



Vol. 27, No 1, 2
Enero - Junio 2019

CIENTÍFICA



An International Refereed Scientific Journal
of the Facultad Experimental de Ciencias
at the Universidad del Zulia

Esta publicación científica en
formato digital es continuidad
de la revista impresa

Depósito Legal: pp 199302ZU47

ISSN: 1315-2076

| | Pg. |
|--|-----|
| BIOLOGÍA/BIOLOGY | |
| Caracterización fisicoquímica y microbiológica de una fosa petrolera del estado Zulia, Venezuela Physicochemical and microbial characterization of an oil pit from Zulia state, Venezuela | 5 |
| Laugeny Díaz-Borrego, Beltrán Briceño, Roberta Mora, Alexandra Vera, Nestor Rosales, Lenin González, Julio Marín, Cateryna Aiello-Mazzarri, Ever Morales Maracaibo (Venezuela) | |
| Tráfico ilegal de fauna silvestre en las principales carreteras del noroccidente de Venezuela Illegal wildlife trafficking on the main highways in north-western of Venezuela | 14 |
| Irama Perozo-Díaz, Daniela Rojas-Cañizales, Nínive Espinoza-Rodriguez, Héctor Barrios-Garrido Maracaibo (Venezuela), (Australia) | |
| CIENCIAS DE LA COMPUTACIÓN/COMPUTER SCIENCES | |
| ZENDEROSZ: Planificador de rutas de transporte público en Maracaibo (Venezuela) ZENDEROSZ: Public transport route planner for Maracaibo (Venezuela) | 24 |
| Miguel Celedón, Amerindia Aguiar, Gerardo Pirela Morillo Maracaibo (Venezuela) | |
| QUÍMICA/CHEMISTRY | |
| Estudio preliminar de la hidrometoxicarbonilación de 1-hexeno con sistemas catalíticos de níquel conteniendo fosfinas mono- y bidentadas Preliminary study on the 1-hexene hydromethoxycarbonylation with nickel catalytic systems containing mono- and diphosphines | 31 |
| Merlín Rosales, Pablo Baricelli, Ángel González y Wilmer Vielma. Maracaibo (Venezuela), Valencia (Venezuela) | |
| Estudio DFT de las propiedades ópticas no lineales de complejos derivados del difosfaferroceno DFT study of non-linear optical properties of derivatives of diphosphaferrocene | 38 |
| Johan Urdaneta-Bracho, Homero Pérez-Pedroso Maracaibo (Venezuela), Porto Alegre (Ecuador) | |
| Estudio cinético de la N-desacetilación de quitina extraída de exoesqueletos de crustáceos empleando cromatografía iónica Kinetic study of the N-deacetylation of chitin extracted from crustaceans' exoskeletons employing ion chromatography | 45 |
| Reinaldo Atencio, Ana C. Valbuena, Adrián Chavez, Guillermo Valbuena, Joan Vera-Villalobos Maracaibo (Venezuela), La Cañada de Urdaneta (Venezuela), Guayaquil (Ecuador) | |



Vol. 27, No 1, 2
Enero - Junio 2019

CIENTIFICA



An International Refereed Scientific Journal
of the Facultad Experimental de Ciencias
at the Universidad del Zulia

Esta publicación científica en
formato digital es continuidad
de la revista impresa

Depósito Legal: pp 199302ZU47

ISSN: 1315-2076

CIENCIA

Instrucciones para los Autores

CIENCIA es una revista que incluye artículos realizados en las Áreas de Biología, Física, Matemáticas, Química y Computación. Todos los trabajos son arbitrados confidencialmente. Para la publicación de un trabajo, éste debe ser enviado al Editor(a) Ejecutivo(a). Revista Ciencia. Oficina de Publicaciones. Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo 4003-A, Venezuela. Tele/Fax: 58-261-412.77.19. Correos electrónicos: revistaciencia@fec.luz.edu.ve. Página Web: <http://produccioncientificaluz.org/index.php/ciencia>.

CIENCIA publica artículos originales, comunicaciones preliminares, notas técnicas, comunicaciones cortas y revisiones de investigadores acreditados (por invitación de los Editores) relacionadas con todos los aspectos científicos modernos de las áreas de interés de la revista que representen aportes significativos al conocimiento y que no hayan sido propuestos simultáneamente a otras revistas.

Los artículos originales deben ser el resultado de estudios de campo o de laboratorio que aporten información nueva o el análisis estadístico de una gran colección de resultados de trabajos individuales con el propósito de integrar los hallazgos (Metanálisis). En el área de matemáticas se incluyen análisis o formalismos deductivos que identifiquen características importantes del objeto estudiado y que generen nuevas teorías o algún avance en teorías ya existentes a través del ejercicio filosófico de la ciencia en cuestión. Las Notas Técnicas o Comunicaciones Cortas están reservadas a tópicos de interés tales como observaciones, extensión de datos u otros hallazgos que por sí solos no constituyen un estudio comprensivo, éstas tendrán una extensión máxima de 6 páginas.

El envío puede ser realizado vía electrónica a través del correo autoresciencia@fec.luz.edu.ve o cuatro copias de su manuscrito (tres de las cuales no deben incluir autores, direcciones, ni agradecimientos) así como un CD con una copia electrónica (Word), a la Oficina de Publicaciones de la Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Cuando las evaluaciones de los árbitros estén completas, éstas serán remitidas a los autores para su corrección y serán recibidas en un lapso no mayor a 15 días (para evaluaciones con ligeras modificaciones) o no mayores a un mes (para modificaciones sustanciales). De no recibirse en el lapso establecido, se asumirá el retiro del manuscrito por parte del autor o autores.

Para los artículos originales se recomienda su división en: Resumen, Introducción, Materiales y Métodos, Resultados y Discusión, Conclusiones, Agradecimiento y Referencias Bibliográficas. Las Notas o Comunicaciones Cortas no llevarán estas divisiones. Se insta a los autores a enviar una lista con los nombres de tres especialistas (con sus direcciones, números telefónicos y dirección electrónica) quienes puedan servir como árbitros de sus artículos. Los árbitros seleccionados no serán necesariamente de la lista suministrada por los autores. **Igualmente en el envío del manuscrito debe señalarse el área de pertinencia del mismo o la línea de investigación a la cual pertenece.**

Normas editoriales. El texto completo debe hacerse en Word, sobre papel blanco, base 20, tamaño carta. Márgenes de 3,0 cm, a doble espacio, letra arial tamaño 12, escrito por una sola cara. El texto no debe exceder de 20 páginas (incluyendo tablas y figuras, sólo una tabla o figura por página). Numere todas las páginas margen inferior derecho así como también todas las líneas del texto. Los números decimales deben ser separados por comas (,) si el trabajo está en español. Los artículos pueden ser escritos en español o en inglés (en ambos casos el resumen debe estar en ambos idiomas). El trabajo debe incluir lo siguiente:

1. Título. Debe ser explicativo y contener la esencia del trabajo, evite el uso de fórmulas o expresiones técnicas muy largas. Debe incluirse además un título corto. En negritas, centrado.

2. Autores. Deben indicarse los nombres y apellidos completos, sin colocar títulos profesionales.

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

4. Resumen y Abstract. No mayor de 200 palabras. Debe presentarse en español y en inglés. Los resúmenes en ambos idiomas deben parecerse lo más posible entre sí. Los autores pueden buscar asistencia con alguna persona que hable el idioma (que el autor no domine) de manera fluida. La traducción mediante el uso de programas de traducción no debe ser utilizada en ningún caso.

5. Palabras claves. Incluir un máximo de 5 palabras claves (tanto en el resumen como en el abstract), necesarias para la mejor ubicación en los índices internacionales.

6. Tablas. Se presentarán en hojas separadas y deben citarse en el texto. Deben presentarse con líneas en la parte superior e inferior de los encabezados de la misma así como al final de la tabla. No trace líneas verticales. Se identificarán con números arábigos (tabla 1) y llevarán un encabezamiento descriptivo. Las abreviaturas se explicarán al pie de la tabla.

7. Figuras y gráficas. Las figuras se identificarán con números arábigos (figura 1). Evite el uso de fondos coloreados o grises. Utilice diferentes tipos de líneas y símbolos en figuras con múltiples líneas. Las leyendas sobre los ejes X y Y deben ser de tamaño legible. Sólo una tabla o figura por página.

8. Fotografías. Fotografías deberán ser reproducciones nítidas en blanco y negro. Su tamaño no excederá el de la hoja impresa. Las fotografías a color serán costeadas por los autores. No deben montarse y en la parte posterior llevarán la numeración, indicando con una flecha la parte superior de la figura. Se indicará la magnificación de las microfotografías.

9. Referencias bibliográficas. Estas deben numerarse según aparezcan citadas en el trabajo, deben presentarse referencias actualizadas. Los autores son responsables de la fidelidad de las referencias. La extensión de las referencias no debe ser mayor a 2 páginas. Dependiendo del tipo de fuente se citarán como sigue:

Revistas periódicas. Apellidos de todos los autores y sus iniciales (en mayúscula). Revista donde fue publicado (usando abreviaturas reconocidas internacionalmente para las revistas periódicas, en itálicas y negritas, (consulte: library.caltech.edu/reference/abbreviations) volumen (número): primera página-última página. Año de publicación.

MACKAY M., JACK J., WICKHAM S., TOALSON S., GILBERT J. Arch Hydrobiol 127(3): 257-270.1993.

Libros. Apellidos de todos los autores y sus iniciales (en mayúscula). Título (en itálicas y negritas). Editorial., Ciudad (País). Número de páginas consultadas. Año de publicación.

RICKER W.E. Methods for assessment offish production in freshwaters. IBP Handbook No. 3. Blackwell Scientific Publications. London (UX). 1968.

SHEPPARD N., DE LA CRUZ C. Advances in Catalasys (Eds. Eley D.D. Hag W.O., Gates B., Knözinger H.). Academic Press. San Diego (USA). 181-313.1998. Comunicaciones personales. Apellido e inicial del nombre (en mayúscula).

Comunicación personal

BOTASSO G., RIVERA J., FENSEL E. Comunicación personal.,

Tesis. Apellido e inicial del nombre (en mayúscula). Título (Para obtener el título de...). Facultad. Universidad. Ciudad (País). Número total de páginas. Año de la presentación.

OSPINO N. Efecto de la arcilla caolinita sobre el crecimiento bacteriano en presencia de dibenzotiofeno (Para obtener el título de Licenciada en Biología). Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela). 72 pp. 2008.

Memorias de congresos. Apellidos de todos los autores y sus iniciales (en mayúscula). Evento en el cual fue presentado (en negritas e itálicas). Primera página-última página. Ciudad (país). Año de publicación.

FRANCESCHINI P., GONZÁLEZ L., MUÑOZ A., SIERRA D., SOLDVIERIT. V Congreso de la Sociedad Venezolana de Física. 328-332. Punto Fijo (Venezuela). 2008.

Dirección electrónica. Colocar página Web consultada, con dirección completa y fecha de la consulta

http://iio.ens.uabc.mx/Curso%20Internet%20Miguer/o20Angel/2_Arcillas/ArciUas.htm#Figura%202.3. Fecha de consulta: 16/09/2008

Vol. 27, Número Especial 1,2, Enero - Junio, 2019

ISSN: 1315-2076

Depósito legal pp 199302ZU47

CIENCIA

An International Refereed Scientific Journal of the Facultad Experimental de Ciencias at the Universidad del Zulia devoted to publish original research in Biology, Chemistry, Computer Sciences, Mathematics and Physics
Maracaibo, Venezuela

REGINA VALLEJO, Executive Editor
CARLOS DE LA CRUZ, Honorary Editor

Editorial Board

| | |
|--|---|
| Miguel de la Guardia, Universidad de Valencia (España) | Jenny Pantoja, Universidad del Zulia (Venezuela) |
| Ralp Sturgeon, National Reserch Center (Canadá) | Carlos Durante, Universidad del Zulia (Venezuela) |
| Eduardo R. Chávez, McGill University (Canadá) | José Fermín, Universidad del Zulia (Venezuela) |
| Jerome O. Nriagu, The University of Michigan (USA) | Milton Quero, Universidad del Zulia (Venezuela) |
| Mario Werner, The George Washington University (USA) | Doris Parra, Universidad del Zulia (Venezuela) |
| Sergio M. Rezende, UFPE (Brasil) | Jeanette Zárraga, Universidad del Zulia (Venezuela) |
| Antonio A. Costa, UFPE (Brasil) | Fredy Ysambertt, Universidad del Zulia (Venezuela) |
| Jean L. Salager, Universidad de Los Andes (Venezuela) | Merlin Rosales, Universidad del Zulia (Venezuela) |
| Héctor Severeyn, Universidad del Zulia (Venezuela) | Edixo Rosales, Universidad del Zulia (Venezuela) |
| Orlando Ferrer, Universidad del Zulia (Venezuela) | |

This Journal is covered in:

Analytical Abstracts (RSC), Aquatic Sciences and Fisheries Abstracts (ASFA) Bibliography and index of Geology, Biosis, Chemical Abstracts, Latindex, Physics Abstracts, Revencyt, Zoological Record, Zentralblatt für Mathematik / Mathematics Abstracts

This Journal is supported by Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de la Universidad del Zulia

Aim and Scope

CIENCIA publishes original papers, preliminary Communications, technical notes, and reviews dealing with modern scientific aspects of Biology, Computer Sciences, Mathematics, Physics and Chemistry. Relevant papers in Environmental Chemistry and Food Chemistry are also invited to be submitted. Manuscripts should be addressed to: Dra. Regina Vallejo de Soto (Executive Editor). Editorial Office of CIENCIA, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo 4001-A, Venezuela. Telephone/Fax: +58 261 4127719. Maracaibo, Venezuela. E-mail: revistaciencia@fec.luz.edu.ve. Web Page: <http://produccioncientificaluz.org/index.php/ciencia>.

Description

Manuscripts submission is understood to imply that the article is original and unpublished and is not being considered for publication elsewhere. CIENCIA accepts papers in Spanish and English only. There are no pages charge. Manuscripts should conform in layout and style to the papers published in this issue. See the "Instruction for Authors" that appear in every issue of CIENCIA.

Publication

CIENCIA (ISSN 1315-2076/Legal Deposit pp 199302ZU47) is a publication of the Experimental Faculty of Sciences at the Universidad del Zulia. Vol. 1 (1993) and Vol. 2 (1994) appeared with two issues each year. From Vol. 3 (1995) until Vol. 8 (2000), three issues per year. From Vol. 9 (2001) in ahead, this publication appeared with four issues each year. Vol. 24 appears in 2016. The articles published in this Journal are protected by Copyright.

CIENCIA

Alcance

CIENCIA publica artículos originales, comunicaciones preliminares, notas técnicas, comunicaciones cortas y revisiones relacionadas con todos los aspectos científicos modernos de la Biología, Ciencias de la Computación, Matemáticas, Física y Química. Artículos significativos en el área de Química Ambiental y Química de los Alimentos también pueden ser publicados en CIENCIA. Los manuscritos deben ser dirigidos a Dra. Regina Vallejo (Editora Ejecutiva). Oficina Editorial de CIENCIA, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo 4001-A, Venezuela. Teléfono/Fax: +58 261 4127719. E-mail: revistaciencia@fec.luz.edu.ve. Página Web: <http://produccioncientificaluz.org/mdex.php/ciencia>.

Descripción

El envío de un manuscrito a CIENCIA supone que éste es original y no ha sido publicado ni está siendo considerada su publicación en otra revista. CIENCIA acepta manuscritos en español y en inglés. No hay cobro por página. Los manuscritos deben adaptarse al estilo de los artículos publicados en este número. Los autores deben guiarse por las condiciones expuestas en la sección de "Instrucciones para Autores", que aparecen en cada número de CIENCIA.

Publicación

CIENCIA (ISSN 1315-2076/Depósito legal pp 199302ZU47) es una publicación de la Facultad Experimental de Ciencias de la Universidad del Zulia. El Vol. 1 (1993) y el Vol. 2 (1994) aparecieron con dos números al año. Desde el Vol. 3 (1995) hasta el Vol. 8 (2000) la revista tuvo tres números al año. Desde el Vol. 9 (2001) en adelante, sale con cuatro números al año. El Vol. 25 corresponde al año 2017. Los artículos publicados en esta revista están protegidos por Copyright.

CIENCIA

Revista Científica de la Facultad Experimental de Ciencias de la Universidad del Zulia
Vol. 27 Número Especial 1, 2, Enero - Junio 2019

Pg.

BIOLOGÍA/BIOLOGY

- Caracterización fisicoquímica y microbiológica de una fosa petrolera del estado Zulia, Venezuela
Physicochemical and microbial characterization of an oil pit from Zulia state, Venezuela 5
Laugeny Díaz-Borrego, Beltrán Briceño, Roberta Mora, Alexandra Vera, Nestor Rosales, Lenin González, Julio Marín, Cateryna Aiello-Mazzarri, Ever Morales
Maracaibo (Venezuela)
- Tráfico ilegal de fauna silvestre en las principales carreteras del noroccidente de Venezuela
Illegal wildlife trafficking on the main highways in north-western of Venezuela 14
Irama Perozo-Díaz, Daniela Rojas-Cañizales, Nínive Espinoza-Rodríguez, Héctor Barrios-Garrido
Maracaibo (Venezuela), (Australia)

CIENCIAS DE LA COMPUTACIÓN/COMPUTER SCIENCES

- ZENDEROZ: Planificador de rutas de transporte público en Maracaibo (Venezuela)
ZENDEROZ: Public transport route planner for Maracaibo (Venezuela) 24
Miguel Celedón, Amerindia Aguiar, Gerardo Pirela Morillo
Maracaibo (Venezuela)

QUÍMICA/CHEMISTRY

- Estudio preliminar de la hidrometoxicarbonilación de 1-hexeno con sistemas catalíticos de níquel conteniendo fosfinas mono- y bidentadas
Preliminary study on the 1-hexene hydromethoxycarbonylation with nickel catalytic systems containing mono- and diphosphines 31
Merlín Rosales, Pablo Baricelli, Ángel González y Wilmer Vielma.
Maracaibo (Venezuela), Valencia (Venezuela)
- Estudio DFT de las propiedades ópticas no lineales de complejos derivados del difosfaferroceno
DFT study of non-linear optical properties of derivatives of diphosphaferrocene 38
Johan Urdaneta-Bracho, Homero Pérez-Pedroso
Maracaibo (Venezuela), Porto Alegre (Ecuador)
- Estudio cinético de la N-desacetilación de quitina extraída de exoesqueletos de crustáceos empleando cromatografía iónica
Kinetic study of the N-deacetylation of chitin extracted from crustaceans' exoskeletons employing ion chromatography 45
Reinaldo Atencio, Ana C. Valbuena, Adrián Chavez, Guillermo Valbuena, Joan Vera-Villalobos
Maracaibo (Venezuela), La Cañada de Urdaneta (Venezuela), Guayaquil (Ecuador)

Caracterización fisicoquímica y microbiológica de una fosa petrolera del estado Zulia, Venezuela

Laugeny Díaz-Borrego^{1(*)}, Beltrán Briceño¹, Roberta Mora¹, Alexandra Vera¹, Nestor Rosales¹, Lenin González², Julio Marín³, Cateryna Aiello-Mazzarri⁴, Ever Morales¹

¹Laboratorio de Microorganismos Fotosintéticos, Departamento de Biología, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia.

²Laboratorio de Genética y Biología Molecular, Departamento de Biología, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia.

³Departamento de Ingeniería Sanitaria Ambiental (DISA), Facultad de Ingeniería.

⁴Laboratorio de Fermentaciones Microbianas, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia.

e-mail: laugenydiaz221172@gmail.com

* Autor para la correspondencia.

Recibido: 16-01-2019 Aceptado: 22-02-2019

Resumen

Las fosas petroleras son excavaciones de terreno con diseños deficientes que se utilizan para almacenar desechos peligrosos, los cuales se pueden filtrar al ambiente causando graves daños al ecosistema. Son consideradas un ambiente hostil para la vida por los compuestos tóxicos que poseen, aunque existen comunidades microbianas que se adaptan a este ambiente y pueden ser utilizadas para su recuperación. En este trabajo se caracterizaron fisicoquímica y microbiológicamente muestras de agua, sedimento y petróleo de una fosa petrolera del estado Zulia, Venezuela, mediante técnicas estandarizadas de laboratorio. El agua presentó las siguientes características fisicoquímicas: temperatura: $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$, pH: 5,10-5,90, alcalinidad total: 8,00 mg CaCO_3/L , Salinidad: 0 UPS, $\text{DBO}_{5,20}$: $< 0,10$ mg/L, DQO: 184,6-215,4 mg/L, oxígeno disuelto: 8,00-8,97 mg/L, SST: 61-235, SSV: 35-47 mg/L, nitritos: $< 0,0020$, nitratos: $< 0,025$ mg/L, NTK: 2,78-5,57 mg/L, ortofosfatos: $< 0,15$ mg/L, fósforo total: 0,47-0,74 mg/L, TPH: 673,4-821,7 mg/L, saturados: 86,73%, aromáticos, resinas y asfaltenos: $< 4,5\%$, Ni y V: $< 0,02$ mg/L. El sedimento presentó materia orgánica: $(4,09 \pm 0,95)\%$, NTK: $(728,33 \pm 45,25)$ mg/Kg, fósforo total: $(40,37 \pm 11,80)$ mg/Kg, crudo en sedimento: $(13,05 \pm 0,75)\%$, saturados: 48,5%, aromáticos: 33,5%, resinas: 6,5% y asfaltenos: 11,5%. En el crudo se determinaron: saturados: 48,1%, aromáticos: 23,6%, resinas: 19,4% y asfaltenos: 8,9%. Se cuantificaron las poblaciones microbianas obteniendo: $(4,15 \pm 1,43) \times 10^6$ org/mL de microorganismos fotosintéticos (microalgas y cianobacterias), $(2,71 \pm 0,49) \times 10^7$ UFC/mL de hongos en agua petrolizada y de $(2,25 \pm 0,24) \times 10^6$ UFC/g en sedimento, $(2,09 \pm 1,50) \times 10^1$ org/mL de rotíferos en el agua y una población bacteriana de $(2,45 \pm 0,34) \times 10^5$ UFC/ml en agua petrolizada y de $(2,83 \pm 0,26) \times 10^5$ UFC/g en sedimento. Se concluye que a pesar de que en la fosa petrolera se presentaron condiciones fisicoquímicas como pH ácido en el agua, baja concentración de nutrientes y de materia orgánica, y alta concentración de hidrocarburos, se encontraron poblaciones microbianas adaptadas a estas condiciones que podrían emplearse como biocatalizadores para la biorremediación de la fosa petrolera.

Palabras clave: Características fisicoquímicas, bacterias, hongos, microalgas, rotíferos, fosa petrolera.

Physicochemical and microbial characterization of an oil pit from Zulia state, Venezuela

Abstract

Oil pits are poorly designed soil excavations used to store hazardous wastes, which can leak into the environment causing serious damage to the ecosystem. They are considered a hostile environment for life due to the toxic compounds they possess, but there are microbial communities that adapt to this environment and can be used for their recovery. In this work, samples of water, sediment and oil from an oil well in the state of Zulia, Venezuela, were characterized physicochemically and microbiologically using standardized laboratory techniques. The water presented the following physicochemical characteristics: temperature: $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$, pH: 5.10-5.90, total alkalinity: 8.00 mg CaCO_3 / L, Salinity: 0 UPS, BOD_{5,20}: <0.10 mg/L, COD: 184.6-215.4 mg/L, dissolved oxygen: 8.00-8.97 mg/L, SST: 61-235 mg/L, SSV: 35-47 mg/L, nitrites: <0.0020, nitrates: <0.025 mg/L, NTK: 2.78-5.57 mg/L, orthophosphates: <0.15 mg/L, total phosphorus: 0.47-0.74 mg/L, HTP: 673.4- 821.7 mg/L, saturated: 86.73%, aromatics, resins and asphaltenes: <4.5%, Ni and V: <0.02 mg/L. The sediment presented organic matter: $(4.09 \pm 0.95)\%$, NTK: 728.33 ± 45.25 mg/Kg, total phosphorus: 40.37 ± 11.80 mg/Kg, crude in sediment: $13.05 \pm 0.75\%$, saturated: 48.5%, aromatic: 33.5%, resins: 6.5% and asphaltenes: 11.5%. In crude oil, the following were determined: saturated: 48.1%, aromatic: 23.6%, resins: 19.4%, and asphaltenes: 8.9%. Microbial populations were quantified obtaining: $(4.15 \pm 1.43) \times 10^6$ org/mL of photosynthetic microorganisms (microalgae and cyanobacteria), $(2.71 \pm 0.49) \times 10^7$ CFU/mL of fungi in petrolized water and $(2.25 \pm 0.24) \times 10^6$ CFU/g in sediment, $(2.09 \pm 1.50) \times 10^1$ org/mL of rotifers in water and a bacterial population of $(2.45 \pm 0.34) \times 10^5$ CFU/mL in petrolized water and $(2.83 \pm 0.26) \times 10^5$ CFU/g in sediment. It is concluded that despite the fact that physicochemical conditions such as acidic pH in the water, low concentration of nutrients and organic matter, and high concentration of hydrocarbons were present in the oil well, microbial populations adapted to these conditions were found that could be used as biocatalysts for the bioremediation of the oil well.

Keywords: Physicochemical characteristics, bacteria, fungi, microalgae, rotifers, oil pit.

Introducción

En la industria petrolera venezolana, al igual que en el resto del mundo, constantemente se producen desechos, cuyo destino debe ser rápidamente ubicado. Como una solución expedita para la descarga de desechos, desde hace mucho tiempo han sido creadas las fosas petroleras, que no son más que grandes excavaciones en el terreno con diseños deficientes, ocasionando que metales pesados, hidrocarburos y sales depositados en éstas, puedan filtrarse hacia el ambiente conllevando a grandes problemas por la contaminación de acuíferos (1).

Las fosas poseen unas condiciones y propiedades fisicoquímicas con características conspicuas, que permiten considerarse un ecosistema en el que ocurren interacciones muy particulares, puesto que es considerado un ambiente extremo. Por lo tanto, se presume que los organismos que allí habitan han logrado adaptarse a elevadas concentraciones de petróleo, y a otros compuestos complejos y tóxicos; constituyéndose una comunidad capaz de degradar hidrocarburos y otros contaminantes, ideal para recuperar la fosa por ser producto propio del ambiente impactado (2).

En Venezuela se han realizado varios trabajos sobre la caracterización fisicoquímica y

microbiológica de diversos ambientes contaminados por actividad petrolera, pero en el caso de las fosas petroleras estas investigaciones son escasas o poco accesibles. Por lo que el objetivo del trabajo es caracterizar fisicoquímica y microbiológicamente muestras de agua, sedimento y petróleo crudo provenientes de una fosa petrolera venezolana.

Materiales y métodos

Toma de las muestras

Se realizaron dos muestreos del agua, sedimento y petróleo de una fosa petrolera ubicada en la Costa Oriental del Lago de Maracaibo, Venezuela, en las coordenadas N $10^\circ 17' 52''$ y W $71^\circ 20' 38''$, a una altura de 20 msnm. La fosa presentó forma rectangular y agua oscura más bien iridiscente con tonalidad verdosa por la presencia de microalgas en la superficie. Midió aproximadamente 3 m de ancho por 3 m de largo y 1, 28 m de profundidad. La columna de agua fue de 81 cm y la capa de sedimento de unos 30 cm. Estaba rodeada de una vegetación escasa representada por miembros de las Familias Poaceae, Pasifloraceae y Ciperaceae.

