Biochemistry* 42: e1241

- Johnston, J.E., Sepe, H.A., Miano, C.L., Brannan, R.G. y Alderton, A.L. (2005). "Honeys inhibit lipid oxidation in ready-to-eat ground beef patties". *Meat Sci.* 70: 627- 631.
- McKibben, J. y Engeseth, N.J. (2002). "Honey as a protective agent against lipid oxidation in ground turkey". *J. Agric. Food Chem.* 50: 592-595.
- Mondragón, P., Rodríguez, R., Rendéndiz, J., Ulloa, P., y Ulloa, J. (2010). La miel de abeja y su importancia. Obtenido de https://www.researchgate.net/profile/Rogelio_Rodriguez_Rodriguez/publication/299821229_La_miel_de_abeja_y_su_importancia/links/5705c2ff08aef745f717702a/La-miel-de-abeja-y-su-importancia.pdf.
- Moreno Villarreal, C. E. (2017). Estudio de capacidad antioxidante, contenido de polifenoles y actividad antimicrobiana en cinco mieles de abeja (*Apis mellifera* L.) producidas en la Provincia de Esmeraldas, Ecuador (Tesis de grado). Ciencias de la ingeniería e industrias facultad. Ingeniería de alimentos.
- Montesinos, J., Rodríguez, L., Ortiz, R., Fonseca, M., Ruiz, G., & Guevara, F. (2015). Obtenido de INCA: <http://scielo.sld.cu/pdf/ctr/v36s1/ctr07s115.pdf>.
- Murillo, G. (2004). Ficha técnica de industrialización de frutas en conserva. Obtenido de <https://es.scribd.com/doc252272651/Ficha-Técnica-de-Industrializacion-de-Frutas-en-Conserva>.
- Norma INEN 2760. (2013). Norma para conserva de frutas y vegetales. Ecuador.
- Oré, L. (2007). Tesis de grado "Evaluación del tratamiento térmico en conserva mixta de papaya (*Carica papaya* L) y cocona (*Solanum topiro*) en envases de hojalata". Universidad Nacional Agraria de la Selva. Perú.
- Sahlan, M., Ridhowati, A., Hermansyah, H., Wijanarko, A., Rahmawati, O., y Pratami, D. K. (2019). Formulation of hard candy contains pure honey as functional food. *AIP Conference Proceedings*, 2092(1), 040010. <https://doi.org/10.1063/1.5096743>
- Sotomayor, E. (2018). Tesis de Grado. Desarrollo de mango (*Mangifera indica* L.) en almíbar a base de miel de abeja y Stevia. Universidad Católica de Santiago de Guayaquil.
- Velásquez, D. y Goetschel, L. (2019). Determinación de la calidad físicoquímica de la miel de abeja comercializada en Quito y comparación con la miel artificial. *Enfoque UTE*, 10(2), 52-62
- Willix, D.J., Molan, P.C. y Harfoot, C.G. (1992). "A comparison of the sensitivity of wound-infecting species of bacteria to the antibacterial activity of manuka honey and other honey". *Journal of Applied Bacteriology* 73: 388-39

Establecimiento de un consorcio bacteriano nativo degradador de crudo Napo
Establishment of a native Napo-crude-oil-degrading bacterial consortium

Mario D. García^{1*}, Gustavo Rosero², Liliana Cerda-Mejía^{3*} & Alma Koch Kaiser⁴

¹Carrera de Biotecnología, Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología, Universidad Técnica de Ambato, Ambato, Ecuador.

²Instituto de Ingeniería Biomédica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

³Carrera de Alimentos, Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología, Universidad Técnica de Ambato, Ambato, Ecuador.

⁴Carrera de Biotecnología, Departamento de Ciencias de la Vida, Universidad de las Fuerzas Armadas, Sangolquí, Ecuador

*Autor de correspondencia: md.garcia@uta.edu.ec o la.cerda@uta.edu.ec

Fecha de recepción: 08 de abril de 2022

Fecha de aceptación: 30 de junio de 2022

Resumen

Las actividades de extracción petrolera son vulnerables a la ocurrencia fortuita de incidentes ambientales que causan un gran deterioro de la flora y fauna nativa por su exposición a hidrocarburos del petróleo. Por lo tanto, surge la necesidad de eliminar los componentes tóxicos del petróleo acumulados en el medio ambiente de forma eficiente y rápida. En el presente estudio se aislaron quince consorcios bacterianos nativos con capacidad de emplear crudo Napo como única fuente de carbono. De estos, seis consorcios fueron capaces de biodegradar el petróleo con una eficiencia (%EB) que varió entre el 20.12 y 27.98 % luego de 22 días de cultivo. Todos los consorcios aislados mostraron una mayor capacidad para biodegradar el petróleo en comparación a la actividad combinada de *Pseudomonas aeruginosa* y *Bacillus cereus* (%EB = 9.37). El consorcio nativo CPF-L5A, establecido a partir de muestras de suelo expuestas por un tiempo prologado a hidrocarburos, mostró la mejor eficiencia de biodegradación del crudo. Virtualmente este consorcio podría remover totalmente la fracción biodegradable del crudo Napo en aproximadamente 2.6 meses. Por consiguiente, el consorcio CPF-L5A es un excelente candidato para ser utilizado en el tratamiento ex situ de suelos contaminados con petróleo mediante la implementación de un sistema de bioaumentación.

Palabras clave: Aislamiento, biodegradación, hidrocarburos totales de petróleo, consorcio microbiano.

Abstract

Oil extraction activities are vulnerable to the occurrence of fortuitous environmental incidents that cause great deterioration of the native flora and fauna due to their exposure to petroleum hydrocarbons. Thus, there is an urgent need to efficiently eliminate the toxic oil components accumulated in the environment. Here, fifteen hydrocarbon-degrading bacterial consortia able to use Napo-crude oil as the only carbon source were isolated from soil samples. Of these, six consortia showed an oil biodegradation efficiency (%BE) that fluctuated between 20.12 to 27.98% after 22 days of incubation. The isolated consortia showed a significantly higher degradation efficiency compared to that of *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus cereus* mixed culture (%BE = 9.37). The native consortium CPF-L5A, established from soil samples exposed for a long time to hydrocarbons, showed the highest crude biodegradation efficiency amongst the isolated consortia. Virtually, this consortium could totally remove the biodegradable fraction of Napo-crude oil in approximately 2.6 months. Therefore, the CPF-L5A consortium is an excellent candidate to be used in the ex-situ treatment of oil-contaminated soils through the implementation of a bioaugmentation system.

Keywords: Bacterial isolation, biodegradation, total petroleum hydrocarbons, microbial consortium.

1. INTRODUCCIÓN

La explotación de los recursos hidrocarbúricos genera indudablemente un impacto antropológico sobre la naturaleza. Los accidentes ambientales producidos por fallas humanas, mecánicas o causas naturales, y que envuelven la fuga de crudo hacia el entorno, contaminan las zonas aledañas a los sitios de producción o transporte del crudo afectando al suelo, el agua y el aire (Shamoon et al., 2022). El tratamiento del material contaminado con petróleo se puede realizar mediante mecanismos físicos, químicos, y/o biológicos (Masakorala et al., 2014; Shahsavari, Poi, Aburto-Medina, Halleyur, & Ball, 2017). Sin embargo, el tratamiento de hidrocarburos mediante métodos físicos o químicos puede generar subproductos que ocasionalmente son más difíciles de tratar que el contaminante original, lo cual incrementa los costos del tratamiento (Córdoba, 2009; Dhaka & Chattopadhyay, 2021). En la actualidad, el sistema más eficiente para el tratamiento de hidrocarburos es la biorremediación (Sharma, 2020). Además, el tratamiento biológico es económico, fácil de mantener, aplicable sobre amplias zonas y, en gran medida, permite la completa degradación del contaminante mediante su mineralización en CO₂ y H₂O (Ali, Dashti, Khanafer, Al-Awadhi, & Radwan, 2020; Rizzo et al., 2008).

Más de 79 géneros de bacterias han demostrado la capacidad para decomponer hidrocarburos del petróleo, tales como *Acinetobacter*, *Burkholderia*, *Pseudomonas*, *Staphylococcus*, *Rhodococcus*, *Bacillus*, entre otras (Xu et al., 2018). Generalmente, estos microorganismos exhiben una actividad degradadora limitada

a hidrocarburos específicos. Por ejemplo, *Dietzia* sp. y *Achromobacter xylosoxidans* son altamente selectivas para ciertos tipos de n-alcanos y compuestos aromáticos, respectivamente (Ma, Lu, Wan, & Luo, 2015; Wang et al., 2011). Son escasos los reportes de especies de bacterias con la capacidad de degradar una amplia gama de hidrocarburos del petróleo. Un ejemplo es *Bacillus amyloliquefaciens* subsp. *plantarum* W1, que es capaz de degradar benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX) (Wongbunmak, Khiawjan, Suphantharika, & Pongtharangkul, 2020). Esto sugiere que la utilización de consorcios bacterianos integrados por individuos que aportan con diferentes metabolismos son una interesante alternativa para maximizar la eficiencia de la biorremediación de material contaminado con petróleo. El aprovechamiento de los microorganismos nativos del sitio donde se desea aplicar el tratamiento biológico tiene grandes ventajas sobre la utilización de inóculos microbianos foráneos. Entre ellas, la más importante es que se evita la adición específica de microorganismos no autóctonos que, aunque suelen poseer excelentes características en la biodegradación de hidrocarburos, podrían alterar el delicado equilibrio del ecosistema o causar problemas de salud pública y/o ambiental (Wongbunmak et al., 2020).

En el presente estudio se aisló y estableció consorcios bacterianos autóctonos de la Amazonía Ecuatoriana, específicamente de las instalaciones de los Bloques 12 (El Edén) y 15 (Limoncocha), con miras a su futura utilización en la biorremediación de suelos contaminados con crudo Napo mediante un sistema de bioaumentación.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Muestreo

En el proceso de muestreo se colectó un total de quince muestras, tomadas totalmente al azar, de material contaminado con crudo Napo (suelo y fondos de tanque) de los campos CPF (Bloque 15) y EPF (Bloque 12) ubicados en las provincias de Sucumbíos y Orellana, respectivamente. Cada muestra tuvo un peso aproximado de 1 kg, la misma que fue inmediatamente almacenada en una bolsa plástica estéril con cierre hermético (Reynolds® Zipper Bags de 26.8 x 27.9 cm) y transportada al laboratorio en un recipiente refrigerado a 4 °C, similar a lo realizado previamente (Hamamura, Olson, Ward, & Inskeep, 2006; Rizzo et al., 2008).

2.2 Aislamiento y establecimiento de consorcios degradadores de petróleo.

Un gramo de cada muestra de suelo se diluyó en 9 mL de solución tampón de fosfatos estéril (Hamamura et al., 2006), modificada en el presente ensayo (NaH₂PO₄ 2mM, Na₂HPO₄ 2mM y NaCl 24 mM [pH 7.0]). La inoculación se realizó mediante la aplicación de 1 mL de la solución en agar Bushnell-Haas (BH) estéril modificado (K₂HPO₄ 1 g/L, NH₄H₂PO₄ 1 g/L, MgSO₄ 0.2 g/L, KNO₃ 1 g/L, CaCl₂ 0.02 g/L, FeCl₃ 0.05 g/L y bacto agar 12.5 g/L [pH 7.2]). El inóculo se esparció sobre el agar y se lo incubó por 20 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, el medio de cultivo se suplementó con crudo Napo a una concentración final del 0.5% (v/v, 4630 mg/L) (Déizel, Paquette, Villemur, Lépine, & Bisailon, 1996; Dibble & Bartha, 1976). Finalmente, los cultivos se incubaron aeróbicamente a 30 °C y en oscuridad por 10 días (Dibble & Bartha, 1979; Rizzo et al., 2008).

2.3 Selección de consorcios

La selección del consorcio con mayor actividad degradadora de hidrocarburos se realizó de forma cualitativa y cuantitativa. Inicialmente, los consorcios bacterianos aislados fueron preseleccionados de acuerdo a la presencia de zonas claras perfectamente marcadas alrededor de las colonias desarrolladas (halos) y a la disminución visual del hidrocarburo presente en el medio de cultivo (Déizel et al., 1996). Posteriormente, cada consorcio fue evaluado cuantitativamente con respecto a su capacidad de biodegradar el crudo Napo en medios líquidos.

2.4 Ensayos de biodegradación de crudo

Para los ensayos de biodegradación; primeramente, se preparó un inóculo inicial para cada uno de los consorcios aislados en medio BH líquido suplementado con crudo Napo al 2%. A continuación, cada consorcio se cultivó en caldo nutriente durante 48 h a 30 °C. Los cultivos se centrifugaron a 5000 rpm durante 15 minutos y se lavaron dos veces con medio BH líquido estéril sin hidrocarburo (pH 7.2) (Atlas, 1975). Finalmente, los inóculos fueron resuspendidos en medio BH estéril sin hidrocarburo, hasta llegar a una densidad óptica final de 0.1 a 540 nm que corresponde a aproximadamente 108 células/mL con base a la escala McFarland (Whyte, Bourbonnière, & Greer, 1997).

Los ensayos de biodegradación fueron llevados a cabo durante 22 días, con agitación constante (100 rpm), a temperatura ambiente (aprox. 25 °C), en matraces de 250 mL que contuvieron 98 mL de medio BH líquido estéril suplementado con 1 mL de crudo Napo (1% v/v; 9260 ppm) y 1 mL de inóculo

inicial (Atlas, 1975; Dibble & Bartha, 1976). La capacidad biodegradadora de hidrocarburos de cada tratamiento se cuantificó mediante la titulación del CO₂ generado por efecto de la mineralización del carbono orgánico metabolizable presente en el crudo Napo (Anderson, 1982; Rizzo et al., 2008). El CO₂ producido fue capturado en una solución de KOH 0.1 N. 2.5 mL de esta solución se dejaron reaccionar con 2.5 mL de Ba(OH)₂ durante 5 min (Anderson, 1982). El BaCO₃ formado se removió por centrifugación a 4000 rpm durante 2 min (Whyte et al., 1997). El sobrenadante se colocó en un matraz de 50 mL y se lo tituló inmediatamente agregando 2 gotas de fenolftaleína y HCl 1N hasta llegar al punto de viraje de color. El agua utilizada en la preparación de todas las soluciones se llevó a punto de ebullición por una hora para eliminar el CO₂ disuelto (Anderson, 1982). En este ensayo se evaluaron los seis consorcios bacterianos que presentaron los halos más grandes producto de biodegradación de crudo en placa, la mezcla de estos (Tratamiento 6C), el cultivo mixto de las cepas puras *Pseudomonas aeruginosa* y *Bacillus cereus* proporcionadas por Petroamazonas E.P. (Tratamiento P6+B1) (Córdoba, 2009) y un control sin inoculación. Todos los ensayos se realizaron por triplicado. La pérdida de agua por evaporación fue despreciable. De acuerdo con Rizzo, et al. (2008), el carbono total biodegradado (CTB) es equivalente al doble de la cantidad de CO₂ producido por la respiración bacteriana. La eficiencia de biodegradación (%EB) se determinó mediante la expresión:

$$\%EB = \frac{g\ CTB}{g\ COB} * 100 \quad \text{ec. 1}$$

donde COB representa el carbono orgánico biodegradable

presente en el crudo Napo.

Para la determinación del COB se cuantificó el contenido de hidrocarburos totales del petróleo (TPHs) en el crudo Napo por cromatografía de gases (método EPA8015) (EPA, 1996) empleando un cromatógrafo Perking Elmer, modelo Autosystem. Se determinó que cada 100 mg de crudo Napo contienen 68.65 mg de TPHs. Se asumió que el COB es igual al 85% de la masa total de TPHs (58.35 mg) (Rizzo et al., 2008).

2.5 Análisis estadístico

Los %EB se analizaron mediante un ANOVA ordinario de una vía y el mejor tratamiento se determinó mediante una prueba de comparación de medias de Tukey. Ambos análisis estadísticos y las ilustraciones se realizaron en Prism V 7.0.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Aislamiento y establecimiento de consorcios degradadores de petróleo

Un total de quince consorcios bacterianos con capacidad de utilizar el crudo Napo como única fuente de carbono fueron aislados de las muestras de suelo contaminado con petróleo. Este resultado fue esperado, ya que se conoce que los microorganismos con capacidad para degradar hidrocarburos del petróleo son ubicuos, pero estos no predominan en sus respectivos microecosistemas debido a que los hidrocarburos no constituyen su fuente principal de carbono, sino que más bien son una fuente de energía alternativa (Xu et al., 2018). Esto explica el por qué en el presente estudio se haya podido obtener aislamientos microbianos con alguna actividad degradadora de hidrocarburos en prácticamente todas las muestras colectadas, incluyendo los

sedimentos que se depositan en los tanques de almacenamiento del crudo, conocidos como fondos de tanque. Mediante la inspección visual y verificación de la presencia de halos alrededor de las colonias, se preseleccionaron seis consorcios bacterianos, a los cuales se les asignó los códigos CPF-L5A, CPF-P4Ab, CPF-FT, EPF-P1F, EPF-P2A y EPF-P3A. Estos consorcios fueron evaluados en los ensayos subsecuentes.

3.2 Biodegradación de crudo Napo

La evaluación de la generación de CO₂ producto de la biodegradación del crudo Napo durante un periodo de 22 días reflejó que todos los tratamientos tuvieron un comportamiento bifásico (Figura 1A). Durante los primeros 3 días de cultivo, la producción de CO₂ en cada tratamiento no mostró diferencias con respecto al control sin inoculación. Esto implica la presencia de una fase de latencia o fase lag. Estudios previos han demostrado que durante las etapas tempranas del proceso de biodegradación de hidrocarburos es común la presencia de una primera etapa de adaptación de las bacterias a las condiciones de cultivo, con tasas de crecimiento y respiración muy bajas (Gontikaki, Potts, Anderson, & Witte, 2018). Por otra parte, se conoce que durante este periodo las bacterias atraviesan por una serie de procesos de inducción y síntesis de las enzimas responsables de la descomposición de los hidrocarburos, y síntesis de surfactantes, entre otros compuestos adyuvantes, lo cual ralentiza el inicio del proceso de biodegradación (Shahsavari et al., 2017; Xu et al., 2018). Además, la metabolización de mezclas complejas de hidrocarburos, como el crudo Napo, requieren de un lento proceso de hidrólisis de hidrocarburos de alto peso molecular en moléculas más pequeñas,

las cuales son más fácilmente asimilables (Dai, Lv, Guo, & Wei, 2021).

A partir del cuarto día de cultivo, se observó un marcado incremento en la producción de CO₂ producto de la degradación del crudo por los seis consorcios bacterianos. Todos los consorcios bacterianos aislados presentaron un perfil similar de metabolización del carbono orgánico biodegradable hasta el día 15 de cultivo (Figura 1A). Por otra parte, el tratamiento P6+B1, que corresponde al co-cultivo de *P. aeruginosa* y *B. cereus*, mostro una tendencia diferente a la de los consorcios aislados, lo cual sugiere que la combinación de estas dos especies de bacterias ofrece una menor capacidad de biodegradación del crudo Napo en comparación a los consorcios nativos aislados (Figura 1A). En el octavo día de incubación se observó un repunte en la producción de CO₂ en todos los tratamientos presumiblemente debido a un inusual incremento de la temperatura ambiental a la cual se realizó la incubación (28 °C, tres grados por encima de la temperatura promedio). Este fenómeno ha sido documentado previamente por Atlas (1975), quien atribuye las variaciones en el comportamiento de la producción de CO₂ en el proceso de biodegradación de TPHs a la variación de la temperatura de incubación.

Los consorcios CPF-L5A y EPF-P2A mostraron los mayores índices de producción de CO₂ con valores de 2816 y 2585 ppm, respectivamente, después de 22 días de cultivo. El tratamiento P6+B1 fue el menos eficiente para degradar crudo Napo, con un total de 1001 ppm de CO₂ producido en el mismo periodo de incubación. El análisis de varianza realizado sobre los valores de %EB sugiere que existen diferencias significativas

entre los ocho tratamientos ensayados ($p < 0.0001$, R-cuadrado = 0.964). Por otra parte, el análisis de múltiples comparaciones de Tukey demostró que los consorcios CPF-L5A y EPF-P2A poseen una similar capacidad biodegradadora del crudo Napo, la cual es significativamente diferente a aquella mostrada por los demás tratamientos (Figura 1B). La máxima eficiencia de biodegradación observada fue de 27.98 ± 0.28 % correspondiente al consorcio CPF-L5A. Por su parte, el tratamiento P6+B1 reflejó la menor eficiencia de biodegradación, con un valor de 9.37 ± 0.68 %. Estos resultados sugieren que el consorcio CPF-L5A podría descomponer el 100 % del COB presente en el crudo Napo suplementado al cultivo en aproximadamente 79 d de incubación bajo las condiciones del ensayo, mientras que a la combinación de *P. aeruginosa* y *B. cereus* este proceso les podría tomar unos 235 d. Cabe mencionar que el %EB de TPHs observado para *P. aeruginosa* y *B. cereus* se asemeja a lo reportado previamente en estudios similares (Benavides et al., 2006; Menezes, De Oliveira, Okeke, & Frankenberger, 2003).

En promedio, la eficiencia de biodegradación de los consorcios nativos seleccionados fue igual a 24.1 % (20.12 a 27.98 %) y como se observa en la figura 1B, todos los consorcios bacterianos aislados fueron entre dos y tres veces más eficaces en la biodegradación del petróleo que el cultivo mixto de las cepas puras, *P. aeruginosa* y *B. cereus*. Estos resultados indican que las interacciones entre especies que ocurren en los consorcios nativos aislados favorecen significativamente la biodegradación de los TPHs contenidos en el crudo Napo en comparación al desempeño observado para la

interacción de dos cepas puras empleadas comúnmente para la biodegradación de hidrocarburos del petróleo, en este caso cepas de los géneros *Pseudomonas* o *Bacillus*. Esto se sustenta en el hecho de que los consorcios bacterianos son capaces de aportar con diferentes enzimas responsables de descomponer hidrocarburos alifáticos, aromáticos y resinas presentes en el crudo, favoreciendo así la biodegradación de una mayor cantidad o variedad de hidrocarburos (Rizzo et al., 2008; Xu et al., 2018). Existe suficiente evidencia que sostiene que los consorcios bacterianos poseen un cometabolismo, lo cual les permite degradar una variedad de sustratos derivados del petróleo (Ali et al., 2020). Se conoce que los genes responsables de la hidrólisis de los hidrocarburos se agrupan rutas catabólicas específicas para grupos o tipos de hidrocarburos, y que algunos de estos genes se encuentran en ADN plasmídico (Dealtry et al., 2018; Park et al., 2003) lo cual hace que la capacidad degradadora de los microorganismos sea variable. Por ejemplo, la ruta alk posee la capacidad de degradar n-alcános con cadenas de 5 a 12 átomos de carbono (C5 a C12) (Whyte et al., 1997), la ruta nah es capaz de degradar hidrocarburos aromáticos naftalénicos (Tomás-Gallardo, Gómez-Álvarez, Santero, & Floriano, 2014; Whyte et al., 1997) y, por último, la ruta xyl es capaz de degradar moléculas de tolueno (Iwaki, Yamamoto, & Hasegawa, 2018). Sin embargo, existen pocos ejemplos en los que se ha descrito la presencia de las rutas para n-alcános e hidrocarburos aromáticos en la misma cepa. Uno de estos raros ejemplos incluye a cepas del género *Pseudomonas*, las cuales expresan las rutas alk y nah (Whyte et al., 1997). En contraste, un amplio estudio que incluyó 200 cepas

aisladas demostró que muchas de ellas tenían la capacidad de degradar moléculas de alcanos o de hidrocarburos aromáticos, pero no ambas (Fogth, Fedorak, & Westlake, 1990). Por esta razón, al usar consorcios microbianos se maximiza la posibilidad de contar con una variedad de metabolismos que colaboran a la biodegradación de todas las fracciones de hidrocarburos del petróleo. Interesantemente, el tratamiento 6C, que corresponde al co-cultivo de los seis consorcios nativos seleccionados, mostró la segunda menor producción de CO₂ y se ubicó solo por encima del tratamiento P6+B1. Esto sugiere que al unir los seis consorcios seleccionados se generaron antagonismos que perjudicaron la habilidad de los consorcios para degradar los hidrocarburos (Aqeel et al., 2021). Además, este resultado permite avizorar las posibles interacciones negativas que podrían darse al realizar un tratamiento (in situ o ex situ) con cepas foráneas. Por otra parte, indirectamente, esto permite inferir que cada consorcio aislado fue distinto en cuanto a su constitución.

La localización geográfica de la muestra inicial aparentemente no fue un factor determinante sobre la eficiencia de biodegradación de los consorcios nativos aislados, ya que estos pertenecen tanto a los campos CPF como EPF. Sin embargo, los resultados indican que el tipo de muestra si tiene una influencia sobre este indicador. Por ejemplo, el consorcio CPF-L5A fue aislado de suelo contaminado y tratado 5 años atrás. Esto sugiere que una prolongada exposición a TPHs podría haber favorecido el establecimiento de comunidades microbianas con una mayor capacidad de descomponer hidrocarburos, especialmente

hidrocarburos recalcitrantes, similar a lo documentado previamente (Smuleka, Sydow, Zabielska-Matejuk, & Kaczoreka, 2020). Por su parte, los consorcios EPF-P2A, CPF-P4Ab, EPF-P1F y EPF-P3A fueron aislados de muestras de suelo recientemente contaminado, previo a su tratamiento ex situ por landfarming. Finalmente, el consorcio CPF-FT fue aislado de fondos de tanque depositados en contenedores previo a su tratamiento biológico. Como se mencionó anteriormente, todos estos consorcios, excepto el consorcio EPF-P2A, mostraron un %EB estadísticamente menor a lo observado para el consorcio CPF-L5A.

4. CONCLUSIONES

En el presente estudio se aislaron quince consorcios bacterianos nativos del oriente ecuatoriano con capacidad de emplear crudo Napo como única fuente de carbono. De estos, seis consorcios fueron capaces de degradar la fracción biodegradable de los hidrocarburos totales del petróleo con un %EB por sobre el 20% en 22 días de cultivo. El consorcio nativo CPF-L5A, establecido a partir de muestras de suelo expuestas por un tiempo prolongado a hidrocarburos, mostró una excelente eficiencia de biodegradación en comparación al desempeño observado para la combinación de las cepas puras *P. aeruginosa* y *B. cereus*, y virtualmente podría remover la fracción biodegradable del crudo Napo en aproximadamente 2.6 meses. Por consiguiente, el consorcio CPF-L5A es un excelente candidato para ser utilizado en el tratamiento ex situ de suelos contaminados con petróleo mediante la implementación de un sistema de bioaumentación.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ali, N., Dashti, N., Khanafer, M., Al-Awadhi, H., & Radwan, S. (2020). Bioremediation of soils saturated with spilled crude oil. *Scientific Reports*, 10(1), 1-9.
- Anderson, J. (1982). Soil respiration. In R. M. a. D. K. A. Page (Ed.), *Methods of soil analysis, part 2. Chemical and microbiological properties* (pp. 836-841.). Madison, Wisconsin, USA: American Society of Agronomy.
- Aqeel, A., Hussain, Z., Aqeel, Q.-U.-A., Zafar, J., Ehsan, N., & Tariq, M. (2021). Enrichment and Characterization of Hydrocarbon Degrading Bacteria from Various Oil-Contaminated Sites in Pakistan. *Geomicrobiology Journal*, 38(7), 577-587.
- Atlas, R. (1975). Effects of temperature and crude oil composition on petroleum biodegradation. *Appl. Microbiol.*, 30(3), 396-403.
- Benavides, J., Quitero, G., Guevara, A., Jaime, D., Gutiérrez, S., & Miranda, J. (2006). Biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos derivados del petróleo. *Nova*, 4(5), 82-90.
- Córdoba, D. (2009). Desarrollo de un medio de cultivo óptimo con diferentes fuentes de carbono, para *Pseudomonas aeruginosa* y *Bacillus cereus*, presentes en suelos que contienen hidrocarburos (TPH), provenientes de Petroamazonas E.P., ubicados en la provincia de Sucumbios. Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Sangolquí, Ecuador.
- Dai, X., Lv, J., Guo, S., & Wei, W. (2021). Heavy Oil Biodegradation by Mixed Bacterial Consortium of Biosurfactant-Producing and Heavy Oil-Degrading Bacteria. *Pol. J. Environ. Stud.*, 30(1), 71-80.
- Dealtry, S., Michelato Ghizelini, A., Mendonça-Hagler, L. C. S., Chaloub, R. M., Reinert, F., de Campos, T. M. P., . . . Smalla, K. (2018). Petroleum contamination and bioaugmentation communities from *Avicennia schaueriana*. *Braz. J. Microbiol.*, 49(4), 757-769.
- Déizel, E., Paquette, G., Villemur, R., Lépine, F., & Bisailon, J. (1996). Biosurfactant production by a soil *Pseudomonas* strain growing on polycyclic aromatic hydrocarbons. *Appl. Environ. Microbiol.*, 62(6), 1908-1912.
- Dhaka, A., & Chattopadhyay, P. (2021). A review on physical remediation techniques for treatment of marine oil spills. *Journal of Environmental Management*, 288, 112428.
- Dibble, J., & Bartha, R. (1976). Effect of iron on the biodegradation of petroleum in seawater. *Appl. Environ. Microbiol.*, 31(4), 544-550.
- Dibble, J., & Bartha, R. (1979). Effect of environmental parameters on the biodegradation of oil sludge. *Appl. Environ. Microbiol.*, 37(4), 729-739.
- EPA, U. S. (1996). Test method for petroleum hydrocarbons EPA 8015: Nonhalogenated organics using GC/FID. Washington, USA.
- Foght, J., Fedorak, P., & Westlake, D. (1990). Mineralization of [14-C]hexadecane and [14-C]phenanthrene in crude oil: specific among bacterial isolates. *Can. J. Microbiol.*, 36, 169-175.
- Gontikaki, E., Potts, L., Anderson, J., & Witte, U. (2018). Hydrocarbon-degrading bacteria in deep-water subarctic sediments (Faroe-Shetland channel). *Journal of applied microbiology*, 125(4), 1040-1053.
- Hamamura, N., Olson, S., Ward, D., & Inskeep, W. (2006). Microbial population dynamics associated with crude-oil biodegradation in diverse soils. *Appl. Environ. Microbiol.*, 72(9), 6316-6324.
- Iwaki, H., Yamamoto, T., & Hasegawa, Y. (2018). Isolation of marine xylene-utilizing bacteria and characterization of *Halioxenophilus aromaticivorans* gen. nov., sp. nov. and its xylene degradation gene cluster. *FEMS*

- Microbiol. Lett., 365(7), fny042.
- Ma, Y. L., Lu, W., Wan, L. L., & Luo, N. (2015). Elucidation of fluoranthene degradative characteristics in a newly isolated *Achromobacter xylosoxidans* DN002. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 175, 1294–1305.
- Masakorala, K., Yao, J., Chandankere, R., Liu, H., Liu, W., Cai, M., & Choi, M. M. F. (2014). A combined approach of physicochemical and biological methods for the characterization of petroleum hydrocarbon-contaminated soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21, 454–463.
- Menezes, F., De Oliveira, F., Okeke, B., & Frankenberger, W. (2003). Bioremediation of soil contaminated by diesel oil. *Braz. J. Microbiol.*, 34(1), 65-68.
- Park, W., Jeon, C. O., Hohnstock-Ashe, A. M., Winans, S. C., Zylstra, G. J., & Madsen, E. L. (2003). Identification and Characterization of the Conjugal Transfer Region of the pCg1 plasmid from Naphthalene-Degrading *Pseudomonas putida* Cg1. *Applied Environ. Microbiol.*, 69(6), 3263-3271.
- Rizzo, A., Da Cunha, C., Santos, R. L., Santos, R. M., Magalhães, H., . . . Soriano, A. (2008). Preliminary identification of the bioremediation limiting factors of a clay bearing soil contaminated with crude oil. *J. Braz. Chem. Soc.*, 19(1), 169-174.
- Shahsavari, E., Poi, G., Aburto-Medina, A., Haleyr, N., & Ball, A. S. (2017). Bioremediation Approaches for Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Environments. In G. S. Anjum N., Tuteja N. (Ed.), *Enhancing Cleanup of Environmental Pollutants* (pp. 21-41): Springer, Cham.
- Shamoon, A., Haleem, A., Bahl, S., Javaid, M., Garg, S. B., Sharma, R. C., & Garg, J. (2022). Environmental impact of energy production and extraction of materials-a review. *Materials Today: Proceedings*.
- Sharma, I. (2020). Bioremediation techniques for polluted environment: concept, advantages, limitations, and prospects Trace Metals in the Environment-New Approaches and Recent Advances: IntechOpen.
- Smuleka, W., Sydow, M., Zabielska-Matejuk, J., & Kaczoreka, E. (2020). Bacteria involved in biodegradation of creosote PAH – A case study of long-term contaminated industrial area. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 187, 109843.
- Tomás-Gallardo, L., Gómez-Álvarez, H., Santero, E., & Floriano, B. (2014). Combination of degradation pathways for naphthalene utilization in *Rhodococcus* sp. strain TFB. *Microb. Biotechnol.*, 7(2), 100–113.
- Wang, X. B., Chi, C. Q., Nie, Y., Tang, Y. Q., Tan, Y., Wu, G., & Wu, X.-L. (2011). Degradation of petroleum hydrocarbons (C6–C40) and crude oil by a novel *Dietzia* strain *Bioresour. Technol.*, 102, 7755–7761.
- Whyte, L., Bourbonnière, L., & Greer, C. (1997). Biodegradation of petroleum hydrocarbons by psychrotrophic *Pseudomonas* strains possessing both alkane (alk) and naphthalene (nah) catabolic pathways. *Appl. Environ. Microbiol.*, 63(9), 3719-3723.
- Wongbunmak, A., Khiawjan, S., Suphantharika, M., & Pongtharangkul, T. (2020). BTEX biodegradation by *Bacillus amyloliquefaciens* subsp. *plantarum* W1 and its proposed BTEX biodegradation pathways. *Sci. Rep.*, 10, 17408.
- Xu, X., Liu, W., Tian, S., Wang, W., Qi, Q., Jiang, P., . . . Yu, H. (2018). Petroleum Hydrocarbon-Degrading Bacteria for the Remediation of Oil Pollution Under Aerobic Conditions: A Perspective Analysis. *Front. Microbiol.*, 9, 2885.

Método de determinantes para el cálculo de dos ingredientes en la formulación de alimentos concentrados.

Determinant method for the calculation of two ingredients in the formulation of concentrated foods

Renny J Montilla E

Universidad Nacional Experimental de los Llanos “Ezequiel Zamora”, Programa Ciencias del Agro y del Mar. Código postal 5201, Venezuela, Email: montillarj67@gmail.com. Barinas

Fecha de recepción: 06 de septiembre de 2021

Fecha de aceptación: 15 de mayo de 2022

Resumen

Los alimentos concentrados en la nutrición animal son unas de las alternativas que se emplean para satisfacer las demandas de nutrimentos que estos necesitan para tener un bienestar y un desarrollo óptimo, que se vean reflejados en productividad y economía y además sirvan para paliar la demanda de proteína animal y otros subproductos que se generan en este proceso, por esta razón se realizó esta investigación titulada método de determinantes para el cálculo de dos ingredientes en la formulación de alimentos concentrados, donde el objeto de estudio de este artículo consistió en emplear el método de determinantes como un procedimiento directo de sustitución para el cálculo de dos ingredientes para la formulación de alimentos concentrados para animales, reduciendo los procedimientos que se venían aplicando para formular alimentos balanceados cuando se utilizan dos ingredientes, la metodología empleada se enmarca dentro de la categoría cuantitativa de tipo deductiva, analizando el cuadrado de Pearson y el método de determinantes utilizando la Regla de Cramer, terminando con las bases deductivas para usar este método directo de sustitución, el cual dio como resultado el origen a un nuevo método de cálculo para balancear dos ingredientes para fabricar alimentos concentrados denominado el “Cuadrado de Renny Montilla”.

Palabras claves: Alimentos concentrados, Regla de Cramer, Cuadrado de Pearson.

Abstract

Concentrated foods for animal nutrition are one of the alternatives that are used to satisfy the demands of nutrients that they need for optimal well-being and development, that are reflected in productivity and economy, that serves to alleviate the demand for animal protein and other by-products that are generated in this process, It is for this reason that this investigation was carried out entitled system of determinants for the calculation of two ingredients in the formulation of concentrated foods, where the object of study of this trial consisted of using the determinant method as a direct substitution procedure for the calculation of two ingredients for the formulation of concentrated animal feed, reducing the procedures that had been applied to formulate balanced meals when using two ingredients, the methodology used is framed within the quantitative category of deductive type, analyzing Pearson's square and the method of determinants using Cramer's Rule, ending with the deductive bases to use this direct substitution method, which resulted in the origin of a new calculation method to balance two ingredients to make concentrated foods called the "Renny Montilla Square"..

Keywords: Concentrated foods, Cramer's Rule, Pearson's Square.

1. INTRODUCCIÓN

Durante siglos, los productos animales han sido constituyentes de la alimentación humana en muchas culturas (Pond, Church, y Pond. 2002; 15), lo que evidencia que la ingesta de proteína animal es una cultura milenaria dándole una transcendencia histórica, así como es histórica su consumo, debido al incremento de su demanda a medida que aumenta la población.

Para Pond, Church, y Pond (2002; 15), el consumo de estos productos se incrementa conforme aumenta el ingreso económico, excepto en los países ricos, donde el consumo per cápita de productos animales tiende a estabilizarse conforme aumenta el ingreso familiar, es decir que el consumo de proteína animal es proporcional al ingreso hasta alcanzar una estabilización, mostrando también que de una u otra forma la demanda de proteína animal es afectada tanto por el crecimiento poblacional como por los ingresos de los consumidores.

Por otro lado las riquezas en el planeta tierra son limitados y la población humana crece de manera acelerada, presentando un desafío a los sectores encargados de satisfacer las demandas de alimentos de origen animal, específicamente las que aportan proteína animal lo que ha creado un reto para el sector pecuario, obligando a estos sectores a realizar investigaciones constantemente para aumentar los rendimientos de carne por unidad animal y otros productos, teniendo en cuenta que al aumentar estos aumenta su rentabilidad, aumentando la oferta de estos productos.

Continuando con el orden de ideas Pond, Church, y Pond (2002; 24), consideran que en la mayor parte del mundo, la leche y la carne

producidas por el ganado vacuno, las ovejas, los búfalos y las cabras se derivan de modo directo de las tierras no cultivadas donde pasta el ganado y de los residuos agrícolas, los subproductos de la molienda, o de los desperdicios que normalmente nunca entran en la cadena alimenticia, manifestando que además del pastoreo se están aplicando otras alternativas de alimentación para aumentar la producción.

El empleo de estos alimentos complementarios y alternativos y la iniciativa del aumento de los rendimientos en la producción pecuaria, son las bases para el origen de una ciencia la cual es Nutrición Animal, por lo que Pond, Church, y Pond (2002; 6), mencionan que una nutrición adecuada es un componente esencial del bienestar general de los animales, donde cubrir las necesidades de nutrientes siempre ha sido la preocupación de los criadores de animales por razones tanto humanitarias como económicas.

También en el 2009 la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, (FAO), establece que la ciencia de la nutrición tiene como objeto de estudio a los nutrientes que se encuentran en los alimentos (las sustancias que se digieren y absorben por el organismo para ser utilizadas luego en el metabolismo intermedio), su función, las reacciones del organismo cuando los ingerimos y cómo interaccionan dichos nutrientes respecto de la salud y de la enfermedad.

Siguiendo el orden de ideas la FAO (2009) acredita el papel primordial que juega el balanceo de nutrientes en la producción animal, buscando básicamente la forma de satisfacer los requerimientos nutricionales para su buen desarrollo y bienestar. Esta

operación de equilibrar, por lo que para Santana, Pernia y Santana (2015; 279), las diferentes técnicas para la formulación de raciones la comprensión y el dominio de los métodos de cálculo es muy importante para este fin, ya que el nivel de conocimientos que posean quienes formulan las raciones puede influir en la eficiencia de uso de este recurso material.

Lo señalado en el párrafo anterior revela que cuando se prepararan los alimentos concentrados se presentan impedimentos a la hora de calcular los ingredientes que cumplan con los requerimientos nutricionales de los animales, en cuanto al método a utilizar, es por esta razón que el objeto de estudio de este ensayo consiste en “Emplear el método de determinantes como un procedimiento directo de sustitución para el cálculo de dos ingredientes para la formulación de alimentos concentrados para animales, reduciendo los procedimientos que se venían aplicando para formular alimentos balanceados cuando se utilizan dos ingredientes”.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En el desarrollo de la investigación se empleara una metodología descriptiva, deductiva, analizando el cuadrado de Pearson y posteriormente el método de determinantes utilizando la Regla de Cramer, terminando con las bases deductivas para usar este método directo de sustitución.

Cuadrado de Pearson

Para Santana, Pernia y Santana (2015; 280) el Cuadrado o Cuadro de Pearson Simple es uno de los métodos más empleados para formular raciones con dos ingredientes, debido a que es sencillo y se puede aprender mecánicamente por los menos instruidos,

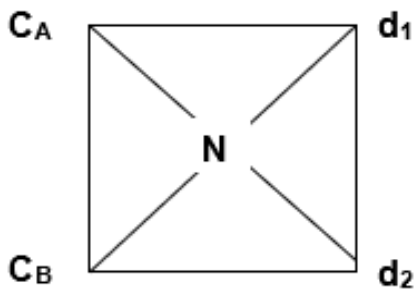
es decir que este método puede ser empleados por personas sin un alto nivel académico y relevante conocimientos de matemáticos, además estos autores citan que para aplicar esta técnica se debe cumplir con ciertos estándares y procedimientos para llegar a los resultados los cuales son los siguientes:

1. Verificar que todas unidades en que están expresadas la composición y la necesidad sean iguales, esto indica que los ingredientes a balancear deben de tener las mismas unidades.
2. Garantizar que uno de los dos alimentos contenga un valor superior a la necesidad, y que en el otro sea inferior. Esto es decisivo para escoger los dos alimentos con los que se ajustará el nutriente o para percatarse de si los alimentos (o mezclas) disponibles se pueden emplear para ajustar la necesidad mediante este método.
3. Dibujar un cuadrado o rectángulo, en el que se anoten en los ángulos izquierdos los valores de los aportes relativos (CA y CB) de los dos alimentos y en el centro, la concentración deseada (N). También se puede hacer una cruz.
4. Calcular las diferencias absolutas (d1 y d2) de ambos aportes con la necesidad.