Durante cada muestreo se colectaron tres muestras de agua (aproximadamente 10 L), tres de

sedimento (aproximadamente 1 Kg) y petróleo crudo (aproximadamente 0,5 Kg), en tres puntos de la fosa. Las muestras de agua se colectaron manualmente en envases de vidrio estériles con capacidad de 2 L en la superficie (zona fótica) del cuerpo de agua abarcando unos 20 cm de profundidad (3). Cuando fue necesario se empleó un captador (envase plástico) previamente desinfectado con hipoclorito de sodio (5% v/v) sujetado a un cordel (3). Las muestras de sedimento y petróleo crudo se capturaron mediante un tubo de polietileno de 2,5 pulgadas, previamente desinfectado con hipoclorito de sodio (5% v/v). En cada punto se tomaron las muestras, realizando vacío en el extremo opuesto, y se colocaron en bolsas con cierre hermético (3). Posteriormente, las muestras se trasladaron en refrigeración (cava con hielo) al laboratorio para su análisis inmediato (4). Para la colecta de la flora de microorganismos fotosintéticos, se utilizaron frascos ámbar de 250 mL adicionando unas gotas de lugol acético, para preservar el fitoplancton y formol al 40% para fijar el zooplancton presente en las muestras de agua colectada (5).

Análisis fisicoquímico de las muestras

A las muestras de agua se les determinó *in situ* pH (potenciómetro Orion 3 Star, Fisher Electron Corporation), temperatura (termómetro convencional de mercurio de 0,1° C de precisión) y salinidad (salinómetro-refractómetro C-1, modelo SZJ-S) (3). Los análisis fisicoquímicos se realizaron según el Standard Methods (6) y la ASTM (7, 8, 9). Las muestras frescas se utilizaron para determinar oxígeno disuelto (método 4500 O), alcalinidad total (método 2320) concentración de nitrógeno total Kjeldahl (NTK) (método N-total 4500 N-org), nitratos (método N-NO₃- 4500-NO₃-B), nitritos (método N-NO₂- 4500-NO₂-B), ortofosfatos (método 4500-P A, C y E), fósforo total (método 4500-P-B-C), sólidos suspendidos totales (SST) (método 2540-D) y volátiles (SSV) (método 2540 E), demanda bioquímica de oxígeno (DBO_{5,20}) (método 5210-B), demanda química de oxígeno (DQO) (método 5210-B), así como los metales níquel (Ni) y Vanadio (V) (método ASTM D5863-00a) (9). Parte de las muestras de agua se fijaron con HCl concentrado y se les practicaron análisis de hidrocarburos totales del petróleo (TPH) (método 5520-B) y de las fracciones de hidrocarburos: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA) (método ASTM D-2007-03) (7). En sedimento se determinó materia orgánica (método ASTM D2974-00) (8), porcentaje de crudo, fósforo total (método 4500-P.E), NTK (método 4500-Norg) y SARA (método ASTM D-2007-03) (6, 7). Mientras que, en el petróleo crudo se determinaron las fracciones de hidrocarburos (SARA) que lo componen

(método ASTM D-2007-03) (7). Todos los reactivos utilizados para los análisis de laboratorio fueron de grado analítico y las soluciones fueron preparadas con agua destilada-desionizada (10).

Análisis microbiológico de las muestras

Se cuantificaron las bacterias presentes en las muestras de agua y sedimento por la técnica de recuento en placas, realizando diluciones seriadas en solución salina fisiológica y sembrando en placas de agar tripticasa de soya (TSA) (método 9215C) (6) y en agar medio mínimo mineral (MMM) con queroseno al 1% como sustrato modelo de biodegradación. El MMM contenía (g/L): NH₄Cl 1,2 g; KNO₃ 2,4 g; CaCl₂.2H₂O 0,00067 g; Na₂SO₄ 2,4 g; MgSO₄.7H₂O 2,04 g; K₂HPO₄.3H₂O 0,65 g; KH₂PO₄.3H₂O 0,5 g; FeSO₄.7H₂O 0,02 g (11). Se seleccionó aproximadamente el 10% de las colonias aisladas para realizar la caracterización macroscópica y microscópica (tinción de Gram). Las pruebas bioquímicas, se realizaron siguiendo las indicaciones de los manuales para la identificación bacteriana (4, 12) y de los programas ABIS online versión 12.8 y Microrao Online Web Server. Se realizaron las siguientes pruebas a las cepas bacterianas aisladas: tinción de Gram, tinción de esporas, fermentación de azúcares (agar TSI), prueba de oxidación-fermentación de la glucosa (OF glucosa), producción de catalasa, producción de oxidasa, crecimiento en agar McConkey, reducción de nitratos, pruebas IMVIC: producción de indol, rojo metilo, Voges Proskauer y utilización del citrato, fenilalanina desaminasa, reacción de ureasa, degradación de azúcares: manitol, lactosa, glucosa, sacarosa, xilosa, sorbitol, galactosa, maltosa, fructosa, manosa, arabinosa, rafinosa y trehalosa; decarboxilación de aminoácidos: ornitina, lisina y arginina, crecimiento en NaCl al 7,5%, hidrólisis de la esculina, crecimiento en caldo KCN, producción de pigmentos y motilidad (4, 12). Se dispuso de un stock de las cepas bacterianas en agar conservación, en tubos de agar MMM + queroseno 1,0% y congeladas a -20°C en tubos eppendorf con caldo nutritivo y glicerol al 20%, a cada cepa se le asignó un código y se depositaron en el cepario del Laboratorio de Microorganismos Fotosintéticos de la Facultad Experimental de Ciencias de la Universidad del Zulia, con la finalidad de tener cepas de referencia.

Se realizó el recuento de hongos, mohos y levaduras de la misma forma respecto a las bacterias, pero en placas de agar papa dextrosa (PDA) (13). Luego se hicieron repiques de las colonias aisladas en PDA y en agar extracto de malta (EMA) para observar las características macro y microscópicas de los aislados, después de tres días de incubación a (30 ± 2)° C. Para la identificación de los especímenes, se hicieron observaciones

de la apariencia de la colonia y observaciones microscópicas del micelio mediante tinción con azul de algodón, y a través de claves taxonómicas (13). Las cepas fúngicas aisladas se mantuvieron en tubos con PDA en bisel, realizando repiques cada dos meses para mantenerlos viables.

Se determinó la densidad celular (cel/mL) del fitoplancton en las muestras de agua fresca y en las muestras fijadas con lugol acético, mediante recuento directo al microscopio óptico en cámara Neubauer (5) y a través de claves taxonómicas (pictóricas y dicotómicas) se logró la identificación de las mismas (14). Las bacterias asociadas a las microalgas se aislaron en placas de agar nutritivo y se preservaron en agar conservación y congeladas a -20°C en tubos penddorf con caldo nutritivo y glicerol al 20%.

El zooplancton se cuantificó por recuento directo al microscopio en cámara Sedgwick-Rafter, estimando el número de organismos, estos especímenes fueron identificados mediante claves taxonómicas (15).

Resultados y discusión

Las muestras petrolizadas (Tablas 1 y 2) mostraron una alta carga de hidrocarburos (673,4-821,7 mg/L en agua de la fosa), baja concentración de materia orgánica biodegradable (DBO_{5,20} <0,10 mg/L), de nutrientes (nitratos <0,025 mg/L, nitritos <0,002 mg/L, fósforo total 0,47-0,74 mg/L, ortofosfatos <0,15 mg/L), y pH ácido (5,10-5,90) que pueden afectar el tratamiento biológico. Sin embargo, la temperatura en el rango mesófilo ($30 \pm 2^{\circ}\text{C}$) y la baja salinidad (0 UPS) pueden favorecer el crecimiento microbiano (16, 17). Las fracciones de hidrocarburos en el crudo (48,1% de saturados, 23,6% de aromáticos, 19,4% de resinas y 8,9% de asfaltenos) indican que se trata de un petróleo de mediano a liviano, con elevado porcentaje de hidrocarburos saturados y aromáticos (7). La Ley Venezolana establece en su Gaceta Oficial N°5.212 del año 1998 (18), sobre las normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos, en las que se establece que el efluente debe contener < 20 mg/L de TPH para que pueda ser destinado a vertedero. Por tanto, el sistema de biorremediación que se implemente en la fosa petrolera, debe tratar de reducir los hidrocarburos hasta niveles no tóxicos para la biota, permisibles por la normativa venezolana.

Tabla 1. Análisis fisicoquímicos de las muestras de agua de la fosa petrolera

| Parámetro | Rango |
|--|-------------|
| Temperatura | 30±2° C |
| pH | 5,10-5,90 |
| Alcalinidad total (mgCaCO ₃ /L) | 8,00 |
| Salinidad (UPS) | 0,00 |
| DBO ₅₋₂₀ (mg/L) | <0,10 |
| DQO (mg/L) | 184,6-215,4 |
| Oxígeno Disuelto (mg/L) | 8,00-8,97 |
| SST (mg/L) | 61-235 |
| SSV (mg/L) | 35-47 |
| Nitritos (mg/L) | <0,002 |
| Nitratos (mg/L) | <0,025 |
| Nitrógeno total-Kjeldahl (mg/L) | 2,78-5,57 |
| Ortofosfatos (mg/L) | <0,15 |
| Fósforo total (mg/L) | 0,47-0,74 |
| TPH (mg/L) | 673,4-821,7 |
| SARA en agua petrolizada (%): | |
| Saturados | 86,73 |
| Aromáticos, resinas y asfaltenos | <4,5 |
| Ni y V (mg/L) | <0,02 |

DBO: Demanda bioquímica de oxígeno, DQO: Demanda química de oxígeno, SST: sólidos suspendidos totales, SSV: sólidos suspendidos volátiles, TPH (siglas en inglés): Hidrocarburos Totales del Petróleo, SARA: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

Tabla 2. Análisis fisicoquímicos de las muestras de sedimento y crudo de la fosa petrolera

| Parámetro | Media aritmética |
|----------------------------------|------------------|
| Materia orgánica (%) | 4,09±0,95 |
| Nitrógeno total Kjeldahl (mg/Kg) | 728,33±45,25 |
| Fósforo total (mg/Kg) | 40,77±11,18 |
| Crudo en sedimento (%) | 13,05±0,75 |
| SARA en sedimento (%): | |
| Saturados | 48,5 |
| Aromáticos | 33,5 |
| Resinas | 6,5 |
| Asfaltenos | 11,5% |
| SARA del crudo (%): | |
| Saturados | 48,1 |
| Aromáticos | 23,6 |
| Resinas | 19,4 |
| Asfaltenos | 8,9 |

SARA: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

En el agua petrolizada se caracterizaron varios grupos microbianos heterótrofos y fotosintéticos (Tabla 3), que estuvieron presentes aun cuando los análisis de nutrientes realizados no mostraron suficiencia de los mismos, como para estimular la abundancia de estos microorganismos. Los recuentos de hongos [(2,71 ± 0,49) x 10⁷ UFC/mL en agua y (2,25 ± 0,24) x 10⁶ UFC/g en sedimento)

y de bacterias (2,45 ± 0,34) x 10⁵ UFC/ml en agua y (2,83 ± 0,26) x 10⁵ UFC/g en sedimento] (Tabla 3), se comparan a los estimados por Itah y Essien, (19) en Nigeria, en microorganismos biodegradadores de alquitrán; aunque la población bacteriana fue menor a la reportada por León *et al.* (20) en la Faja Petrolífera del Orinoco en Venezuela.

Tabla 3. Microalgas, cianobacterias, bacterias fotosintéticas, bacterias heterótrofas y hongos en sedimento*, agua y crudo del pozo petrolero.**

| Grupo | Miembros representativos | Población |
|--------------------------------|--|--|
| Microorganismos fotosintéticos | <i>Chlorella</i> sp., <i>Coenochloris</i> sp., <i>Chlorococcum</i> sp., <i>Scenedesmus</i> sp., <i>Chlamydomonas</i> , <i>Trachelomonas</i> sp., <i>Lepocinclis</i> sp., <i>Oscillatoria</i> sp., <i>Euglena</i> sp ** , <i>Leptolyngbya</i> sp **, <i>Anabaena</i> sp **, bacterias fotosintéticas no identificadas | 4,15±1,43x10 ⁶ org/mL |
| Hongos | Deuteromicetos (<i>Aspergillus flavus</i> y <i>Penicillium</i> sp.) | 2,71±0,49x10 ⁷ UFC/mL 2,25±0,24x10 ⁶ UFC/g* |
| Rotíferos | <i>Macrotrachela quadricornifera</i> y <i>Euchlanis dilatata</i> | 2,09±1,50x10 ¹ org/mL |
| Bacterias [£] | Bacilos Gram (+) (11 cepas) Bacilos Gram (-) (20 cepas) <i>Flavobacterium aquatile</i> ** <i>Vibrio metschnikovii</i> ** <i>Moraxella osloensis</i> ** | 2,45±0,34x10 ⁵ UFC/mL 2,83±0,26x10 ⁵ UFC/g* |

£Sólo se hace referencia a las bacterias asociadas al petróleo crudo.

La escasez de cianobacterias en las muestras de agua petrolizada puede deberse al pH ácido, puesto que estos microorganismos requieren de pH alcalino para su crecimiento (21). Se obtuvo especies de *Oscillatoria* sp., *Anabaena* sp. y *Leptolyngbya* sp., la primera en muestras de agua petrolizada y las otras dos asociadas al crudo. Tanto *Oscillatoria* sp. como *Anabaena* sp. han sido reportadas en fosas petroleras de Venezuela (22). Varios trabajos han evaluado la eficiencia de biodegradación de hidrocarburos en agua y sedimento contaminados por acción de cianobacterias (23, 24). Las microalgas observadas: *Chlorella* sp., *Coenochloris* sp., *Chlamydomonas* sp., *Chlorococcum* sp. y *Scenedesmus* sp. (División Chlorophyta), también han sido referidas por su participación en la remoción de hidrocarburos aromáticos y en estudios de fitotoxicidad a partir de diferentes fuentes (25, 26, 27). Las euglenofitas, *Euglena* sp., *Lepocinclis* sp. y *Trachelomonas* sp., se han empleado en estudios sobre fitotoxicidad con hidrocarburos aromáticos y con metales pesados (28, 29).

En la Tabla 3 puede observarse que los recuentos fúngicos superaron a los bacterianos en las muestras, lo que puede deberse al pH ácido que favorece el desarrollo de los hongos (13). Sin embargo, a pesar de la mayor abundancia, se observó un menor número

de especies. Solo se aislaron dos cepas: *Penicillium* sp. y *Aspergillus flavus* (Phylum Ascomycota, Clase Eurotiomycetidae, Familia Trichocomaceae). Varios trabajos han reportado a *Aspergillus flavus* con alto potencial biorremediador al degradar hidrocarburos aromáticos (30) y hexadecano en consorcio con *Bacillus cereus* (31). También se ha señalado a *Penicillium* CHY-2 con acción degradativa de alifáticos e hidrocarburos poliaromáticos (32). En la Bahía de Amuay (Venezuela), se logró el aislamiento de cepas de *Aspergillus flavus* y *A. niger* con capacidad de remoción de hidrocarburos poliaromáticos del 70-80% de 1 a 3 meses y del 100% en un año (33). Un estudio de meta-análisis sobre la biodiversidad y potencial hidrocarbonoclastico de hongos aislados de crudos y sus derivados, demostró que *Aspergillus* es uno de los géneros más frecuentemente aislados (17%), con capacidad de remoción de hidrocarburos del 52% (34).

En la fosa petrolera se observaron miembros del Phylum Rotifera: *Macrotrachela quadricornifera* y *Euchlanis dilatata* como parte del zooplancton, lo cual apunta al establecimiento de productividad secundaria en ese ambiente. Se ha evaluado el efecto de hidrocarburos poliaromáticos como el benzo [a] pireno en comunidades zooplanctónicas de ecosistemas acuáticos (35) y se han identificado

genes del citocromo P₄₅₀ como respuesta de *Brachionus* (modelo de rotíferos) a la exposición al benzo [a] pireno (36).

De las 31 cepas bacterianas aisladas 22, (70,96%) provinieron del agua petrolizada y 9 (29,04%) del sedimento, con predominio de bacilos Gram negativos en agua y de bacilos Gram positivos en sedimento, lo que puede relacionarse con la mayor carga de hidrocarburos en sedimento (Tabla 2). El sedimento parece condicionar el desarrollo de bacterias esporuladas capaces de resistir a condiciones ambientales adversas (17), desplazando competitivamente al resto de la microflora bacteriana Gram negativa. En tanques de almacenamiento de combustible diesel también se ha observado el predominio de bacterias Gram positivas (91,3%) sobre las Gram negativas (7,3%) (37). En Campo Moga, estado Zulia (Venezuela) se logró el aislamiento de siete cepas bacterianas (seis bacilos Gram negativos y un bacilo Gram positivo) que conformaron un cultivo mixto para la biorremediación del suelo contaminado con petróleo, obteniendo remociones de hasta el 90% de los hidrocarburos (38).

Las 15 especies bacterianas aisladas a partir de muestras de agua y sedimento de la fosa petrolera se encontraron repartidas en 10 géneros bacterianos diferentes. La presencia de enterobacterias: *Enterobacter abscuriae* y *Butiauxella agrestis* (12,90%), *Pantoea agglomerans* y *Yersinia rodheii* (3,22%) en la fosa petrolera indican contaminación fecal (17), lo que puede atribuirse a descarga de materia fecal por la avifauna o por la actividad ganadera de la zona. En la faja petrolífera del Orinoco (Venezuela) también se aislaron los géneros *Enterobacter* (50%) y *Pantoea* (14,29%), entre otros, como potenciales biorremediadores de desechos petrolizados de la zona (20). *Enterobacter abscuriae* se ha reportado como productora de biosurfactantes ramnolípidos que solubilizan el fenantreno (39). Por su parte, *Yersinia* se ha registrado como degradadora de diesel (40) y *Pantoea* como productora de surfactantes durante el crecimiento en hidrocarburos (41). *Butiauxella agrestis* estuvo presente en un 12,90% de los aislados, y también se ha recuperado de suelos contaminados con aceite de turbina (42). De la familia Vibrionaceae se aisló la especie *Vibrio metschnikovii* tanto de muestras de agua (6,45%) como asociada al crudo. Esta especie se ha reportado en un efluente proveniente de una industria fármaco-química (43), con alta capacidad de remoción de materia orgánica y de color del efluente; otras especies de *Vibrio* han realizado la degradación completa de ciertas fracciones de crudo (44) y de diesel en suelos contaminados (45). Como miembros de la Familia Moraxellaceae se obtuvieron las especies *Moraxella ovis* y *M. osloensis* (3,22%, respectivamente) a

partir del agua petrolizada, además, esta última especie también se aisló del crudo. Esta bacteria se ha encontrado como degradadora de diesel en suelos contaminados (45). Se aisló *Burkholderia mallei* a partir del agua petrolizada (6,45%). Varios trabajos señalan al género *Burkholderia* (Familia Burkholderiaceae) en la biodegradación de diversos hidrocarburos aromáticos a partir de diesel (46) y de crudo proveniente de refinerías petroleras con suelo salino (47). De las muestras de agua se obtuvo un aislamiento (3,22%) de *Pseudomonas aeruginosa*. Se han reportado cepas de *Pseudomonas aeruginosa* aisladas de sedimento marino como biodegradadoras de fracciones de alcanos contenidos en el petróleo crudo (48), con capacidad de decolorar el 2,6 diclorofenol indofenol y de biodegradar parafinas presentes en el petróleo crudo (49). Asimismo, se aisló una cepa de *Pseudomonas stutzeri* (3,22%) de la fosa petrolera. Esta cepa se ha aislado se suelos contaminados con petróleo y se ha reportado como biodegradadora de derivados alquilo de hidrocarburos aromáticos (ilbutilbenceno, sec-butilbenceno, ter-butilbenceno e iso-butilbenceno) en presencia de surfactantes tipo ramnolípidos (50) y también como una potente degradadora de fenantreno a elevadas concentraciones (51). De las cepas bacterianas asociadas al crudo, *Flavobacterium aquatile* (Familia Flavobacteriaceae) ha sido reportada como biodegradadora de hidrocarburos en tratamientos a gran escala de aguas subterráneas contaminadas con hidrocarburos, siendo el género dominante (41%) entre otras bacterias (52). Por su parte, la cepa de *Chromobacterium violaceum* (Familia Neisseriaceae) que se aisló a partir de muestras de agua y de sedimento del pozo petrolero (6,45%), se ha encontrado relacionada con la biodegradación de diferentes compuestos hidrocarbonados como el alquitrán (19) y también en la biolixiviación de oro a partir de desechos electrónicos (53). Las bacterias Gram positivas predominantes pertenecieron al género *Bacillus*. De las especies encontradas solo en sedimento están: *B. coagulans* con el mayor número de aislamientos (19,35%), *B. circulans*, *B. licheniformis* (6,45%) y *B. subtilis* (3,22%). Varios trabajos han indicado la participación de especies de *Bacillus* en la degradación de diversidad de contaminantes petrolizados como *n*-alcanos de cadena larga (54), hidrocarburos clorados bajo condiciones salinas (55) e hidrocarburos poliaromáticos como el acenaftileno, el acenafteno y el indeno pireno (56).

Conclusiones

Las poblaciones microbianas caracterizadas en este trabajo parecen estar adaptadas a las condiciones fisicoquímicas de la fosa petrolera

de baja concentración de nutrientes, pH ácido del agua, escasa materia orgánica y alta concentración de hidrocarburos. Se logró el aislamiento de dos especies fúngicas (*Aspergillus flavus* y *Penicillium* sp.), 15 especies bacterianas (*Enterobacter absuriae*, *Pantoea agglomerans*, *Yersinia rodheii*, *Butiauxella agrestis*, *Vibrio metschnikovii*, *Moraxella ovis*, *M. osloensis*, *Burkholderia mallei*, *Pseudomonas aeruginosa*, *P. stutzeri*, *Flavobacterium aquatile*, *Chromobacterium violaceum*, *Bacillus coagulans*, *B. circulans* y *B. licheniformis*), tres especies de cianobacterias (*Oscillatoria* sp., *Anabaena* sp. y *Leptolyngbya* sp.), ocho especies microalgales (*Chlorella* sp., *Coenochloris* sp., *Scenedesmus* sp. y *Chlamydomonas* sp., *Euglena* sp., *Lepocinclis* sp., y *Trachelomonas* sp.) y dos especies de rotíferos (*Macrotrachela quadricornifera* y *Euchlanis dilatata*).

Los microorganismos aislados en este trabajo, especialmente las bacterias, microalgas y los hongos, pueden emplearse potencialmente como biocatalizadores para la biorremediación de la fosa petrolera.

Referencias bibliográficas

- MADRID M., CATALDI A. **Caracterización de las fosas petroleras y sitios contaminados por crudo a través de métodos geofísicos y sensores geoquímicos en sitio.** TRX Consulting N° 16839.2002.
- ABED R., SAFID N., KÖSTER J, EL-NAHHAL Y., RULLKÖTTER, J., GARCIA-PICHEL, F. **Appl. Environ. Microb.** 68 (4):1674-1683. 2002.
- ITOPF. **Muestreo y monitorización de derrames de hidrocarburos en el medio marino.** Documento de información técnica 14. ITOF Ltd. Londres (Reino Unido). 2-12. 2012. Disponible en: https://www.itopf.org/uploads/translated/Final_TIP_14_2012_SP.pdf. Fecha de consulta: 15/10/2016.
- MC FADDIN J. **Pruebas Bioquímicas para la Identificación de Bacterias de importancia Clínica.** Tercera Edición. Editorial Médica Panamericana. Buenos Aires (Argentina). 451-673. 2003.
- GUILLARD R. R. L. Handbook of physiological methods. Culture methods and growth measurements. (Ed. Stein J. R.). Cambridge University Press, Cambridge, (USA). 1- 280. 1973.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard methods for examination of water and wastewater. (Eds. Eaton A. D., Clesceri L. S., Franson M. H. A., Rice E. W., Greenberg, A. E.). 21th Edition. American Public Health Association. New York. (USA). 1- 1427. 2005.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method. Designation: D 2007-98. Annual Book of ASTM Standards, 14.02. Philadelphia (USA). 1-4. 1998.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for moisture, ash and organic matter of peat and other organic soils. Designation: D 2974-00. West Conshohocken, Pensilvania (USA). 2000.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for determination of nickel, vanadium, iron and sodium in crude oil and residual fuels by flame atomic absorption spectrometry. Designation: D 5863-00a. West Conshohocken, Pensilvania (USA). 2016.
- CASTRO, J. Manual de procedimientos para la preparación de soluciones en los laboratorios de caracterización y calidad del agua y operación plantas de tratamiento de aguas. Instituto Politécnico Nacional, Secretaría Académica, Dirección de Educación Media, Centro de Estudios Científicos y Tecnológicos "Miguel Othón De Mendizabal". Ciudad de México (México). 6-8. 2013.
- JOBSON A, COOK F. D., WESTLAKE D.W.S. **Appl. Microb.** 23 (6):1082-1089. 1972.
- GARRITY G., BRENNER D. J., KRIEG N. R., STALEY, JAMES R. (Eds.) **Bergey's Manual of Systematic Bacteriology. Volume 2: The Proteobacteria Part B: The Gammaproteobacteria.** Springer US. (USA). XXVIII, 1106. 2005.
- CAMPBELL M. C., STEWART J. L. Identification of individual fungal isolates, (Eds. Tomasso, E., Zirken M.). **The Medical Mycology Handbook.** Jhong Wiley & Sons, New York, (USA). 1-436. 1980.
- VALADEZ F., ROSILES-GONZÁLEZ G., CARMONA J. **Cryptogamie.** 31(3): 305-319. 2010.
- MYERS P. R., ESPINOSA C. S., PARR T., JONES G. S., HAMMOND H., DEWEY T. A. **The Animal Diversity Web (Online).** Phylum Rotifera (rotifers). 2006. Disponible en: <http://www.animaldiversity.org>. Fecha de consulta: 16/12/2018).
- EWEIS J. B., ERGAS S., CHANG D., SCHROEDER E. D. **Principios de Biorrecuperación**

- (Biorremediation). Mc Graw Hill. Madrid (España). 76-130.1999.
17. MADIGAN M., MARTINKO J., BENDER K., BUCKLEY D & STAHL D. Brock. *Biología de los Microorganismos* 14a Edición. Pearson Educación. Madrid (España). 77-183. 2015.
 18. GACETA OFICIAL DE LA REPÚBLICA DE VENEZUELA, Año CXXIII-Mes III N° 5.021 Extraordinario. Decreto, 883. Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua o efluentes líquidos. Caracas (Venezuela).1995.
 19. ITAH, A.Y., ESSIEN, J.P. *World J. Microb. Biot.* 21: 1317-1322.2005.
 20. LEONY., DESISTOA., INOJOSAY., MALAVERN., NARANJO-BRICEÑO L. *Rev. Est. Transdisciplin.* 1(2): 12-25. 2009.
 21. ABALDE J., CID A., FIDALGO P., TORRES E., HERRERO C. *Microalgas: cultivo y aplicaciones* Primera Edición. Editorial Universidade da Coruña. Coruña. (España). 20-278.1995.
 22. SULBARÁN S. *Microalgas presentes en fosas de desechos petrolizados del estado Zulia.* (Trabajo Especial de Grado para obtener el título de Licenciada en Biología). Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela). 34-98. 2005.
 23. PATEL J. G., KUMAR N., KUMAR R. N, KHAN S. M. *Polycycl. Arom. Comp.* 36 (1):72-87, 2016.
 24. ALBERT E., TANEE FBG, J. *Microb. Biot.* 1(3): 140-147. 2011.
 25. EL-SHEEK M. M., HAMOUDA R. A., NIZAM A. A. *Int. Biodeter. Biodegr.* 2: 67-72. 2013.
 26. AKSMANN A., POKORA W., BASCIK-REMISIEWICZ, A., DETTLAFF A. *Ecotox. Environ. Safe.* 110: 31-40. 2014.
 27. SUBASHCHANDRABOSE S. R., MEGHARAJ M., VENKATESWARLU K., NAIDU R. *Environ. Sci. Pollut. R.* 22: 8876-8889. 2015.
 28. BÁCSI I., GONDA S., B-BÉRES, V. *Ecotoxicology* 24: 823-834. 2015. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1427-7>. Fecha de consulta 14/10/2016.
 29. PENG C., WHALEE J., TEIMOURI H., NG J. C. J. *Hazard. Mater* 284 (2): 10-18. 2015.
 30. MARUTHI, Y., HOSSAIN, K., THAKRE, S. *Eur. J. Sust. Devel.* 2(1): 42-57. 2013.
 31. PERERA M., WIJAYARATHNA, D., WIJESUNDERA, S. *BMC Microb.* 19: 78-84. 2019.
 32. GOVARTHANAN M., FUZISAWA S., HOSOGAI T., CHANG Y. *RSD. Adv.* 7:20716-20723. 2017.
 33. ARAUJO J., YEGRES C. F., BARRETO C. G., ANTEQUERA A., DE POOL B., ROJAS Y. *Rev. Cubana Quím.* 28 (2): 703-735. 2016.
 34. PERNÍA B., DEMEY J. R., INOJOSA Y., NARANJO-BRICEÑO L. *Rev. Latinoam. Biotecnol. Amb. Algal.* 3(1):1-39. 2012.
 35. IKENAKA Y., SAKAMOTO M., NAGATA T., TAKAHASHI H., MIYABARA Y., HANAZATO T., ISHIZUKA M., ISOBE T., KIM J. W., CHANG K. H. *J. Toxicol. Sci.* (38): 131-136.2013.
 36. PARK C., HAGIWARA A., GIPARK H., LEE J. S. *Comp. Biochem. Phys. B.* 29: 185-192. 2019.
 37. RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ C. E., RODRÍGUEZ-CAVALLINI E., BLANCO R. *Rev. Biol. Trop.* 57(3): 489-504. 2009.
 38. ARAUJO I., MONTILLA M., CÁRDENAS C., HERRERA L., ANGULO N., MORILLO G. *Interciencia.* 31(4): 268-275. 2006.
 39. HOŠKOVÁ M., JEŽDÍK R, SCHREIBEROVÁ O., CHUDOBA J., ŠÍR M., ČEJKOVÁ A., MASÁK J., JIRKŮ V., ŘEZANKA T. *J. Biotechnol.* 193 (10): 45-51. 2015.
 40. AHAMED F., HASIBULLAH M., ANWAR M.N. *Bangladesh J. Microbiol.* 27(1):10-13. 2010.
 41. VASILEVA-TONKOVA E., GESHEVA Y. V. *Curr. Microbiol.* 54 (2):136-41. 2007.
 42. HITOSHITO I., HOSOKAWA R., MORIKAWA M., OKUYAMA H. *Int. Biodeter. Biodegr.* 61 (3):223-232. 2008.
 43. MIJAYLOVA P., MOELLER, G., BUSTOS, C. *Water Sci. Technol.* 58(1): 29-36. 2008.
 44. HARWATI T., KASAI Y., KODAMA Y., SUSILLANINGSIH D., WATANABE K. *Microbes Environment.* 22 (4), 412-415.2007.
 45. BHASHEER S. K., UMAVATHI, S., BANUPRIYA D., THANGAVEL M., THANGAM Y. *Int.J. Curr. Microb. Appl. Sci.* 3 (11):363-369. 2014.
 46. MOHANTY S., MUKHERJI S. *Appl. Microbiol. Biot.* 94:193-204.2012.
 47. BAYOUMI R. A. *J. Appl. Sci. Res.* 5(2):197-211.2009.

-
48. PASUMARTHI R., CHANDRASEKARAN S., MUTNURI S. *Mar. Pollut. Bull.* 76 (1-2): 276-282. 2013.
49. VARJANI S. J., UPASANI V. *Bioresource Technol.* 222:195-201. 2016.
50. KACZOREK E., SAŁEK K., GUZIK U., JESIONOWSKI T., CYBULSKI Z. *Chemosphere.* 90(2): 471-478. 2013.
51. SINGH P., TIWARY B. N. *Biocatal. Agr. Biotechnol.* 10: 20-29. 2017.
52. POI G., SHAHSAVARI E., ABURTO-MEDINA A., MOK P. C., BALL A. S. *J. Environ. Manage.* 214: 157-163. 2018.
53. LIU R., LI J., GE Z. *Procedia Environ. Sci.* 31: 947-953. 2016.
54. YU J., CAI W., ZHAO S., WANG W., CHEN J. *Chinese J. Chem. Eng.* 21 (7): 781-786. 2013.
55. LU M., ZHANG Z., WEI S., SUN S. J. *Petrol. Sci. Technol.* 27: 1895-1905. 2011.
56. ESKANDARIS., HOODAIM., TAHMOURESPOUR A., ABDOLLAHLA., BAGHI T. M., ESLAMIAN S., ALI-ASKARI K. O. *J. Geograp. Environ. Eart. Sci.* 11 (2): 1-11. 2017.

Tráfico ilegal de fauna silvestre en las principales carreteras del noroccidente de Venezuela

Irama Perozo-Díaz¹; Daniela Rojas-Cañizales¹; Nínive Espinoza-Rodríguez¹; Héctor Barrios-Garrido^{1,2}*

¹Laboratorio de Ecología General y Centro de Modelado Científico (CMC), Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Venezuela.

²TropWATER – Centre for Tropical Water & Aquatic Ecosystem Research, James Cook University, Australia.

*E-mail: hbarriosg@fec.luz.edu.ve

Recibido: 08-04-2019 Aceptado: 11-06-2019

Resumen

El tráfico ilegal de fauna silvestre en Venezuela es una de las mayores amenazas a la biodiversidad. Esta investigación tuvo como objetivos: i) registrar las especies vendidas ilegalmente en cuatro de principales carreteras del noroccidente de Venezuela, ii) identificar el tipo de uso y precio de los productos comercializados, y iii) conocer los estados de conservación para las especies observadas. Los muestreos fueron realizados entre el 2008 y 2010 en las rutas viales: (a) Falcón-Zulia, (b) Carretera Panamericana, (c) San Francisco-Machiques-Colon (Troncal 6), y (d) Troncal del Caribe-Castilletes. Se emplearon muestreos aleatorios por conveniencia, observación directa, y entrevistas (informales y semi-estructuradas). Los reptiles fueron el grupo taxonómico con más especies traficadas (32,14%; n= 9), seguido de mamíferos (25%; n= 7), aves (21,42%; n= 6); peces (14,3%; n= 4), e invertebrados (7,14%; n= 2). El 50% (n= 14) de las especies observadas se hallan categorizadas como especies amenazadas por la Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza (UICN), y el principal uso identificado fue el consumo (75%, n= 21). Los entrevistados afirman que la principal razón para realizar esta actividad ilícita es (i) carencia de fuentes económicas, y (ii) escaso monitoreo por parte de autoridades ambientales. Es necesario establecer medidas efectivas para la vigilancia y control de fauna silvestre en el área.

Palabras clave: estados de conservación; especies amenazadas; marco legal ambiental; neotrópico; pobreza; UICN.

Illegal wildlife trafficking on the main highways in north-western of Venezuela

Abstract

Illegal wildlife trafficking is one of the greatest threats to biodiversity in Venezuela. Our research aims were: (i) to register the trafficked species on four of the country's north-western regional highways; (ii) to identify type of use and prices of the commercialised products, and (iii) to assess the conservation status of the species observed. Surveys were conducted following the convenience protocol between 2008 and 2010 on the following road routes: (a) Falcón-Zulia, (b) Pan-American Highway, (c) San Francisco-Machiques-Colon (Main road 6), and (d) Troncal del Caribe-Castilletes main road. We conducted aleatory convenience samplings, direct observation, and interviews (informal and semi-structured). Reptiles were the taxonomic group with most trafficked species (32.14%, n= 9), then mammals (25%, n= 7), birds (21.42%, n= 6); fish (14.3%, n= 4), and invertebrates (7.14%, n= 2). According to their conservation status, 50% (n= 14) of the species documented during this research are categorized as threatened by the International Union for Conservation of Nature (IUCN), and the main identified use was direct consumption (75%, n= 21). The interviewees affirmed that the main reasons to carry out this illegal activity are (i) lack of alternative economic sources, and (ii) little or no monitoring by environmental authorities. Effective strategies to surveillance and control to minimize this threat towards biodiversity are urgently needed.

Key Words: conservation status; threatened species; environmental legal framework; neotropic; poverty; IUCN.

Introducción

A nivel mundial se estima que el comercio de fauna silvestre genera entre 7.8 y 10 mil millones de USD anuales [1]. Esta industria multimillonaria ocasiona disminución de las poblaciones naturales de las especies traficadas, destrucción de sus hábitats; así como diversas consecuencias a nivel social y económico para los países y las localidades involucradas [1, 2]. Actualmente, el comercio de fauna silvestre es el tercer negocio más lucrativo en el mundo después del tráfico de drogas, armas y humanos [2, 3].

A nivel nacional e internacional se han creado una serie de reglamentos, estrategias y leyes para la protección y manejo de las diferentes especies que se ven amenazadas en gran medida por su comercialización y tráfico [4], la violación de estas leyes es conocido como crimen de vida silvestre o tráfico ilegal de vida silvestre, y se define como; cualquier acción sobre especies de flora o fauna que influyan directa y negativamente sobre la sobrevivencia de las poblaciones en su estado natural. Estas acciones pueden ser sacrificio, captura, y/o comercio de especies protegidas [4, 5, 6].

En Latinoamérica, los principales exportadores de tráfico de fauna silvestre son: Colombia, Perú y Brasil [3], desde los cuales se exportan especies principalmente hacia la Unión Europea, mientras que otros países como México, Argentina y Paraguay también exportan especies casi exclusivamente hacia España [6, 7, 8]. Un factor altamente relacionado con el tráfico de fauna silvestre es la condición socioeconómica presente en los países latinoamericanos, diversos estudios señalan la problemática del subdesarrollo, la falta de educación, y la pobreza como potenciales causas de la práctica de tráfico ilegal de especies [2, 3, 9].

En Venezuela el uso de la fauna silvestre tradicional, de subsistencia y comercial ha sido documentado durante décadas [9, 10, 11]. La evaluación realizada por Rodríguez (2000) [9], hace referencia del incremento en el decomiso de fauna silvestre con destino internacional por parte de autoridades ambientales entre los años 1993

y 1998, y los relaciona con el estado económico del país en ese momento, siendo este el principal causante del aumento en número y frecuencia del comercio ilegal de fauna silvestre para esas fechas. Sin embargo, el uso tradicional y comercial de fauna silvestre sigue aún sin ser cuantificado de manera sistemática en el país y por lo tanto se desconoce el impacto que este pueda infligir sobre el estado de las poblaciones involucradas evitando así poder establecer estrategias efectivas de conservación y manejo de estas [10, 11].

La naturaleza ilícita de esta práctica hace de su evaluación un reto para los investigadores; además del actual escenario de crisis inflacionaria en Venezuela [12], la falta de datos actualizados sobre la distribución y situación actual de las especies ha impulsado investigaciones a nivel nacional enfocadas en responder estas interrogantes con el fin de conocer las especies más afectadas por el tráfico de fauna silvestre, el estado poblacional y el grado de amenaza ante el tráfico ilegal [11, 12, 13]. Por lo mencionado anteriormente, esta investigación tiene como objetivos: I) registrar el número de especies vendidas ilegalmente en cuatro rutas viales principales del noroccidente de Venezuela, II) identificar el tipo de uso y precio de los productos derivados de la fauna silvestre, y finalmente, III) conocer los estados de conservación, según la Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza (UICN) y por el Libro Rojo de la Fauna Venezolana (LRFV), para las especies identificadas como objeto del tráfico ilegal en las principales carreteras al noroccidente de Venezuela.

Materiales y métodos

Área de estudio

El estudio se realizó en cuatro de las principales rutas viales de la región noroccidental de Venezuela las cuales conectan los estados Zulia, Falcón, Trujillo y Lara: (I) La autopista interestatal Falcón-Zulia, (II) la autopista Troncal 1 (conocida comúnmente como "La Avenida Panamericana"), (III) la autopista regional 'Machiques-Colón' y (IV) la autopista regional Troncal 6, o 'Troncal del Caribe' (Tabla 1; Figura 1).

Tabla 1. Rutas viales del noroccidente de Venezuela documentadas en el estudio.

| Código | Rutas viales evaluadas | Distancia (Km) | Ruta inicial del recorrido | Ruta final del recorrido | Número de puestos de venta ilegal de fauna |
|--------|------------------------|----------------|--|---|---|
| I | Falcón-Zulia | 33 | Cabecera del Puente Generalísimo Rafael Urdaneta. Edo. Zulia | Intersección Regional carretera Coro-Punto Fijo, Edo. Falcón. | 1 restaurante 32 vendedores informales e itinerantes |

| | | | | | |
|-----|---|-----|--|---|--|
| II | Carretera Panamericana | 763 | Cabecera del Puente Generalísimo Rafael Urdaneta, Edo. Zulia | Entrada a Ejido, Edo. Mérida | 2 restaurantes 12 vendedores informales e itinerantes |
| III | San Francisco-Machiques-Colón (Troncal 6- vía Perijá) | 360 | Cruce Km 4. Calle 148, San Francisco, Edo. Zulia | Entrada al poblado de Encontrados, Edo. Zulia | 1 restaurante 5 vendedores informales e itinerantes |
| IV | Troncal del Caribe-Rabito-Castilletes* | 202 | Comando Zona 11 de la GNB Zulia ("CORE 3"), Edo. Zulia | Poblado de Castilletes, Alta Guajira Venezolana, Edo. Zulia | 3 restaurantes 5 mercados locales 16 vendedores informales e itinerantes |

* Hasta el poblado de "Los Filuos" en donde luego se incluyó la porción 'Los Filuos-Castilletes' en el Alta Guajira venezolana (Municipio Guajira, Estado Zulia). Las rutas viales evaluadas se encuentran referidas en la **Figura 1**.

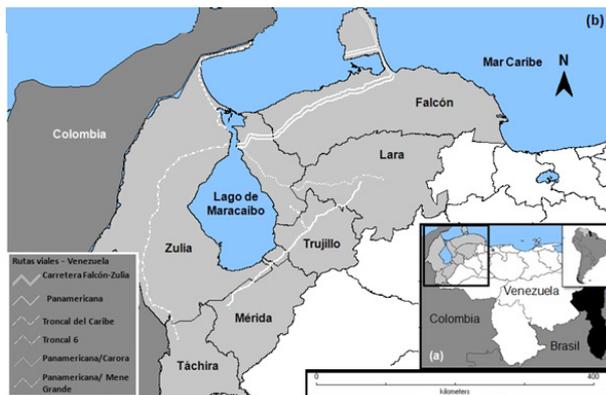


Figura 1. Área de estudio. (a) ubicación relativa Venezuela respecto a Suramérica, y del área de estudio respecto a Venezuela. (b) Región noroccidental de Venezuela, donde se ubican las cuatro rutas viales donde se realizó el estudio.

Colecta y análisis de datos

Según lo estipulado en la Ley para la Protección de la Fauna Silvestre en territorio venezolano (1970, Gaceta Oficial 29.289), en su artículo 2, describe como Fauna Silvestre aquellos "mamíferos, aves, reptiles y batracios que viven libremente y fuera del control del hombre y a los animales de igual naturaleza amansados o domesticados, que tornen a su condición primitiva y que por ello sean susceptibles de captura, como lo son los animales silvestres apresados por el hombre y que posteriormente recobren su libertad" [15]; excluyendo a la fauna acuática y a la mayor parte de la fauna terrestre como lo son los invertebrados, considerando primordialmente las especies de interés cinegético y comercial. En años posteriores se amplía dicha definición y se incluyen todas las

especies que se determinan como un componente de la Diversidad Biológica, es decir "variabilidad de organismos vivos de cualquier fuente, incluidos, entre otros los ecosistemas terrestres y marinos y otros ecosistemas acuáticos y los complejos ecológicos de los que forman parte, comprende la diversidad dentro de cada especie, entre las especies y de los ecosistemas" [16]. Así mismo, el comercio, caza y uso de productos y/o subproductos de la fauna silvestre está prohibida en el territorio nacional y la posibilidad de alguna de estas actividades está sujeta a la obtención de licencias específicas individuales e intransferibles para cada caso [16].

Bajo estas premisas se compiló la información sobre tráfico y/o comercio ilegal de fauna silvestre que ocurre en las principales carreteras de la zona noroccidental de Venezuela (Figura 1). Esta fue obtenida mediante entrevistas informales y semi-estructuradas a lugareños que ofrecían fauna silvestre en el área de estudio (n=37) durante los años 2008-2010 [17], de manera aleatoria y oportunista [18]. Se realizaron 24 recorridos en la Falcón-Zulia, 14 recorridos en la Carretera Panamericana, 8 recorridos en la San Francisco-Machiques-Colón (Troncal 6), y 72 recorridos en la Troncal del Caribe-Castilletes para un total de 118 recorridos. Es importante destacar que, debido a la naturaleza ilícita de la actividad de comercializar fauna silvestre, la información recopilada pudiese ser utilizada en contra de las personas que la proveyeron; sin embargo, en las entrevistas realizadas en este estudio se mantuvo el anonimato por ambas partes (entrevistador y entrevistado) dada la sensibilidad de la información obtenida, así como por razones de seguridad para el equipo investigador.

Cada entrevista estuvo dirigida a responder y recopilar información asociada a cada hallazgo de venta de fauna silvestre (Tabla 2). Por ejemplo,

condición del animal, ya sea ejemplar vivo (para su venta como mascota) o muerto, forma de comercialización (venta de su carne por Kg. u otro derivado, o servido para su consumo), entre otros [17].

La identificación de los especímenes o individuos de fauna silvestre registrados en este estudio se realizó mediante observaciones directas [18, 19, 20, 21, 22] y se fotografiaron cuando fue permitido expresa y claramente por los vendedores (Figura 2). Los datos

de fauna silvestre colectados fueron clasificados y registrados según el tipo de uso en 3 categorías no excluyentes: I) Venta directa de especímenes enteros o sus partes para consumo (carne, huesos, huevos), II) Venta como mascotas, y III) usos varios (incluyen medicinales y decorativos). A las especies registradas, se consultó su categoría de amenaza, a nivel internacional bajo las categorías establecidas por la UICN, y a nivel nacional por el Libro Rojo de la Fauna Venezolana (LRFV) (2015) (Tabla 2) [23].

Tabla 2. Características de los hallazgos realizados a lo largo del periodo de muestreo. Nombre común y científico del ejemplar identificado, forma de comercialización, precio, estado de conservación (UICN/LRFV) y ruta vial donde se realizaron observaciones/registros de dichos ejemplares.

| | Nombre Común | Nombre Científico | Sub-producto | Precio para el año 2010 (US\$) | Categoría de Amenaza UICN | LRFV | Rutas viales donde se observó |
|-----------|-----------------------------------|--|----------------|--------------------------------|---------------------------|------|-------------------------------|
| Mamíferos | Manatí | <i>Trichechus manatus</i> | Carne | 11.53/Kg | VU | CR | IV |
| | Tonina del Lago | <i>Sotalia guianensis</i> | Carne | 60.76/Kg | DD | VU | I; IV |
| | Conejo | <i>Sylvilagus floridanus.</i> | Carne | 3.84/Ejemplar | DD | DD | I; II; IV |
| | Lapa/Pacarana | <i>Cuniculus sp.</i> | Carne | 15.38/Plato | LC | NT | II |
| | Venado | <i>Mazama americana,</i> <i>Odocoileus virginianus.</i> | Carne | 23.07/Plato | DD | LC | II; III |
| | Ardilla | <i>Sciurus granatensis.</i> | Mascota | 9.61/Ejemplar | LC | DD | III |
| Aves | Cardenalito | <i>Spinus cucullata</i> | Mascota | 115.38 c/u | EN | CR | I; II |
| | Jilguero cariamarillo | <i>Spinus yarrellii</i> | Mascota | 115.38 c/u | VU | EN | I; II |
| | Loro cara sucia | <i>Eupsittula pertinax</i> | Mascota | 23.07/Par | LC | DD | I; II; IV |
| | Perico Ala marrón o Loro vivito** | <i>Brotogeris jugularis</i> | Mascota | 19.23/Par | LC | DD | I; IV |
| | Guacamayo militar | <i>Ara militaris</i> | Mascota | 307.69/Par | VU | CR | II |
| | Cotúa | <i>Phalacrocorax brasilianus</i> | Carne | 19.23/ Ejemplar | LC | DD | IV |
| Reptiles | Caimán de la costa | <i>Crocodylus acutus</i> | Carne | 15.38 por Kg | VU | EN | IV |
| | Tortuga verde | <i>Chelonia mydas</i> | Carne | 23.07 por Kg | EN | EN | I; IV |
| | Tortuga carey | <i>Eretmochelys imbricata</i> | Carne | 17.30 por Kg | CR | CR | I; IV |
| | Tortuga caguama | <i>Caretta caretta</i> | Carne | 11.53 por Kg | VU | EN | I; IV |
| | Tortuga cardón | <i>Dermochelys coriacea</i> | Carne/ aceite | 11.53 Kg / 6 por L | VU | EN | I; IV |
| | Morrocoy | <i>Chelonoidis carbonaria</i> | Mascota/ Carne | 11.53/Ejemplar | EN | DD | I; II |
| | Jicotea | <i>Trachemys callirostris</i> | Mascota/ Carne | 17.30/Par/ 19.23/Kg | LC | DD | III; IV |
| | Iguana | <i>Iguana iguana</i> | Carne | 7.69/Ejemplar | LC | DD | IV |
| | Tragavenado | <i>Boa constrictor</i> | Mascota | 19.23/Ejemplar | DD | DD | IV |

| | | | | | | | |
|---------------|-------------------|---------------------------------|--------|---------------------|----|----|-------|
| Peces | | <i>Carcharhinus falciformis</i> | | | VU | VU | IV |
| | Tiburón/ Cazón | <i>Carcharhinus limbatus</i> | Aletas | 38.46/ Kg | NT | VU | IV |
| | | <i>Carcharhinus longimanus</i> | | | VU | EN | IV |
| | | <i>Carcharhinus signatus</i> | | | VU | VU | IV |
| Invertebrados | Botuto | <i>Lobatus gigas</i> | Carne | 38.46/ Kg | VU | VU | I; IV |
| | Langosta Espinosa | <i>Panulirus argus</i> | Carne | 115.38/ Ejemplar | DD | VU | I; IV |

*Precios calculados según el Precio del Dólar Oficial desde el 11 de enero de 2010, donde US\$ 1 = 2.60 BsF (Convenio Cambiario N° 14, Gaceta Oficial N° 39 342). ** Nombre común en la zona. VU = vulnerable, CR = peligro crítico, EN = en peligro, LC = Preocupación menor, NT = casi amenazada, DD = data deficiente. Rutas viales evaluadas: I – Autopista interestatal Falcón-Zulia; II – Autopista Troncal 1 (conocida comúnmente como “La Avenida Panamericana”); III – Autopista regional ‘Machiques-Colón’; IV – Autopista regional Troncal 6, o ‘Troncal del Caribe’

Resultados y Discusión

Grupos taxonómicos y especies identificadas bajo comercio ilegal en el área de estudio

Para el periodo de estudio (2008-2010) se identificaron 28 especies de fauna silvestres bajo comercio ilegal en las cuatro rutas viales evaluadas. Según la información obtenida, se estiman unos 800 animales capturados; este aproximado podría estar sesgado y sub-estimado debido a diferentes razones; más del 50% de los entrevistados afirmaron que no exhiben al público todos animales que tienen disponibles, en ocasiones trabajan por ‘encargos’ como los casos de venta de especies de aves que se encuentran ‘pre-pagadas’ por asiduos compradores (posibles revendedores). Además, cuando se tratan de sub-productos (como carne, aceites, huesos, escamas, entre otros) es difícil determinar si estos provienen de uno o varios animales a la vez.

Las especies identificadas se distribuyeron en cinco grupos taxonómicos: nueve reptiles (32,14%), siete mamíferos (25%), seis especies de aves (21,42%), cuatro peces (14,3%), y dos invertebrados (7,14%) (Tabla 2).

Los resultados obtenidos por grupo taxonómico son similares a los obtenidos por Cáceres-Martínez y col (2017) [3], y Mancera y Reyes (2008) [24] en Colombia; en ambos estudios se describen los reptiles y aves como los grupos taxonómicos más afectados por el tráfico ilegal, sobrepasando el 50% de los casos reportados. Diferentes autores han documentado los reptiles como el grupo taxonómico mayormente traficado en la región suramericana [2, 24]. Estos ejemplares son explotados económicamente y tienen una alta tasa de extracción de individuos por especie debido a las propiedades organolépticas de

sus carnes, huevos y pieles [25, 26]. El tráfico de este taxón puede estar atribuido a sus características biológicas, resistencia a condiciones adversas, y poco hedor; lo que dificulta su rastreo y facilita su transporte especialmente aquellas especies de la familia Testudinidae (tortugas, morrocoyes, jicoteas, y terecayes) [26].

Los mamíferos resultaron ser el segundo taxón más traficado. La captura de estos especímenes, según lo indicado por los entrevistados, es principalmente para el consumo de su carne (conocido coloquialmente como la ‘carne de monte’), posiblemente relacionado al valor proteico que ofrece y a las diversas costumbres culturales asociadas (generalmente dirigido al uso medicinal preventivo o curativo) [13, 24]. Según Sánchez-Mercado y col. (2016) [27], existe un solapamiento entre el comercio doméstico e internacional de varias especies, y depende intrínsecamente al uso final que el producto o sub-producto tenga. Igualmente, comentan que el comercio doméstico no depende de grandes mercados en ciudades y se da según la demanda por las comunidades rurales. Por lo que su control y vigilancia podría ser manejado a nivel local.

Las aves representan el tercer grupo con más especies observadas, seis (21,42%). Según Sánchez-Mercado y col. (2017) [25], la mayor parte del comercio ilegal involucra especies aviares para satisfacer la demanda de mascotas, específicamente de la familia psitácidos neotropicales, coincidiendo con los resultados obtenidos en esta investigación donde más del 50% de las especies aviares en venta como mascotas pertenecen a esta familia (Figura 2). A nivel nacional, el aprovechamiento insostenible de muchas especies de aves sigue siendo una amenaza importante y poco conocida. En el caso de los psitácidos y otras aves neotropicales, la cacería

y tráfico ilegal representan amenazas directas sobre la conservación de estas, que trae consigo la pérdida acelerada de hábitat, de diversidad de especies, en particular una proporción significativa de especies en peligro [25].



Figura 2. Venta ilegal ambulante de psitácidos en la vía/carretera Troncal del Caribe y botuto (*Lobatus gigas*. Foto: Barrios-Garrido, H.

Usos y costos de las especies comercializadas

Entre los usos documentados para las especies de reptiles el más común fue consumo directo (75%, $n = 21$). Ocho de las nueve especies de reptiles registrados, son usados para consumo (tradicional y no tradicional). Se destacan cinco especies de tortugas marinas que habitan las aguas territoriales venezolanas [11]. La venta de carne de tortuga marina fue observada principalmente en dos de las cuatro vías estudiadas, la carretera Falcón-Zulia y en la Troncal del Caribe (incluyendo la zona de la Guajira, territorio ancestral Wayúú). Anteriormente algunos autores han destacado el conflicto que existe en el marco legal de Venezuela sobre el uso tradicional (amparado en la protección de los derechos de los pueblos indígenas y sus comunidades tribales) que ocurre en la zona mencionada [11, 28].