$d1 = |C_B - N|$; $d2 = |C_A - N|$, donde:

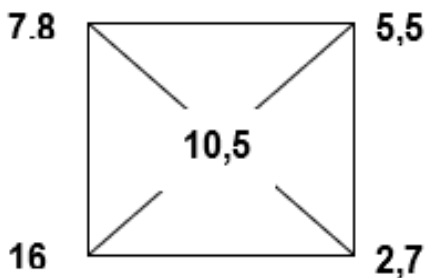
- N necesidad de Proteína Bruta (PB).
- CA es la concentración del alimento A.
- CB es la concentración del alimento B.

5. Sumar las dos diferencias ($d_1 + d_2$) (2).



Para sustentar la versatilidad de la aplicación del cuadrado de Pearson en el balanceo de raciones Santana, Pernia y Santana (2015; 280) hicieron el siguiente planteamiento como ejemplo:

Se necesita ajustar una ración que contenga 10.5 % de PB (necesidad N) con un alimento “A”, que posea 7.8 % (concentración en A, CA) y uno “B” de 16.0 % (CB), entonces:



Se puede verificar que las unidades están en porcentaje (%), también se tiene un valor inferior y otro superior al porcentaje de proteína bruta que se necesita. Siendo esta un requisito indispensable para la aplicación de este método de balanceo.

Después de planteado el cuadrado de Pearson se calculó las diferencias absolutas

$$d_1 = |C_B - N| \text{ (3)} = |16 - 10,5| = 5,5.$$

$$d_2 = |C_A - N| \text{ (4)} = |7,8 - 10,5| = 2,7.$$

Al realizar la suma de las dos diferencias ($d_1 + d_2$), dio como resultado 8,2

Santana, Pernia y Santana (2015; 281), establecen que a partir de estas dos diferencias absolutas (5.5 y 2.7) y su suma (8.2), se pueden hacer las inferencias que aparecen a continuación. Nótese también que $CA - CB = d_1 + d_2$. Con estos los autores descubrieron que la diferencia de las concentraciones es igual a la suma de sus diferencias, esto nos conlleva a reafirmar que los ingredientes que son usados para la formulación deben ser un valor inferior y otro superior al porcentaje de proteína bruta que se necesita.

Posteriormente de calculado las diferencias absolutas y sus sumas se indica que la ración está formada por 5.5 (d_1) partes del alimento “A” y 2.7 (d_2) del “B”, donde por cada ingrediente de la ración “A” se deben emplear una proporción (PA) de 0,6707 y por cada ingrediente de la ración “B” se deben emplear una proporción (PB) de 0,3293.

$$PA = \frac{5,5}{8,2} = 0,6707 \text{ y } PB = \frac{2,7}{8,2} = 0,3293$$

Las proporciones de “A” y las proporciones de “B” son la base para convertirlas en las unidades que se deseen trabajar, por ejemplo a base de 100 K, donde la suma de los pesos debe ser igual a 100 K.

$$A = \frac{d_1}{d_1 + d_2} \times 100 = \frac{5,5}{8,2} \times 100 = 67,07 \text{ K}$$

$$B = \frac{d_2}{d_1 + d_2} \times 100 = \frac{2,7}{8,2} \times 100 = 32,93 \text{ K}$$

Comprobación de la concentración esperada y la sumatoria de los pesos:

$$PA(A) + PB(B) = CE;$$

$$CE = 0.078(67,07) + 0,16(32,93) = 5,23 + 5,27 = 10,50$$

$$A + B = 100 K \Rightarrow 67,07 K + 32,93 K = 100K \Rightarrow 100 K$$

Los cálculos realizados anteriormente evidencia que se logró conseguir la concentración esperada de 10,5 de proteína cruda con 67,07 K del ingrediente A y 32,93 K del ingrediente B en base a 100 K, demostrando con esto Santana, Pernia y Santana, (2015; 280) el empleo del cuadrado de Pearson en determinar las cantidades de cada ingrediente para alcanzar una concentración esperada.

Regla de Cramer

El método de determinantes fue inventado por Takakazu Seki Kowa en 1683 en Japón y por Gottfried Wilhelm von Leibniz en 1693 en Alemania, pero se le llama la regla de Cramer en honor al suizo Gabriel Cramer, quien popularizó el uso de determinantes para resolver sistemas de ecuaciones lineales, donde la regla de Cramer, es un método que se usa para resolver sistemas de "n" ecuaciones lineales con "n" variables, mediante el uso de determinantes (Vélez, s/f).

Para Boyer (1968) la regla de Cramer es un teorema del álgebra lineal que da la solución de un sistema lineal de ecuaciones en términos de determinantes basado en:

Si $Ax = b$ es un sistema de ecuaciones. A es la matriz de coeficientes del sistema, $x = (x_1, \dots, x_n)$ es el vector columna de las incógnitas y b es el vector columna de los términos independientes. Entonces la solución al sistema se presenta así:

$$x_j = \frac{\det(A_j)}{\det(A)}$$

donde A_j es la matriz resultante de reemplazar la j-ésima columna de A por el vector columna b. Hágase notar que para que el sistema sea compatible determinado, el determinante de la matriz A ha de ser no nulo.

Guerra (2007; 465) establece que los determinantes se pueden utilizar en la resolución de sistemas de ecuaciones lineales mediante fórmulas conocidas como la regla de Cramer, teniendo en cuenta que el balanceo de dos ingredientes puede plantearse dos ecuaciones simultáneas de primer grado con dos incógnitas, es pertinente dar o conocer algunos aspectos previos que se deben saber para poder comprender la esencia de este método, donde se encuentra, que es una determinante y como se calcula, basándose específicamente en la matriz cuadrada de 2×2 .

Para Guerra (2007; 465) una determinante de una matriz cuadrada es un número el cual se obtiene por la suma algebraica de todos los productos que se puedan obtener, entrando en cada producto un elemento de una fila y columnas diferentes. Si A es una matriz cuadrada, el determinante de A se denota $|A|$, como se muestra a continuación:

$$A = \begin{bmatrix} a & c \\ b & b \end{bmatrix} \Rightarrow |A| = ad - bc$$

esta es la determinante de una matriz cuadrada de 2×2 .

1. Plantear primeramente las ecuaciones en estudio.

$$a_1x + b_1y = k_1$$

$$a_2x + b_2y = k_2$$

2. Plantear las ecuaciones para cada una de las variables

$$x = \frac{\Delta x}{\Delta} = \frac{\begin{bmatrix} k_1 & b_1 \\ k_2 & b_2 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{bmatrix}} = \frac{K_1.b_2 - k_2.b_1}{a_1.b_2 - a_2.b_1}$$

$$y = \frac{\Delta y}{\Delta} = \frac{\begin{bmatrix} a_1 & k_1 \\ a_2 & k_2 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{bmatrix}} = \frac{a_1.k_2 - a_2.k_1}{a_1.b_2 - a_2.b_1}$$

Donde los denominadores Δ es el determinante de la matriz de los coeficientes de cada una de las variables. Para el valor de “x”, en el numerador se tiene el determinante Δx el cual se obtiene al remplazar los coeficientes de “x” (a1 y a2) por los términos independientes k1 y k2, análogamente para el numerador de “y” se tiene el determinante Δy el cual se obtiene remplazando los coeficientes de la variable “y” (b1 y b2) por los términos independientes k1 y k2. (Guerra, 2007; 468).

3. Se resuelven las ecuaciones y se obtienen el valor de las incógnitas.
4. Se comprueba el resultado sustituyendo los valores de x e y en las dos ecuaciones para ver si se cumplen.

Para estudiar la formulación de raciones balanceadas utilizando la Regla de Cramer mediante el uso de determinantes se plantea el siguiente ejemplo hipotético, el cual se describe a continuación:

Se tiene Maíz grano (MG) y Torta de soya (TS) con contenidos de Proteína Cruda de 8,8% y 45% respectivamente. Se desea una mezcla que tenga un contenido de PC del 15%. Expresados los valores por K de dieta:

Plantear primeramente las ecuaciones en estudio:

$X + Y = 1$, esta ecuación muestra las incógnitas “x” que es el peso en K de Maíz grano (MG) y la “y” representa el peso en K de la Torta de soya (TS) y el 1 es el resultado de la suma de las proporciones de los pesos.

$0,088X + 0,45Y = 0,15$, donde el 0,088 (8/100) representa la proporción de proteína cruda que aporta el MG el cual es multiplicado por la variable “x” y 0,45 (45/100) es la proporción de la TS el cual es multiplicado por la variable “y”.

Plantear las ecuaciones para cada una de las variables.

$$x = \frac{\Delta x}{\Delta} = \frac{\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0,15 & 0,45 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0,088 & 0,45 \end{bmatrix}} = \frac{1x0,45 - 0,15x1}{1x0,45 - 0,088x1} = \frac{0,45 - 0,15}{0,15 - 0,088} = \frac{0,30}{0,362} \Rightarrow$$

$$x = 0,8287 * 100 = 82,87 \text{ K Maíz grano (MG).}$$

$$y = \frac{\Delta y}{\Delta} = \frac{\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0,088 & 0,15 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0,088 & 0,45 \end{bmatrix}} = \frac{1x0,15 - 0,088x1}{1x0,45 - 0,088x1} = \frac{0,15 - 0,088}{0,15 - 0,088} = \frac{0,062}{0,362} \Rightarrow$$

$$y = 0,1713 * 100 = 17,13 \text{ K Torta de soya (TS).}$$

Es bueno destacar que el cálculo de la variable “y” se realizó para ejemplificar el método, pero también se puede proceder reemplazando la variable calculada en la ecuación $X + Y = 100$, despejando la variable que queda y de esta forma encontrar el valor como se hizo en el método de ecuaciones simultaneas.

Los resultados es 82,87 K Maíz grano (MG) y 17,13 K Torta de soya (TS) los cuales sumados dan 100 K. Para verificar si estos son los pesos idóneos se multiplican por los porcentajes de Proteína Cruda que estos aportan.

$$(0,088 * 82,87)100 = 7,29$$

$$(0,450 * 17,13)100 = 7,71$$

Luego de la operación anterior los resultados se suman

$$7,29 + 7,71 = 15\%; 0,8287 + 0,1713 = 1; 82,87 + 17,13 = 100$$

Los cálculos realizados por el método de determinantes denominado la regla de Cramer determinan las cantidades de ingredientes necesarios para encontrar una concentración deseada empleando un sistema de dos ecuaciones simultáneas de primer grado con dos incógnitas, demostrando que este método puede ser usado para la formulación de alimentos balanceados para animales con dos ingredientes.

Bases deductivas para usar este método directo de sustitución

Para Flores (2013) existen varios métodos para balancear una ración, algunos muy simples y otros más complejos, siendo los que se pueden realizar mediante cálculos manuales para resolver casos prácticos y sencillos los de prueba y error, cuadrado de Pearson, ecuaciones simultáneas y programación lineal, los cuales se desarrollaron anteriormente dos, el cuadrado de Pearson y las ecuaciones simultáneas mediante el método de Cramer.

En la aplicación del cuadrado de Pearson y las ecuaciones simultáneas mediante el método de Cramer se evidenció que se deben de realizar una serie de procedimientos para lograr los resultados deseados, siendo esto la génesis de establecer el objeto de estudio del presente artículo que consiste reducir las operaciones en la formulación de alimentos concentrados para animales mediante un método directo de sustitución apoyado en el método de determinantes.

Antes de establecer las bases deductivas se usará de forma obligatoria los

dos primeros ítems planteados por Santana, Pernia y Santana (2015; 280), el Cuadrado de Pearson Simple los cuales son:

1. Verificar que todas las unidades en que están expresadas la composición y la necesidad sean iguales.
2. Garantizar que uno de los dos alimentos contenga un valor superior a la necesidad, y que en el otro sea inferior. Esto es decisivo para escoger los dos alimentos con los que se ajustará el nutriente o para percatarse de si los alimentos (o mezclas) disponibles se pueden emplear para ajustar la necesidad mediante este método.

Las deducciones se desarrollaran por etapas basadas en los procedimientos de la regla de Cramer utilizando los dos ejemplos empleados anteriormente.

Etapas 1

Plantear las ecuaciones en estudio.

$$a_1x + b_1y = k_1$$

$$a_2x + b_2y = k_2$$

Ejemplo 1: $a_1 = 1; b_1 = 1; k_1 = 1; a_2 = 0,078; b_2 = 0,16; k_2 = 0,105$

Ejemplo 2: $a_1 = 1; b_1 = 1; k_1 = 1; a_2 = 0,088; b_2 = 0,45; k_2 = 0,15$

Antes de plantear las ecuaciones se verificó que los ingredientes a mezclar cumplen con los dos primeros estándares planteados por Santana, Pernia y Santana (2015; 280) con respecto al desarrollo del Cuadrado de Pearson.

Ecuaciones en estudio del ejemplo 1

$$X + Y = 1$$

$$0,078X + 0,16Y = 0,105$$

Las ecuaciones planteadas generan la siguiente matriz $|A|$ de 2×2 : $|A| =$

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0,078 & 0,16 \end{bmatrix}$$

Ecuaciones en estudio del ejemplo 2:

$$X + Y = 1$$

$$0,088X + 0,45Y = 0,15$$

Las ecuaciones planteadas generan la siguiente matriz |B| de 2x2: |B|=

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0,088 & 0,45 \end{bmatrix};$$

Etapa 2

Matrices generadas de los ejemplos.

$$|A| = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0,078 & 0,16 \end{bmatrix}; |B| = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0,088 & 0,45 \end{bmatrix}; |\Delta x| = \begin{bmatrix} k1 & b1 \\ k2 & b2 \end{bmatrix}; |\Delta y| = \begin{bmatrix} a1 & k1 \\ a2 & k2 \end{bmatrix}$$

Analizando las matrices generadas se evidencia que k1, a1 y b1 están representadas por la unidad (1), al multiplicarlo por un número da el mismo valor y que k2 es la concentración esperada, mientras que a2 y b2 son los valores del porcentaje de aportes de nutriente de los ingredientes, permitiendo en este caso sustituir los valores por literales y plantear las ecuaciones con literales como se evidencia a continuación
PA= Producto con menor valor de aporte.

PB= Producto con mayor valor de aporte.

CE= Concentración esperada

%PA= Valor en porcentaje del producto con menor aporte.

%PB= Valor en porcentaje del producto con mayor aporte.

Después de haber planteado los literales con el significado de cada uno las ecuaciones quedaran de la siguiente forma:

$$PA + PB = 1$$

$$\%PA(PA) + \%PB(PB) = CE$$

Teniendo en cuenta que PA y PB su valor es la unidad (1) y que “X” es PA y “Y” es PB, la nueva matriz queda:

$$|\Delta| = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \%PA & \%PB \end{bmatrix};$$

al determinar su matriz queda que $|\Delta| = \%PB - \%PA$, lo que establece que el determinante de la matriz (Δ) es la diferencia de los porcentajes de aporte del nutriente.

$$|\Delta| = \%PB - \%PA$$

Etapa 3

Esta etapa consiste en plantear las matrices Δx y Δy en literales como se muestra:

$$|\Delta x| = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ CE & \%PB \end{bmatrix}; |\Delta y| = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \%PA & CE \end{bmatrix}; |\Delta x| = \%PB - CE; |\Delta y| = CE - \%PA.$$

Etapa 4

Teniendo en cuenta que $X = \Delta x / \Delta$ y que $Y = \Delta y / \Delta$ al sustituirlos por la $|\Delta| = \%PB - \%PA$; $|\Delta x| = \%PB - CE$, $|\Delta y| = CE - \%PA$ y ser multiplicados por 100 se genera una formula para determinar en forma individual la cantidad de productos necesarios para obtener una concentración esperada.

$$PA = \frac{[\%PB - CE]}{[\%PB - \%PA]} \times 100; PB = \frac{[CE - \%PA]}{[\%PB - \%PA]} \times 100$$

Etapa 5

Después de deducida las respectivas formulas de los ingredientes se procederá a aplicarla en los dos ejemplos planteados anteriormente para corro-

$$PA = \frac{[\%PB - CE]}{[\%PB - \%PA]} \times 100 = \frac{[16 - 10,5]}{[16 - 7,8]} \times 100 = \frac{[5,5]}{[8,2]} \times 100 = 0,67 \times 100$$

$$PA = 67$$

$$PB = \frac{[CE - \%PA]}{[\%PB - \%PA]} \times 100 = \frac{[10,5 - 7,8]}{[16 - 7,8]} \times 100 = \frac{[2,7]}{[8,2]} \times 100 = 0,33 \times 100$$

$$PB = 33$$

Es pertinente acotar que al encontrar cualquiera de las incógnitas PA o PB se le puede aplicar las siguientes formulas para hallar la restante.

$$PA + PB = 100; PB = 100 - PA = 100 - 67 = 33; PA = 100 - PB = 100 - 33 = 67.$$

Para terminar de corroborar la aplicación de la formula se debe de comprobar si con esta combinación se alcanza la concentración esperada.

$$\%PA(PA) + \%PB(PB) = CE; CE = 0,078(67) + 0,16(33) = 5,23 + 5,27 = 10,50$$

$$PA + PB = 100; 67 + 33 = 100; 0,67 + 0,33 = 1$$

Ejemplo 2: %PA= 8,8%; %PB= 45%; CE= 15%

$$PA = \frac{[\%PB - CE]}{[\%PB - \%PA]} \times 100 = \frac{[45 - 15]}{[45 - 8,8]} \times 100 = \frac{[30]}{[36,2]} \times 100 = 0,83 \times 100$$

$$PA = 83 \text{ K}$$

$$PB = \frac{[CE - \%PA]}{[\%PB - \%PA]} \times 100 = \frac{[15 - 8,8]}{[45 - 8,8]} \times 100 = \frac{[6,2]}{[36,2]} \times 100 = 0,17 \times 100$$

$$PB = 17 \text{ K}$$

Es pertinente acotar que al encontrar cualquiera de las incógnitas PA o PB se le puede aplicar las siguientes fórmulas para hallar la restante.

$$PA + PB = 100; PB = 100 - PA = 100 - 83 = 17; PA = 100 - PB = 100 - 17 = 83.$$

Para terminar de corroborar la aplicación de la formula se debe de comprobar si con esta combinación se alcanza la concentración esperada.

$$\%PA(PA) + \%PB(PB) = CE; CE = 0,088(83) + 0,45(17) = 7,30 + 7,70 = 15$$

$$PA + PB = 100; 83 + 17 = 100; 0,83 + 0,17 = 1$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al describir los métodos del cuadrado de Pearson y el método de determinantes utilizando la Regla de Cramer para el balanceo de ingredientes para la elaboración de alimentos concentrados se evidencio que sus desarrollos son laboriosos y complejos, teniendo en cuenta que el cuadrado de Pearson es menos complicado, debido a que se emplean operaciones matemáticas como la suma, la resta, multiplicación y división, presentando cierto nivel de dificultad al plantear la cruz, evidenciándose que esta no presenta un patrón lógico matemático que sirva de guía para su elaboración, creando dificultad para establecer las variables a calcular, por su lado el método de determinantes utilizando la Regla de Cramer los conocimientos matemáticos son de mayor nivel que el de cuadrado de Pearson, por lo que la persona que lo aplique debe tener un nivel solido del manejo de matrices y del cálculo de determinantes de estas siendo esta una limitante para su aplicación.

En cuanto al empleo del método de determinantes como un procedimiento directo de sustitución para el cálculo de dos ingredientes para la formulación de alimentos concentrados se finalizó en la deducción de dos fórmulas, que por sí solas al aplicarlas evidencian su sencillez, al no tener que derivar ninguna incógnita para encontrar su valor si no que las variables dependiente para calcular están formuladas por sus variables independientes como se muestra:

$$PA = \frac{[\%PB - CE]}{[\%PB - \%PA]} \times 100; PB = \frac{[CE - \%PA]}{[\%PB - \%PA]} \times 100$$

Para que este método el cual se denominará “Cuadrado de Renny Montilla” se desarrolle correctamente se debe de tener en cuenta las siguientes:

- Verificar que todas las unidades en que están expresadas la composición y la necesidad sean iguales.
 - Garantizar que uno de los dos alimentos contenga un valor superior a la necesidad, y que en el otro sea inferior.
 - PA= Producto con menor valor de aporte.
 - PB= Producto con mayor valor de aporte.
 - CE= Concentración esperada.
 - %PA= Valor en porcentaje del producto con menor aporte.
 - %PB= Valor en porcentaje del producto con mayor aporte.
- Vélez, Esperanza. (s/f). Sistemas de ecuaciones lineales y determinantes. Departamento de Matemáticas. Universidad de Puerto Rico en Bayamón. Puerto Rico.
- Boyer, Carl. (1968). A History of Mathematics, 2nd edition (Wiley, 1968).
- Flores, Jorgelina. (2013). Formulación de raciones. Unidad 4, diciembre 2013.
- Guerra, Carlos. (2007). Matemática 1. Primera edición. Ediciones de la Universidad Ezequiel Zamora, Barinas, 2007.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Pond, W. G. Church, D. C. Pond, K. R. (2002). Fundamentos de nutrición y alimentación de animales. Editorial Llmusa, S.A. de C.V. Grupo Noriega Editores, Balderas 95. México. D.F
- Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, FAO. (2009). Educación Alimentaria y Nutricional. Libro para el docente: Este libro acompaña Comida aventuras 2. Serie Ciencia, Salud y Ciudadanía. Proyecto de Alfabetización Científica. FAO y Ministerio de Educación de la Nación (República Argentina). Otero L, Belén. (2012). Nutrición. Primera edición. Red Tercer Milenio S.C
- Santana, A.A.; Pernía, L.A; Santana, D.A. (2015). Historical, mathematical and nutritional bases of Pearson Square as a fit method for ruminant rations. Revista Cubana de Ciencia Agrícola, vol. 49, núm. 3, 2015, pp. 279-288. Instituto de Ciencia Animal. La Habana, Cuba.

Simulación del modelo matemático de proliferación de células resistentes a la quimioterapia usando geogebra

Simulation of the mathematical model of proliferation of chemotherapy-resistant cells using geogebra

Juan de Dios Espinoza¹.

¹ Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología (Universidad Técnica de Ambato, 180103, Ambato, Ecuador, jd.espinoza@uta.edu.ec);

*Daniel Cabrera: Telf: 0982310700; email: jd.espinoza@uta.edu.ec

Fecha de recepción: 10 de marzo de 2022

Fecha de aceptación: 17 de junio de 2022

Resumen

En los últimos años se han planteado modelos matemáticos que han permitido incursionar de manera más formal a temas biológicos y estudiar a profundidad temas complejos como lo es la enfermedad del Cáncer, en donde los científicos han sumado esfuerzos usando la Matemática como fortaleza en la investigación. De acuerdo a estudios preliminares la resistencia que presentan las células cancerosas al efecto de la quimioterapia se ha podido modelar con una Ecuación Diferencial de Primer Orden con PVI y su simulación se lo ha contrastado con resultados obtenidos a través de datos experimentales.

La herramienta computacional GEOGEBRA permite desarrollar un análisis preliminar a modelos matemáticos basados en Ecuaciones Diferenciales que se puede contrastar con resultados analíticos, experimentales y también los obtenidos en otras herramientas computacionales como el MATLAB. En GEOGEBRA se muestran las soluciones particulares al modelo matemático de la proliferación de células resistentes a la quimioterapia, así como también confirma la eficacia del modelo mediante el campo direccional que arroja la ecuación y los resultados de predicción que presentan una tendencia a estabilizar la proliferación a un nivel de saturación y a un tiempo de duplicación de células pre establecido mediante parametrización en el programa computacional.

Palabras clave: Células resistentes, proliferación de células, campo direccional, Ecuación Diferencial de Primer Orden.

Abstract

In recent years, mathematical models have been proposed that have allowed a more formal approach to biological issues and an in-depth study of complex issues such as cancer, where scientists have joined forces using Mathematics as a strength in research. According to preliminary studies, the resistance of cancer cells to the effect of chemotherapy has been modeled with a first-order Differential Equation with PVI and its simulation has been contrasted with results obtained through experimental data. The GEOGEBRA computational tool allows developing a preliminary analysis of mathematical models based on Differential Equations that can be contrasted with analytical and experimental results and also those obtained in other computational tools such as MATLAB. In GEOGEBRA the particular solutions to the mathematical model of the proliferation of cells resistant to chemotherapy are shown, as well as confirming the effectiveness of the through the directional field that the equation yields and the prediction results that present a tendency to stabilize the proliferation at a saturation level and a pre-established cell doubling time through parameterization in the computer program

Keywords: Resistant cells, cell proliferation, directional field, first order differential equation.

1. INTRODUCCIÓN

El modelamiento matemático ha ayudado a simular fenómenos de tipo biológico con buena aproximación y como resultado de la simulación, la predicción de resultados. Las Ecuaciones Diferenciales Ordinarias de Primer Orden se adaptan a problemas de tipo biológico como el crecimiento bacteriano, desarrollo de biomasa y estudio de la persistencia y resistencia de bacterias [1]. Los modelos matemáticos de crecimiento poblacional y logístico funcionan como buenas aproximaciones a fenómenos como el crecimiento de bacterias en medios de cultivo, propagación de enfermedades y proliferación de células en organismos vivos [2].

La elaboración de modelos matemáticos ha sido de gran utilidad en áreas como: Biología, Fisiología, Medicina, Farmacocinética y Epidemiología. En Medicina se han aplicado modelos matemáticos determinísticos y estocásticos, los más usuales son los determinísticos en donde mediante ecuaciones se pueden controlar los factores que están inmersos en el fenómeno [3].

Modelos matemáticos como el de Gompertz pueden ayudar a predecir proliferación de virus y células cancerígenas [4]. La diversidad de enfermedades y sus correspondientes fuentes de proliferación han promovido más estudios y un mayor desarrollo de modelamiento matemático para estudiar la resistencia de bacterias y virus, tal es el caso de modelos que estudian la resistencia de la bacteria Salmonella en interacción con otras como el E.Coli [5].

En la Medicina el modelamiento matemático en combinación con la simulación numérica ha logrado estudiar a profundidad la enfermedad del Cáncer, sus orígenes, propagación y

consecuencias [6]. El Cáncer Gástrico ha sido un punto de análisis usando Matemática, es así que la Oncología Matemática da respuestas a cuestionamientos dirigidos, por ejemplo, a la proliferación de células cancerosas, canibalismo celular y la acción contra restante de las células inmunitarias [7]. El Sistema Inmunológico y su acción de defensa contra el Cáncer se modela mediante sistemas de ecuaciones como los de Kuzetsov y Taylor, en donde se toman en cuenta aspectos complejos como generación de tumores y metástasis [8].

Los tratamientos para controlar el avance del Cáncer también son un tema de estudio para el modelamiento matemático es así que se plantean soluciones para predecir el comportamiento de las células cancerígenas frente a la quimioterapia. El Modelo Logístico de Verhulst ha sido de mucha aplicabilidad para estudiar el crecimiento celular tumoral [9].

La proliferación de células que resisten a la acción de la quimioterapia se puede modelar como una Ecuación Diferencial de Primer Orden o llamada también Ecuación Logística de Verhulst con PVI (Problema de Valor Inicial) [10], que bajo ciertas condiciones iniciales puede expresarse como:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{R}{\tau_R} \left(1 - \frac{R}{k}\right) \quad (1)$$

En donde R es el índice o número de células que se proliferan en un instante t, k es la constante de saturación es decir el valor límite al que la población celular resistente puede crecer y τ_R el tiempo de duplicación medido en horas de las células resistentes.

El modelamiento matemático junto con la simulación numérica son pode-

rosos aliados para predecir resultados y analizar condiciones, a esto hay que sumarle el uso de herramientas computacionales que permiten agilizar los cálculos y tener una mejor apreciación de los resultados, es el caso, de MATLAB, en donde mediante programación se puede obtener soluciones particulares a las Ecuaciones Diferenciales mediante Métodos Numéricos a problemas biológicos [11]. Por ejemplo, con MATLAB se pueden simular Sistemas de Ecuaciones Diferenciales usadas en Farmacología [12]. Sin embargo, el MATLAB demanda de cursos previos de conocimiento de programación y licencias de manejo en las instituciones involucradas en investigación. Los resultados que arroja MATLAB son fruto de la simulación numérica mediante el uso de Métodos Numéricos como el de Runge-Kutta para resolver Ecuaciones Diferenciales, esto deja a un lado el análisis funcional, matemático y dinámico que podría brindar información valiosa de la verificación de un modelo matemático contrastado con datos experimentales y con datos procesados en otros programas computacionales.

El programa computacional GEOGEBRA es una alternativa para desarrollar un trabajo de simulación inicial en el que se puede, resolver Ecuaciones Diferenciales de Primer Orden, manejar factores inmersos y se puede usar también su funcionamiento dinámico para poder predecir y validar modelos [13]. Los modelos biológicos como el Logístico de Verhulst se pueden resolver de manera algebraica y gráfica sin necesidad de programación [14].

En carreras como la de Ingeniería en Biotecnología se han involucrado temas relacionados a las Ecuaciones Diferenciales en el pensum de estudios, sus aplicaciones en la ingenie-

ría se ha convertido el núcleo de la temática tanto para docentes investigadores como estudiantes [15]. Los docentes investigadores relacionados con temas matemáticos encuentran en GEOGEBRA un punto de inicio para analizar ecuaciones de forma dinámica, aplicar el Cálculo Diferencial e Integral y de esta manera formar un nexo más fuerte entre la carrera y los estudiantes [16].

La base de GEOGEBRA es la Geometría Dinámica, el uso de conceptos geométricos elementales como las tangentes, segmentos, puntos, áreas, etc., establece un puente entre la Geometría y el análisis de funciones [17]. Las soluciones particulares de modelos biológicos, que son funciones, pueden ser expuestos a diversos casos mediante Geometría Dinámica [18]. Se puede recurrir a GEOGEBRA para simular resultados de una epidemia por ejemplo [19].

El presente estudio expone los resultados de simulación de la solución particular de la Ecuación Diferencial de la proliferación de células resistentes a la quimioterapia, propuesto en el Estudio y desarrollo de modelos matemáticos de resistencia celular a la quimioterapia [10], usando el software libre GEOGEBRA con resultados algebraicos y gráficos complementándose con la resolución de la ecuación mediante la técnica de separación de variables. Se muestra la solución particular bajo ciertas condiciones iniciales (PVI). Con la herramienta computacional GEOGEBRA y su nivel de programación interno se pretende realizar un análisis gráfico a través del campo direccional para confirmar la validez del uso del modelo logístico y un despliegue de resultados que muestran una predicción sobre la proliferación de células resistentes a la quimioterapia en diferentes instantes

de tiempo. Estos resultados persiguen contrastar, comparar y ampliar el análisis de la funcionalidad del modelo propuesto en el Estudio y desarrollo de modelos matemáticos de resistencia celular a la quimioterapia [10]. Los resultados obtenidos en la simulación por GEOGEBRA permitirán complementar estudios preliminares en las ciencias biológicas, alrededor del tema de resistencia celular, así como también servirá como referencia para el estudio de las Ecuaciones Diferenciales Ordinarias y sus aplicaciones a nivel de educación superior.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Para la simulación del modelo matemático de la proliferación de células resistentes a la quimioterapia se usó la información derivada de trabajos de investigación sobre modelos matemáticos aplicados al comportamiento celular en el Estudio y desarrollo de modelos matemáticos de resistencia celular a la quimioterapia [10] y el software computacional GEOGEBRA, de libre acceso por Internet que ayuda al aprendizaje de las matemáticas y que puede ser usado como una herramienta de análisis matemático y de puesta a prueba de la eficacia de modelos matemáticos que se presentan como Ecuaciones Diferenciales de Primer Orden.

2.2 Metodología

2.2.1 Análisis Matemático preliminar

Se utilizó el método de separación de variables para la obtención de la solución particular considerando el PVI (Problema de valor inicial), sobre la ecuación (1), tomando en cuenta una cantidad células resistentes iniciales R_0 para un t_0

Se usó como referencia el modelo matemático de la proliferación de células resistentes a la quimioterapia con PVI:

$$\begin{cases} \frac{dR}{dt} = \frac{R}{\tau_R} \left(1 - \frac{R}{k}\right) \\ R(t_0) = R_0 \end{cases} \quad (2)$$

La solución que se obtendrá para $R(t_0) = R_0$ cumplirá con el Teorema de Existencia y Unicidad de soluciones de Ecuaciones Diferenciales.

Para corroborar el valor de saturación se calculó mediante límites el valor de $R(t)$ para cuando el tiempo es infinitamente grande, esto se lo hizo con la expresión matemática:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) \quad (3)$$

2.2.2 Análisis por herramienta computacional

Para hallar la solución particular del modelo matemático se recurrió al software GEOGEBRA, específicamente a la vista CAS (Computer Algebra System) y su comando “ResuelveEDO”, en el que se insertó la Ecuación Diferencial, se definió la variable dependiente e independiente y se puntualizó una condición inicial tomando en consideración un tiempo $t_0=0$ y un número de células resistentes inicial $R_0=4000$, datos referenciales extraídos de estudios preliminares [10]. Se considera nuevamente que las soluciones encontradas existen y son únicas en los puntos de análisis.

La ventana de la vista CAS se muestra en la Figura 1.

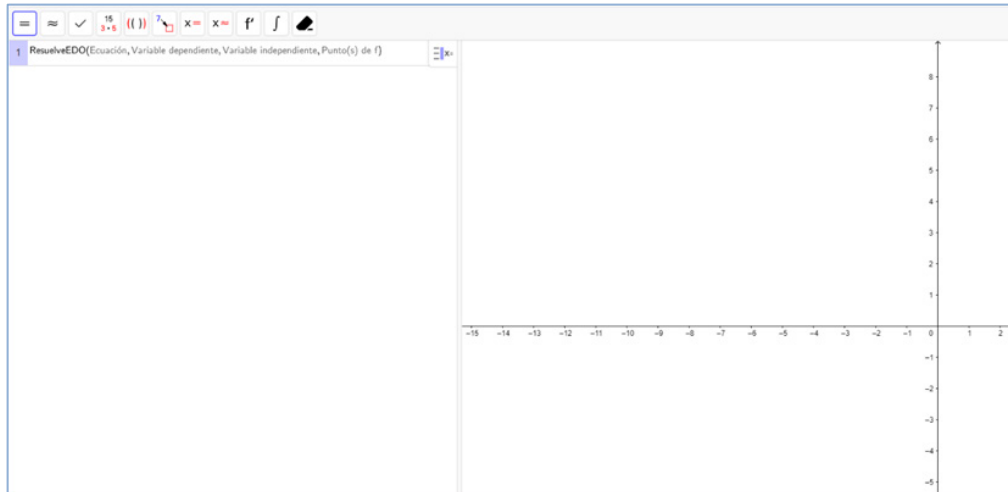


Figura 1. Vista CAS y Vista Gráfica del GEOGEBRA CLASICO. Comando “ResuelveEDO”

Se comparó un ajuste obtenido en el Análisis Matemático preliminar con lo mostrado en el software. Para verificar la forma de la solución particular se generó además el campo direccional relacionado a la Ecuación Diferencial

de primer orden, para lo cual se recurrió al comando “CampoDirecciones” de la Vista Algebraica.

Se obtuvo una gráfica combinada para diferentes soluciones particulares y el campo direccional, asumiendo valores de t_0 y R_0 .

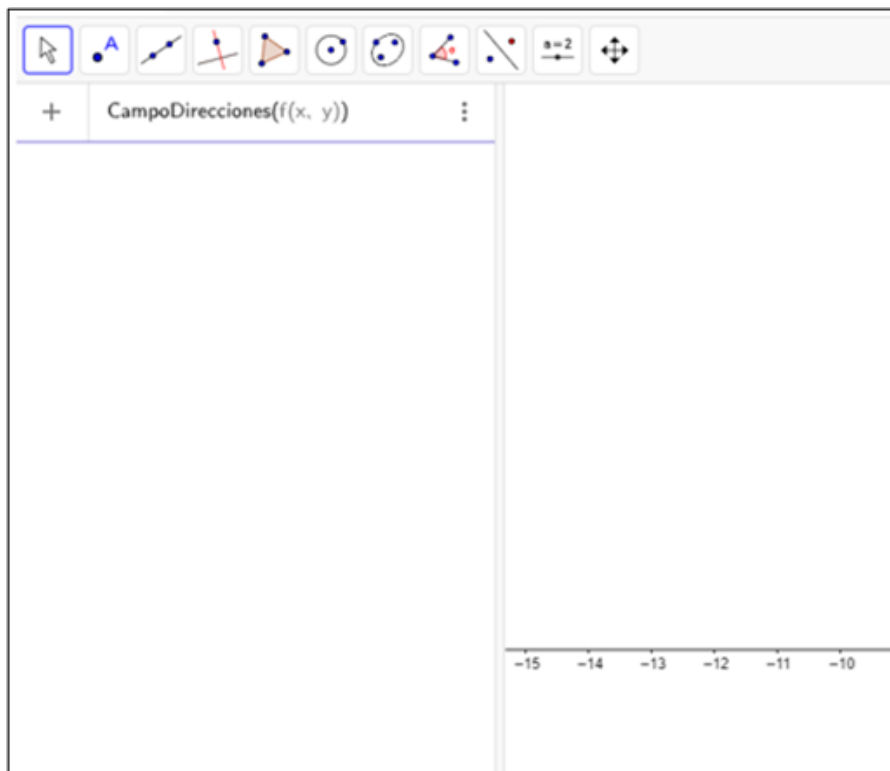


Figura 2. Vista Algebraica y Vista GRÁFICA del GEOGEBRA CLÁSICO. Comando “CampoDirecciones”

Se amplió el análisis matemático con el cálculo de la velocidad de proliferación de células resistentes a la quimioterapia derivando la solución particular y luego sometiéndola a diferentes condiciones iniciales para un instante de tiempo específico. Se condicionó en este caso a valores fijos de la constante de saturación k y del tiempo de duplicación τ_R . Para hacer posible el análisis de la proliferación de células resistentes se usaron las herramientas geométricas del GEOGEBRA para trazar tangentes a las curvas solución en un mismo punto y medir la inclinación de dichas tangentes mediante la pendiente.

Se parametrizó a la constante de saturación k y al tiempo de duplicación τ_R con la finalidad de revisar varios escenarios cambiando estos valores mediante la herramienta deslizador del GEOGEBRA, para examinarlos posteriormente en un mismo instante t .

Finalmente se desarrolló un análisis predictivo, sometiéndola solución hallada en la Vista CAS a ser evaluada por diferentes valores de tiempo con un intervalo de 0 a 90 horas con incrementos de 5 horas, esto mediante la Hoja de Cálculo de GEOGEBRA.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Solución particular del modelo matemático por análisis matemático.

La solución de la Ecuación Diferencial de primer orden resulta de usar el método de variables separables. En el desarrollo se contemplan las igualdades (4) y (5).

$$\int \frac{dR}{R(k-R)} = \int \frac{dt}{k\tau_R} \quad (4)$$

$$R = \frac{k}{1 + Ce^{-\frac{t}{\tau_R}}} \quad (5)$$

La función $R(t)$ corresponde a la cantidad de células resistentes a la quimioterapia en un instante t determinado, esta ecuación depende también de dos factores importantes, de la constante la saturación k y del período de multiplicación de células τ_R .

Para la solución particular con condiciones iniciales $R(t_0) = R_0$ la solución se muestra en la igualdad (7) en donde la constante C es reemplazada por la relación (6).

$$C = \frac{k - R_0}{R_0} \quad (6)$$

$$R = \frac{k}{1 + \left(\frac{k - R_0}{R_0}\right) e^{-\frac{t}{\tau_R}}} \quad (7)$$

El valor de saturación k se lo calcula a partir del crecimiento indefinido del tiempo sobre la variable R , esto se muestra en la igualdad (8).

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{k}{1 + \left(\frac{k - R_0}{R_0}\right) e^{-\frac{t}{\tau_R}}} \right) \quad (8)$$

La igualdad (9) nos muestra que el valor de saturación k es equivalente a un valor de R al que las células resistentes deben aproximarse para tiempo prolongados.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = k \quad (9)$$

Se determinaron como condiciones iniciales en $t=0$ $R=4000$ células resistentes con una saturación k de 7000 células con un tiempo de duplicación $\tau_R=15$ horas, tomando como referencia lo establecido en Estudio y desarrollo de modelos matemáticos de resistencia celular a la quimioterapia [10]. La ecuación ajustada al software computacional de la proliferación de células resistentes a la quimioterapia se representa en la igualdad (10).

$$R = \frac{28000}{4 + 3 e^{-\frac{t}{15}}} \quad (10)$$

Derivando la igualdad (10) se encontró además la rapidez de proliferación de células resistentes a la quimioterapia, la expresión (11) es de mucha utilidad para calcular la rapidez de proliferación para cualquier instante.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{5600 e^{-\frac{t}{15}}}{\left(4 + 3 e^{-\frac{t}{15}}\right)^2} \quad (11)$$

3.2 Solución particular del modelo matemático por herramienta computacional.

En la vista CAS del GEOGEBRA se muestran los resultados de varias so-

luciones particulares (familias de soluciones) del modelo de proliferación de células resistentes a la quimioterapia en la Figura 3, incluyendo las condiciones iniciales de $t=0$ $R=4000$ células resistentes con una saturación k de 7000 células con un tiempo de duplicación $\tau_R=15$ horas, estos valores fueron fijados usando los deslizadores en GEOGEBRA.

Las variable independiente y dependiente del modelo matemático fueron sustituidas por x y y debido a que GEOGEBRA maneja funciones cartesianas de manera directa, sin embargo, esto no altera los resultados finales. Nótese que la condición que se va cambiando es el número de células resistentes iniciales. Todas las curvas solución convergen al valor de saturación predeterminado $k=7000$.

La manera como las soluciones van convergiendo al nivel de saturación varía de acuerdo a la condición inicial, esta condición inicial es de mucha importancia ya que de esto depende la rapidez de proliferación de células en un instante determinado. Este resultado se puede comparar con el obtenido en anteriores estudios. Ver Figuras 3 y 4.

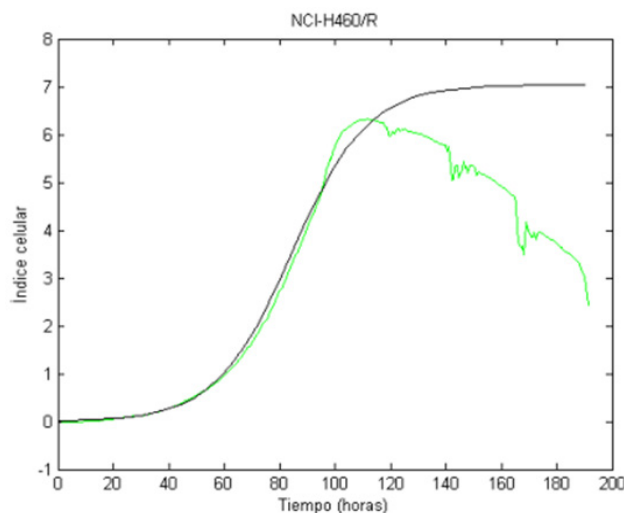


Fig. 3. Ajuste del Modelo Logístico a los datos experimentales in Vitro de células resistentes a la quimioterapia mediante el uso de MATLAB. Fuente: Estudio y desarrollo de modelos matemáticos de resistencia celular a la quimioterapia [10].