Igualmente, el consumo directo de carne de mamíferos, tanto acuáticos como terrestres, fue el principal uso registrado para este taxón (25%, $n = 7$). Mancera Rodríguez y Reyes García (2008) [24], exponen que, dentro del comercio doméstico, el uso por consumo directo de fauna se refleja por la importancia como fuente de proteína animal y que constituye una porción significativa dentro de la dieta de los pobladores rurales.

El uso de especies como mascotas fue la segunda causa de uso más común del tráfico de fauna

silvestre. Las aves fueron el grupo taxonómico más representativo para este propósito observándose cinco de las seis especies identificadas para tal fin. Guacamayas (*Ara militaris*), Cardenal Coriano (*Cardinalis phoeniceus*), y Periquitos Cara Sucia (*Eupsittula pertinax*) fueron las especies de mayor presencia en los puestos de venta informales e itinerantes (Tabla 2).

Un ejemplo del comercio ilegal con fines exclusivo de su uso como mascotas es observable en Costa Rica, donde se estima que uno de cada cuatro hogares mantiene animales silvestres, principalmente pericos y loros, con más de 140.200 psitácidos cautivos en los hogares del país centroamericano [29]. Así mismo, exponen que la sostenibilidad de esta práctica se desconoce debido a la carencia de información sobre los volúmenes de fauna y niveles de reposición involucrados en la satisfacción de esta demanda [29].

El tráfico de especies de invertebrados y peces se encuentra de manera focalizada en las rutas con acceso a la costa. El uso final de la extracción de estos ejemplares es variado, puede ser usado por su carne como el botuto (*Lobatus gigas*), sus aletas (tiburones) o como decoración (botutos y caballitos de mar). A pesar de la presencia de estos animales dentro de la lista de especies comercializadas de manera ilícita, no eran productos comunes de encontrar en las rutas durante el periodo de la presente investigación, y su venta fue considerada por los autores como dispersa. Otros autores han descrito esta actividad como ‘venta oportunista’, donde en la mayoría de los casos se presenta solo si hay demanda de estos ejemplares [6].

En cuanto al costo de las especies traficadas, en la tabla 2, se muestra el valor en su equivalente en dólares para el año 2010. Se observó que la especie más costosa para ser utilizada como mascota fue la Guacamaya Verde (*Ara militaris*) alcanzando un valor de hasta US\$ 307.69 por individuo, seguido de *Spinus spinescens* (Jilguero Triguerito) y *Cardinalis phoeniceus* (Cardenal Coriano) ambos por un costo de US\$ 115.38. El tercer producto más costoso del listado de especies es la carne de *Panulirus argus* (Langosta espinosa), con un costo por ejemplar de US\$ 115.38. Por otro lado, el producto más económico fue el Conejo (*Sylvilagus floridanus*) por US\$ 3.84 el ejemplar. Aquí es importante destacar que los montos presentados en la tabla estuvieron sujetos a la irregular variación del cambio monetario al momento de su registro, y que podrían ser tomados como reflejo la crisis económica presente en Venezuela y los altos porcentajes de inflación año tras año.

Sin duda, la principal razón del comercio ilegal de fauna silvestre es la ganancia económica directa. Los ingresos diarios para un traficante informal de

especies de fauna silvestre pudiesen ser más elevados que los de un vendedor o comerciante convencional de productos no-vivos. Caso similar al descrito por Mancini y col (2011) [6], donde comparan las ganancias entre pescadores de tortugas marinas y pescadores convencionales de las costas de Baja California Sur (México), presentando diferencias de cientos de dólares diarios. En el territorio venezolano el reconocimiento o estatus social que enmarca el consumo de la carne de tortuga marina sigue siendo el principal motivo para que los precios sean tan elevados; además la demanda de este producto fuera de las zonas ancestrales Wayuú, en donde personas no-indígenas (en Wayuúnaikii son conocidos como “Alijünas”) son los principales compradores, es actualmente común y los precios se pueden hasta triplicar en comparación con el precio por kilogramo en un mercado local de la Guajira, y donde el comprador es un miembro local (Wayuú) [ver detalles en 11]. Se recomienda un especial seguimiento a esta dinámica económica, ya que ha sido registrado anteriormente el movimiento de carne y sub-productos de tortuga marina hacia mercados internacionales (e.g. Maicao y Riohacha, en Colombia) por lo que el manejo de este tráfico implicaría estrategias binacionales.

Estado de conservación de las especies comercializadas

En este estudio, el tráfico ilegal de fauna en las principales vías de la región noroccidental de Venezuela afectó al menos a 28 especies de animales silvestres, de ellas, el 67,8% están bajo alguna categoría de amenaza (sea a nivel nacional o internacional) (Tabla 2). Nuestros resultados difieren de los obtenidos por Cáceres-Martínez y col. (2017) [3] en cuanto a las categorías de amenaza de las especies identificadas. Según los criterios establecidos por la UICN, el 39,29% de las especies identificadas están bajo la categoría vulnerable (VU), seguido por en peligro (EN) (10,71%), peligro crítico (CR) (3,57%) y casi amenazado (NT) (3,57%). Estos resultados indican que la extracción de estas especies para su tráfico y comercialización ilegal puede tener un efecto negativo a corto y mediano plazo en las poblaciones a nivel regional y verse reflejado en los estados de conservación de estas especies traficadas en el país y por ende parte de su patrimonio natural [2].

Al contrastar los estados de conservación de las especies observadas en nuestro estudio, dentro de un ámbito nacional y caracterizado en el LRFV, el 60,71% de las especies identificadas están bajo alguna categoría de amenaza (Tabla 2). La mayoría de las especies documentadas se encuentran bajo la categoría en peligro (28,57%), seguido de la categoría vulnerable (21,43%) y en

peligro crítico (10,71%). Mientras que un número menor de especies se encuentran categorizadas como ‘preocupación menor’, ‘datos Insuficientes’ o ‘no evaluada’ (n=12). Las tres especies registradas que están categorizadas como en Peligro Crítico de Extinción según el LRFV son: el Manatí (*Trichechus manatus*), el Guacamayo verde (*Ara militaris*), y la Tortuga carey (*Eretmochelys imbricata*) [8].

La extracción de algún animal silvestre de su medio natural es una actividad que denota algún tipo de amenaza sobre la diversidad biológica, ya que estas especies desempeñan funciones claves en los ecosistemas y están implicadas en incontables procesos biológicos y ecológicos [2]. Según los comentarios anecdóticos de los entrevistados, estos afirmaron que realizan además otras actividades que afectan a la biodiversidad, por ejemplo, la destrucción directa del hábitat para sustraer algún ejemplar con el fin de comercializarlo. Los vendedores de algunas de las aves y reptiles comentan que acceden a diversos ejemplares a través del saqueo de nidos o madrigueras, derribando árboles y destruyendo diferentes alberges (como nidos de termitas en las zonas de manglares) que resguardan huevos e individuos recién eclosionados (e.j. Serpiente Tragavenado, *Boa constrictor*; Iguana, *Iguana iguana*; Loro vivo, *Brotogeris jugularis*). Entrevistados de centros poblados alrededor de zonas de manglar (e.j. Caimare Chico, Santa Cruz de Mara, Tamare, Lagunillas, Bachaquero, Mene Grande, Caja Seca, y Mene de Mauroa) destruyen nidos de termitas (o termiteros) como una práctica ampliamente aplicada para capturar ejemplares juveniles de Loro Cara Sucia (*Eupsittula pertinax*); estas afirmaciones denotan como la degradación del hábitat es una consecuencia directa de esta actividad en la región. Estudios previos se encuentran basados en reportes, decomisos y otros documentos donde no se exponen las actividades de extracción (excluyendo la cacería) y que posiblemente sean prácticas poco estudiadas dentro del comercio ilegal de fauna en la zona de estudio [14].

Todo lo anteriormente mencionado sugiere que el comercio ilícito de fauna silvestre presenta graves repercusiones para la vida silvestre causando impactos directos sobre la biodiversidad, reduciendo las densidades de las poblaciones naturales resultando en una fuerte amenaza para la sobrevivencia de sus poblaciones [25].

Potenciales factores socio-económicos que promueven el tráfico ilegal de fauna

Algunos aspectos socio-económicos que se destacan de las localidades donde se encuentran las rutas/vías/carreteras evaluadas, coinciden con los reportados por Cáceres-Martínez y col. (2017) [3]

en Colombia. Muchos de los municipios donde se hallaron evidencias del tráfico ilegal de fauna, están caracterizados por sus altos índices de pobreza y en el caso de la Troncal del Caribe se le une la dinámica de economía de frontera (regida principalmente por la paridad cambiaria: Bolívar/Peso Colombiano). De hecho, los entrevistados afirmaron que una de las razones del desarrollo y auge de esta actividad, era resultado de su rentabilidad por su relación costo/beneficio [2, 30].

El 88% de los entrevistados (n=33) reconocieron estar realizando una actividad ilegal y penada judicialmente; sin embargo, argumentan que la escasez de trabajo, crisis económica, y la abundancia y disponibilidad de fauna silvestre son las razones para continuar con esta práctica. Adicionalmente, el 56,25% de los entrevistados asegura que la venta de fauna silvestre es el único ingreso económico dentro de su grupo familiar. Así mismo, los entrevistados afirman que la mayoría de las especies comercializadas tienden a ser ofrecidas a consumidores habituales (locales) y esporádicos (turistas) sin distinción. En muchos casos los pobladores locales son quienes ofrecen los productos como exóticos lo que atrae a foráneos por ser algo novedoso que pueden probar y que se encuentra incluido en los menús de los puestos de comida a lo largo del área de estudio, esta situación fue documentada en varios de los restaurantes y mercados locales en la ciudad de Maracaibo (capital del estado Zulia) (Tabla 2).

Van Vliet y col. (2018) [31], en la triple frontera entre Brasil, Colombia y Perú, también documentaron una situación similar a la expresada anteriormente, donde el sitio de tráfico ilegal de especies de gran magnitud fue reportado en zonas fronterizas habitadas principalmente por comunidades indígenas de Puerto Nariño en el Amazonas Colombiano [31]. Este escenario es afín al encontrado en los resultados de la presente investigación en la zona del municipio Guajira, donde el tráfico ilegal de fauna silvestre representa también un método sencillo para obtener ingresos entre sus habitantes, los cuales en su mayoría viven en condiciones socio-económicas comprometidas [9,10].

Conclusiones

El tráfico o comercio ilegal de fauna silvestre es una actividad que se lleva a cabo de manera abierta en la zona de estudio. Se identificaron 28 especies comprendidas en cinco grupos taxonómicos (mamíferos, reptiles, aves, peces, e invertebrados). A nivel nacional e internacional, el 50% o más de las especies están catalogadas bajo amenaza de extinción (50% según la UICN, y 57,14% según el LRFV).

El consumo directo (tradicional o no tradicional) de los animales comercializados fue el principal uso registrado en el presente estudio. La carne de reptiles y mamíferos fueron los principales taxones para tal fin, mientras que las aves eran traficadas como mascotas. En el caso de los peces, los tiburones eran frecuentemente extraídos para la venta de sus aletas, los caballitos de mar como ornamentos decorativos, y los invertebrados por su carne.

Las principales causas para el tráfico de fauna silvestre documentadas fueron la carencia de fuentes económicas alternas, y la falta de monitoreo por parte de autoridades ambientales. De esta manera, comercio ilegal de fauna silvestre en la zona tiene como fin la ganancia económica directa, y afecta diversas especies y los ecosistemas donde estas habitan.

Recomendaciones

Es importante conocer más sobre el impacto del tráfico ilegal de fauna sobre las poblaciones silvestres en la zona noroccidental de Venezuela. Se hace necesario aumentar los esfuerzos en el desarrollo de programas de educación ambiental comunitaria dirigidos a la protección, conservación y uso sustentable de estas especies. Además, urgen mejores prácticas de vigilancia y control por parte de las autoridades competentes, en alianza con grupos comunitarios organizados. Es importante incluir de manera más sistematizada en estudios a futuro a especies observadas durante nuestro estudio y de creciente interés para su comercialización principalmente Troncal del Caribe y Falcón-Zulia). Se recomienda profundizar un poco más en el comercio de invertebrados como lo son los equinodermos (erizos y pepinos de mar) y peces como los caballitos de mar (*Hippocampus* spp.) ya que no hay conocimiento actual de sus poblaciones y/o comunidades; así como es el caso de los tiburones, es necesario realizar evaluaciones en mayor escala de espacio y tiempo de estas especies.

Agradecimientos

A la Universidad del Zulia, División de Investigación de la Facultad Experimental de Ciencias (FEC) y a la oficina del Decanato por el préstamo de vehículo en algunas de las salidas de campo de observación (no entrevistas). Al Centro de Modelado Científico (CMC) por su apoyo logístico para promover el conocimiento científico y contribuir en el trabajo por la conservación de las especies en Venezuela. A los voluntarios del Laboratorio de Ecología General del Departamento de Biología de la Facultad Experimental de Ciencias (LUZ), que colaboraron con este estudio. A los

revisores y editora que proveyeron de comentarios y sugerencias muy valiosas para enriquecer el manuscrito final. Los permisos para la realización de esta investigación se enumeran a continuación: 0828, 0886, 0916 y 1224; y el memorando oficial 0038.

Referencias bibliográficas

1. REUTER, A., Y MOSIG, P. Comercio y aprovechamiento de especies silvestre en México: observaciones sobre la gestión, tendencias y retos relacionados *Traffic*. 2010.
2. MARCOS-GARCÍA, M., Y SUÁREZ, C. El tráfico ilegal de especies silvestres. *Cuadernos de biodiversidad* 5:12-14. 2000.
3. CÁCERES-MARTÍNEZ, C., VILLAMIZAR, M. Y ARIAS-ALZATE, A. Diagnóstico sobre el tráfico de fauna silvestre en el departamento de Norte de Santander, Colombia. *Revista Biodiversidad Neotropical* 7(3): 189-199. 2017.
4. VAN UHM, D.P. Organized crime in the wildlife trade. Centre for Information and Research on Organized Crime (CIROC) *Newsletter* 10(2): 2-4. 2012.
5. CITES. Convención sobre el comercio internacional de especies amenazadas de fauna y flora silvestres. Apéndices I, II y III. Ginebra. 2017.
6. MANCINI, A., SENKO, J., BORQUEZ-REYES, R., GUZMAN POO, J., SEMINOFF, J.A., KOCH, V. To Poach or Not to Poach and Endangered Species: Elucidating the Economic and Social drivers behind sea turtle hunting in Baja California Sur, Mexico. *Human Ecology* 39: 743-756. 2011.
7. HERRERA, M., Y HENNESSEY, B. Quantifying the illegal parrot trade in Santa Cruz de la Sierra, Bolivia, with emphasis on threatened species. *Bird Conservation International* 17:295-300. 2007.
8. SOLLUND, R. Animal Trafficking and Trade: Abuse and Species injustice. En: Tanya Wyatt; Reece Walters; Diane Westerhuis (Eds.) *Emerging issues in Green Criminology*. Macmillan Publishing 72-92. 2017.
9. RODRÍGUEZ, J. P. Impact of the Venezuelan economic crisis on wild populations of animals and plants. *Biological Conservation* 96(2):151-159. 2000.
10. BARRIOS-GARRIDO, H., PALMAR, J., WILDERMANN, N., ROJAS-CAÑIZALES, D., DIEDRICH, A., Y HAMANN, M. Marine turtles presence in the traditional pharmacopoeia, cosmovision, and beliefs of Wayuú Indigenous people. *Chelonian Conservation and Biology* 17(2):177-186. 2018.
11. BARRIOS-GARRIDO, H., ESPINOZA-RODRÍGUEZ, N., ROJAS-CAÑIZALES, D., PALMAR, J., WILDERMANN, N., MONTIEL-VILLALOBOS, M. G., Y HAMANN, M. Trade of marine turtles along the Southwestern Coast of the Gulf of Venezuela. *Marine Biodiversity Records* 10(1):1-12. 2017.
12. CORRALES, J. ¿Cómo explicar la crisis económica en Venezuela?. Tribuna, *Revista de Asuntos Públicos*. 30 -34, 2017.
13. MONTIEL-VILLALOBOS, Y BARRIOS-GARRIDO, H. Observaciones sobre la distribución y situación actual del manatí *Trichechus manatus* (Sirenia: Trichechidae) en el sistema del Lago de Maracaibo. *ANARTIA*, 18:1-12 pp. 2005.
14. SANCHEZ-MERCADO, A., ASMÜSSEN, M., RODRIGUEZ-CLARK, K., RODRIGUEZ, J.P., JEDRZEJEWSKI, W. Using spatial patterns in illegal wildlife uses to reveal connections between subsistence hunting and trade. *Conservation Biology* 1-11. 2016.
15. República de Venezuela (1970). Ley de Protección a la Fauna Silvestre. Gaceta Oficial N° 29.289 de fecha 11 de agosto de 1970.
16. Ministerio del Poder Popular para el Ambiente (MPPA). Estrategia para la Conservación de la Diversidad Biológica de la República Bolivariana de Venezuela. Oficina Nacional de Diversidad Biológica. Caracas. 33pp. 2010.
17. TAMBIAH, C. Entrevistas y Encuestas en Mercados. En: K. L. Eckert, K. A. Bjorndal, F. A. Abreu-Grobois, M. Donnelly (Eds). *Técnicas de Investigación y Manejo para la Conservación de las Tortugas Marinas*, UICN/CSE Grupo Especialista en Tortugas Marinas Publicación 4: 178-184. 2000.
18. HILTY, S. L. *Birds of Venezuela*. Princeton University Press, second Edition, 928 pp. 2003.
19. SEVEREYN, H. Y RODRÍGUEZ, G. La fauna estuarina: Invertebrados. En: Rodríguez, G. (Editor). *El Sistema de Maracaibo*. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas, Venezuela. 199 - 224. 2000.
20. MOSCO, J. Y VILORIA, A. La fauna estuarina: Peces. En: *El Sistema de Maracaibo*. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas, Venezuela. 225 - 235. 2000.

21. VILORIA, A. Y BARROS, T. La fauna estuarina: Otros vertebrados. In: Gilberto Rodríguez (Ed.). El Sistema de Maracaibo. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) Caracas-Venezuela. 243 – 245. 2000.
22. RUEDA-ALMONACID, J.V., J. L. CARR, R. A. MITTERMEIER, J. V. RODRÍGUEZ-MAHECHA, R. B. MAST; R. C. VOGT, A. G. J. RHODIN, J. DE LA OSSA-VELÁSQUEZ, J. N. RUEDA, MITTERMEIER C, G. Las tortugas y los cocodrilianos de los países andinos del trópico. Serie de guías tropicales de campo N° 6. Conservación Internacional. Editorial Panamericana, Formas e Impresos. Bogotá, Colombia. 538 pp. 2007.
23. RODRÍGUEZ, J. P., GARCIA-RAWLINS, A., ROJAS-SUAREZ, F. Libro Rojo De La Fauna Venezolana. Caracas, Venezuela: Provita, Fundación Empresas Polar. 2015.
24. MANCERA RODRÍGUEZ, N.J. Y REYES GARCÍA, O. Comercio de Fauna Silvestre en Colombia. *Revista Facultad de Agronomía Medellín* 61(2): 4618 – 4645. 2008.
25. SÁNCHEZ-MERCADO, A., ASMÜSSEN, M., RODRÍGUEZ, J. P., MORAN, L., CARDOZO-URDANETA, A., Y MORALES, L. I. Illegal trade of the Psittacidae in Venezuela. *ORYX* 1-7. 2017.
26. CASTAÑO-MORA, O. Libro rojo de reptiles de Colombia. Instituto Humboldt Colombia, Universidad Nacional de Colombia. 2002.
27. SÁNCHEZ-MERCADO, A., ASMÜSSEN, M., RODRÍGUEZ-CLARK, K., RODRÍGUEZ, J.P., JEDRZEJEWSKI, W. Using spatial patterns in illegal wildlife uses to reveal connections between subsistence hunting and trade. *Conservation Biology* 1-11. 2016.
28. BARRIOS-GARRIDO, H. A., WILDERMANN, N., DIEDRICH, A., Y HAMANN, M. Conflicts and solutions related to marine turtle conservation initiatives in the Caribbean basin: Identifying new challenges. *Ocean & Coastal Management* 171: 19-27. 2019.
29. DREWS C. Aspectos del mercado en torno a la tenencia de animales silvestres como mascotas en Costa Rica. En: F. Nassar & R. Crane (editores). Actitudes hacia la Fauna en Latinoamérica. Humane Society Press, Washington, D.C. 147-160. 2000.
30. CASEY, N. 2019. They survived colonization and war. But Venezuela's collapse was too much, *The New York Times*, 10. Retrieved from <https://www.nytimes.com/2019/07/30/world/americas/venezuela-indigenous-wayuu.html>.
31. VAN VLIET, N., L'HARIDON, L., GOMEZ, J., VANEGAS, L., SANDRIN, F., Y NASI, R. The use of traditional ecological knowledge in the context of participatory wildlife management: Examples from indigenous communities in Puerto Nariño, Amazonas-Colombia. *Ethnozoology* 497-512. 2018.

ZENDEROZ: Planificador de rutas de transporte público en Maracaibo (Venezuela)

Miguel Celedón, Amerindia Aguiar, Gerardo Pirela Morillo()*

Laboratorio de Lenguajes y Modelos Computacionales. Facultad Experimental de Ciencias.
La Universidad del Zulia
miguelceledon@outlook.com, amerindia.aguiar@gmail.com, gepirela@fec.luz.edu.ve

Recibido: 18-02-2019 Aceptado: 01-03-2019

Resumen

Los sistemas de información geográfico son en la actualidad tan ubicuos como las redes sociales o el uso de Internet. Su impacto desde la planificación urbana hasta la gestión de crisis es innegable. La presente investigación presenta la aplicación de SIG en la planificación de desplazamiento con rutas de transporte público en Maracaibo. A lo largo de las fases del ciclo de desarrollo de un software, se realizó un análisis preliminar de una herramienta base que usa grafos para la representación de las redes de vialidad y de transporte público en Maracaibo y el algoritmo de Dijkstra para calcular eficientemente rutas más cortas; se construyó un módulo para el rastreo y estimación de tiempos de llegada de unidades de transporte público; se desarrolló una interfaz web adaptativa para la integración de las diversas funcionalidades; y se realizaron pruebas funcionales al sistema resultante. El producto final cumple con estándares de calidad de SIG y su funcionamiento es computacionalmente óptimo.

Palabras clave: Sistemas de información geográfica, Sistema de Transporte público, Planificación automática de rutas, Grafos.

ZENDEROZ: Public transport route planner for Maracaibo (Venezuela)

Abstract

Geographic Information Systems are now as ubiquitous as social networks or the use of the Internet. Its impact from urban planning to crisis management is undeniable. This research presents the application of GIS in commute planning with public transport routes in Maracaibo. Throughout the phases of the software development cycle, a preliminary analysis was carried out of a base tool that uses graphs to represent the road and public transport networks in Maracaibo and the Dijkstra algorithm to efficiently calculate shortest routes; a module was built for tracking and estimating arrival times of public transport units; an adaptive web interface was developed for the integration of the various functionalities; and functional tests were carried out on the resulting system. The final product complies with GIS quality standards and its performance is computationally optimal.

Keywords: Geographic Information Systems, Public Transport System, Automatic Route Planning, Graphs

Introducción

Un sistema de información geográfica (SIG) es un sistema computacional que permite la captura, almacenamiento, consulta, análisis y visualización de datos geoespaciales. Los SIG conforman uno de los pilares esenciales de la tecnología geoespacial, la cual se relaciona con una multitud de campos, como sistemas de posicionamiento global (GPS – por sus siglas en inglés), sensores remotos, cartografía, geoestadística, entre otros (1).

Un área en la que los SIG han tenido crucial protagonismo es en el manejo de crisis. El instituto de investigaciones sobre sistemas ambientales (ESRI – por sus siglas en inglés) reportó, durante el terremoto que sacudió Haití en 2010, que se estaba usando SIG para la toma de decisiones respecto al despacho de asistencia donde más se necesitaba: identificación de áreas con daños extremos, evaluación de impacto en infraestructura crítica, localización de áreas aptas para la distribución de agua y comida (2). Por su parte, Patric Meier, reportero para National Geographic (3), resaltó que el *crowdsourcing* (colaboración abierta distribuida y externalización abierta de tareas) permitió completar la información geográfica que para entonces se tenía sobre el terreno, las calles, las construcciones y otras georreferencias cruciales durante la crisis. El uso de información satelital, herramientas SIG abiertas y fuentes de datos mixtas (como tuits, emails, SMS) permitió traducir y priorizar las necesidades durante el manejo de la crisis y fueron cruciales en la selección de sitios para la reconstrucción de instalaciones eléctricas, redes de transporte público, entre otros servicios.

En el área de viabilidad y transporte público, los SIG también fungen un rol esencial en los procesos de planificación, diseño, definición de políticas, metas e inversiones para satisfacer la presente o futura necesidad de transportar bienes o movilización de la población a sus destinos de manera eficiente y sostenible (4).

En la actualidad y a nivel mundial, Google Maps (5) se perfila con una herramienta primordial para las satisfacer necesidades de ubicación de sitios georreferenciados y planificación de rutas para llegar de un punto a otro, bien sea de forma pedestre, con un vehículo o con el uso de la red de transporte público (en caso de que esta información esté contenida en Google Maps), brindando además información sobre rutas alternas, distancia y tiempo estimado. Además, ofrece una serie de bibliotecas, en la forma de interfaz para programar aplicaciones (API – según sus siglas en inglés) para desarrollo de soluciones personalizadas.

En muchas ciudades del mundo, dependiendo de la entidad que administre las unidades de transporte

público, también existen herramientas alternas a Google Maps que permiten el rastreo de unidades y muestran su posición, dirección y tiempo estimado de llegada a cada parada.

En el caso latinoamericano, Google Maps contiene la información de las redes de transporte público de la mayoría de las grandes ciudades. Sin embargo, en Venezuela, este no es el caso y Google Maps solo habilita las opciones de rutas pedestres y de vehículos particulares. Es por ello que los usuarios presentan quejas comunes entre los que están con mayor frecuencia la falta de un horario de servicio, la caótica regularidad de las unidades que genera incertidumbre en los tiempos estimados de llegada de éstas a las paradas y la dificultad de planificar las rutas a tomar que optimice la inversión de tiempo o dinero del transeúnte al momento de trasladarse a su destino.

En Maracaibo se han realizado trabajos de investigación y prototipado de sistemas para planificación de rutas. En (6) se describe un sistema para la planificación de rutas de transporte terrestre, utilizando mapas de la ciudad obtenidos en formato AutoCAD y .NET como herramienta de desarrollo de software. En (7) se describe un prototipo de planificador de rutas de transporte público, migrando las capas de mapas utilizados por (6) a los formatos requeridos por la API de Google Maps y usando Java como herramienta de desarrollo. Aguiar describe en (6) dos herramientas similares desarrolladas en el Distrito Capital: “SIG – Vargas” e “Infomapa Chacao”. Sin embargo, tal como se expresa en (8), no se cuenta en Maracaibo con una plataforma única que integra ambos planificadores, que pueda ir creciendo en servicios y que esté al alcance del público general.