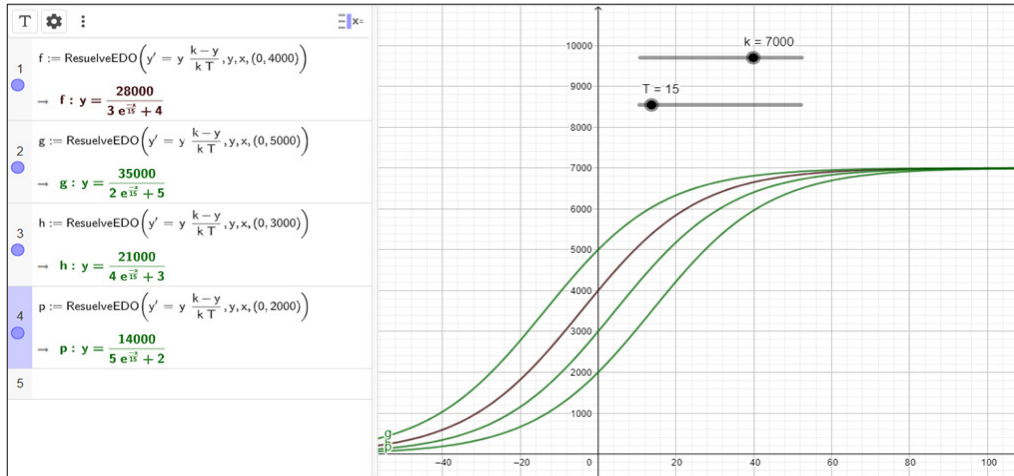


Figura 4. Soluciones para condiciones iniciales distintas. Con $t=0$, $R=2000$, $R=3000$, $R=4000$ y $R=5000$ células. Fuente: GEOGEBRA

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en GEOGEBRA de las soluciones particulares, estos muestran un comportamiento logístico esperado en donde las soluciones convergen suavemente hacia la saturación, este comportamiento también se lo puede observar en el campo direccional en la Figura 5. a través de la Vista Algebraica.

El campo direccional nos muestra pequeños elementos de pendientes que convergen hacia el valor de saturación $k=7000$. Cabe señalar que en la simulación en MATLAB también se utilizan las mismas condiciones iniciales manejadas en GEOGEBRA. En MATLAB el eje vertical usa índices de proliferación.

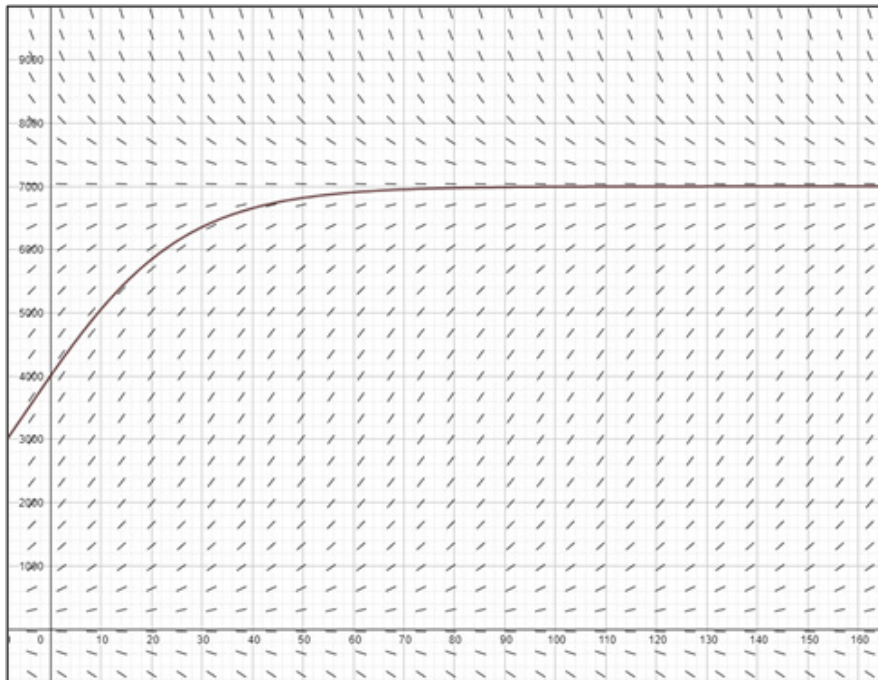


Fig.ura 5. Campo direccional vs. Solución particular. Fuente: GEOGEBRA

La rapidez de proliferación disminuye conforme cambian las condiciones iniciales así lo confirman las tangentes trazadas en un mismo instante de

tiempo en la Figura 6.

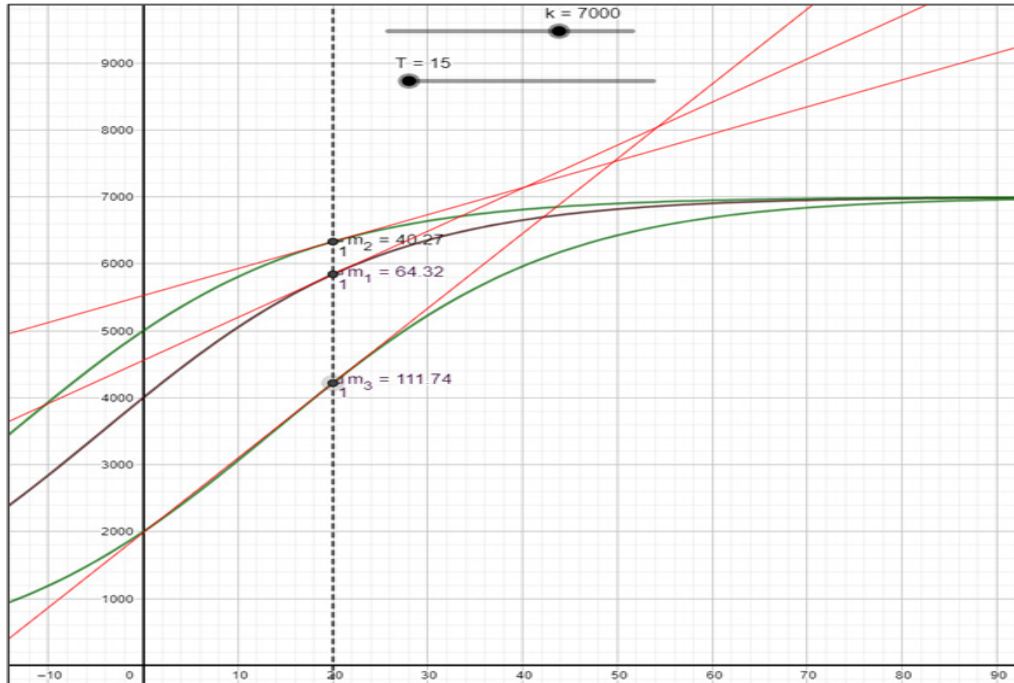


Figura 6. El cambio de pendiente de las tangentes nos indica el cambio de rapidez de proliferación para un mismo instante de tiempo $t=20$ horas. Fuente: GEOGEBRA

Los valores de pendientes extraídos m_1 , m_2 y m_3 por el GEOGEBRA en el instante $t=20$ horas están expuestos para tres casos de $R(t_0)=R_0$, se tiene un menor valor de rapidez cuando la condición de R_0 es mayor, se puede tomar como referencia los casos $t=0$ $R=4000$ células con una rapidez de proliferación de aproximadamente 64 células/hora y para $t=0$ $R=5000$ células con una rapidez de proliferación de aproximadamente 40 células/hora.

3.3 Resultados de simulación parametrizando τ_R y k .

En la Figura 7 se observan diferentes valores de R para un mismo instante de tiempo, en esta figura se verifica un comportamiento inversamente proporcional entre R y τ_R , es decir si se amplía el tiempo de duplicación el número de células resistentes disminuyen en un determinado instante de tiempo, en el gráfico se observa que para $t=20$ horas la curva R se va haciendo más suave conforme se

cambia el valor de τ_R representado por el deslizador T del GEOGEBRA.

Para el caso de la constante de saturación se muestra a continuación los resultados de mantener el tiempo de duplicación y cambiar los valores de k en la Fig. 8.

La relación entre R y k es directamente proporcional si se parametriza con el deslizador k la constante de saturación, la simulación nos dice que a menor nivel de saturación menor es el número de células resistentes a la quimioterapia.

3.4 Resultados de predicción para un intervalo de medición usando el modelo de crecimiento de células resistentes.

Con la contribución de la igualdad (10) se logró realizar una predicción de resultados de proliferación de células resistentes, en un intervalo de 0 a 90 horas, con incrementos de 5 horas se obtuvieron 19 datos, esto se

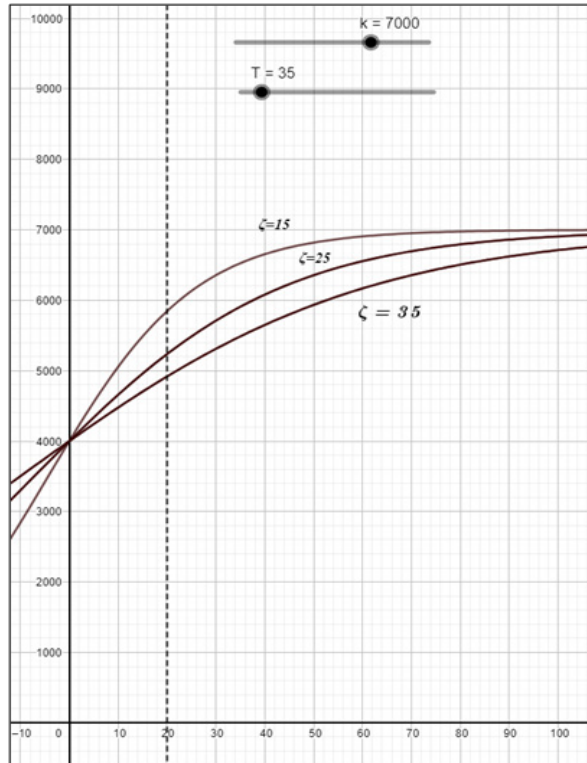


Figura 7. Valores de R para diferentes valores de τ_r en un mismo instante de tiempo. Fuente: GEOGEBRA

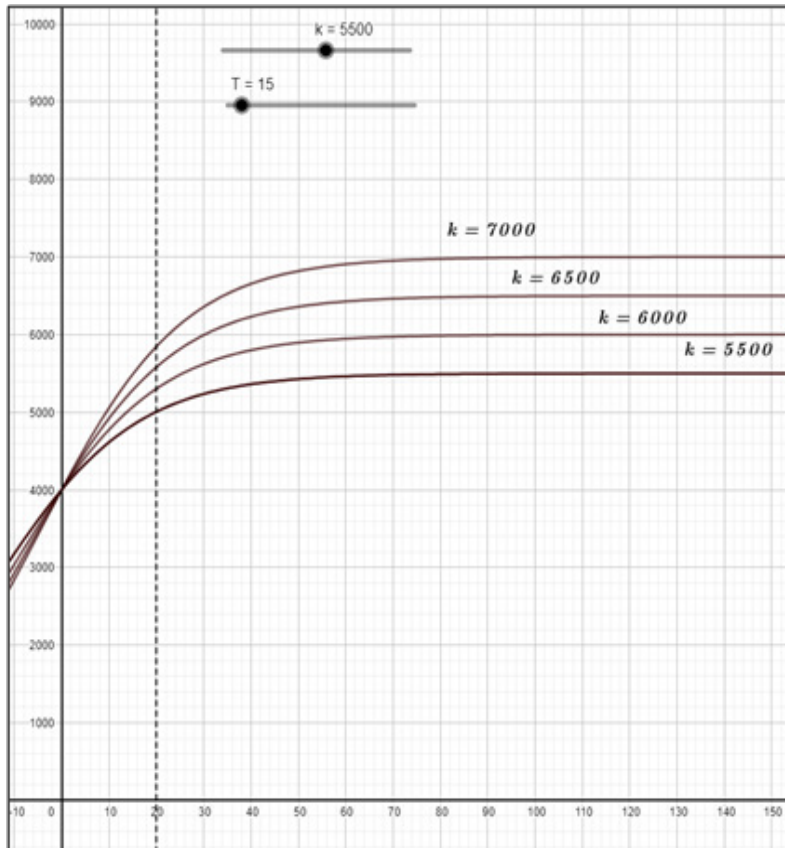


Figura 8. Valores de R para diferentes valores de k en un mismo instante de tiempo. Fuente: GEOGEBRA

puede revisar en la Tabla 1. Se concluye que en un intervalo $0 \leq t < 60$ horas la proliferación es creciente, mientras tanto, que en un intervalo de $60 \leq t \leq 90$ horas la tendencia es que el número de células resistentes a la quimioterapia converja a un valor constante, lo cual confirma que el modelo es logístico.

t	R
0	4000
5	4553.15
10	5053.92
15	5486.28
20	5844.55
25	6131.44
30	6354.96
35	6525.41
40	6653.28
45	6748.03
50	6817.59
55	6868.33
60	6905.15
65	6931.77
70	6950.98
75	6964.8
80	6974.74
85	6981.89
90	6987.01

Tabla 1. Cantidad de células resistentes vs. tiempo

Se puede visualizar en la Figura 9, los 19 puntos en coordenada (t,R) estos se ajustan a la gráfica para las condiciones iniciales $t=0$ $R=4000$.

En comparación con los resultados obtenidos en laboratorio in Vitro del Estudio y desarrollo de modelos matemáticos de resistencia celular a la quimioterapia [10], estos difieren debido a que para la extracción de los datos correspondientes al número de células en determinada cantidad de horas se usó en laboratorio un Analizador Celular en Tiempo Real cuya medición se basa mediante la medición de impedancia por migración celular [10], esto arroja índices de crecimiento celular, sin embargo los resultados de crecimiento y saturación son similares a los de predicción por GEOGEBRA y MATLAB.

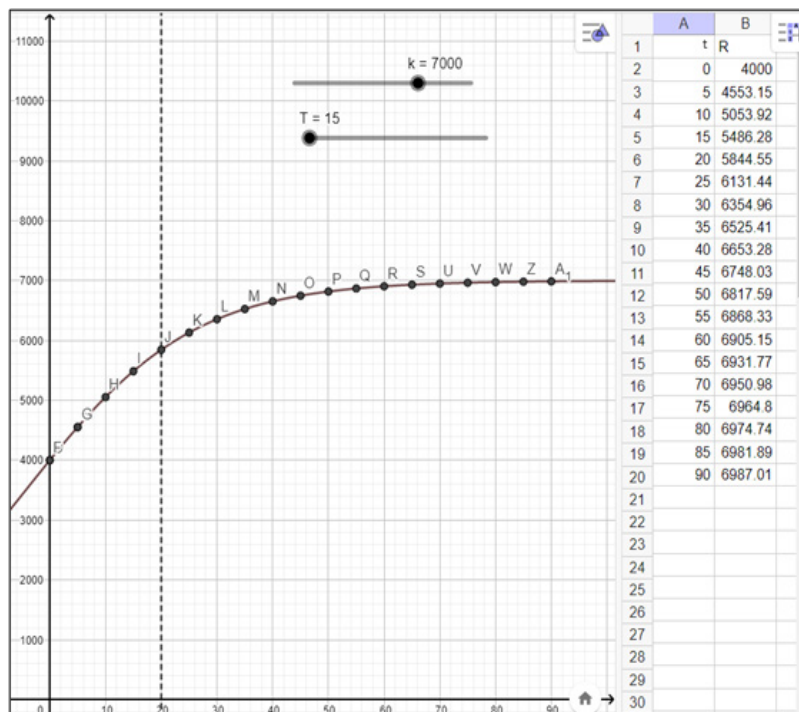


Figura 9. Desarrollo de la tabla de valores y ajuste de los mismos a la gráfica.

Fuente: GEOGEBRA

4. CONCLUSIONES

Los resultados muestran que es posible realizar una simulación del comportamiento de células resistentes a la quimioterapia, a partir de modelos matemáticos estructurados como Ecuaciones Diferenciales de Primer Orden usando GEOGEBRA. En primera instancia el programa arroja una solución particular que puede condicionarse a diferentes problemas de valor inicial y distintos valores de dos parámetros importantes del modelo como lo son la constante de saturación k y el tiempo de duplicación τ_R . Esto le puede dar un punto de partida al investigador para analizar varios escenarios hipotéticos y poder inferir finalmente mediante la predicción de resultados de R en función de t . Los resultados de simulación pueden generar nuevas interrogantes y a la vez ir descubriendo relaciones entre variables y constantes que pueden desencadenar a soluciones en el ámbito de la ingeniería en Biotecnología. Si bien es cierto ya se han realizado simulaciones en MATLAB por análisis numérico, los resultados en GEOGEBRA no distan mucho de acoplarse a los realizados en laboratorio y a los de ajuste de modelo obtenidos usando programación en MATLAB.

Los comandos del software GEOGEBRA para Ecuaciones Diferenciales Ordinarias no necesitan de líneas de programación y sus aplicaciones al campo de la ingeniería permiten parametrizar, condicionar y predecir mediante las soluciones encontradas. Estas actividades en la práctica computacional desarrollan habilidades de análisis y síntesis en estudiantes de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Vega Noguera, E. A. Modelo matemático para el estudio de la persistencia y resistencia bacteriana de *Helicobacter pylori* en el estómago.
- Hernández, J. X. V. (2007). Modelos matemáticos en epidemiología: enfoques y alcances.
- Montesinos-López, O.A., & Hernández-Suárez, C. M. (2007). Modelos matemáticos para enfermedades infecciosas. *Salud pública de México*, 49(3), 218-226.
- Hernández, L. A. R., Ortiz, J. M., López, J. A., Reyna, M. G. G., & Zacatecas, Z. (2015). El modelo de Gompertz como herramienta hacia la investigación multidisciplinaria en ciencias de la salud. In *Memorias Congreso Internacional de Investigación Científica Multidisciplinaria* (p. 67).
- Mármol-Martínez, M. A., Guerrero-Ceballos, D. L., Burbano-Rosero, E. M., & Ibargüen-Mondragón, E. (2021). Modelado matemático de adquisición de resistencia bacteriana vía plasmídica de una población de *Salmonella* entérica sensible en presencia de *Escherichia coli* resistente. *Información tecnológica*, 32(5), 91-100.
- Gómez Gómez, M., & Gaspar Lorenz, F. J. (2000). Modelos matemáticos en oncología. *Simulación numérica*.
- Martinez, L. F., Gamboa, D., Coria, L. N., & Valle, P. A. Modelizado Matemático Cualitativo de Cáncer Gástrico.
- García Otero, J. (2019). Modelos matemáticos de competición entre cáncer y sistema inmune.
- Tezanos de la Herranz, J. (2017). Aproximación a los modelos matemáticos basados en ecuaciones diferenciales ordinarias usados en quimioterapia. *Aplicaciones y limitaciones*.

- Olvera Collantes, L. (2016). Estudio y desarrollo de modelos matemáticos de resistencia celular a la quimioterapia.
- Rodríguez, J. F. H. (2022). Análisis numérico de modelos matemáticos unidimensionales aplicados en biología. *SATHIRI*, 17(1), 339-373.
- López-Palacios Sánchez, L. D. (2018). Sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias en farmacología.
- Rodríguez, J., & Ulloa, J. (2017). Alternativa didáctica para el estudio del modelo Gompertz. *Investigación e Innovación en Matemática Educativa*, 2, 98-114.
- Ulloa, J., Arrieta, J., Espino, G., & Ortega, M. I. (2017). Modelos biológicos con GeoGebra. *AMIUTEM*, 5(1), 190-197.
- Gómez, J. A. P., Sánchez, Z. C. N., & Colmenares, C. A. G. (2015). Modelación matemática y GEOGEBRA en el desarrollo de competencias en jóvenes investigadores. *Revista Logos, Ciencia & Tecnología*, 7(1), 65-70.
- Carranza-Rogério, B., & Farfán, R. (2019). Naturaleza dinámica de la variación en la ecuación diferencial: simulación digital de un fenómeno físico con perspectiva de género.
- Luna, M., Barrantes, E., & Villogas, E. (2018). Resolución de problemas de ecuaciones diferenciales utilizando geometría dinámica.
- Carlos, J. G., Sierra, D. F. M., & de Souza, A. R. (2010). El crecimiento poblacional: una propuesta pedagógica para abordar biología, matemáticas y TICs. *Góndola, Enseñanza y Aprendizaje de las Ciencias: Góndola, Ens Aprend Cienc*, 5(2), 8-22.
- Lucas, C., Fonseca, C., & Casas, J. M. (2017, June). Modelling to analyze multidisciplinary phenomena and connect the mathematics of secondary to university: The influenza a epidemic (H1N1) as a social, economic and health concern. In *2017 12th Iberian Conference on Information Systems and Technologies (CISTI)* (pp. 1-6). IEEE.

Síntesis de complejos de Ni con ligandos carbeno N- Heterocíclico. Aplicación en reacciones de acoplamiento C-C de Suzuki

Synthesis of Ni complexes with N-Heterocyclic carbene ligands. Application in Suzuki C-C coupling reactions

Jeanette Verónica Carrera Cevallos^{1*}; Maribel Cecilila Pérez Pirela^{1,2}; Ruth Narcisca Pérez Salinas¹.

¹Universidad Técnica de Ambato, campus Huachi, Facultad de Ciencias de la Ingeniería en Alimentos y Biotecnología, 180207, Ambato, Ecuador, jv.carrera@uta.edu.ec

¹Universidad Técnica de Ambato, campus Huachi, Facultad de Ciencias de la Ingeniería en Alimentos y Biotecnología, 180207, Ambato, Ecuador, mc.peraz@uta.edu.ec

¹Universidad Técnica de Ambato, campus Huachi, Facultad de Ciencias de la Ingeniería en Alimentos y Biotecnología, 180207, Ambato, Ecuador, rn.perez@uta.edu.ec

²Universidad Técnica de Manabí, Instituto de Ciencias Básica, 130104, Portoviejo, Manabí, Ecuador, maribel.perez@utm.edu.ec

*Jeanette Verónica Carrera Cevallos: 0984655214, jv.carrera@uta.edu.ec

Fecha de recepción: 09 de marzo de 2022

Fecha de aceptación: 15 de junio de 2022

Resumen

Los metalodendrimeros son compuestos muy importantes en el área de catálisis, en el presente estudio se sintetiza compuestos organometálicos dendríticos de níquel con ligandos carbeno N-heterocíclicos, usando para ello dendrones poli(aril éter) tipo Freché, para ello se realizó el estudio estructural de los compuestos preparados y se propuso aplicarlos en procesos catalíticos como lo es la reacción de Suzuki para acoplamientos C-C. El presente estudio plantea el análisis estructural de los compuestos por técnicas espectroscópicas y cristalográficas, así como también el desempeño de este tipo de catalizador en la reacción de acoplamiento de Suzuki seguido con técnicas cromatográficas. Se llegó a la conclusión de que compuestos organometálicos dendríticos de níquel con ligandos carbeno N-heterocíclicos se obtienen con rendimientos superiores al 80%, presentan isomería cis-trans, de acuerdo a la posición relativa de los ligandos en el entorno plano-cuadrado del níquel; así como la isomería sin-anti por el giro lento en torno al eje Ni-C y la posición de los mesítiles ubicados en ambos ligandos carbenos o en lados opuestos del plano del complejo. La actividad del catalizador en la reacción de acoplamiento de Suzuki disminuye en el segundo ciclo, a pesar de ello alcanza una conversión del 72% en 120 minutos.

Palabras clave: Dendrimer, metalodendrimer, carbeno N heterocíclico

Abstract

Metalodendrymers are very important compounds in the area of catalysis. In the present study, dendritic nickel organometallic compounds with N-heterocyclic carbene ligands are synthesized, using Frechét-type poly (aryl ether) dendrons. The prepared compounds were used to apply them in catalytic processes such as the Suzuki reaction for C-C couplings. The present study proposes the structural analysis of the compounds by spectroscopic and crystallographic techniques, as well as the performance of this type of catalyst in the Suzuki coupling reaction followed by chromatographic techniques, it was concluded that dendritic nickel organometallic compounds with ligands N-heterocyclic carbene are obtained with yields greater than 80%, they present cis-trans isomerism, according to the relative position of the ligands in the square-plane environment of nickel, as well as the syn-anti isomerism due to the slow rotation around to the Ni-C axis and the position of the mesityls located on both carben ligands or on opposite sides of the complex plane. The activity of the catalyst in the Suzuki coupling reaction decreases in the second cycle, despite this it reaches a conversion of 72% in 120 minutes

Keywords: Dendrymer, metalodendrymer, N heterocycle carbene.

1. INTRODUCCIÓN

Los dendrímeros, son organizaciones macromoleculares tridimensionales con un elevado nivel de rami-ficación que se las obtiene a través de un proceso sintético controlado y cuyo resultado corresponde a derivados monodispersos de propiedades físicas y químicas específicas. Se diferencian de las moléculas hiperramificadas y de los polímeros [1]. Dentro de este grupo se encuentran los metalodendrímeros que poseen un metal incorporado a la estructura; uno de los principales campos de aplicación de estos com-puestos es la catálisis [2] ya que dichos com-puestos pueden juntar características que por separado no poseen los cata-lizadores homogéneos o heterogéneos. Además, pueden ser recuperados por nanofiltra-ción [3]. Los catalizadores que reaccionan con sustratos tipo car-benos N- heterocíclicos empezaron a tener relevancia desde los estudios rea-lizados por Öfele y Wanzlick en 1968 quienes obtuvieron estos compuestos a partir de sales de imidazolio, pirazo-lio y triazolio. Además, que estos fue-ron los pioneros en la metalación de imidazol-2-ilideno preparados a

partir de las correspondientes sales de imidazolio [3], este tipo de carbenos son los más accequibles debido a la-versatilidad de síntesis para su prepa-ración. Sin embargo, no es sino hasta los estudios realizados por Arduengo cuando se sintetizan y caracte-rizan compuestos de carbeno con metales de transición en su estructura.[4]

Para sintetizar un dendrímero de es-tructura bien definida o monodisperso se parte de la elección del monóme-ro o unidad de construcción principal mismo que tras una ruta de síntesis adecuada permita su activación y cre-cimiento.

Entre los métodos de síntesis de un dendrímero se encuentran dos:

El método divergente, que consiste en un crecimiento desde el núcleo hacia la periferia, tal como se puede ver en el ejemplo de síntesis de dendrímeros del tipo carbosilano (Figura 1) .

Mientras la síntesis convergente, en la cual se hace crecer al dendrímero des-de la periferia o parte externa hacia el centro, tal como se describe en la sín-tesis de dendrímeros poli (aril éter) de tipo Freché [5] (Figura 2).

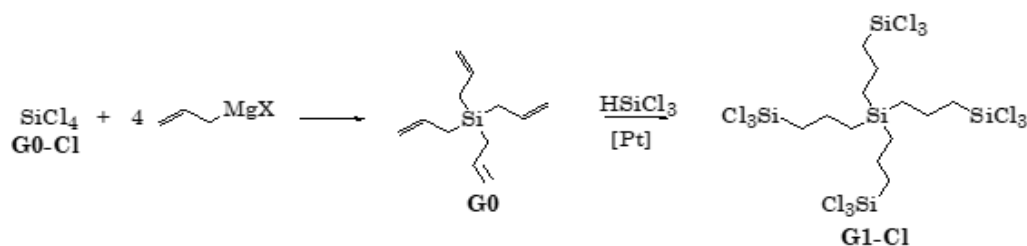
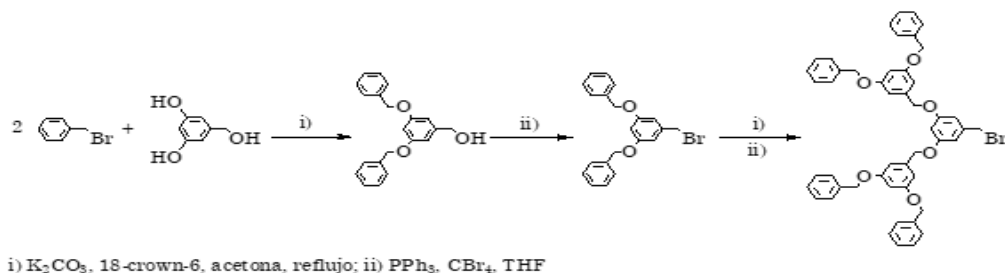


Figura 1. Síntesis divergente de dendrímeros carbosilano



i) K_2CO_3 , 18-crown-6, acetona, refluxo; ii) PPh_3 , CBr_4 , THF

Figura 2. Síntesis convergente de dendrímeros tipo Freché

La fase de crecimiento se compone de la incorporación del monómero al esqueleto dendrítico para luego activar sus grupos funcionales, siendo de crucial importancia este doble proceso para evitar imperfecciones en el crecimiento, mayor selectividad y alto rendimiento. Dentro de este contexto se enmarcan los metalodendrimeros.

El objetivo de este trabajo se concentró en sintetizar compuestos organometálicos dendríticos de níquel con ligandos carbeno N-heterocíclicos, usando para ello dendrones poli (aril éter) tipo Freché para aplicarlos posteriormente en procesos catalíticos como lo es la reacción de Suzuki para acoplamientos C-C.

La introducción debe colocar brevemente el estudio en un contexto amplio y resaltar por qué es importante. Debe definir el propósito de la obra y su significado. El estado actual del campo de investigación debe ser revisado cuidadosamente y las publicaciones clave citadas. Por favor, resalte las hipótesis controvertidas y divergentes cuando sea necesario. Finalmente, mencione brevemente el objetivo principal del trabajo y destaque las principales conclusiones. En la medida de lo posible, mantenga la introducción comprensible para los científicos fuera de su campo particular de investigación. Las referencias deben numerarse por orden de aparición e indicarse con un número o números entre corchetes, por ejemplo, [1] o [2,3], o [4-6]. Consulte el final del documento para obtener más detalles sobre las referencias.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales:

Para este proceso se emplearon los siguientes materiales: G1-Br; G2-Br y G3-Br que son

macromoléculas dendríticas obtenidas según el estudio realizado por [5]; Complejo de éter dimetílico de etilenglicol de bromuro de níquel (II) (Sigma Aldrich); Imidazol (Sigma Aldrich); Oxido de plata 99% (Merck); fosfato de potasio trihidratado 99% (Merck); ácido fenil borónico 99% (Merck); Mesitol-1-imidazol 99% (Merck); sales de imidazol sustituidas asimétricas.

Métodos de análisis:

El uso y manipulación de los reactivos empleados en este estudio se llevó a cabo en condiciones de atmósfera inerte utilizando para ello técnicas de Schlenk y líneas de vacío- argón (argón del tipo UN-45 de Air-Liquide con cantidades de O₂ y H₂O menores de 3 ppm). También se empleó ocasionalmente una caja seca MBraun modelo MB150-GII (O₂ < 1ppm < 0.1ppm).

Análisis elemental C, H, N

Los análisis cuantitativos de C, H y N de los compuestos detallados en el presente trabajo se realizaron en un microanalizador Heraeus CHN-O-Rapid.

Espectroscopia de RMN

Los espectros de resonancia magnética nuclear se realizaron en un equipo tipo Varian modelos Unity-500+, Unity-300, Mercury-300 o Gemini-200. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente (25°C), siendo que los desplazamientos químicos se dan en ppm respecto al tetrametilsilano (TMS), tomando como referencia interna la señal residual de H¹ y C¹³ en disolventes deuterados. Las constantes de acoplamiento (J) se dan en Hz.

Espectroscopia IR

Los espectros de infrarrojo fueron registrados en un espectrofotómetro

Perkin-Elmer FT-IR Spectrum-2000 entre 4000 y 370cm⁻¹. Las muestras se han preparado en pastillas de KBr, previamente secado en la estufa.

Espectroscopia de masas

Los espectros de masas fueron realizados en un espectrofotometro Agilent G3250AA LC/MSD TOF Multi (MALDI y ESI) empleando la técnica de ESI/TOF en diclorometano. Dichos estudios fueron realizados en el Centro de apoyo a la investigación en Química de la Universidad Alcalá de Henares.

Difracción de rayos-X

La resolución de estructuras cristalinas fue realizada en un difractor modelo Bruker-Nonius Kappa CCD con dispositivo de baja temperatura.

Los monocristales se resolvieron empleando un aceite perfluorado, realizando de esta manera la adquisición de datos a baja temperatura. Las estructuras se resolvieron por métodos directos de átomo pesado y simetría de Fourier (SHELX-90) y se refinaron por un ajuste de mínimos cuadrados frente a F2 (SHELX-97).

Para la obtención de metalodendrimeros según los estudios descritos con metodologías analíticas de comportamiento catalítico se aplicó los siguientes factores:

El procedimiento se realizó por triplicado, se replicó el proceso con la generación más adecuada para el proceso catalítico.

Factor	Niveles	Descripción de los niveles
Tiempo	4	Go+Baf Go G1 G2 G3
Porcentaje de conversión	3	G2+sustancia inicial G2+sustancia recarga G2+su

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como punto de partida para la elaboración de este trabajo, se ha tomado como referencia el trabajo de Tsuji [6] y Sánchez Alberto [7], quienes preparan sales de imidazolio asimétricas [Gn-Im-Mes]⁺Br⁻ que son sólidos blancos con alto grado de pureza (esquema 3) en la reacción entre el 1-mesitilimidazol con los correspondientes dendrones bromados en presencia de acetona a 60°C. Estas sales de imidazolio servirán para preparar los correspondientes Metalodendrimeros con ligandos carbeno N-heterocíclicos.

Las sales de imidazolio asimétrica contienen un sustituyente mesitilo en un nitrógeno y un dendrón poli (aril éter) en el otro, siendo que el empleo de moléculas voluminosas y ricas en electrones producen mayor estabilidad de los centros activos en la catálisis.

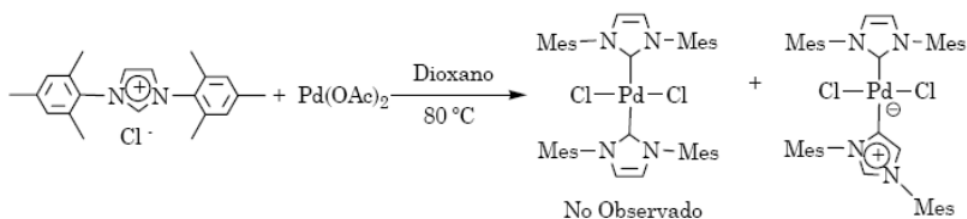
Continuando con la síntesis antes descrita y siguiendo el procedimiento de Lin [8] y las experiencias tomadas del trabajo de Alberto Sánchez [7], mismos que sintetizan complejos de Pd con agentes de transferencia de carbeno se añadieron sobre las soluciones de las sales de imidazolio

[Gn-Im-Mes]⁺Br⁻ una disolución de óxido de plata en diclorometano, agitando a temperatura ambiente las disoluciones y tapadas a la luz para evitar la reducción de la plata de Ag(I) a Ag(O), hasta la desaparición total de la suspensión oscura debida al óxido de plata, obteniéndose de esta manera luego de la eliminación del solvente sólidos marrones, cuya representación en el esquema es [Gn-Im-Mes]Ag Br.

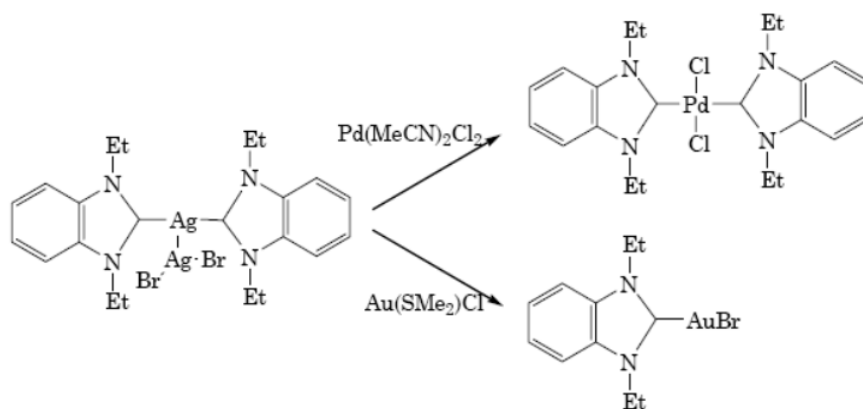
Aquí es importante recalcar la importancia de los trabajos de Nolan y Lin [9] quienes describe dos rutas para la síntesis de ligandos carbeno N-hete

rocíclicos con complejos de paladio. La primera en la cual la reacción se da lugar con 2 equivalentes de la sal de imidazolio y un equivalente de acetato de paladio en dioxano a 80°C en el caso en el que el precursor del ligando posea sustituyentes voluminosos, pudiendo dar origen a compuestos donde la coordinación no se produce a través del carbono en posición 2 del anillo imidazólico (esquema 1)

La segunda en la que se añaden agentes de transferencia de ligandos NHC, siendo los complejos de plata efectivos para este fin (esquema 2), evitando así la formación de carbenos anómalos.



Esquema 1. Síntesis de carbenos de paladio por reacción directa con Pd(OAc)₂



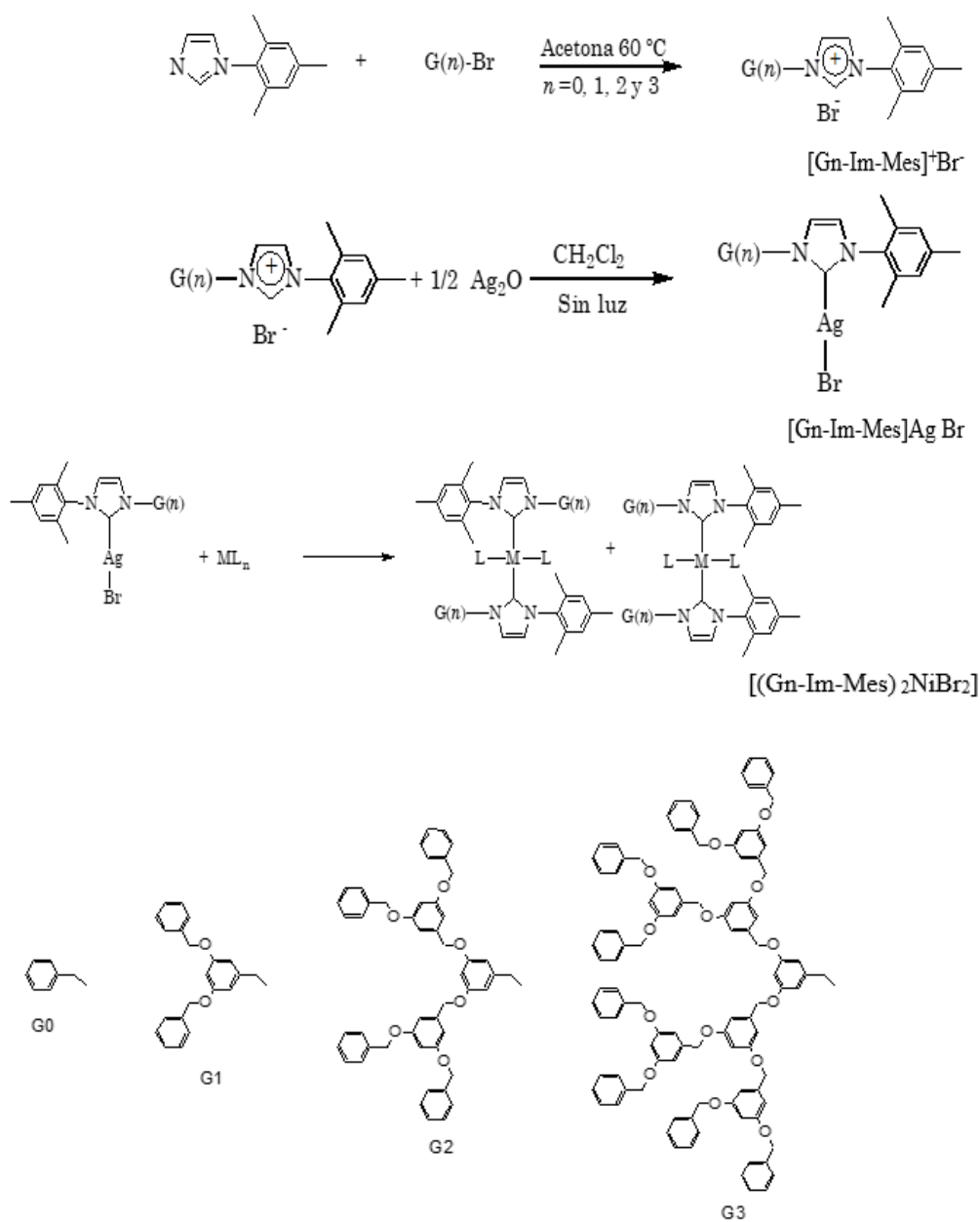
Esquema 2. Transferencia de ligandos NHC a metales

Usando el mismo proceso sintético utilizado por Lin [8] y Sanchez Alberto [7] para complejos de Pd, se emplearon los complejos dendronizados de plata como agentes de transferencia de carbeno [Gn-Im-Mes]Ag Br (esquema 3).

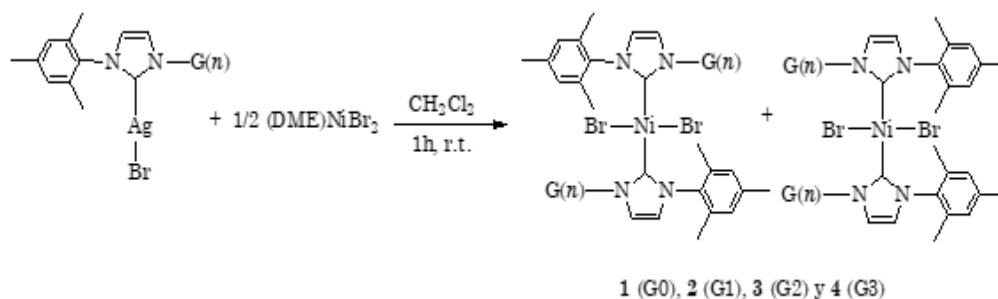
Para sintetizar carbenos de níquel, la reacción entre estos agentes de

transferencia de carbeno y Ni(DME)Br₂; (DME= dimetoxietano) en diclorometano a temperatura ambiente permite obtener los complejos esperados 1 – 4 (esquema 4), tras filtrar el bromuro de plata formado y llevar a sequedad. Estos compuestos son sólidos de color rosa, estables al

aire y se obtienen en todos los casos con rendimientos superiores al 80%.