Más aún, tal como se expresa en (9) y (10), a mediados del 2014, la Empresa Socialista Metro de Maracaibo, C.A. implanta en el municipio un nuevo sistema de transporte llamado Bus Metromara, el cual está conformado por unidades colectivas de nueva generación que cuentan con GPS y paradas. Sin embargo, los usuarios del Bus Metromara encuentran dificultades al momento de esperar las unidades por las largas colas a la hora pico y el tiempo tardío que tienen estas unidades. El conocimiento de la ubicación, dirección y tiempo estimado de llegada de las unidades a las paradas específicas facilitaría al usuario la toma de decisión y planificación al momento de moverse por la ciudad.

Se plantea entonces extender los trabajos descritos en (7), (9) y (10) en una herramienta SIG web que permitan la planificación de rutas y el rastreo de unidades de transporte público.

Representación computacional básica de un SIG

Los SIG utilizan información que se captura de diversas fuentes, se almacena en bases de datos especializadas y se representa computacionalmente por capas que se van sobreponiendo según las

necesidades de análisis y visualización (4). En el caso particular de redes de transporte público, se comienza con capas cartográficas (mapas) de la región sobre la cual se representan las vías (calles y avenidas) y las intersecciones de éstas, tal como lo muestra la figura 1.

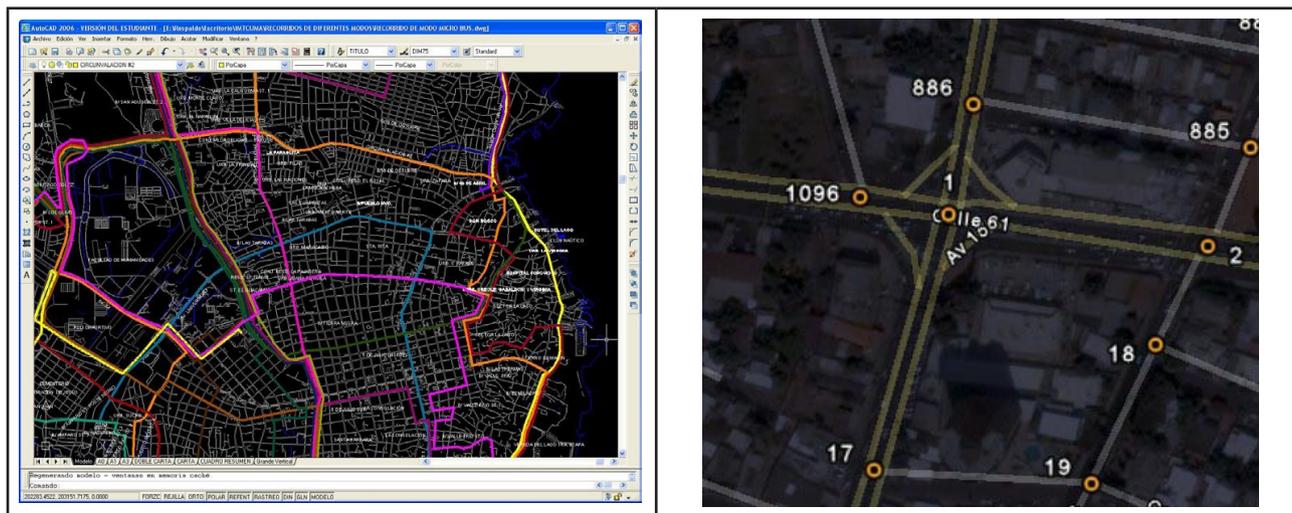


Figura 1 – Mapa de la ciudad de Maracaibo con capas sobrepuestas de vías e intersecciones etiquetadas.

La estructura de datos más adecuada para representar estas redes viales es el grafo. En (11) se define un grafo G como la tupla: $G = \langle V, A \rangle$ con $V = \{\text{vértices}\}$ y $A \subseteq V \times V = \{\text{arcos o aristas}\}$. Sobre estas estructuras ya existen representaciones computacionales y algoritmos eficientes conocidos para realizar análisis como estudio de conectividad y cálculo de rutas óptimas: el conocido algoritmo de Dijkstra, usando montículos de Fibonacci para su cola de prioridad, es el más eficiente para hallar caminos más cortos entre dos nodos cualesquiera de un grafo, reportándose una complejidad temporal lineal-logarítmica sobre la cantidad de nodos ($|V|$) y arcos ($|A|$) del grafo G : $T(\text{Dijkstra}(G, u \in V)) \in O(|A| + |V| \cdot \log|V|)$

Sistema de posicionamiento global

El sistema de posicionamiento global (GPS por sus siglas en inglés) es un sistema que permite determinar la posición de un objeto en la Tierra con una precisión generalmente de unos pocos metros de la posición real (12).

El GPS funciona mediante una red de 24 satélites en órbita sobre la Tierra, a 20.200 km de altura, con trayectorias sincronizadas para cubrir toda la superficie de la Tierra. Cuando se desea obtener la posición de un objeto, el receptor localiza automáticamente al menos tres satélites de la red,

de los que recibe señales con la identificación y la hora del reloj de cada uno y calcula el tiempo que tardan en llegar las señales al receptor, de tal modo que mide la distancia al satélite mediante el método de trilateración inversa, con el que se determina la distancia de cada satélite al punto de medición (el receptor GPS). Conocidas estas distancias, se determina fácilmente la posición relativa del receptor respecto a los satélites y se obtiene finalmente su posición absoluta o coordenadas reales en la Tierra (12).

Estimación de distancia entre puntos geográficos

Puesto que la Tierra es una forma aproximada a una esfera, la distancia entre dos puntos sobre la superficie terrestre no puede ser calculada a partir de una línea recta (distancia euclidiana) sino más bien debe ser calculada usando una distancia ortodrómica, que es el camino más corto entre dos puntos en la superficie de una esfera, es decir, el arco del círculo cuyo centro sea el mismo de la esfera (conocido como “círculo máximo”) que conecte ambos puntos (13).

Sean los puntos P_1 y P_2 , determinados por sus coordenadas geográficas de longitud y latitud, respectivamente: $P_1 = (\varphi^1, \lambda^1)$ y $P_2 = (\varphi^2, \lambda^2)$, y sean $\Delta\varphi$, $\Delta\lambda$ sus diferencias absolutas, entonces el ángulo

central entre ellos: $\Delta\sigma$, está dado por la ley esférica de cosenos:

$$\Delta\sigma = \cos^{-1}(\sin\varphi^1 \cdot \sin\varphi^2 + \cos\varphi^1 \cdot \cos\varphi^2 \cdot \cos\Delta\lambda)$$

Así, la longitud del arco d , para una esfera de radio r y $\Delta\sigma$ dado en radianes se obtiene por: $d=r\Delta\sigma$

Sin embargo, debido a la precisión finita de los números sistemas de cómputo, pueden surgir problemas de redondeo si la distancia es pequeña. Para distancias pequeñas es numéricamente mejor condicionada la conocida “fórmula haversine” o “fórmula del semiverseno”:

$$\Delta\sigma = 2 \sin^{-1} \sqrt{\sin^2(\Delta\varphi/2) + \cos\varphi^1 \cdot \cos\varphi^2 \cdot \sin^2(\Delta\varphi/2)}$$

Para el caso de la Tierra, si se desean calcular distancias pequeñas, puede asumirse sin problemas una forma esférica para ésta, ya que el error sería muy pequeño, y el radio para calcular la distancia final sea 6.371 Km, definido por la Unión Internacional de Geodésica y Geofísica (IUGG).

Metodología

Para el desarrollo de esta investigación se siguió la metodología utilizada por (6), planteada a lo largo de cuatro fases fundamentales: investigación preliminar, diseño, desarrollo de la herramienta y pruebas del producto final.

En la primera fase se realizó un estudio de la aplicación existente, llamada Zenderoz, y se determinaron los nuevos requerimientos del sistema adaptados a las nuevas funcionalidades: interfaz web, ampliación de rutas, rastreo de unidades de transporte público.

La aplicación base: Zenderoz es una aplicación de escritorio que utiliza Java Swing para su interfaz gráfica. Al convertir la aplicación en un servicio web, dicha librería ya no era necesaria ni su código relacionado, por lo que se optó en modificar dicho código y construir un servicio web REST-ful, con un método GET del protocolo HTTP que devuelve su salida en formato JSON, para ser procesado por el código del lado del cliente.

Adicionalmente, puesto que “ZenderozWeb” llevaría el seguimiento de unidades de transporte público, debe tener información de las rutas y paradas que dichas unidades recorren, por lo que ZenderozWeb necesita una base de datos también con tal información, el diagrama se presenta en la siguiente sección.

Arquitectura de ZenderozWeb

Se planteó usar un servidor web para que funcione como portal para interconectar los clientes web con la aplicación Zenderoz. Ya que ésta está desarrollada en Java, lo mejor fue utilizar un servidor web desarrollado para este mismo lenguaje. Se optó por utilizar Apache Tomcat en el servidor web, el cual hospeda una única instancia de Zenderoz a la espera de peticiones de los usuarios mientras que, al mismo tiempo, actualiza periódicamente los datos GPS de las unidades de transporte registradas. La arquitectura final a alto nivel se aprecia en la figura 2.

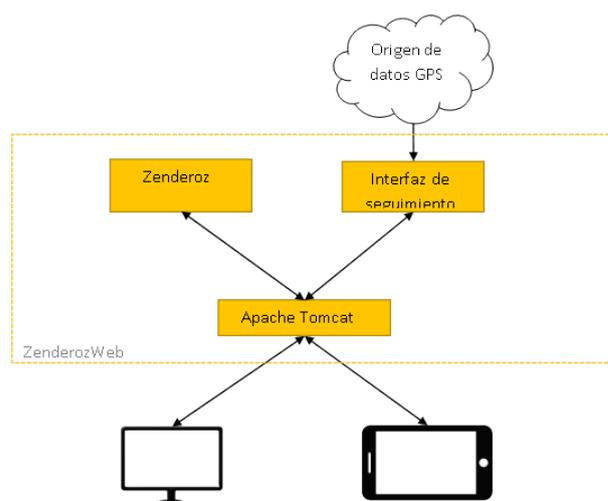


Figura 2 – Arquitectura de ZenderozWeb

Para efectos de su desarrollo, el componente externo “Origen de datos GPS” es un ambiente simulado, que imita unidades moviéndose entre puntos de una ruta preestablecida. La clase principal de la aplicación, contiene una instancia del gestor de GPS, que se encarga de llevar el control de las unidades y proveer el estado de todas y cada una de las unidades siempre que se requiera por petición de un usuario.

Además de recolectar y procesar en tiempo real la información de geoposicionamiento de las unidades vehiculares, ZenderozWeb también almacena información de las rutas, paradas y detalles de cada unidad para mayor control y organización, dicha información está almacenada en una base de datos MySQL.

De esta manera, resulta sencillo filtrar las paradas y unidades dependiendo la ruta de donde pertenezcan, para mostrarle al usuario sólo la información que le interesa, además de tener información útil que necesita colectarse una sola vez, tales como el punto de retorno de una ruta y la distancia entre una parada y la anterior. Esto

último hace posible calcular el tiempo estimado para la llegada de la unidad a la parada deseada, ya que teniendo la distancia a recorrer (calculada por haversine) y la velocidad (calculada por la diferencia de posiciones entre actualizaciones sucesivas del servicio de origen GPS), se puede calcular el tiempo estimado a una parada con la fórmula conocida: $\text{Tiempo} = \text{Distancia}/\text{Velocidad}$.

Resultados y discusión

ZenderozWeb tiene una estructura muy sencilla e intuitiva para el usuario, desde la vista principal (figura 3) puede empezar a interactuar con el mapa de las rutas en tiempo real, seleccionando las opciones que desee y un botón para planificar rutas llenando la información y recibiendo la respuesta (figura 4).

Figura 3 – Formularios para planificación de ruta: a la izquierda: Zenderoz; a la derecha: ZenderozWeb

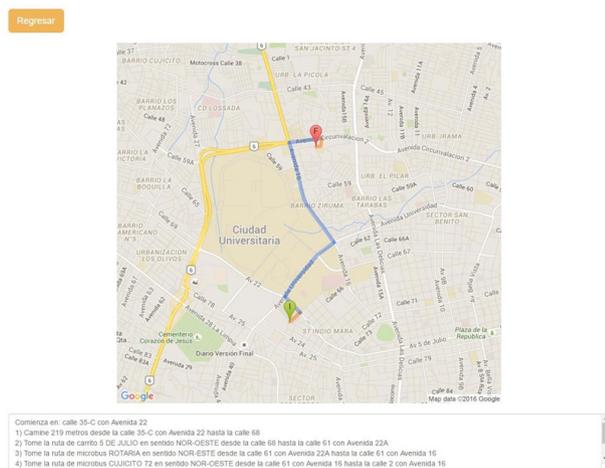


Figura 4 – Resultado de la planificación de ruta

La interfaz inicial tiene el botón “Planificar ruta”, al activar el cual se mostrará el formulario original de Zenderoz con un diseño más simple y amigable a dispositivos móviles. Una vez llenado el formulario: esquina origen, esquina destino y tipo de búsqueda,

con el botón “Planificar” se activará el llamado al servicio web de Zenderoz y se presentará el resultado de la planificación en dos modalidades: gráfica (pintando sobre el mapa las rutas resultantes) y textual (describiendo los pasos del plan: qué rutas tomar y cómo hacer los trasbordos).

Este resultado se obtiene invocando el servicio web que ejecuta el núcleo de Zenderoz. El grafo de rutas se representa computacionalmente con listas de adyacencia para minimizar la complejidad espacial, tal como se muestra en la figura 5. El grafo resultante de una red de vialidad urbana tiende a ser grande, por la gran cantidad de esquinas (nodos) y calles (aristas) que deben tomarse en cuenta. Debido a esto, una vez que se conocen las coordenadas de las esquinas entre las cuales se desea hallar un plan de rutas de transporte público óptimo, Zenderoz realiza un preprocesamiento del grafo, para eliminar las zonas irrelevantes del área urbana y recortar las esquinas intermedias que no incurran en transbordo o en potenciales segmentos pedestres entre una ruta de bus y otra. Esto requirió que, para el cálculo final de las rutas más cortas, se escribieran modificaciones específicas del algoritmo de Dijkstra con truncamientos tempranos por distancia requerida o por destino. Los algoritmos 1 y 2 a continuación muestran estas adaptaciones.

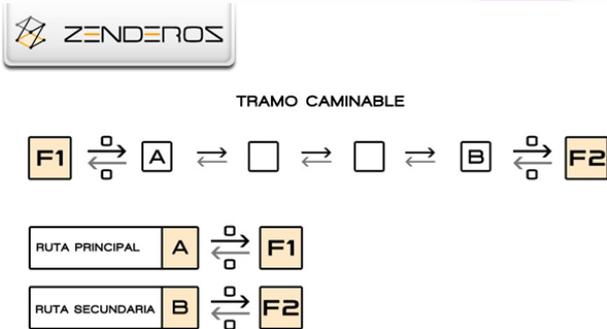
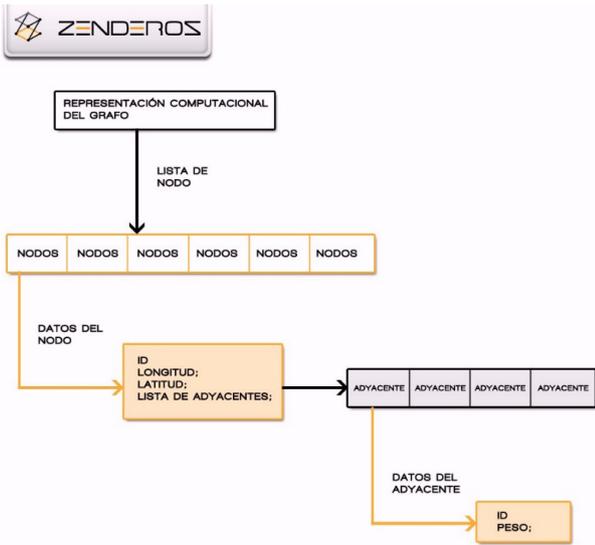


Figura 5 – Representación computacional del grafo

```

DijkstraTruncadoPorDistancia(Grafo G, nodo_s,
distanciaMaxima)
for u ∈ V[G] do
  distancia[u] = ∞
  padre[u] = NULL
fin for
distancia[s] = 0
Encolar(cola, nodos(G))
mientras vacia(cola) ≠ true do
  u = extraer_minimo(cola)
  for v ∈ adyacencia[u] do
    if (distancia[v] > distancia[u] + peso(u,
v)) &&
(distanciaMaxima > distancia[u] +
peso(u, v)) do
      distancia[v] = distancia[u] + peso(u, v)
      padre[v] = u
    fin if
  fin for
fin mientras
fin DijkstraTruncadoPorDistancia
    
```

Algoritmo 1 – Dijkstra truncado por distancia

```

DijkstraTruncadoPorDestino(Grafo G, nodo s,
nodo d)
for u ∈ V[G] do
  distancia[u] = ∞
  padre[u] = NULL
fin for
distancia[s] = 0
Encolar(cola, nodos(G))
mientras vacia(cola) ≠ true do
  u = extraer_minimo(cola)
  if (u==d)
    vaciar(cola)
  else
    for v ∈ adyacencia[u] do
      if (distancia[v] > distancia[u] + peso(u,
v)) do
        distancia[v] = distancia[u] + peso(u, v)
        padre[v] = u
      fin if
    fin for
  fin if
fin mientras
fin DijkstraTruncadoPorDestino
    
```

Algoritmo 2 – Dijkstra truncado por distancia

Las adaptaciones resultantes no cambian la complejidad temporal del algoritmo de Dijkstra, ya que introducen solo paradas tempranas, por lo que la cota superior de su complejidad, expresada en términos de O-grande, sigue siendo la misma teórica reportada por (11).

En cuanto al seguimiento de unidades de transporte, al ingresar en ZenderozWeb el usuario tiene presente la lista de rutas de transporte, cuya elección revela en el mapa las unidades de dicha ruta, el sentido y las paradas. Al hacer clic a uno de los marcadores que identifica las paradas, o al seleccionar una de la lista, el mapa se centra en la parada seleccionada y muestra el tiempo estimado para la llegada de la siguiente unidad (figura 6).

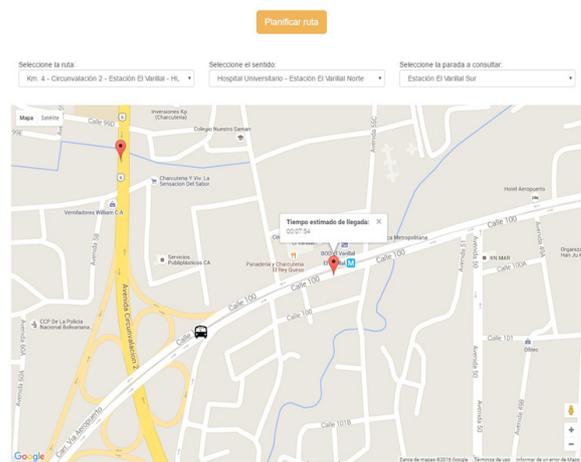


Figura 6 – Seguimiento de unidades vehiculares.

Debido a que no se contó con datos reales de las unidades para el momento del desarrollo y pruebas, se desarrolló un servicio que funcionaría aparte de ZenderozWeb, cuyo propósito es simular las posiciones (longitud y latitud) de cuatro unidades de transporte, siguiendo continuamente la ruta establecida, dada por una serie de puntos clave del mapa, cuyo trayecto en carretera fuese una línea recta e interpolando linealmente entre cada punto de manera que cada n segundos llegue al siguiente punto, simulando así también cambios de velocidades cuando los puntos están más lejos o más cerca que los anteriores. La intención es que pueda sustituirse este módulo por datos reales provistos por los institutos encargados de dichos servicios en Maracaibo, tales como IMTCUMA y METROMARA.

Conclusiones

El producto final presentado es un SIG que permitiría al público general en la ciudad de Maracaibo mejorar su vialidad cotidiana. La herramienta creada es capaz de planificar traslados con rutas de transporte público y seguimiento en tiempo real de unidades con GPS.

Se logró desarrollar un servicio web RESTful que responde los planes de la aplicación base: Zenderoz, la cual utiliza técnicas computacionales óptimas de representación de grafos, poda y cálculo de caminos más cortos.

Se desarrolló una interfaz web cómoda y sencilla para ser vista tanto en computadora de escritorio como en dispositivo móvil.

Se construyó un módulo de rastreo de unidades de transporte público capaz de seguir la posición y velocidad promedio de cada unidad.

Las pruebas del sistema fueron exitosas en cada una de sus funcionalidades.

Se recomienda el desarrollo de módulos de administración para la edición y extensión de las capas cartográficas y de las rutas de transporte público.

Finalmente, se recomienda también crear alianzas con los institutos gubernamentales pertinentes para promover la implantación de la herramienta creada y su uso por el público en general, así como alianzas para alcanzar la información contenida en este SIG a las bases de conocimiento de Google Maps.

Referencias bibliográficas

1. KANG-TSUNG C. **Introduction to Geographic Information Systems**. McGraw-Hill Higher Education. New York (USA). 464 pp. 2018.
2. <https://www.esri.com/news/arcwatch/0310/haiti.html>. Fecha de consulta: 05/12/2018.
3. <https://blog.nationalgeographic.org/2012/07/02/how-crisis-mapping-saved-lives-in-haiti/>. Fecha de consulta: 05/12/2018.
4. HARDER C. **The ArcGIS Book: 10 Big Ideas about Applying The Science of Where**. Esri Press. Redlands (USA). 172 pp. 2017.
5. <https://developers.google.com/maps/documentation>. Fecha de consulta: 05/12/2018.
6. CHÁVEZ A. Asistente Automatizado de Planeamiento de Rutas de Transporte Terrestre en Maracaibo (Para obtener el título de Licenciada en Computación). Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela). 64 pp. 2007.
7. AGUIAR A. Prototipo de un Planificador de Transporte Público Urbano (Para obtener el título de Licenciada en Computación). Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela). 77 pp. 2009.
8. <https://www.youtube.com/watch?v=d47JINsoNyo>. Fecha de consulta: 05/12/2018.
9. CELEDÓN M., PIRELA MORILLO G. V **Congreso Venezolano y VI Jornadas Nacionales de Investigación Estudiantil**. 2621-2628. Maracaibo (Venezuela). 2016.
10. CELEDÓN M. Herramienta web para planificación de rutas y seguimiento de unidades de transporte urbano (Para obtener el título de Licenciado en Computación). Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela). 64 pp. 2017.
11. CORMEN T., LEISERSON C., RIVEST R., STEIN C. **Introduction to Algorithms**. The MIT Press. Cambridge (USA). 1251 pp. 2010.
12. <https://www.GPS.gov>. Fecha de consulta: 05/12/2018.
13. <http://www.movable-type.co.uk/scripts/latlong.html>. Fecha de consulta: 05/12/2018.

Estudio preliminar de la hidrometoxicarbonilación de 1-hexeno con sistemas catalíticos de níquel conteniendo fosfinas mono- y bidentadas

Merlín Rosales^{1}, Pablo Baricelli², Ángel González¹ y Wilmer Vielma¹.*

¹Departamento de Química, Laboratorio de Química Inorgánica, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

²Centro de Investigaciones Químicas, Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería, Valencia, Carabobo.
(* merlinrosalesaiz@gmail.com

Recibido: 07-03-2019 Aceptado: 03-04-2019

Resumen

En este trabajo se evaluó la actividad catalítica de sistemas de níquel formados *in situ* por adición de fosfinas mono- (PPh_3) y bidentadas (dppe, dppp and dppb) a $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para la hidrometoxicarbonilación homogénea de 1-hexeno en presencia de monóxido de carbono y de un ácido. El sistema Ni/4 PPh_3 mostró la mayor actividad en presencia de 10 equivalentes de ácido *p*-toluensulfónico, bajo condiciones moderadas de temperatura y presión (140 °C, 50 atm de CO), obteniendo los ésteres heptanoato de metilo y 2-metilhexanoato de metilo (relaciones $n/i < 1$). Los sistemas Ni/difosfinas mostraron actividades catalíticas menores que los sistemas Ni/4 PPh_3 , mostrando la tendencia $\text{dppe} > \text{dppp} \sim \text{dppb}$. Los resultados experimentales mostraron que la reacción de hidrometoxicarbonilación procede a través de un intermediario que presenta un solo ligando trifenilfosfina, posiblemente $[\text{NiH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+$.

Palabras Claves: carbonilación, 1-hexeno, níquel, fosfinas.

Preliminary study on the 1-hexene hydromethoxycarbonylation with nickel catalytic systems containing mono- and diphosphines

Abstract

In this work, it was evaluated the catalytic activity of nickel systems formed *in situ* by addition of mono- (PPh_3) and diphosphines (dppe, dppp and dppb) to $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for the homogeneous hydromethoxycarbonylation of 1-hexene in the presence of carbon monoxide and of an acid. The system Ni/4 PPh_3 in the presence of ten equivalents of *p*-toluensulphonic acid showed the highest activity, under mild reaction conditions (140 °C, 50 atm de CO), obtaining the esters methyl heptanoate and methyl 2-methylhexanoate ($n/i < 1$). The systems Ni/diphosphine showed activities lower than Ni/4 PPh_3 , where the tendency was $\text{dppe} > \text{dppp} \sim \text{dppb}$. The experimental results showed that the hydromethoxycarbonylation reaction proceeds through an intermediate containing one triphenylphosphine ligand, possibly $[\text{NiH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+$.

Keywords: hydromethoxycarbonylation, 1-hexene, nickel, phosphine.

Introducción

El monóxido de carbono (CO) es una de las moléculas C1 más importantes en síntesis orgánica. Muchos procesos novedosos para la conversión de compuestos sencillos en productos importantes se han desarrollado, algunos de los cuales han sido industrializados. Entre estos procesos se pueden mencionar la hidroformilación de olefinas o Proceso OXO [1-4], la carbonilación de metanol a ácido acético a través de los Procesos Monsanto y Cativa [3,4] y, finalmente, las reacciones de Reppe [5-7]. En particular, las reacciones de Reppe (Figura 1) consisten en la incorporación de monóxido de carbono y de un nucleófilo H-X (agua, alcohol, amoníaco o una amina primaria o secundaria, entre otros) a un sustrato insaturado, utilizando complejos

de metales de transición como precatalizadores, para generar compuestos carbonílicos. Entre los precursores catalíticos más utilizados se encuentran los sistemas de paladio, los cuales son promovidos por la presencia de un ácido fuerte como, por ejemplo, el ácido *para*-toluenosulfónico (TSA, del inglés *para*-toluenesulphonic acid). Dependiendo del nucleófilo utilizado se obtienen diferentes tipos de compuestos carbonílicos: si se usa agua se obtienen ácidos (hidroxicarbonilación), si se utiliza un alcohol se obtienen ésteres (hidroalcoxicarbonilación) y con amoníaco o una amina primaria o secundaria se obtienen amidas (hidroaminocarbonilación). Para el caso particular que se use metanol, la reacción se denomina hidrometoxicarbonilación. Por otra parte, dependiendo de la olefina se pueden obtener productos lineales o ramificados [5-7].