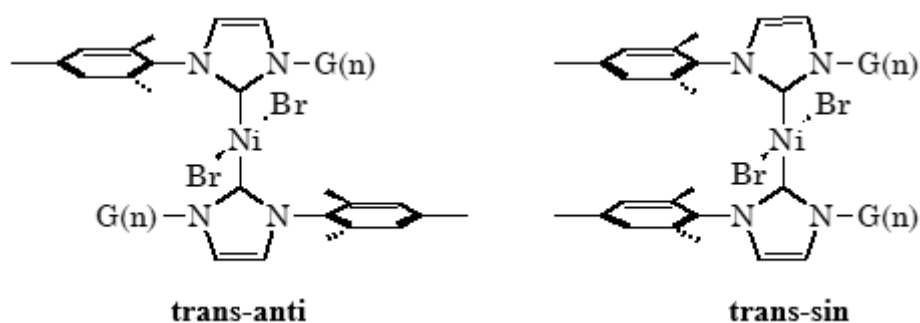


Esquema 3. Ruta sintética para la obtención de metalodendrimeros con ligandos carbeno N-heterocíclicos del tipo Fréchet.



Esquema 4. Síntesis de complejos de níquel a partir de agentes de transferencia de carbeno

Los complejos dicarbeno de níquel preparados pueden presentar isomería cis-trans, de acuerdo a la posición relativa de los ligandos en el entorno plano-cuadrado del níquel, así como la isomería sin-anti por el giro lento en torno al eje Ni-C y la posición de los mesitilos ubicados en ambos ligandos carbenos o en lados opuestos del plano del complejo.



Esquema 5. Isomería que puede presentar la molécula

Los complejos 1 – 4 fueron caracterizados empleando técnicas espectroscópicas de RMN-1H y ^{13}C {1H}, IR, análisis elemental y espectrometría de masas.

En los estudios de IR, los mismos que fueron realizados con pastillas de bromuro de potasio, se observan las bandas de vibración características del grupo CNC alrededor de los 1451 – 1497 cm^{-1} , salvo el caso de [(G1-Im-Mes) 2NiBr_2], debido a que existe un solapamiento de señales que no permite distinguirlo.

Además, se pueden observar las bandas de absorción provenientes del dendrímico con vibraciones C-C aromáticos alrededor de 1595-1450 cm^{-1} y las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica C-O-C alrededor de los 1300-1054 cm^{-1} respectivamente.

En los espectros de masa empleando la técnica de ESI+/TOF para los complejos 1-3 se observa los picos correspon-

Todos los complejos obtenidos en este estudio se obtuvieron como una mezcla de formas anti y sin de isómeros exclusivamente trans (esquema 5), mismas que no pudieron ser distinguidas entre sus isómeros sin y anti. La proporción relativa de estos varía ligeramente con la generación del dendrón. Así, para el complejo 1, la proporción es de 55/45, mientras que para el complejo 4 es de 65/35.

correspondiente a [L + H]. El espectro del complejo 4 se tuvo que realizar con la técnica del MALDI/ TOF debido al alto solapamiento de las señales, observándose los picos correspondientes a [M-2Br + HCOO⁻] y [L + H].

En los espectros de RMN – 1H se observa una única señal para los metilos 2 y 6 del mesitilo alrededor de 1.91-1.98 ppm. Esto mismo sucede en los espectros de ^{13}C alrededor de 19-21 ppm, indicando que ambos metilos son equivalentes (tabla 1). Esto prueba la existencia de los isómeros trans – sin y trans-anti mencionados anteriormente, siendo que los isómeros cis de los metilos 2 y 6 serían inequivalentes. Los valores correspondientes a los CH₂ unidos al anillo del imidazol del anillo N-heterocíclico alrededor de los 6.40-5.95 ppm, se desplazan a campo más alto a medida que aumenta la generación. Este efecto se debe a que existe un apantallamiento creciente sobre los núcleos situados en el punto focal,

producido por el número de grupos arilo en las generaciones superiores. En cuanto a los grupos arilos se puede ver sus señales a medida que aumenta la generación en los espectros de ^{13}C como para el caso de (G0-*ipso*-Ar) alrededor de los 135-139 ppm a me-

didada que aumenta en la generación, el (G1-*ipso*-Ar) alrededor de 138-139 a medida que aumenta la generación, el G2 en torno a los 160 ppm. En igual forma se constata la existencia de estas señales con el espectro de ^1H mismos que dan las señales correspondientes a sus protones entre 6.9 a 6.4 ppm.

Señales	1	2	3	4
Isómero 1 CH₂N	6.41	6.32	6.21	6.09
Isómero 2 CH₂N	6.01	5.96	5.94	5.91
Isómero 1 Me^{2,6}	1.98	1.98	1.96	1.91
Isómero 2 Me^{2,6}	2.15	2.13	2.03	1.95

Tabla 1. Desplazamientos de los protones cercanos al núcleo de los complejos de níquel

La disposición *trans* propuesta, también queda avalada por los datos de ^{13}C ya que la resonancia debida al C2 en los complejos 1-4 se encuentra alrededor de 170 ppm, en contraste con los isómeros *cis* descritos en la bibliografía que aparecen alrededor de 167-157 ppm [10].

La evaporación de complejo 1 en una mezcla de diclorometano/hexano condujo a la obtención de monocristales adecuados para el estudio estructural de este tipo de complejo por difracción de rayos X (figura 2).

La estructura cristalina del isómero *trans* – anti del complejo 1 se ha determinado mediante estudios de difracción de rayos X (figura 2). En esta se puede observar que el átomo de níquel se encuentra en un entorno plano – cuadrado unido a dos ligandos carbeno y dos bromos dispuestos en forma *trans*.

La molécula posee un centro de inversión en el átomo de níquel, lo que hace que tanto la una mitad de la molécula como la otra sean iguales, además se puede confirmar con las distancias metal-carbono-carebano de 1.931 Å que entran dentro del límite comparada con los carbenos de Fisher o Schrock ($< 2^\circ\text{A}$) por lo que se confirma que forma parte del grupo de los carbenos heterocíclicos. Los puentes de bromo son simétricos con unas distancias de enlace Ni(1)-Br(1) y Ni(1)-Br(1i) de 2.3303 Å, además que los ángulos del puente correspondiente a C(1i)-Ni(1)-Br(1i) y C(1)-Ni(1)-Br(1) son 91.00(13)° respectivamente.

Los ángulos Br(1)-Ni(1)-Br(1i) y C(1)-Ni(1)-Br(1) de 180.0 y 89° aproximadamente se corresponden al entorno plano cuadrado del átomo de níquel. Como se mencionó anteriormente se

puede observar que los ligandos carbeno se disponen en una conformación anti, con los sustituyentes perpendiculares a los anillos del imidazol y éstos a su vez perpendiculares al plano formado por los átomos C(1) – Br(1i)-Br(1)-C(1i)

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ni(1)-Br(1)	2.3302(8)	Br(1)-Ni(1)-Br(1i)	180.0
Ni(1)-Br(1i)	2.3302(8)	C(1)-Ni(1)-C(1i)	180.0
Ni(1)-C(1)	1.931(4)	C(1)-Ni(1)-Br(1)	89.00(13)
N(1)-C(4)	1.454(6)	C(1i)-Ni(1)-Br(1)	91.00(13)
N(2)-C(13)	1.470 (6)	N(2)-C(13)-C(14)	112.5(4)
C(3)-C(2)	1.350(8)	C(1)-N(1)-C(4)	124.1(4)

Tabla 2. Valores seleccionados de distancias y ángulos del complejo 1

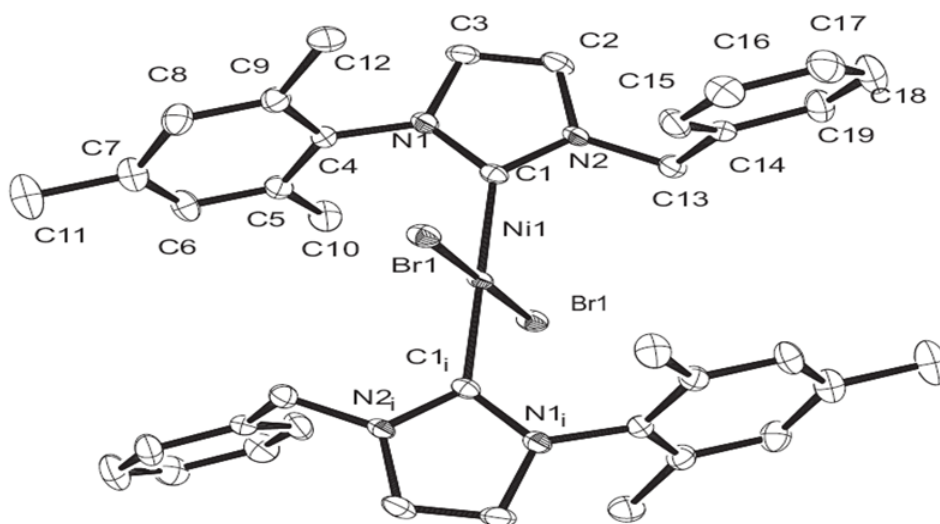
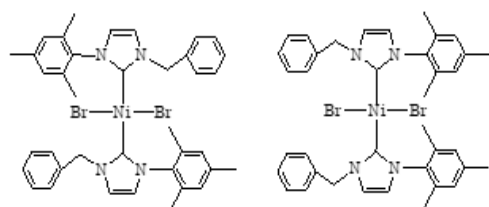


Figura 2. Estructura cristalina del complejo 1

Procedimiento sintético

1. [(N-{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃}, N'-G0 – imidazol – 2- iliden) NiBr₂]



Sobre una disolución de [G0-Im-Mes] Ag Br (397mg, 0.85mmol) en 30 mL de CH₂Cl₂, se añade Ni(DME)Br₂ (131.2 mg, 0.425 mmol) y se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. Se filtra la disolución, se evapora el

disolvente y se lava con hexano obteniéndose un sólido rosáceo que corresponde a una mezcla de isómeros trans-sin y trans – anti en proporción 55/45 sin poder distinguir cual es cada uno. Por evaporación lenta de una disolución de 1 en CH₂Cl₂ se obtuvieron monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Análisis Elemental: Calculado C 59.18, H 5.23, N 7.26%; Experimental C 59.24, H 5.34, N 7.32%.

Compuesto	trans-anti 1
Fórmula	C ₁₈ H ₁₆ Br ₂ N ₄ Ni
Peso molecular	771.27
Color	Rosa
Temp. (K)	293(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	8.2427 (15)
b (Å)	10.192 (3)
c (Å)	11.567 (4)
α (°)	88.41 (3)
β (°)	78.24 (2)
γ (°)	69.028 (17)
Vol (Å ³)	887.2
Z	1
F(000)	394
D calc. (g/cm ³)	1.444
μ (mm ⁻¹)	2.830
Tamaño (mm)	0.40×0.40×0.30
θ límite (°)	3.55-27.50
índices límite	-10 ≤ h ≤ 10 -13 ≤ k ≤ 13 -15 ≤ l ≤ 15
	16215/4032
Ref. Adquiridas/únicas	(Rint=0.2272)
Ref. Ind./observadas	4032 [I>2σ(I)]
Bondad de ajuste	
Índices R finales [I>2σ(I)] _a	R ₁ =0.0748 wR ₂ =0.1652
índices R (todos los datos)	R ₁ =0.0911 wR ₂ =0.1844
	$\left[\frac{F_o}{ F_o } \right] \sum [F_o] ; wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)}{\sum w(F_o^2)} \right]^{1/2}$

Tabla 4. Datos cristalográficos del compuesto 1 por difracción de rayos X

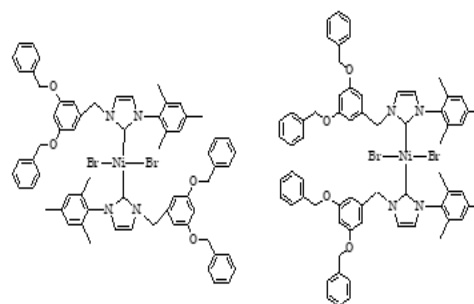
RMN 1H (CDCl₃) Isómero 1-trans δ 1.98 (s, 12H, o-Mes), 2.53 (s, 6H, p-Mes), 6.41 (s, 4H, CH₂N), 6.48 (s, 2H, H-Im), 6.53 (s, 2H, H-im), 6.91 (s, 4H, m-Mes), 7.33-7.55 ppm (m, 10H, Ph) Isómero 2-trans δ 2.15 (s, 6H, p-Mes), 2.20 (s, 12H, o-Mes), 6.01 (s, 4H, CH₂N), 6.58 (s, 4H, H-im y m-Mes solapada), 6.86 (s, 4H, H-im y m-Mes solapada), 7.33-7.55 ppm (m, 10H, Ph).

RMN- 13C {1H} (CDCl₃) Isómero 1-trans δ 19.4 (Me-o-Mes), 21.3 (Me-p-Mes), 55 (CH₂), 120.4 (im-C), 128 (p-Ph), 128.7 y 129.2 (o-p Ph), 129.1 (m-Mes), 135.6 (ipso-Mes), 136.3 (o-Mes), 136.7 (ipso-Ph), 137.5 (p-Mes), 169.4 ppm (C2-Im) Isómero 2 - trans δ 20.0 (Me-o-Mes), 20.9 (Me-p-Mes), 54.6 (CH₂), 120.2 (im-C), 123.8 (im-C), 127.2 (p-Ph) 128.6 y 129.9 (o-p Ph), 129.1 (m-Mes), 135.8 (ipso-Mes), 136.5 (o-Mes), 136.6 (ipso-Ph), 138.4 (p-Mes), 169.8 ppm (C2-Im).

IR(KBr) ν = 1606.75 y 1454.77 (s, C-Carom), 1486.74 cm⁻¹ (s, CNC)

MS (ESI+/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5mM): m/z = 655.26 [M-2Br- + HCOO-]

2. [(N-{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃}, N'-G1 - imidazol - 2- iliden) NiBr₂]



Se prepara de manera similar al procedimiento expuesto anteriormente pero empleando en este caso [G1-Im-Mes] Ag Br (150mg, 0.486 mmol) y Ni(D-ME)Br₂ (600mg, 0.887mmol) en presencia de 20mL de CH₂Cl₂. Se filtra dicha solución, se evapora el disolvente y se lava con hexano obteniéndose sólidos rosáceos mezcla de los dos isómeros en proporción 60/40.

Análisis Elemental: Calculado C 66.29, H 5.39, N 4.68%; Experimental C 65.97, H 5.28, N 4.89%

RMN 1H (CDCl₃) Isómero 1-trans δ 1.98 (s, 12H, o-PhMe), 2.52 (s, 6H, p-PhMe), 4.92 (s, 8H, Ph-CH₂O), 6.32 (s, 4H, CH₂), 6.50 (t, 4JH, H= 1.64Hz, 2H, p-Ar), 6.78 (d, 2H, im-H), 7.28-7.42 ppm (m, 20 H, Ph) Isómero 2-trans δ 2.13 (s, 6H, o-PhMe), 2.19 (s, 12H, p-PhMe), 4.97 (s, 8H, Ph-CH₂O), 5.96 (s, 4H, CH₂N), 6.61 (solapada, 2H, im-Mes), 6.79 (solapada, 2H, m-Mes), 7.28 – 7.42 ppm (m, 20H, Ph).

RMN- 13C {1H} (CDCl₃) Isómero 1-trans δ 19.5 (Me-o-Mes), 21.3 (Me-p-Mes), 55.08 (CH₂), 70.2 (PhCH₂O), 102 (p-Ar), 107.5 (o-Ar), 120.6 (im-C), 123.7 (im-C), 127.6 y 128.4 (o y m Ph), 127.8 (p-Ph), 128.8 (m-Mes), 135.6 (ipso-Mes), 135.8 (o-Mes), 136.8 (ipso-Ph), 137.6 (p-Mes), 138.6 (ipso-Ar), 160.2 (m-Ar), 169.8 ppm (C₂-Im)

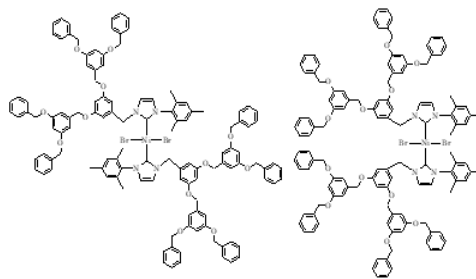
Isómero 2 - trans δ 19.9 (Me-o-Mes), 20.8 (Me-p-Mes), 54.8 (CH₂), 70.3 (PhCH₂O), 102.2 (p-Ar), 107.3 (o-Ar), 120.4 (im-C), 123.9 (im-C), 127.3 y 128.5 (o y m Ph), 127.7 (p-Ph), 128.5 (m-Mes), 135.6 (ipso-Mes), 136.2 (o-Mes), 137.1 (ipso-Ph), 138.6 (p-Mes), 139.1 (ipso-Ar), 160.0 (m-Ar), 169.5 ppm (C₂-Im).

IR(KBr) ν = 1595.42 y 1450.84 (s, C-Carom), 1298.42 (m, C-O-Cas), 1164.77 y 1057.82 cm⁻¹ (vs, C-O-Cs). CNC no se observa

MS (ESI+/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5mM) m/z: 2205.83 [M-2Br- + HCOO-]₂ + HCOO, 1079.41 [M-2Br- + HCOO-], 489.25 [L+H+]

3. [(N-{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃}, N'-G₂ - imidazol - 2- iliden) NiBr₂]

Se prepara de la misma manera que el compuesto 1 con la diferencia de que se emplea en este caso [G₂-Im-Mes]Ag Br (300mg, 0.272 mmol) y Ni(DME)Br₂



(46mg, 0.15 mmol) en 20 mL de CH₂Cl₂, se agita durante una hora, se filtra la disolución, se evapora el disolvente, se lava con hexano y se obtienen unos sólidos rosáceos. En este caso la proporción de los isómeros es de 65/35.

Análisis Elemental: Calculado C 71.66, H 5.52, N 2.74%; Experimental C 70.59, H 5.71, N 2.86%

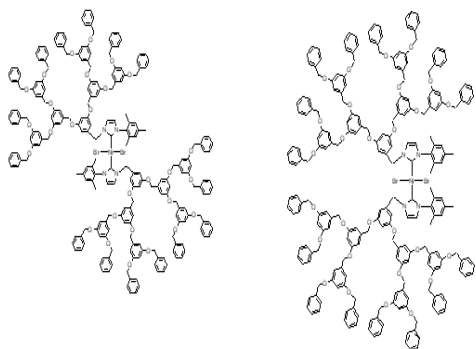
RMN 1H (CDCl₃) Isómero 1-trans δ 1.96 (s, 12H, o-PhMe), 2.19 (s, 6H, p-PhMe), 4.94 (s, 16H, Ph-CH₂O), 6.21 (s, 4H, CH₂), 6.52 (t, 4JH, H= 2.3Hz, 4H-Im + 12 H G₀ y G₁ o-Ar), 6.91 (s, 4H, m-Mes), 7.25-7.40 ppm (m, 40 H, Ph) Isómero 2-trans δ 2.03 (s, 6H, p-PhMe), 2.17 (s, 6H, p-PhMe), 4.83 (s, 8H, G₁-CH₂O), 5.02 (s, 16H, Ph-CH₂O), 5.94 (s, 4H, CH₂N) 6.57 (t, 4JH, H= 1.65Hz, 2H-Im + 12 H G₀ y G₁ o-Ar + 4H, m-Mes), 6.78 (d, 4JH, H= 1.65Hz, 2H, H-Im), 7.24-7.41 ppm (m, 40 H, Ph)

RMN- 13C {1H} (CDCl₃) Isómero 1-trans δ 19.4 (Me-o-Mes), 20.9 (Me-p-Mes), 60.84 (CH₂), 69.96 (G₁-CH₂O), 70.0 (PhCH₂O), 101.4 (G₁-p-Ar), 102.2 (G₀-p-Ar), 106.3 (G₁-o-Ar), 107.4 (G₀-o-Ar), 120.8 (im-C), 123.8 (im-C), 127.5 y 128.5 (o y m Ph), 127.9 (p-Ph), 128.8 (m-Mes), 135.6 (ipso-Mes), 135.7 (o-Mes), 136.7 (ipso-Ph), 137.5 (p-Mes), 139.2 (G₀ - ipso-Ar), 139.4 (G₁ - ipso - Ar), 160.0 (G₁ - m-Ar), 160.1 (G₀-m-Ar), 169.6 ppm (C₂-Im)

IR(KBr) ν = 1595 y 1451 (s,C-Carom), 1294.7 (m, C-O-Cas), 1155 y 1054 (vs, C-O-Cs), 1486.74 cm^{-1} (s,CNC)

MS (ESI+/TOF en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5mM) m/z: 1927.78 [M-2Br- + HCOO^-], 913.43 [L+H+]

4. [(N-{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃}, N'-G₃ - imidazol - 2- iliden) NiBr₂]



Del mismo modo que para la preparación del compuesto 1 con la diferencia de que se emplea en este caso [G₃-Im-Mes]Ag Br (423 mg, 0.217 mmol) y Ni(DME)Br₂ (42mg, 0.136 mmol) en 20 mL de CH_2Cl_2 , se agita durante una hora, se filtra la disolución, se evapora el disolvente, se lava con hexano y se obtienen unos sólidos rosáceos, en la misma proporción que el compuesto 3.