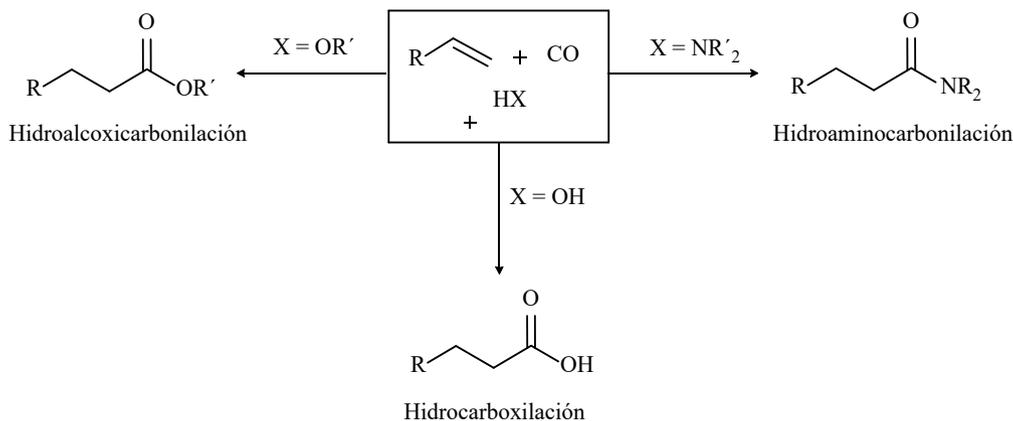


Figura 1. Reacciones de carbonilación de Reppe catalizada por complejos de metales de transición.

En la actualidad, las investigaciones relacionadas con la hidroalcoxicarbonilación con sistemas de paladio están orientadas hacia el uso de otras fuentes (agua, hidrógeno y ácidos) para la formación de las especies metal-hidruro [8,9], el efecto del estado de oxidación del metal sobre la actividad catalítica [10], estudios cinéticos y mecanísticos [11-20], así como también cálculos teóricos computacionales DFT [20, 21].

Otro aspecto de interés actual es el empleo de complejos de metales alternativos al paladio para este tipo de reacciones. En la última década ha habido un incremento sustancial del número de artículos relacionados con el uso de complejos de metales de transición abundantes en catálisis [22, 23]. Entre los metales abundantes usados en reacciones catalíticas el níquel emerge como una excelente alternativa [24]. Aunque sistemas de níquel han sido empleado como catalizadores para la hidroalcoxicarbonilación de acetilenos [3, 4] y otras reacciones de carbonilación [23,

25], no se han reportado estudios que involucren olefinas simples como sustrato en reacciones de hidroalcoxicarbonilación.

Recientemente, nuestro grupo reportó el uso de sistemas níquel/fosfina para la hidroformilación de 1-hexeno [26] bajo condiciones moderadas de temperatura y presión de gas de síntesis. En el presente trabajo se reporta un estudio preliminar de la hidrometoxicarbonilación homogénea de 1-hexeno catalizada por sistemas de níquel conteniendo ligandos fosfinas.

Materiales y métodos

Todas las reacciones se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno utilizando técnicas de Schlenk y una línea de vacío. Los precatalizadores que se utilizaron en las reacciones de hidrometoxicarbonilación se formaron *in situ* por adición de los equivalentes necesarios de la fosfina correspondiente a la sal

hexahidratada de dicloruro de níquel, bajo las condiciones de la reacción correspondientes (CO y TSA) en presencia de metanol.

Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en un reactor de acero Parr Instruments (modelo 4843) provisto de una consola en la cual se pueden medir digitalmente la presión, la temperatura y la velocidad de agitación de la mezcla de reacción. En un experimento típico, en un vaso de vidrio PYREX dentro del reactor se colocaron los componentes del sistema catalítico, el cual está formado por la sal de níquel (11,9 mg; 0,05 mmol), los equivalentes de la fosfina y el ácido, el sustrato 1-hexeno (1,9 mL, 15 mmol) y el metanol (1,5 mL) en 1,4-dioxano como solvente (volumen total de reacción 30 mL). El sistema se desoxigenó mediante tres ciclos de carga y descarga con nitrógeno, se cargó con la presión correspondiente de monóxido de carbono y se calentó a la temperatura de trabajo; este momento se consideró como el tiempo cero de la reacción. Cada reacción fue repetida al menos dos veces para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

Las mezclas de las reacciones catalíticas se analizaron por cromatografía de gases, usando un equipo marca VARIAN Serie 3300, acoplado a un detector de ionización al llama (FID); las condiciones cromatográficas fueron: temperaturas del inyector y detector 180 y 200 °C, respectivamente; flujo del gas de arrastre (nitrógeno): 30 mL/min; programa de temperatura para la columna: $T_0 = 115$ °C por 8 min, incremento a una velocidad de 10 °C/min hasta alcanzar una $T_f = 150$ °C en la cual permanece por 8 min para un tiempo total de corrida de 17 min.

La química de coordinación relacionada con las reacciones de hidrometoxicarbonilación se realizó de manera similar a la reportada para la hidroformilación de 1-hexeno [26]. Los espectros IR (en discos de KBr) fueron realizados en un

instrumento Shimadzu 8300 FT-IR, mientras que los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en cloroformo deuterado (CDCl_3) fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker AM-300.

Resultados y discusión

En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio preliminar de la hidrometoxicarbonilación de una olefina (1-hexeno) catalizada por sistemas catalíticos de níquel conteniendo ligandos fosfinas. Estos sistemas se prepararon *in situ* por la adición de los equivalentes correspondientes de la fosfina respectiva y de un ácido (TSA, H_2SO_4 o HCl) a la sal de dicloruro de níquel hidratado; las fosfinas utilizadas fueron la trifenilfosfina (PPh_3), la 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe), la 1,3-bis(difenilfosfino)propano (dppp) y la 1,4-bis(difenilfosfino)butano (dppb).

1. Hidrometoxicarbonilación de 1-hexeno

Las reacciones catalíticas fueron realizadas inicialmente con los sistemas Ni/n PPh_3 , usando una relación sustrato:catalizador (S/C) de 300, variando los equivalentes de trifenilfosfina (relaciones $[\text{Ni}]:[\text{PPh}_3] = 1:2, 1:4$ y $1:8$) y del ácido (TSA, relaciones $[\text{Ni}]:[\text{ácido}] = 1:2, 1:5$ y $1:10$) añadidos a la sal de níquel, la temperatura (120-140); la concentración de metanol fue 1,2 M y la presión de CO se estableció como 50 atm.

En la Tabla 1 se muestran las actividades catalíticas en unidades de moles de productos obtenidos por mol de catalizador ("turnover number", TON), así como también la regioselectividad del proceso medida como la relación entre los moles del éster lineal o normal y los del éster ramificado o isoéster (relación n/i), estableciéndose como tiempo de reacción 4 h.

Tabla 1. Actividades catalíticas y regioselectividades de los sistemas de níquel con trifenilfosfina en la hidrometoxicarbonilación de 1-hexeno.

| T(°C) | [Ni]:[TSA] | [Ni]:[PPh ₃] | | |
|-------|------------|--------------------------|----------|----------|
| | | 1:2 | 1:4 | 1:8 |
| 120 | 1:2 | 7 (0,5) | 12 (0,8) | 6 (0,7) |
| | 1:5 | 20 (0,6) | 39 (1,2) | 21 (1,0) |
| | 1:10 | 10 (0,8) | 27 (1,0) | 9 (1,5) |
| 130 | 1:2 | 43 (0,8) | 41(0,5) | 39 (0,5) |
| | 1:5 | 19 (0,7) | 14 (0,6) | 10 (0,5) |
| | 1:10 | 9 (0,6) | 11 (0,9) | 8 (0,6) |
| 140 | 1:2 | 41(0,7) | 39 (0,7) | 36 (0,9) |
| | 1:5 | 45 (0,7) | 44 (0,4) | 38 (0,6) |
| | 1:10 | 50 (0,4) | 60 (0,7) | 43 (0,5) |

Condiciones: $[\text{Ni}] = 1,67$ mM, $[\text{1-hexeno}] = 0,5$ M, solvente: dioxano, $p_{\text{CO}} = 50$ atm, TON = moles de productos / moles de catalizador en 4 horas, n/i: regioselectividad

A 120 °C, cuando se incrementa la relación [Ni]:[TSA] de 1:2 a 1:5 la actividad catalítica del sistema (TON) aumenta de 7 a 20 para la relación [Ni]:[PPh₃] de 1:2, de 12 a 39 para la relación 1: 4 y de 6 a 21 para relación 1:8, pero disminuye cuando la relación de [Ni]:[TSA] se incrementa a 1:10. En cuanto a la regioselectividad, se puede observar que la relación n/i se mantuvo entre 0,5 y 1,5; las mejores selectividades hacia el éster normal (n/i > 1,0) se obtuvieron para las relaciones [Ni]:[TSA] de 1:5 y 1:10, y para las relaciones [Ni]:[PPh₃] de 1:4 y 1:8, mientras que para la menor relación [Ni]:[PPh₃] (1:2) se obtuvo mayor regioselectividad hacia la obtención del éster ramificado (n/i < 1,0).

Cuando la temperatura se incrementó a 130 °C (Tabla 3) se observa un comportamiento diferente de los sistemas catalíticos, en el sentido que las mayores actividades catalíticas (TON cercanos a 40) se observa cuando la relación [Ni]:[TSA] es de 1:2, observándose además que la actividad catalítica no depende de la relación [Ni]:[PPh₃]. En todos los casos, las relaciones n/i son bajas (n/i < 1,0), indicando una mayor regioselectividad hacia la formación del éster ramificado.

Finalmente, los resultados obtenidos a 140 °C indican que la mejor conversión se obtiene a una relación [Ni]:[PPh₃] de 1:4. Sin embargo, a diferencia de los resultados obtenidos a 120 °C (la mayor actividad se obtuvo a una relación intermedia de [Ni]:[TSA], es decir 1:5) y a 130 °C (la mayor actividad se obtuvo a la relación más baja de [Ni]:[TSA], es decir 1:2), se observa que el TON aumenta a medida que se incrementa la relación entre el metal y el ácido.

Estas diferencias pueden ser explicadas a través de la formación de especies activas diferentes, formándose posiblemente a bajas temperaturas especies de tipo bis(fosfina) mientras que a altas temperaturas la reacción está gobernada por especies mono(fosfinas). La disminución de la relación n/i con la temperatura es una evidencia que soporta esta propuesta.

En conclusión, la mayor conversión del 1-hexeno hacia los ésteres se produce cuando la temperatura fue 140 °C a una relación [Ni]:[TSA] de 1:10.

Otro parámetro que se estudió en la reacción de metoxicarbonilación de 1-hexeno fue el ácido utilizado. En la Tabla 2 se muestra la influencia del tipo de ácido en la actividad del sistema catalítico Ni/4 PPh₃, en la que se observa una diferencia marcada de la actividad catalítica con respecto a la naturaleza del ácido. La mayor actividad se obtuvo con el TSA, obteniéndose una actividad veinte veces mayor en relación a la del sistema con ácido clorhídrico, mientras que con ácido sulfúrico no se observó conversión hacia los correspondientes

ésteres. Si se comparan las fuerzas de los ácidos (H₂SO₄ > HCl > TSA), el ácido sulfúrico tiene mayor fuerza y el catalizador presenta menor actividad, mientras que el TSA que es el menos fuerte presenta una actividad mayor, lo que conlleva a pensar que la fuerza del ácido es un factor importante en la actividad de estos sistemas de níquel, al igual que se observa para los sistemas de paladio [5].

Tabla 2. Efecto de la naturaleza del ácido sobre la actividad catalítica del sistema Ni /4 PPh₃ a 140 °C.

| Ácido | TON (n/i) |
|--------------------------------|-----------|
| TSA | 60 (0,7) |
| HCl | 3 (0,6) |
| H ₂ SO ₄ | 0 |

Condiciones: [Ni]= 1,67 mM, [1-hexeno] = 0,5 M, [Ni]:[ácido] = 1:10, solvente: dioxano, pCO = 50 atm, TON = moles de productos/moles de catalizador en 4 horas

De la misma forma se planteó evaluar la influencia de aditivos básicos en la reacción de metoxicarbonilación de 1-hexeno, para lo cual se empleó trietilamina y piridina como aditivo básico; los resultados se presentan en la Tabla 3. En esta tabla se observa que el TON disminuye ligeramente cuando se le adiciona la base correspondiente, de 60 a 51 cuando se adiciona la trietilamina y de 60 a 40 cuando se le adiciona la piridina. Un aspecto importante a resaltar es el hecho de que cuando se le agrega la trietilamina la relación n/i de los ésteres obtenidos aumenta de 0,9 a 1,5. Finalmente, se hace necesario resaltar el hecho de que cuando se agrega una base y no se agrega el ácido el TON disminuye por debajo de 4.

Tabla 3. Efecto de la adición de bases sobre la actividad catalítica del sistema Ni/4 PPh₃ a 140 °C.

| Base | TON (n/i) |
|------------------|-----------|
| Sin base | 60 (0,7) |
| NEt ₃ | 51 (0,5) |
| Piridina | 40 (0,5) |

Condiciones: [Ni]= 1,67 mM, [1-hexeno] = 0,5 M, [Ni]:[TSA] = 1:10, pCO = 50 atm, V_{amina} = 1 mL, solvente: 1,4-dioxano, TON: moles de productos/moles de catalizador en 4 horas.

En virtud de los resultados obtenidos para la hidrometoxicarbonilación de 1-hexeno catalizada por los sistemas Ni/n PPh₃, se procedió a evaluar la actividad catalítica de sistemas Ni/difosfina. Para esta reacción se tomó como difosfina modelo la dppe. En la Tabla 4 se muestra que la actividad catalítica no depende prácticamente del número de equivalentes de dppe utilizado, encontrándose que la actividad es menor que la actividad encontrada con los sistemas Ni/2 PPh₃ (TON = 50) y Ni/4 PPh₃ (TON = 60) y bastante similar a la encontrada con el sistema Ni/8 PPh₃ (TON = 43). Esta diferencia de actividades se puede atribuir al hecho de que las fosfinas bidentadas forman especies más estables (por efecto quelato) que las fosfinas monodentadas. Cuando se evaluó la actividad catalítica de sistemas de níquel con otras difosfinas, tales como la dppp y dppb se observó que el TON disminuye considerablemente, lo cual se puede explicar porque las especies que se obtienen con estas difosfinas son más estables, formando metalaciclos de seis y siete miembros, tales como se muestran en la Figura 2.

Tabla 4. Actividades catalíticas y regioselectividades de los sistemas de níquel con fosfinas bidentadas en la hidrometoxicarbonilación de 1-hexeno.

| Difosfina | [Ni]:[difosfina] | TON (n/i) |
|-----------|------------------|-----------|
| dppe | 1:1 | 41 (0,5) |
| dppe | 1:2 | 43 (0,5) |
| dppe | 1:3 | 44 (0,5) |
| dppp | 1:1 | 2 (0,6) |
| dppb | 1:1 | 3 (0,6) |

Condiciones: [Ni] = 1,67 mM, [1-hexeno] = 0,5 M, [Ni]:[TSA] = 1:10, V_{amina} = 1 mL, solvente: 1,4-dioxano, pCO = 50 atm, TON = moles de productos/moles de catalizador en 4 horas.

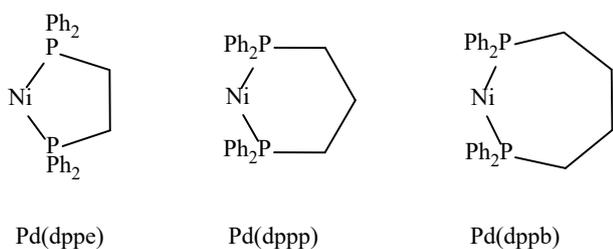


Figura 2. Posibles especies níquel-difosfina formadas en la hidrometoxicarbonilación de olefinas.

2. Estudio de química de coordinación

Con la finalidad de conocer más detalles sobre el mecanismo de reacción de la metoxicarbonilación de olefinas catalizada por los sistemas Ni/fosfina, se estudió la interacción de la sal de níquel con monóxido de carbono. Los resultados se muestran en la Figura 3. La reacción de la sal hidratada de cloruro de níquel con monóxido de carbono (10 atm), en presencia de cuatro equivalentes de trifenilfosfina en benceno a 140 °C produce, después de precipitación un sólido de color verde pálido, el cual fue caracterizado por espectroscopía IR y RMN de protones y de fósforo como Ni(CO)₂(PPh₃)₂, cuyos espectros coinciden con aquellos reportados en la literatura [26].

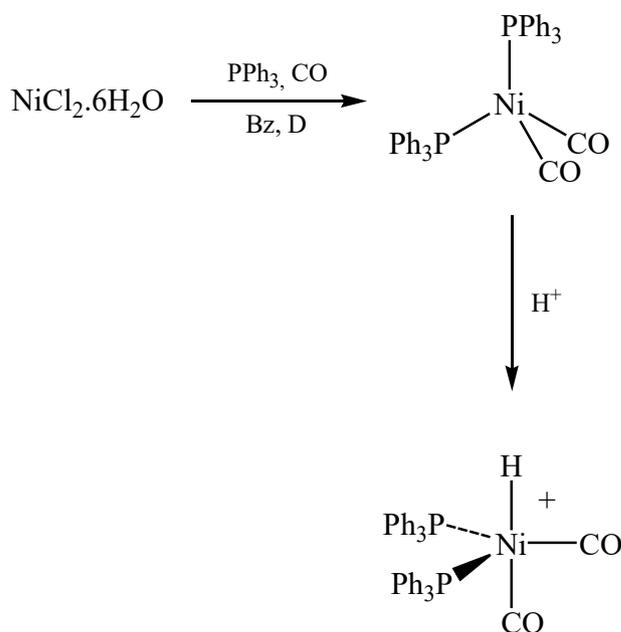


Figura 3. Química de coordinación relacionada con la hidrometoxicarbonilación de olefinas catalizada por sistemas de níquel/fosfinas.

Por otra parte, cuando a una solución de este complejo en dioxano se le añadió un exceso del TSA, se obtuvo una solución incolora, de la cual se obtuvo un sólido de color verde claro, el cual es muy higroscópico y se descompone en solución por lo que no fue posible caracterizarlo. Sin embargo, se propone que este compuesto corresponde a la especie protonada del complejo de partida, [NiH(CO)₂(PPh₃)₂]⁺, el cual debe generar la especie catalíticamente activa, por disociación de un ligando carbonilo o de una trifenilfosfina para generar complejos del tipo [NiH(CO)_x(PPh₃)_y]⁺, (x + y = 3).

3. Ciclo catalítico para la hidrometoxicarbonilación de olefinas

En virtud de la alta presión utilizada (50 atm), se considera que el mecanismo de reacción procede a través del ciclo catalítico que se muestra en la Figura 4 para la formación del éster ramificado; la especie activa es una especie catiónica hidrurocarbonil(trifenilfosfina) níquel(II), $[\text{NiH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+$ (A). La coordinación de la olefina produce la especie $[\text{NiH}(\text{olefina})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+$ (B), seguida por transferencia del hidruro a la olefina generando la especie metal-alquilo, $[\text{Ni}(\text{alquilo})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+$ (C). La inserción de un ligando carbonilo en el enlace metal-alquilo asistida por coordinación de una nueva molécula de CO produce la especie $[\text{Ni}(\text{acilo})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+$ (D), la cual reacciona con metanol para formar el producto éster y regenerar la especie activa (A).

A bajas temperaturas y altas concentraciones de trifenilfosfina se favorece la formación de una especie activa bis(trifenilfosfina), $[\text{NiH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^+$, la cual es la responsable de la formación mayoritaria del éster lineal.

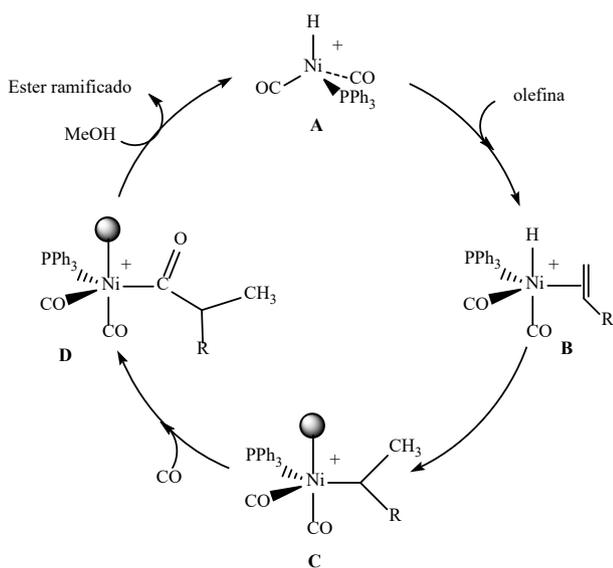


Figura 4. Ciclo catalítico propuesto para la metoxicarbonilación de olefinas catalizada por el complejo $[\text{NiH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$.

Conclusiones

Los sistemas níquel/trifenilfosfina resultaron ser precatalizadores moderadamente activos para la hidrometoxicarbonilación de olefinas; el sistema más activo se encontró cuando se utilizó una relación $[\text{Ni}]:[\text{PPh}_3]$ 1:4, bajo las siguientes condiciones: 50

atm de CO, $T = 140\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ni}]:[\text{TSA}]$ 1:10. La adición de bases (triethylamina y piridina) y el uso de ácidos con mayor fuerza que el TSA (H_2SO_4 y HCl) disminuyen la actividad de estos sistemas. Los sistemas níquel/difosfina resultaron ser sistemas catalíticos menos activos para la hidrometoxicarbonilación de 1-hexeno, bajo las mismas condiciones de reacción, lo cual se puede explicar por la formación de especies más estables con estos ligandos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la División de Investigación de la Facultad Experimental de Ciencias y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de la Universidad del Zulia por los financiamientos otorgados para la realización del presente trabajo.

Referencias bibliográficas

1. HEBRARD F., KALCK P. *Chem Rev* 109: 4272-4282. 2009.
2. FRANKE R., SELENT D., BÖRNER A. *Chem Rev* 112: 5675-5732, 2012.
3. BAYON J.C. *Carbonilación en: Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea* (Eds. ORO, L.A., SOLA, E.), INO Reproducciones S.A. Zaragoza (España). 2000.
4. BHADURI S., MUKESH D. *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications*. Wiley. Nueva York (USA). 2014.
5. KISS G. *Chem Rev* 101: 3435-3456. 2001.
6. CAVINATO G., TONIOLO L., VAVASORI A. *Top Organomet Chem* 18: 125-164, 2006.
7. BRENNFÜHRER A., NEUMANN H., BELLER M. *ChemCatChem* 1: 28-41. 2009.
8. VAVASORI A., CAVINATO G., TONIOLO L., J *Mol Catal A: Gen.* 176: 11-18. 2001.
9. NOSKOV Y.G., SIMONOV A.I., PETROV E.S. *Kinet Catal* 41: 511-516. 2000.
10. SEAYAD A., JAYASREE S., DAMODARAN K., TONIOLO L., CHAUDHARI R.V. *J Organomet Chem* 601:100-107. 2000.
11. KRON T.E., TEREKHOVA M.I., NOSKOV Y.G., PETROV E.S. *Kinet Catal* 42: 204-211. 2001
12. NOSKOV Y.G., PETROV E.S. *Russ Chem Bull (Int Ed)* 50:1839-1843. 2001
13. VAVASORI A., TONIOLO L., CAVINATO G. *J Mol Catal A: Gen.* 191: 9-21. 2003

14. TEMKIN O.N., BRUK L.G. *Kinet Catal* 44: 601-617. 2003
15. KRON T.E., TEREKHOVA Y.G., PETROV E.S. *Kinet Catal* 45: 551-553. 2004.
16. AVER'YANOV V.A., BATASHEV S.A., SEVOST'YANOVA N.T., NOSOVA N.M. *Kinet Catal* 47: 375-386. 2006
17. AVERYANOV V.A., SEVOST'YANOVA N.T., BATASHEV S.A., NOSOVA N.M. *Kinet Catal* 46: 405-414. 2006.
18. AVERYANOV V.A., NOSOVA N.M., ASTASHINA E.V., SEVOSTYANOVA N.T. *Kinet Catal* 47: 167-175. 2007
19. ZOLEZZIA S., MOYA S.A., VALDEBENITO G., ABARCA G., PARADA J., AGUIRRE, P. *App. Organometal. Chem.* 28: 364-371. 2014.
20. ROSALES M., PACHECO I., MEDINA J., FERNÁNDEZ J., GONZÁLEZ A., IZQUIERDO R., MELEAN L.G., BARICELLI P.J., *Catal. Lett.* 144: 1717-1727. 2014
21. DONALD S.M.A., MCGREGOR S.A., SETTELS V., COLE-HAMILTON D.J., EASTHAM G.R. *Chem Comm* 562-564. 2007
22. CHIRIK P., MORRIS R. *Acc Chem Res* 48: 2495-2015
23. LI Y., HU Y., WU X-F., *Chem Soc Rev* 47: 172-194. 2018
24. ANANIKOV V.P. *ACS Catal.* 5: 1964-1971. 2015.
25. WANG X., WANG H., SUN Y. *Chem.* 3: 211-228. 2017
26. ROSALES M., LUGO D., GONZÁLEZ A., BARICELLI P.J. *Ciencia* 25. 2017.

Estudio DFT de las propiedades ópticas no lineales de complejos derivados del difosfaferroceno[†]

Johan Urdaneta-Bracho,^{1,2,} Homero Pérez-Pedroso,²*

¹Universidad Técnica de Manabí. Facultad de Ciencias de la Salud. Departamento de Ciencias Biológicas.

²Universidad de Zulia. Facultad Experimental de Ciencias. Departamento de Química. Laboratorio de Química Inorgánica. Dr. Humberto José Soscún Machado.

*autor de correspondencia: johansub@gmail.com; johan.urdaneta@utm.edu.ec

[†]Dedicado a la memoria del Dr. Humberto Soscún Machado y la Dra. Olga Castellano.

Recibido: 22-04-2019 Aceptado: 24-05-2019

Resumen

En este trabajo se realizó un estudio preliminar de las propiedades ópticas no lineales (NLO, por sus siglas en inglés de: *Nonlinear Optics*) de derivados del difosfaferroceno a nivel DFT. Estas propiedades fueron determinadas con el método BLYP y el conjunto base DNP, implementando el formalismo de campo finito basadas en las ecuaciones de Kurtz. En general, los resultados obtenidos muestran que los efectos de los sustituyentes en el anillo fosfolil del difosfaferroceno generan aumentos favorables en las propiedades ópticas. A su vez, al generar un efecto *push-pull* en un anillo fosfolil del difosfaferroceno, se observa un elevado incremento en las propiedades NLO. Por otra parte, cuando se introduce el grupo $-\text{NO}_2$ al complejo 2-estiril-difosfaferroceno para formar el sistema *push-pull*: (*E*)-2-(4-nitrofenil)-2-etenil-difosfaferroceno, se observa que las propiedades se incrementan considerablemente, resultando ser el complejo con las más elevadas respuestas ópticas, lo cual puede ser atribuido al fuerte carácter atractor del grupo nitro, y a que la transferencia de carga intramolecular coincide con la orientación del momento dipolar, tal como sucede en la *p*-nitroanilina. Finalmente, los derivados de difosfaferroceno pudieran ser considerados como candidatos moleculares para el diseño y creación de nuevos materiales en NLO.

Palabras clave: difosfaferroceno, NLO, óptica, DFT, *push-pull*.

DFT study of non-linear optical properties of derivatives of diphosphaferrocene

Abstract

In this work, a preliminary study of the non-linear optical properties (NLO) of diphosphaferrocene derivatives was carried out at the DFT level. These properties were determined with the BLYP method and the DNP base set, implementing the finite field formalism based on the Kurtz equations. In general, the results obtained show that the effects of substituents on the phospholyl ring of diphosphaferrocene generate favorable increases in optical properties. Likewise, by generating a push-pull effect in a phospholyl ring of diphosphaferrocene, a high increase in NLO properties is observed. On the other hand, when the $-\text{NO}_2$ group is introduced to the 2-styryl-diphosphaferrocene complex to form the push-pull system: (*E*)-2-(4-nitrophenyl)-2-ethenyl-diphosphaferrocene, it is observed that the properties are increase considerably, being the complex with the highest optical responses, which can be attributed to the strong attractor character of the nitro group, since the intramolecular charge transfer coincides with the orientation of the dipole moment, as has been reported in *p*-nitroaniline. Finally, diphosphaferrocene derivatives could be considered as molecular candidates for the design and creation of new materials in NLO.

Keywords: diphosphaferrocene, NLO, optics, DFT, push-pull.

Introducción

Actualmente, la creación de nuevos materiales con elevadas propiedades ópticas no lineales (NLO, por sus siglas en inglés de: *Nonlinear Optics*) son de gran interés en las tecnologías fotónicas y electro-ópticas,¹ debido a su implementación para el desarrollo de nuevos dispositivos tecnológicos con aplicaciones en telecomunicaciones, procesamiento de datos e imágenes, grabado óptico, láseres, sensores, entre otros.^{1,2}

El estudio de complejos organometálicos es un área que abre nuevas perspectivas en el campo de la NLO, ya que estos compuestos combinan las ventajas de las moléculas orgánicas (respuestas rápidas y facilidades sintéticas) con las ofrecidas por las sales inorgánicas (robustez y estabilidad térmica). En este sentido, los complejos organometálicos ofrecen nuevas características entre las que destacan, presencia de electrones *d* altamente polarizables, diversidad de estados de oxidación y geometrías de coordinación, versatilidad de ligandos que permiten la introducción de cromóforos, bandas de transferencias de carga metal-ligando o ligando-metal en la región visible, estados excitados de bajas energías con momentos dipolares excitados que difieren significativamente de los momentos dipolares en el estado fundamental, entre otras.³⁻⁶

Diversas investigaciones han enfocado su atención al desarrollo de nuevos complejos organometálicos derivados del ferroceno. Estos estudios contemplan la adición de diferentes grupos dadores y atractores de densidad electrónica, además de moléculas π -conjugadas u otros complejos metálicos unidos a los anillos ciclopentadienilos del ferroceno, destacando la importancia de estas moléculas dada a sus elevadas respuestas NLO.³⁻⁸

La coordinación de dos ligandos fosfolilos a un átomo de Fe origina al difosfaferroceno. A nivel teórico, se han reportado las propiedades ópticas lineales y no lineales del difosfaferroceno, presentando mayores repuestas que su homólogo ferroceno,⁹ no obstante experimentalmente, hasta donde se tiene conocimiento, se desconocen sus propiedades ópticas. Dada la facilidad de introducir grupos sustituyentes en los ligandos fosfolilos, se producen variaciones importantes en la distribución y deslocalización de la densidad electrónica del sistema molecular,^{10,11} aspectos que pueden ser aprovechados para el diseño de nuevos materiales NLO basados en difosfaferrocenos.

Por otro lado, la determinación de las propiedades NLO de los complejos organometálicos a nivel post-HF, demandan de una alta exigencia computacional, debido a su tamaño molecular, y al gran número de electrones presentes en los metales de transición. En contraste, los métodos DFT (por

sus siglas en inglés de: *Density Functional Theory*) han sido muy empleados para el cálculo de las (hiper) polarizabilidades de sistemas moleculares con metales de transición a un coste computacional muchísimo menor, proporcionando además resultados razonables.^{12,13}

En virtud de lo anteriormente expuesto, en este trabajo se realizó un estudio preliminar a nivel DFT sobre las propiedades ópticas de derivados de difosfaferrocenos como posibles candidatos moleculares en NLO, implementando la metodología de campo finito.

Teoría óptica

La aplicación de un campo eléctrico F a un material induce una redistribución de cargas que origina una polarización inducida $P_i(F)$, asociada a un momento dipolar inducido $\mu_i(F)$. Para campos débiles el desplazamiento de cargas en una molécula es proporcionalmente lineal a la intensidad del campo aplicado, donde $P_i(F)$ viene dado por el producto del vector \vec{F} , y la polarizabilidad lineal α_{ij} , tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$P_i(\vec{F}) = \mu_i(\vec{F}) = \alpha_{ij} \vec{F}_j \quad (1)$$

Cuando el campo eléctrico es de alta intensidad, la radiación emitida por el material presenta alteraciones en su frecuencia, fase u otra propiedad física, originándose los fenómenos ópticos no lineales. La dependencia no lineal del momento dipolar inducido con respecto al campo se expresa en función de una serie de Taylor:

$$\mu_i(\vec{F}) = \bar{\mu}_i + \alpha_{ij} \vec{F}_j + (1/2!) \beta_{ijk} \vec{F}_j \vec{F}_k + (1/3!) \gamma_{ijkl} \vec{F}_j \vec{F}_k \vec{F}_l \dots (2)$$

El primer término, μ_0 es el momento dipolar de la molécula en ausencia del campo eléctrico. El segundo término es la polarizabilidad lineal, equivalente al momento dipolar inducido linealmente de la ecuación (1). El tercer y cuarto término corresponde a la primera y segunda hiperpolarizabilidad β_{ijk} y γ_{ijkl} , respectivamente. Los subíndices i, j, k y l , representan el sistema de coordenadas cartesianas de la molécula.

Una ecuación similar a la ecuación (2) puede ser expresada en función de la energía:¹⁴

$$E(\vec{F}) = E_0 - \mu_i \vec{F}_i - (1/2!) \alpha_{ij} \vec{F}_i \vec{F}_j - (1/3!) \beta_{ijk} \vec{F}_i \vec{F}_j \vec{F}_k - (1/4!) \gamma_{ijkl} \vec{F}_i \vec{F}_j \vec{F}_k \vec{F}_l \dots (3)$$

donde E_0 es la energía del sistema en ausencia del campo eléctrico.

Las expresiones de interés utilizadas en esta investigación para la determinación de las pro-

propiedades ópticas lineales y no lineales están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\alpha_{ave} = (1/3)(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (4)$$

$$\beta_{HRS}^2 = \beta_{ZZZ}^2 + \beta_{XZZ}^2 \quad (5)$$

donde β_{HRS} expresa la primera hiperpolarizabilidad de *Hyper Rayleigh Scattering*.¹⁵

$$\gamma_{ave} = (1/5)[\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (6)$$

Detalles computacionales

En este estudio, las estructuras optimizadas y propiedades ópticas fueron obtenidas en fase gaseosa y frecuencia estática ($\omega = 0$ nm), a través del funcional BLYP^{16,17} y el conjunto base numérico DNP (siglas en inglés de: *double numerical polarization*), considerando los estudios previos de complejos organometálicos utilizando niveles de teoría similares.^{18,19} Con respecto a las propiedades ópticas, se implementó la metodología de campo finito empleando las ecuaciones de Kurtz¹⁴ con una intensidad de campo eléctrico de 0,005 ua. También, se realizaron cálculos de frecuencia para corroborar la estabilidad de dichas estructuras. Las propiedades anteriormente mencionadas se llevaron a cabo utilizando el programa computacional Dmol3 versión 5.5.^{20,21}

Dado a que los funcionales implementados no poseen correcciones de largo alcance, y dada la ausencia de funciones difusas en el conjunto base, cabe mencionar que la determinación de las propiedades ópticas de difosferrocenos de gran

tamaño molecular a través de esta metodología, ofrece mayor precisión que los métodos semiempíricos convencionales, y además requiere de menor coste computacional en comparación con otros niveles de teoría a nivel DFT y *ab initio*. Por tales motivos, los resultados obtenidos en este trabajo pudieran ser considerados como preliminares, contribuyendo en la preselección de un conjunto de moléculas, y en el entendimiento de su comportamiento a nivel molecular, para posteriormente ampliar el estudio teórico con métodos más sofisticados, contribuyendo así al desarrollo de nuevos materiales NLO basados en fosferrocenos.

Resultados y discusión

El estudio de las propiedades ópticas de los derivados de difosferroceno que se muestran en la Figura 1, obedece a que en la literatura^{10,11} existen una gran variedad de complejos cuyos grupos sustituyentes están constituidos por alquilos, metilos, aldehídos, aminas, entre otros, ocupando la posición α con respecto al fosforo del anillo. La presencia de los grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$ y $-\text{CHO}$, así como también la de varios grupos simultáneos (p.ej. $-\text{NH}_2$ y $-\text{NO}_2$), permitió evaluar cómo afecta la presencia de estos grupos atractores y donores de densidad electrónicas en las propiedades ópticas de los difosferrocenos. Así mismo, se evaluó la variación de la posición del grupo sustituyente en el anillo (posición β) para determinar también su influencia sobre dichas propiedades. Adicionalmente, se consideró al complejo 2,2', 3,3', 4,4', 5,5'-octametil-difosferroceno debido a que es comúnmente observado en la literatura.

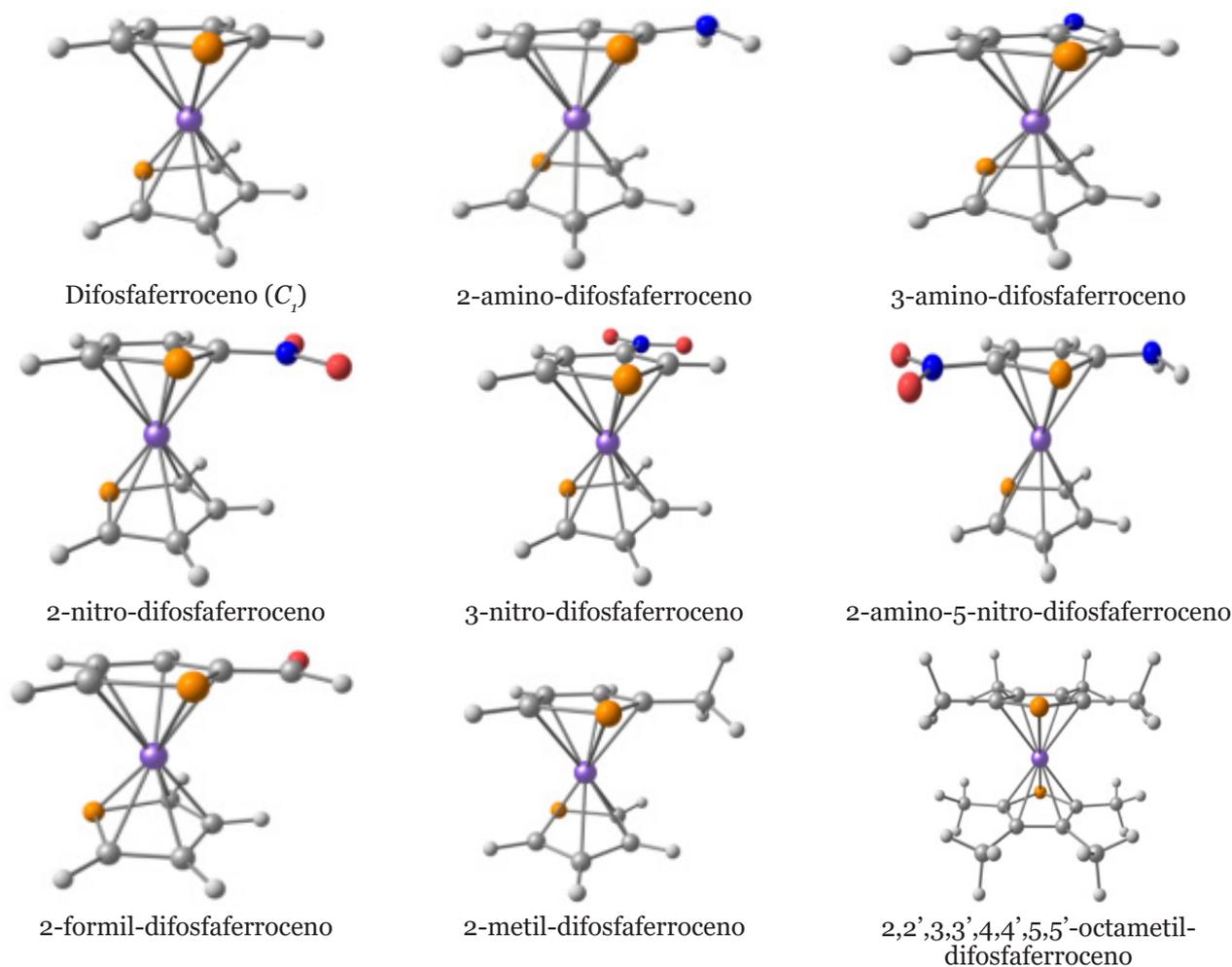


Figura 1. Estructura optimizada del difosfaferroceno y sus derivados.

Uno de los resultados más importante a resaltar es que la presencia de grupos sustituyentes en el anillo fosfolil generan aumentos favorables para todas las propiedades ópticas, salvo algunas excepciones (Ver Tabla 1). Los efectos más positivos han sido observados para la propiedad β_{HRS} , los cuales pueden ser desde 3 hasta 7 veces mayor al valor del difosfaferroceno. En el caso de α_{ave} , los valores aumentan a medida que crece la densidad electrónica del grupo sustituyentes, tal como ha sido reportado,²² y dicho comportamiento se repite en los resultados posteriores, por lo que su discusión será omitida para darle mayor atención a las propiedades NLO.

Tabla 1. Propiedades ópticas (ua) del difosfaferroceno y sus derivados.

| Molécula | α_{ave} | β_{HRS} | γ_{ave} |
|--|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| Difosfaferroceno (C_1) | 145 | 47 | 12841 |
| 2-amino-difosfaferroceno | 156 | 140 | 11520 |
| 3-amino-difosfaferroceno | 156 | 173 | 15440 |
| 2-nitro-difosfaferroceno | 165 | 253 | 13280 |
| 3-nitro-difosfaferroceno | 166 | 337 | 16080 |
| 2-amino-5-nitro-difosfaferroceno | 178 | 348 | 17920 |
| 2-formil-difosfaferroceno | 162 | 131 | 15960 |
| 2-metil-difosfaferroceno | 158 | 52 | 6960 |
| 2,2',3,3',4,4',5,5'-octametil-difosfaferroceno | 244 | 0 | 26880 |

La presencia del grupo atractor $-\text{NO}_2$ en el difosfaferroceno (2-nitro-difosfaferroceno) genera mayores respuestas NLO en comparación al complejo que posee al grupo dador $-\text{NH}_2$ (2-amino-difosfaferroceno). En β_{HRS} , este incremento es considerablemente alto, 80 %, mientras que para χ_{ave} tan solo se produce un 15 %, aproximadamente. Sobre la base de estos resultados pudiéramos pensar que el difosfaferroceno también se comporta mejor como un grupo dador de electrones, tal como ha sido señalado para el ferroceno.⁵ Ahora bien, el cambio de la posición de los grupos $-\text{NH}_2$ y $-\text{NO}_2$ a la posición 3 del anillo fosfolil (posición β al P) no produce variaciones en la polarizabilidad α , pero sí aumentos en β_{HRS} y χ_{ave} , desde un 20 a 35 %, aproximadamente. Por otro lado, la adición del grupo formilo al difosfaferroceno produce respuesta de β_{HRS} inferior a las encontradas en los complejos 2-nitro-difosfaferroceno y 2-amino-difosfaferroceno, mientras que para χ sucede lo contrario.

En relación al derivado 2-metil-difosfaferroceno, este fue el único complejo que prácticamente no produjo un incremento en β_{HRS} , y para χ_{ave} se observó una disminución en la propiedad con respecto al

difosfaferroceno, por lo que, al parecer los grupos sustituyentes que generen un efecto por resonancia, pudieran ser mejores candidatos que los grupos alquilo. No obstante, cuando todos los hidrógenos fueron sustituidos por metilos se observó un aumento significativo para χ_{ave} , duplicando la respuesta del difosfaferroceno. Para β_{HRS} , su valor igual a cero es debido a que el octametil-difosfaferroceno presenta simetría C_{2h} .

Al considerar el efecto *push-pull* en un anillo fosfolil del difosfaferroceno ocurre un aumento elevado para β_{HRS} y χ_{ave} , los cuales son 7 veces y hasta un 40% mayor que las propiedades del difosfaferroceno, respectivamente. Cabe destacar que el incremento producido para este complejo es similar a las respuestas determinadas en el complejo 3-nitro-difosfaferroceno.

Por otra parte, en la Figura 2 se presenta un conjunto de derivados de difosfaferroceno, los cuales no han sido reportados en la literatura. La creación de estos complejos estratégicos para NLO está fundamentada en estudios previos para moléculas similares derivadas del ferroceno,⁴ cuya arquitectura molecular está basada en el modelo *push-pull* (Figura 3).

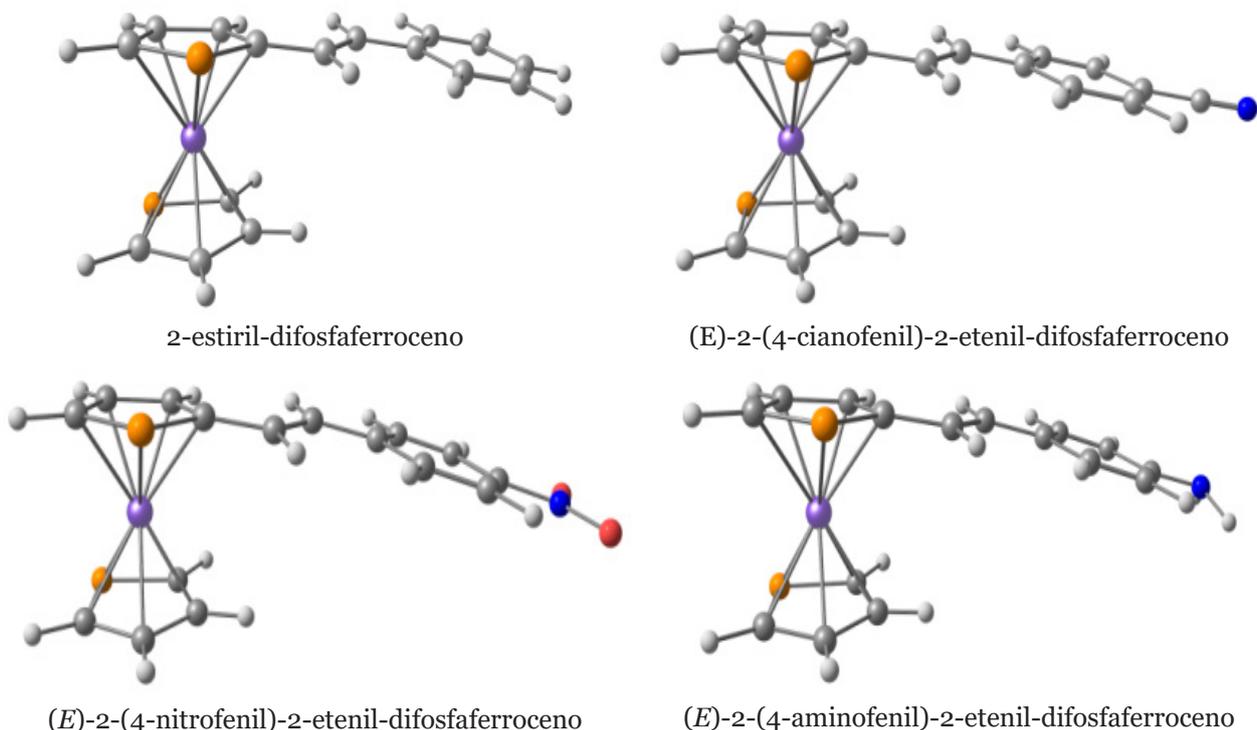


Figura 2. Estructura optimizada del difosfaferroceno y sus derivados.

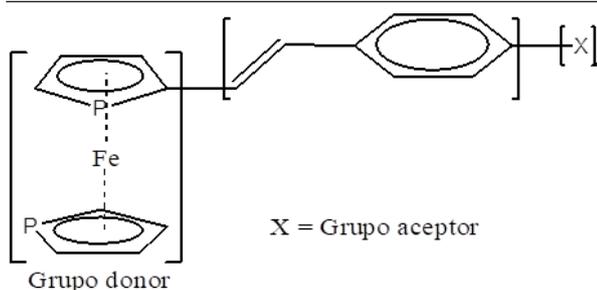


Figura 3. Modelo base para la creación de los difosferrocenos *push-pull*.

Con la finalidad de llevar a cabo un estudio sistemático, se consideró primero la extensión de la cadena π -conjugada para formar el complejo 2-estiril-difosferroceno. Así mismo, para corroborar el comportamiento del difosferroceno como grupo donador, se introdujo otro grupo donador en el sistema molecular, es decir $X = -NH_2$, aunque ya en la sección anterior los resultados obtenidos mostraban indicios sobre el comportamiento donador del difosferroceno. Entre los grupos atractores se consideraron el $-NO_2$ y el $-CN$. El interés de estos grupos se debe a las elevadas respuestas de β_{HRS} observadas en los complejos equivalentes constituidos por ferrocenos.⁴

En la Tabla 2, en el complejo 2-estiril-difosferroceno, el efecto producido solamente por la extensión de la cadena π -conjugada incrementa los valores de β_{HRS} y γ_{ave} alrededor de las 500 y 220000 ua, respectivamente. Estos resultados representan un aumento considerablemente elevado de las propiedades NLO en comparación al difosferroceno, e incluso con los complejos 3-nitro-difosferroceno, 2-amino-5-nitro-difosferroceno y octametil-difosferroceno, los cuales presentaron las mayores respuestas NLO en la sección anterior.

Tabla 2. Propiedades ópticas (ua) del 2-estiril-difosferroceno y sus derivados.

| Molécula | α_{ave} | β_{HRS} | γ_{ave} |
|--|----------------|---------------|----------------|
| 2-estiril-difosferroceno | 272 | 511 | 220160 |
| (E)-2-(4-cianofenil)-2-etenil-difosferroceno | 310 | 2832 | 436480 |
| (E)-2-(4-nitrofenil)-2-etenil-difosferroceno | 324 | 7842 | 666880 |
| (E)-2-(4-aminofenil)-2-etenil-difosferroceno | 298 | 1813 | 344640 |

Por otra parte, cuando se introduce el grupo $-NO_2$ al complejo 2-estiril-difosferroceno para formar el sistema *push-pull*: (E)-2-(4-nitrofenil)-2-etenil-difosferroceno, se observa como las propiedades NLO se incrementan muchísimo más, desde 500 ua hasta 7800 ua para β_{HRS} (casi 16 veces), y desde 220000 ua hasta 670000 ua para γ_{ave} (3 veces), aproximadamente. Entre las moléculas estudiadas, este complejo presentó las más elevadas respuestas ópticas, lo cual pudiera ser atribuido a los siguientes aspectos: *i*) al fuerte carácter atractor del grupo nitro, ejerciendo así un mayor efecto *push-pull* en la deslocalización electrónica, y *ii*) la transferencia de carga intramolecular coincide con la orientación del momento dipolar, tal como sucede en la *p*-nitroanilina,²³ en consecuencia la perturbación de μ y la densidad electrónica cuando se aplique un campo eléctrico en la misma dirección es mayor, originando altas respuestas NLO. Este último aspecto es observado de igual manera para el complejo con $X = -CN$.

Finalmente, para el caso del complejo que posee al grupo $-CN$, el cual es considerado como un atractor fuerte, pero en menor grado con respecto al $-NO_2$, también se observa incrementos en las propiedades NLO en comparación con la estructura 2-estiril-difosferroceno, cuyos resultados oscilan alrededor de 2800 ua y 430000 ua para β_{HRS} y γ_{ave} , respectivamente. No obstante, estas respuestas son 3 y 2 veces menores a las obtenidas en el complejo con $X = -NO_2$. En el caso del complejo (E)-2-(4-aminofenil)-2-etenil-difosferroceno, la inclusión del grupo $-NH_2$ produce igualmente mayores respuestas que las halladas para el 2-estiril-difosferroceno, pero son más bajas que las determinadas para los complejos con los grupos atractores $-NO_2$ y $-CN$. Estos resultados permiten corroborar que el complejo difosferroceno al igual que el ferroceno se comporta como un excelente donador de densidad electrónica.

Conclusiones

El estudio preliminar de las propiedades ópticas de derivados de fosferrocenos a través de la metodología de campo finito, permitió observar que la presencia de sustituyentes en el anillo fosfolil producen incrementos favorables en las propiedades ópticas NLO. Entre los sistemas moleculares estudiados, los complejos basados en la arquitectura *push-pull* presentaron las mayores respuestas ópticas, los cuales pudieran ser considerados como candidatos moleculares para el diseño y creación de nuevos candidatos en NLO.

Referencias Bibliográficas

1. ASHCROFT C.M., COLE J.M. **Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices: Molecular engineering of organic and organometallic second-order nonlinear optical materials**, Woodhead Publishing, Cambridge (England). 139-176. 2019.
2. SHEN Y.R. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Nonlinear Optical Susceptibilities**, ScienceDirect, California, (USA). 6249-6255. 2008.
3. VALENTE A., ROYER S., NARENDRA M., SILVA T.J.L., MENDES P.J.G., ROBALO M.P., ABREU M., HECK J., GARCIA M.H. **J. Organomet Chem** 736(0): 42-49. 2013.
4. MATA J.A., PERIS E., ASSELBERGHS I., VAN BOXEL R., PERSOONS A. **New J Chem** 25(2): 299-304. 2001.
5. MATA J.A., PERIS E., ASSELBERGHS I., VAN BOXEL R., PERSOONS A. **New J Chem** 25(8): 1043-1046. 2001.
6. JIA J., CUI Y., HAN L., SHENG W., LI Y., GAO J. **Dyes Pigm** 104(0): 137-145. 2014.
7. MORRALL J.P., DALTON G.T., HUMPHREY M.G., SAMOC M., WEST A.F.H., MARK J.F. **Adv Organomet Chem** 61-136. 2007.
8. KAUR S., KAUR M., KAUR P., CLAYS K., SINGH K. **Coord Chem Rev** 343(0):185-219. 2017.
9. URDANETA J., SOSCÚN H., OCANDO A., CAMPOS A. **Rev Bases de la Ciencia** 3(3): 11-18. 2018.
10. FLOCH P.L. **Coord Chem Rev** 250(5-6): 627-681. 2006.
11. RÉAU R., DYER P.W. **Phospholes. Comprehensive Heterocyclic Chemistry III**, Elsevier, Oxford, London (England). 1029-1147. 2008.
12. LIYANAGE P.S., DE SILVA R.M., DE SILVA K.M.N. **J Mol Struct-THEOCHEM** 639(1-3): 195-201. 2003.
13. BABGI B.A., AL-HINDAWI A., MOXEY G.J., ABDUL RAZAK F.I., CIFUENTES M.P., KULASEKERA E., STRANGER R., TESHOME A., ASSELBERGHS I., CLAYS K., HUMPHREY M.G. **J Organomet Chem** 730(0): 108-115. 2013.
14. KURTZ H.A., STEWART J.J.P., DIETER K.M. **J Comput Chem** 11(1): 82-87. 1990.
15. CLAYS K., PERSOONS A. **Rev Sci Instrum** 63(6): 3285-3289. 1992.
16. BECKE A.D. **Phys Rev A** 38(6): 3098-3100. 1988.
17. LEE C., YANG W., PARR R.G. **Phys Rev B** 37(2): 785-789. 1988.
18. BOCCIA A., MARRANI A.G., STRANGES S., ZANONI R., ALAGIA M., COSSI M., IOZZI M.F. **J Chem Phys** 128(15): 154315(1-9). 2008.
19. MATSUZAWA N., SETO J.E., DIXON D.A. **J Phys Chem A** 101(49): 9391-9398. 1997.
20. DELLEY, B. **J Chem Phys** 92(1): 508-517. 1990.
21. DELLEY, B. **J Chem Phys** 113(18): 7756-7764. 2000.
22. MILLEFIORI S., ALPARONE A. **Chem Phys Lett** 332(1-2): 175-180. 2000.
23. OUDAR J.L., CHEMLA D.S. **J Chem Phys** 66(6): 2664-2668. 1977.