Análisis Elemental: Calculado C 75.09, H 5.60, N 1.50 %; Experimental C 75.27, H 5.48, N 1.60%

RMN 1H (CDCl_3) Isómero 1-trans δ 1.91 (s,12H,o-PhMe), 2.47 (s,6H,p-PhMe), 4.73 (s,8H, G1- CH_2O), 4.90 (s,36H, Ph- CH_2O), 4.97 (s,16H,G2- CH_2O), 6.09 (s, 4H, CH_2), 6.39 - 6.69 (m - 4H-Im + 42 H G₀, G₁ y G₂ o y p-Ar + 4H m-Mes), 6.87 (s, 4H, m-Mes), 7.25-7.38 ppm (m, 80 H, Ph) Isómero 2-trans δ 1.95 (s,6H,o-PhMe), 2.16 (s,12H,p-PhMe), 4.90 (s,36H, Ph- CH_2O), 4.97 (s,16H,G2- CH_2O), 5.91 (s, 4H, CH_2), 6.39 - 6.69 (m - 4H-Im + 42 H G₀, G₁ y G₂ o y p-Ar + 4H m-Mes), 6.76 (d, 2H,

6.76 (d, 2H, H-Im), 7.25-7.38 ppm (m, 80 H, Ph)

RMN- ¹³C {1H} (CDCl₃) Isómero 1-trans δ 19.5 (Me-o-Mes), 21.2 (Me-p-Mes), 54.8 (CH_2), 69.9 (G₂- CH_2O), 70.0 (Ph CH_2O), 101.4 (G₁-p-Ar), 102.0 (G₂-p-Ar), 106.3 (G₁-o-Ar), 107.19 (G₀-o-Ar), 120.9 (im-C), 123.8 (im-C), 127.5 y 128.5 (o y m Ph), 127.9 (p-Ph), 128.8 (m-Mes), 135.6 (ipso-Mes), 136.7 (ipso-Ph), 137.5 (p-Mes), 139.2 (G₀ - ipso-Ar), 139.3 (G₂ - ipso - Ar), 139.4 (G₁ - ipso - Ar), 160.0 (G₁ - m-Ar), 160.1 (G₂-m-Ar).

Isómero 2 - trans δ 19.9 (Me-o-Mes), 20.9 (Me-p-Mes), 54.8 (CH_2), 69.8 (G₁ y G₂- CH_2O), 70.0 (Ph CH_2O), 101.3 (G₁-p-Ar), 102.0 (G₀-p-Ar), 106.3 (G₂-o-Ar), 107.5 (G₀-o-Ar), 120.4 (im-C₄), 124.1 (im-C₅), 127.5 y 128.5 (o y m Ph), 127.9 (p-Ph), 128.8 (m-Mes), 135.6 (ipso-Mes), 136.1 (Co-Mes), 136.7 (ipso-Ph), 138.5 (p-Mes), 139.3 (G₂ - ipso-Ar), 139.6 (G₁ - ipso - Ar), 159.9 (G₁ - m - Ar), 160.0 (G₀ - m-Ar), 160.1 (G₂-m-Ar), 169.6 (C₂ - Im).

IR(KBr) ν = 1595 y 1451 (s,C-Carom), 1295 (m, C-O-Cas), 1155 y 1052 (vs, C-O-Cs), 1497 cm^{-1} (s,CNC)

MS (MALDI+/TOF en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5mM) m/z: 3662.32 [M-2Br- + HCOO^-], 1761.74 [L+H+]

ENSAYOS CATALÍTICOS

En un vial cerrado en atmósfera inerte, cargado con el complejo correspondiente (1×10^{-2} mmol) y un agitador magnético con los correspondientes sustratos 1mmol yodo-acetofenona, 1.2 mmol ácido fenil- borónico, 2.4 mmol fosfato potásico trihidratado, 1mmol naftaleno como estándar

interno en 4 mL de tolueno, mismos que fueron trasvasados a un vial y sometidos a 80°C en un baño de arena. Los resultados se pueden ver en la tabla 3.

Las condiciones de medida del cromatógrafo fueron las siguientes: detector: 260°C; inyector: 250°C; temperatura del horno: 100°C; rampa 10°C por minuto; tiempo inicial de 1 minuto; temperatura final del horno: 240°C y tiempo final de 10 minutos

Tiempo (min)	GO+Baf	GO	G1	G2	G3
30	65	74	72	82	85
60	69	83	-	94	-
75	-	-	-	-	89
120	-	88	-	-	-
165	-	92	-	-	-
180	75	-	93	97	94
225	-	-	-	-	96
265	-	-	-	100	-
270	-	-	95	-	-
1380	-	-	-	-	-

Tabla 3. Resultados obtenidos para los ensayos de acoplamiento carbono – carbono (Reacción de Suzuki)

Empleando como precursor a G2 se realizaron ensayos de recarga de substratos en vial y en schlenk, adicionando la misma cantidad inicial de estos, con el fin de determinar la actividad

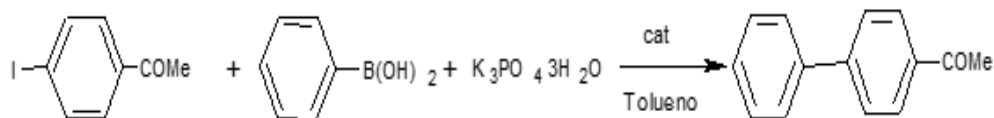
del catalizador. Los resultados de estos ensayos, empleando la misma concentración inicial de precursor (1×10^{-2} mmol) y una temperatura de 80°C se muestra en la tabla siguiente.

Tiempo (min)	G2+sust (inicial)	G2+sust (Recarga)	G2+sust (Recarga 2)
30	87	36	-
45	-	-	-
120	100	72	-
1260	-	-	0

Tabla 4. Conversiones para el complejo 3 + BARF; Acetonitrilo

Para los complejos de Ni (II) sintetizados en este estudio se realizaron algunos ensayos catalíticos con la reacción de Suzuki siguiendo las condiciones de reacción realizadas por Zhenxing Xi [11] (1mmol yodo-acetofenona, 1.2 mmol ácido fenil- borónico, 2.4 mmol fosfato potásico trihidratado, 1×10^{-2}

mmol de catalizador, 1mmol naftaleno) en la cual para obtener derivados biarilo, parte de una reacción de ácido borónico con alquil o aril haluros en presencia de 3 a 4 mL de tolueno, que en este estudio fue la yodo-acetofenona en medio básico a 80°C, tal como se detalla en el esquema a continuación.



Esquema 7. Reacción de Suzuki

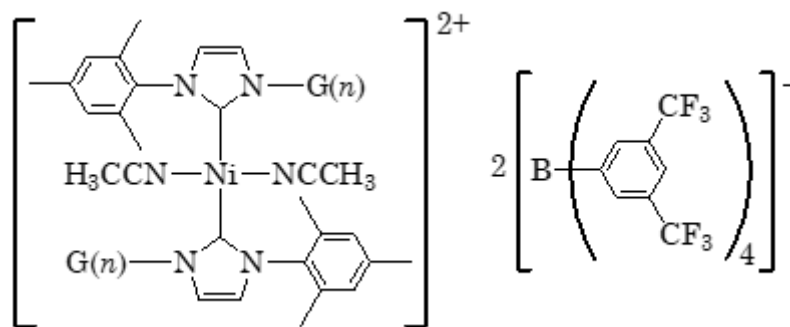
Los complejos de níquel son catalizadores activos en el acoplamiento entre el ácido fenil borónico y varios aril cloruros mediante conexiones electrónicas dadoras yceptoras entre los sustituyentes a 80 – 100 °C en medio básico.

En este estudio se lleva a cabo la reacción de Suzuki con una concentración de precursor catalítico correspondiente al 1mol %. La determinación de las conversiones se realizó mediante cromatografía de gases usando

do naftaleno como estándar interno.

Resultados obtenidos con los metalodendrimeros de níquel:

Para esta parte del estudio se procedió a hacer reaccionar el complejo 1 con un compuesto de $\text{Na}^+[\text{B}(\text{ArF})_4]$; $\text{BArF} = \text{B}\{3,5(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4$ [12] en presencia de acetonitrilo y CH_2Cl_2 con el fin de obtener un compuesto catiónico (esquema) similar al que se emplea en el estudio de Suzuki.



Esquema 8. Complejo de G0 + BArF

Los resultados de conversión de los complejos de níquel 1 con BArF y se muestran en el siguiente gráfico.

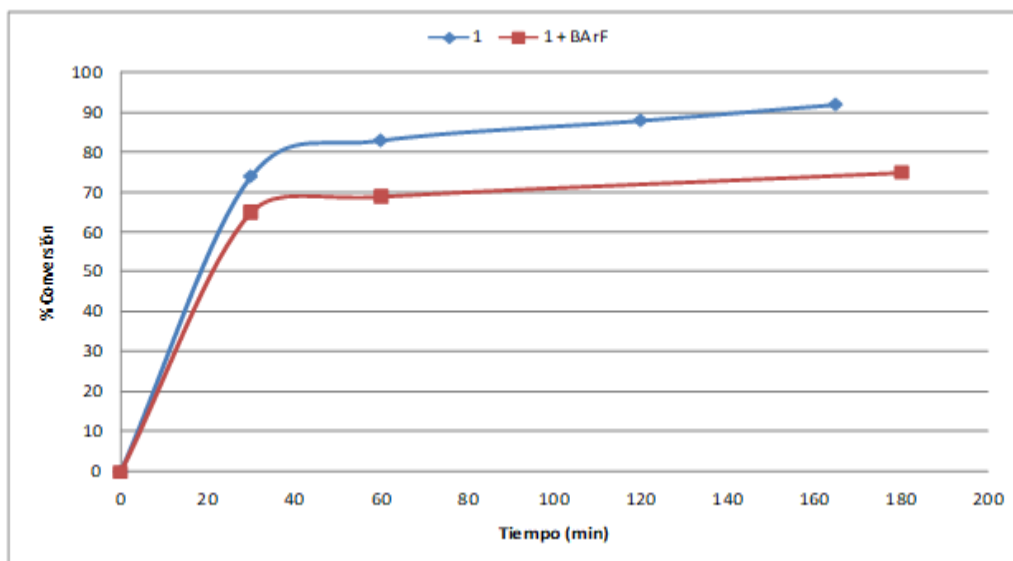


Gráfico 1. Resultados obtenidos de los derivados de níquel en presencia de Baf
Condiciones de la reacción: 1mmol yodo-acetofenona, 1.2 mmol ácido fenil- borónico, 2.4 mmol fosfato potásico trihidratado, 1×10^{-2} mmol de catalizador, 1mmol naftaleno en tolueno a 80°C

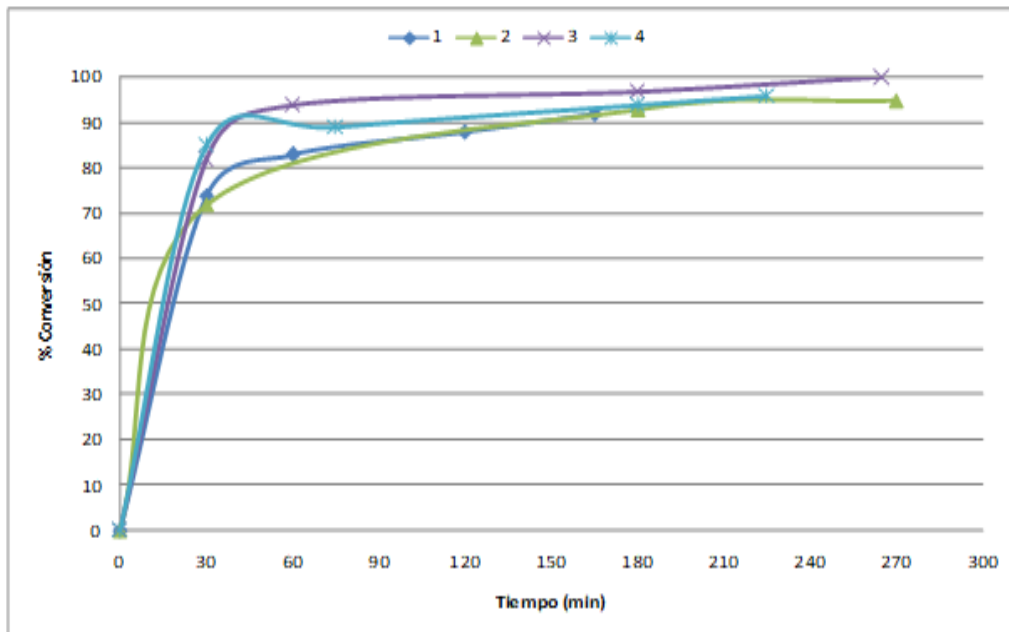
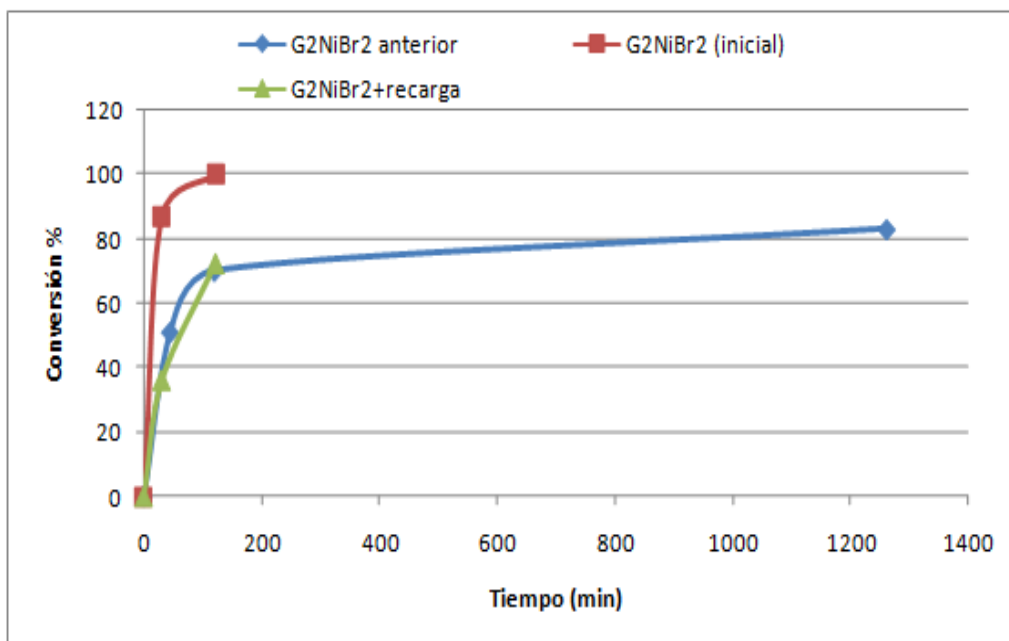


Gráfico 2. Resultados obtenidos con los Metalodendrimeros de níquel de distinta generación. Condiciones de la reacción: 1mmol yodo-acetofenona, 1.2 mmol ácido fenil- borónico, 2.4 mmol fosfato potásico trihidratado, 1×10^{-2} mmol de catalizador, 1mmol naftaleno en tolueno a 80°C

De los resultados obtenidos se puede mencionar lo siguiente.

Para determinar si los precursores catalíticos se mantienen activos al final de la reacción, se hicieron ensayos de recarga empleando para esto los complejos de níquel de la segunda generación (G2) que fueron los que obtuvieron la

conversión al 100% en menor tiempo, con las mismas condiciones empleadas anteriormente. Para ello, tras obtener conversión completa en un primer ciclo, se filtró la disolución a un nuevo reactor con los sustratos nuevos. Los resultados de este ensayo se muestran en la siguiente gráfica:



Gráfica 3. Resultados de las recargas realizadas para G2 en vial en schlenk.

Como se puede observar, la actividad del catalizador disminuye en el segundo ciclo, a pesar de ello alcanza una conversión del 72% en 120 minutos a a partir del cual el catalizador se queda inactivo, ya que la conversión se mantiene constante a las 24 horas. Además, mediante una nueva recarga realizada se constata la desactivación del catalizador ya que no se observa la conversión.

4. DISCUSIÓN

Se generó el derivado catiónico de níquel partiendo de GO en nuestro caso complejo 1 en presencia de $\text{Na}^+[\text{B}(\text{ArF})_4]^-$ y CH_3CN y se hizo lo mismo in situ demostrándose que la reacción alcanza menores conversiones cuando la reacción es catalizada por los complejos neutros, pues se inactivan antes. La GO de este tipo de compuestos de níquel alcanza una conversión similar a la de su mismo derivado en presencia de Baf en menos tiempo e inclusive llegar a alcanzar una conversión total en un tiempo un poco superior a 2 horas. A penas se observan diferencias entre las distintas generaciones, aunque la actividad G2 es algo mayor. La conversión parece aumentar al incrementarse la generación, sobre todo al inicio pues en los intermedios las conversiones de G1 y G2 son casi similares. Sin embargo, los complejos GO muestran peores conversiones finales.

La actividad del catalizador disminuye en el segundo ciclo, a pesar de ello alcanza una conversión del 72% en 120 minutos a partir del cual el catalizador se queda inactivo, ya que la conversión se mantiene constante a las 24 horas. Además, mediante una nueva recarga realizada se constata la desactivación del catalizador ya que no se observa

la conversión.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- J. C. Roberts, M. K. Bhalgat, and R. T. Zera, "Preliminary biological evaluation of polyamidoamine (PAMAM) Starburst dendrimers.," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 30, no. 1, pp. 53–65, Jan. 1996, doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(19961)30:1<53::AID-JBM8>3.0.CO;2-Q.
- K. Matsubara, K. Ueno, and Y. Shibata, "Synthesis and Structures of Nickel Halide Complexes Bearing Mono- and Bis-coordinated N-Heterocyclic Carbene Ligands, Catalyzing Grignard Cross-Coupling Reactions.," *Organometallics*, vol. 25, pp. 3422–3427, 2006.
- D. A. Tomalia, "Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic organic chemistry," *Aldrichimica Acta*, vol. 37, no. 2, pp. 39–57, 2004.
- W. A. Herrmann, "N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 41, no. 8, pp. 1290–1309, Apr. 2002, doi: [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020415\)41:8<1290::AID-ANIE1290>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020415)41:8<1290::AID-ANIE1290>3.0.CO;2-Y).
- C. J. Hawker and J. M. J. Frechet, "Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 21, pp. 7638–7647, Oct. 1990, doi: 10.1021/ja00177a027.
- T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, H. Sato, and Y. Tsuji, "Dendrimer N-heterocyclic carbene complexes with rhodium(i) at the core," *Chem. Commun.*, no. 36, pp. 4526–4528, 2005, doi: 10.1039/B506927K.
- A. Sánchez-Méndez, J. C. Flores, and P. Gómez-Sal, "Nickel scorpionate complexes containing poly(aryl ether) dendritic substituents," *J. Organomet. Chem.*, vol. 819, pp. 201–208, 2016, doi:

- <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.07.004> Rodríguez, J. F. H. (2022). Análisis numérico de modelos matemáticos unidimensionales aplicados en biología. *SATHIRI*, 17(1), 339-373.
- J. C. Roberts, M. K. Bhalgat, and R. T. Zera, "Preliminary biological evaluation of polyamidoamine (PAMAM) Starburst dendrimers.," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 30, no. 1, pp. 53–65, Jan. 1996, doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(199601)30:1<53::AID-JBM8>3.0.CO;2-Q.
- K. Matsubara, K. Ueno, and Y. Shibata, "Synthesis and Structures of Nickel Halide Complexes Bearing Mono- and Bis-coordinated N-Heterocyclic Carbene Ligands, Catalyzing Grignard Cross-Coupling Reactions," *Organometallics*, vol. 25, pp. 3422–3427, 2006.
- D. A. Tomalia, "Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic organic chemistry," *Aldrichimica Acta*, vol. 37, no. 2, pp. 39–57, 2004.
- W. A. Herrmann, "N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 41, no. 8, pp. 1290–1309, Apr. 2002, doi: [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020415\)41:8<1290::AID-ANIE1290>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020415)41:8<1290::AID-ANIE1290>3.0.CO;2-Y).
- C. J. Hawker and J. M. J. Frechet, "Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 21, pp. 7638–7647, Oct. 1990, doi: 10.1021/ja00177a027.
- T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, H. Sato, and Y. Tsuji, "Dendrimer N-heterocyclic carbene complexes with rhodium(i) at the core," *Chem. Commun.*, no. 36, pp. 4526–4528, 2005, doi: 10.1039/B506927K.
- A. Sánchez-Méndez, J. C. Flores, and P. Gómez-Sal, "Nickel scorpionate complexes containing poly(aryl ether) dendritic substituents," *J. Organomet. Chem.*, vol. 819, pp. 201–208, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.07.004>.
- H. M. J. Wang and I. J. B. Lin, "Facile Synthesis of Silver(I)–Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents," *Organometallics*, vol. 17, no. 5, pp. 972–975, Mar. 1998, doi: 10.1021/om9709704.
- H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, and S. P. Nolan, "Structure and Reactivity of 'Unusual' N-Heterocyclic Carbene (NHC) Palladium Complexes Synthesized from Imidazolium Salts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 16, pp. 5046–5047, Apr. 2004, doi: 10.1021/ja049759r.
- D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, and A. H. White, "Zerovalent palladium and nickel complexes of heterocyclic carbenes: Oxidative addition of organic halides, carbon–carbon coupling processes, and the Heck reaction," *Organometallics*, vol. 18, no. 9, pp. 1596–1605, 1999.
- Z. Xi, X. Zhang, W. Chen, S. Fu, and D. Wang, "Synthesis and Structural Characterization of Nickel(II) Complexes Supported by Pyridine-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands and Their Catalytic Activities for Suzuki Coupling," *Organometallics*, vol. 26, no. 26, pp. 6636–6642, Dec. 2007, doi: 10.1021/om700796g.
- M. Brookhart, B. Grant, and A. F. Volpe Jr, "[(3, 5-(CF₃)₂C₆H₃)₄B]-[H(OEt)₂]⁺: a convenient reagent for generation and stabilization of cationic, highly electrophilic organometallic complexes," *Organometallics*, vol. 11, no. 11, pp. 3920–3922, 1992.