Estudio cinético de la N-desacetilación de quitina extraída de exoesqueletos de crustáceos empleando cromatografía iónica

Reinaldo Atencio,^{*1,3} Ana C. Valbuena,¹ Adrián Chavez,² Guillermo Valbuena,² Joan Vera-Villalobos³

¹Laboratorio de Materiales para Tecnologías Emergentes (LaMTE). Centro de Investigación y Tecnología de Materiales (CITeMa/IVIC-Zulia). Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Maracaibo, Venezuela

²Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT). La Cañada de Urdaneta, Edo. Zulia, Venezuela.

³Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas. Departamento de Ciencias Química y Ambientales. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil, Ecuador.

Recibido: 06-05-2019 Aceptado: 25-06-2019

Resumen

En este trabajo se determinó la cinética de la N-desacetilación de quitina extraída de exoesqueletos de crustáceos a través del seguimiento del acetato producto de la reacción como monitor. La concentración del acetato durante el tiempo de reacción se determinó utilizando cromatografía iónica cada 10 min durante 5 horas a 100 °C en NaOH al 50 % m/v, en relaciones m:v de 5:150, 10:150, 15:150 y 20:150, mostrándose éstas como reacciones de una sola etapa. Se estudió el grado de desacetilación (GD), contenido de materia insoluble (%M. Ins.) y contenido de cenizas (%Cen.), en función de la variación de la quitina expuesta a un volumen definido de álcali. Se observó un aumento del GD a relaciones de m:v más altas, lo mismo para el caso del %M. Ins. y %Cen. Se determinó que la reacción de desacetilación en una sola etapa, tiene una cinética de *pseudo*-primer orden. Se estableció que a partir de 150 min todas las relaciones de quitina:álcali dieron como resultado quitosano de alto grado de desacetilación. Se realizó un procedimiento de etapas múltiples de reacción, el cual fue más eficaz para aumentar el grado de desacetilación de la quitina que el procedimiento de una sola etapa,

Palabras clave: Quitina, Quitosano, Cinética, Desacetilación, Cromatografía iónica

Kinetic study of the N-deacetylation of chitin extracted from crustaceans' exoskeletons employing ion chromatography

Abstract

The chitin N-deacetylation kinetics from crustaceans' exoskeletons was established in this work, following the acetate ion concentration as a reaction product. A single-stage deacetylation reactions was conducted at 100 °C in a NaOH at 50% m/v in m:v ratios of 5:10, 10:150, 15:150 and 20:150 mg:mL. The acetate ion concentration was determined using ionic chromatography each 10 min until 5 hours. Deacetylation degree (DD) influence, insoluble matter percentage, and ash content against variation of chitin quantities exposed in an alkali define volume was also studied. The increase of deacetylation degree was observed at higher ratios of m:v, in the same manner as insoluble matter and the ash content. These studies showed that single-stage deacetylation reaction has *pseudo*-first-order kinetics because the reaction rate correlated with the acetate group. Furthermore, it was established that from apart 150 min that all chitin:alkali ratios showed high deacetylation degrees. Multistep reactions lead to higher DD than those found for single-stage reactions.

Keywords: Chitin, Chitosan, Kinetic, Deacetylation, Ionic Chromatography

1. Introducción

En Venezuela, específicamente en el Lago de Maracaibo, se explota de forma artesanal e industrial la pesca del cangrejo azul (*Callinectes sapidus*), con una producción anual estimada de más de 2000 toneladas métricas.^{1,2} Durante el proceso de obtención de la carne de cangrejo se generan aproximadamente 25% en desechos compuestos por vísceras y conchas (exoesqueletos). Los exoesqueletos de crustáceos están compuestos por quitina, colorantes y algunos minerales. La quitina es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza después de la celulosa.³ Es un tipo de recurso natural renovable, el cual presenta importantes propiedades, tales como biocompatibilidad, biodegradabilidad y actividad no tóxica hacia ciertas aplicaciones médicas e industriales. Uno de los productos derivados de la quitina es el quitosano, el cual se obtiene a partir de la hidrólisis básica en fase heterogénea.⁴ Este proceso consiste en la exposición de quitina a una solución de hidróxido de sodio en concentraciones mayores al 30% m/v y temperaturas en el rango 90-120 °C.⁵ El quitosano es la forma desacetilada de la quitina, es decir, un heteropolisacárido compuesto de dos subunidades D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina, las cuales están conectadas por la unión (1→4) glicosídica.^{5,6} La reacción de N-desacetilación de quitina se ha estudiado en innumerables ocasiones, sin embargo, aún sigue siendo la etapa principal para el aprovechamiento de la quitina y el quitosano desde un punto de vista industrial.³ La producción de quitosano a partir de la hidrólisis básica de quitina generalmente presenta ciertos obstáculos que deben ser superados. Esta hidrólisis de quitina se lleva a cabo a través de reacciones de múltiples etapas y lavados sucesivos con agua antes de cada etapa de reacción, lo cual induce una baja eficiencia de la etapa de desacetilación.⁷ En consecuencia, es muy importante realizar estudios cinéticos que permitan ganar un mejor entendimiento, desde el punto de vista fisicoquímico, de cómo ocurre la reacción y cómo mejorar el desempeño de la desacetilación.^{3,8-10}

Para estudiar la hidrólisis básica de la quitina se han empleado aproximaciones experimentales, entre las cuales aquellas que mantienen un enfoque instrumental han ganado interés debido a la posibilidad de obtener datos con alta confiabilidad.¹¹ Por mencionar algunas: espectroscopía FTIR, UV-Vis, espectroscopía de resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas, entre otras, la mayoría orientadas a determinar el grado de desacetilación (GD) del quitosano obtenido, puesto que este influye directamente en las propiedades del mismo. Para llevar a cabo estudios cinéticos de este tipo de reacción generalmente se utilizan técnicas clásicas como titulación ácido-base. Mas recientemente, para la transformación de

quitina a quitosano se han implementado otras aproximaciones instrumentales; la espectroscopía infrarroja se ha utilizado en el monitoreo de la señal del grupo acetilo como indicador del progreso de la reacción,¹² mientras que para el estudio de la cinética de pirolisis de la quitina y quitosano se ha empleado una combinación de FTIR con técnicas termogravimétricas (TGA/DSC).¹³ Por su parte, la cromatografía de líquidos con detección UV-Visible también se ha implementado en el estudio cinético de diversos sistemas de desacetilación de la quitina.¹⁴

En este trabajo se evaluó la cinética de N-desacetilación de la quitina extraída de exoesqueletos de crustáceos, usando un modo de reacción en una sola etapa empleando la concentración del ion acetato generado como producto de la reacción como indicador de su progreso en función del tiempo. Para establecer la concentración del ion acetato se utilizó la cromatografía iónica con supresión química. Adicionalmente, se realizó la comparación de los resultados con aquellos obtenidos empleando reacciones en múltiples etapas.

2. Parte experimental

2.1. Materiales y equipos

Los desechos de conchas de cangrejo se obtuvieron de una industria cangrejera ubicada en el Municipio La Cañada de Urdaneta (estado Zulia, Venezuela). Para la extracción de la quitina y la obtención del quitosano se utilizó NaOH, HCl concentrado, H_3PO_4 , C_2H_5OH (95%), ácido acético glacial y NH_4OH (95 %).

Para las medidas espectroscópicas se empleó un espectrómetro de infrarrojo (IR) marca Shimadzu, modelo FTIR-8400 y un equipo de Fluorescencia de Rayos X, marca Bruker, mientras que para los estudios de la cinética de desacetilación se empleó un Cromatógrafo Iónico THERMO Scientific-DIONEX con supresión química y detección de conductividad.

2.2. Metodología

2.2.1. Extracción de quitina a partir de exoesqueletos de cangrejos

Los desechos post-procesamiento del cangrejo fueron expuestos a una solución de NaOH al 3% m/v en proporción 1:1 (m:v) a temperatura ambiente durante 24 horas, con la finalidad de degradar los restos de proteínas (desproteínización). Luego de lavar repetidas veces con abundante agua, se procedió a la evaluación del proceso de desmineralización el cual es detallado en la Tabla 1.

Tabla 1: Evaluación del proceso de desmineralización con HCl.

| Ácido | [% (v/v)] | Relación (m/v) | Concha Molida |
|-------|-----------|----------------|-----------------|
| HCl | 10 | 1:10 | 1 Kg |
| HCl | 15 | 1:10 | 1 Kg |
| - | - | - | Sin tratamiento |

2.2.2. Estudio de la cinética de N-desacetilación de quitina

2.2.2.1. Obtención de quitosano a través de una única etapa de desacetilación de quitina:

La desacetilación de la quitina se llevó a cabo durante 5 horas a 100 °C en NaOH al 50% m/v en varias relaciones m:v (Tabla 2). La concentración del ion acetato se determinó cada 10 min durante 5

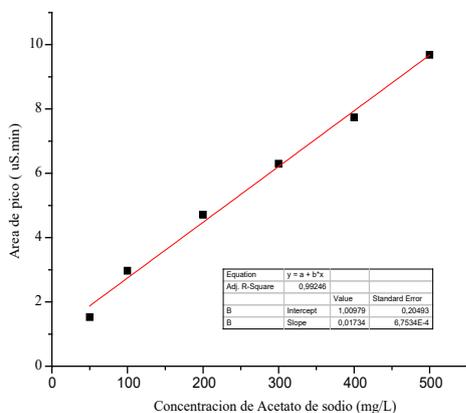
horas utilizando cromatografía iónica. Se tomaron alícuotas de 200 μ L del seno de la reacción, se centrifugaron y a partir del sobrenadante obtenido se prepararon diluciones con un factor de 10X. Se inyectaron directamente en el cromatógrafo empleando las condiciones que se muestran en la Tabla 3. Los resultados se expresaron en función de la concentración en mg/L de acetato de sodio, las cuales se estimaron mediante la curva de calibración mostrada en la Figura 1.

Tabla 2. Condiciones de reacción para la N-desacetilación de quitina en una sola etapa de reacción.

| Muestra | [NaOH], % m/v | Relación m:v (g:mL) | Tiempos de reacción, h | Nº de etapas |
|---------|---------------|---------------------|------------------------|--------------|
| Q0 | - | - | - | - |
| Q1 | 50 | 20:150 | 5 | 1 |
| Q2 | 50 | 15:150 | 5 | 1 |
| Q3 | 50 | 10:150 | 5 | 1 |
| Q4 | 50 | 5:150 | 5 | 1 |

Tabla 3. Condiciones cromatográficas para el método de determinación de acetato de sodio en el efluente del proceso de desacetilación de quitina.

| Condiciones cromatográficas | |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| Flujo del eluente | 1,0 mL/min |
| Presión de la bomba | 1984 psi |
| Columna supresora | Tipo: 4 mm, Corriente: 52 μ S |
| Conductividad del eluente | 5,5 μ S |
| Conductividad máxima de la curva | 649 μ S |
| Duración del análisis | 15 min |

**Figura 1. Curva de calibración del acetato de sodio por cromatografía iónica.**

2.2.2.2. Obtención de quitosano a través de múltiples etapas de desacetilación de quitina

La quitina obtenida de la sección anterior fue lavada con abundante agua para eliminar el ácido en exceso y sometida a un tratamiento termo-alcalino con solución de NaOH a una temperatura de 100°C en varias condiciones de reacción (Ver Tabla 4), con el fin de hidrolizar los grupos acetamido en el carbono C2 de la quitina. Este paso fue necesario para obtener quitosano con grados de desacetilación relativamente altos. Por último, el quitosano se lavó repetidamente con etanol al 99% hasta decolorarlo.

Tabla 4. Diseño experimental de desacetilación de quitina en multi-etapas con diferentes concentraciones de NaOH.

| Muestra | [NaOH], % m/v | Relación m:v (g:mL) | Tiempo de reacción, h | Nº de etapas |
|---------|---------------|---------------------|-----------------------|--------------|
| Q0 | - | - | - | - |
| Q5 | 30 | 15:150 | 1 | 3 |
| Q6 | 40 | 15:150 | 1 | 3 |
| Q7 | 50 | 15:150 | 1 | 3 |

2.3. Caracterización de la quitina y quitosano

2.3.1. Determinación de grado de desacetilación (GD) por FTIR

Para el análisis por FTIR se prepararon pastillas mezclando 2 mg de quitosano con 148 mg de KBr seco. Las pastillas fueron medidas con 10 barridos a una resolución de 4 cm⁻¹ en un rango 750 cm⁻¹ a 3750 cm⁻¹. El grado de desacetilación (GD^A) se determinó utilizando las ecuaciones 1 y 2:

$$A_{1320}/A_{1420} = 0.3822 + 0.03133 * GA \quad (1)$$

$$GD^A = 100 - GA \quad (2)$$

donde A₁₃₂₀ y A₁₄₂₀ corresponden a las absorbancias observadas a 1320 y 1420 cm⁻¹, respectivamente, mientras que GA corresponde al grado de acetilación.

2.3.2. Determinación de porcentaje de cenizas

Se tomaron (2 g) de conchas (exoesqueletos) desmineralizadas y muestras de quitosano obtenidas de las diferentes reacciones para su posterior incineración, total carbonización y desaparición de humos blancos. El material obtenido se incineró en una mufla a 750–800 °C, durante 6 horas, hasta total desaparición del carbón de la materia orgánica. Los crisoles se enfriaron en un desecador y se pesaron, repitiéndose sucesivamente esta operación hasta peso constante, estos ensayos se realizaron por triplicado.

2.3.3. Determinación de material insoluble

Se prepararon disoluciones al 1% m/v de quitosano utilizando ácido acético al 1%. Cada

disolución se filtró a través de papel de filtro. El papel con el residuo fue secado a 105 °C, hasta peso constante. Los cálculos se realizaron sobre la base de tres réplicas.

2.3.4. Determinación de porcentaje de humedad

El estudio se llevó a cabo por un período de 10 días, colocando las muestras de quitosano por triplicado. El comportamiento de la absorción de humedad fue calculado a partir del incremento del peso promedio de las muestras en el tiempo de almacenamiento.

3. Resultados y discusión

3.1. Extracción de quitina de exoesqueletos de cangrejos

En el proceso de aislamiento de quitosano, aparte de la desproteización y desacetilación, la desmineralización es uno de los pasos cruciales en el cual se extraen los minerales principales dentro de los caparazones de los crustáceos. El efecto de la adición de cantidades controladas de un ácido inorgánico (HCl), hasta la desaparición de la efervescencia, producto de la descomposición del carbonato de calcio presente en las conchas de cangrejos desproteinizadas, da como resultado un sólido constituido principalmente por quitina. En la Tabla 5 se muestra una serie de experimentos realizados para determinar la eficiencia del proceso de desmineralización en función de la cantidad de calcio y cenizas restantes. Según los resultados, el HCl a una concentración del 15% en v/v se muestra como la opción más eficiente debido a que se obtuvo la mayor remoción de calcio presente en las conchas molidas.

Tabla 5. Porcentaje de cenizas y cantidad de calcio presente en muestras de concha molida en el proceso de desmineralización con HCl concentrado.

| Ácido | % (v/v) | Relación (m/v) | Concha Molida | %Ca ^a | %Cen ^b |
|-------|---------|----------------|-----------------|------------------|-------------------|
| HCl | 10 | 1:10 | 1 Kg | 15,85 | 16,35 |
| HCl | 15 | 1:10 | 1 Kg | 8,89 | 9,54 |
| - | - | - | Sin tratamiento | 40,50 | 45,02 |

^a Porcentaje de Ca determinado por FRX y ^b %Cen: Porcentaje de Cenizas.

3.2. Estudio de la cinética de N-desacetilación de quitina extraída de exoesqueletos de cangrejos

3.2.1. Obtención de quitosano a través de una etapa de desacetilación de quitina.

En general, las reacciones de desacetilación de quitina en una sola etapa produjeron quitosano de grados de desacetilación por debajo de 95%. La explicación para este comportamiento es la inaccesibilidad de las cadenas de quitina por parte del NaOH durante tratamiento alcalino, traduciéndose esto en variaciones del grado de desacetilación por factores morfológicos.^{7,15} Consecuentemente, se realizó la determinación de la cinética de desacetilación en función de la aparición del ion acetato en el seno de la solución, de esta forma se logró establecer los tiempos de reacción en el cual el fenómeno de desacetilación deja de ser extensivo.

Se determinó el rol del ion acetato en el proceso de desacetilación de quitina a 100 °C en NaOH al 50% m/v variando la relación m:v (Figura 2), para lo cual se midió la producción de acetato durante la reacción de desacetilación por cromatografía iónica en intervalos de 10 min durante 5 horas. En todos los casos se observó un rápido incremento en la desacetilación o aumento de la concentración del ion acetato en función del tiempo de reacción, hasta alcanzar una meseta denotando la aparición de forma constante de la concentración del ion acetato. En otras palabras, las mesetas representan el régimen termodinámico de la reacción. La extensión de las mesetas en cada una de las curvas depende de las condiciones de reacción. En general, para cada una de las reacciones (Figura 2) estas mesetas se inician a partir de 60 min, excepto para la relación 10g/150ml el cual comienza a aproximadamente 150 min. Se observa que a partir de 125 min aproximadamente todas las relaciones de quitina:hidróxido de sodio conducen a quitosano de altos grados de desacetilación.

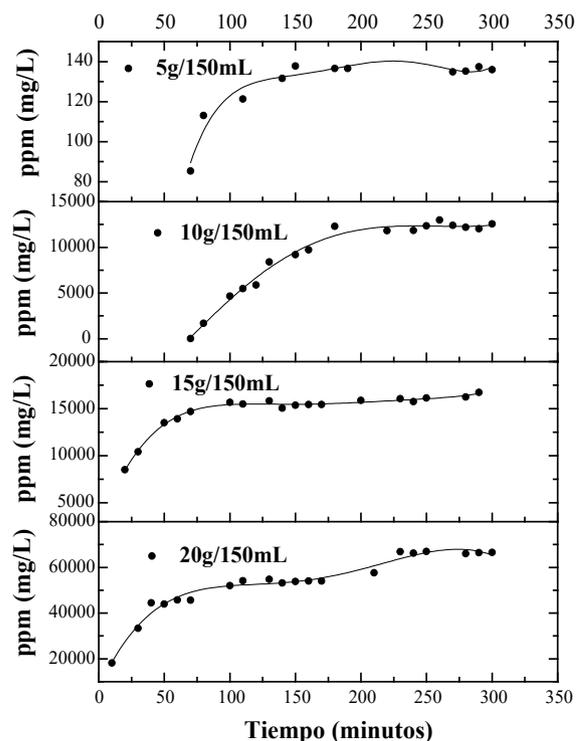
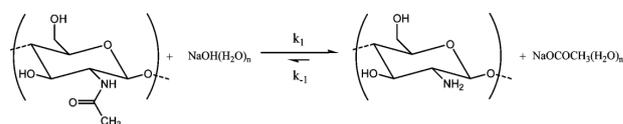


Figura 2. Cinética de reacción de desacetilación para distintas relación de m:v en NaOH 50% a una temperatura de 100 °C.

Si se observa el Esquema 1, correspondiente a la reacción de N-desacetilación de quitina se puede expresar la ecuación cinética como se muestra en la Ecuación (1).



Esquema 1. Desacetilación de las unidades GlcNAc con NaOH en solución acuosa; $n \geq 0$

$$-\frac{d[\text{GlcNAc}]}{dt} = k[\text{NaOH}]^a [\text{GlcNAc}]^b \quad (1)$$

donde [GlcNAc] se asocia a la concentración de ion acetato residual del polímero durante el proceso de la reacción de desacetilación. Considerando que se tiene una alta concentración de NaOH, entonces $k_1 \gg k_{-1} \approx 0$. Luego, la velocidad de reacción de desacetilación es directamente proporcional al ion acetato, lo cual sugiere que podría asumirse una cinética de reacción de *pseudo*-primer orden. Experimentalmente esto indica que la representación del $\ln[\text{GlcNAc}]$ versus el tiempo de reacción, conduce a una línea recta con pendiente positiva tal como se muestra en la Figura 3.¹⁰

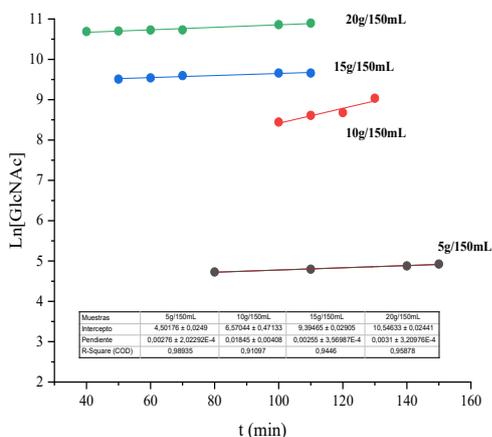


Figura 3. Gráfica del logaritmo natural (ln) de la concentración del ión acetato (asociado a GlcNAc) versus el tiempo de reacción.

En función de esto la ecuación de velocidad puede expresarse como se muestra en la Ecuación (2).

$$-\frac{d[\text{GlcNAc}]}{dt} = k'[\text{GlcNAc}] \quad (2)$$

Por su parte, los espectros vibracionales de quitosano (etiquetados como Q1-Q4, Tabla 2) se muestran en la Figura 4. Estos muestran características espectrales de quitosano altamente desacetilados cuyos valores correspondientes al GD se compilan en la Tabla 6. Se distinguen las señales de estiramiento OH alrededor de 3450 cm^{-1} , la señal a 1420 cm^{-1} correspondiente a la flexión del grupo CH_2 , el estiramiento C-O a 1030 cm^{-1} , el estiramiento C-O a 1070 cm^{-1} , la señal del estiramiento del enlace glucósido C-O a 897 cm^{-1} y el estiramiento C-O asimétrico (puente C-O-C) a 1160 cm^{-1} .¹⁶ Los grados de desacetilación obtenidos evidencian que a mayor cantidad de quitina expuesta frente a altas concentraciones de álcali se genera quitosano de alto grado de desacetilación (ver Tabla 7). Así mismo, se determinó el contenido de humedad, materia insoluble y cenizas (%Hum, %M. Ins. y %Cen, respectivamente) para quitosano obtenido a partir de quitina expuesta a distintos volúmenes de álcali (Tabla 8). Los resultados muestran una disminución de la magnitud de esos parámetros en función de la disminución de la cantidad de quitina desacetilada, sugiriendo una disminución del tamaño molecular a medida que disminuye la cantidad de quitina expuesta.

Este fenómeno podría atribuirse al aumento de accesibilidad desde el punto de vista morfológico a las cadenas de quitina por parte del NaOH

del tratamiento alcalino, generando posibles degradaciones de quitosano obtenido y por tanto disminución en el tamaño molecular.¹⁷ Si bien es cierto que durante este proceso de N-desacetilación de quitina en una sola etapa se obtuvo quitosano de alto grado de desacetilación, su baja solubilidad en soluciones débilmente ácidas, muestran a este método de reacción como poco eficiente. Sin embargo, con este estudio se pudo determinar el punto de saturación del ion acetato en el seno de la reacción.

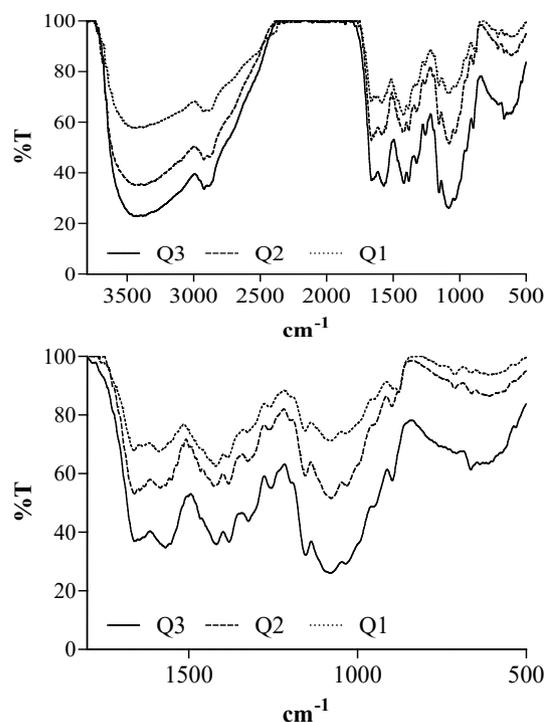


Figura 4. Espectros de FTIR de quitosano obtenido por medio de N-desacetilación de quitina en una sola etapa de reacción.

Tabla 6. Grados de desacetilación a partir de los espectros FTIR para quitosano obtenido por reacción de desacetilación en una sola etapa.

| Muestras | Áreas | A_{1320}/A_{1420} | GA ^a | GD |
|----------|-----------------|---------------------|-----------------|--------|
| Q0 | 4,861 11,232 | 2,311 | 61,361 | 38,639 |
| Q1 | 3,935 9,085 | 0,433 | 1,434 | 98,567 |
| Q2 | 5,837 11,211 | 0,521 | 4,227 | 95,773 |
| Q3 | 9,402 17,656 | 0,533 | 4,606 | 95,395 |
| Q4 | 0,251 0,442 | 0,569 | 5,755 | 94,245 |

^a GD^A= Grado de desacetilación obtenido por espectroscopia de FTIR a través de la ecuación (1) y (2).

Tabla 7. Porcentajes de humedad, cenizas y material insoluble para muestras de quitosano obtenido por reacciones de una sola etapa.

| Muestras | Hum. (%) | Cen. (%) | M. Ins. (%) |
|----------|--------------|-------------|--------------|
| Q0 | 8,02 ± 0,03 | 9,54 ± 0,07 | N/A |
| Q1 | 14,51 ± 0,05 | 6,71 ± 0,04 | 12,51 ± 0,20 |
| Q2 | 14,12 ± 0,11 | 4,86 ± 0,05 | 11,75 ± 0,34 |
| Q3 | 12,88 ± 0,01 | 4,62 ± 0,03 | 9,76 ± 0,39 |
| Q4 | 12,34 ± 0,01 | 3,85 ± 0,02 | 8,50 ± 0,23 |

Hum (%)= Contenido de Humedad; Cen (%)= Contenido de Cenizas; M. In. (%)= Contenido de material insoluble; N/A= no aplica el ensayo por naturaleza de la muestra

3.2.2. Obtención de quitosano a través de múltiples etapas de desacetilación de quitina.

El tratamiento alcalino en múltiples etapas para la desacetilación de quitina permitió la remoción de iones acetatos ocluidos entre las cadenas menos de quitina sólida. La oclusión evita la accesibilidad del NaOH hacia dichas cadenas y por tanto evitan la desacetilación efectiva de la quitina. Por esta razón, durante el proceso de desacetilación en múltiples etapas es necesario realizar lavados con abundante agua, una vez finalizada cada etapa, permitiendo así mayor exposición de las cadenas de la quitina al NaOH. Una vez obtenido el quitosano desacetilado en una sola etapa se escogió el quitosano con menor cantidad de materia insoluble y mayor grado de desacetilación definiéndose estos como parámetros de eficiencia de la reacción. El quitosano que mantuvo estas características fue el obtenido bajo las condiciones 15g:150 mL. Por lo tanto, se fijaron esas condiciones y se evaluó la reacción variando la concentración de NaOH 30, 40 y 50% m/v a partir de reacciones de 1 hora por 3 etapas. Este tiempo de reacción se seleccionó debido a que a partir de 1 hora, en las reacciones de 1 sola etapa, la remoción del ion acetato en el biopolímero comienza a hacerse constante. En la Figura 5 se presentan los espectros de FTIR de las muestras etiquetadas como Q5–Q7. Las variaciones espectrales se atribuyen a los diferentes grados de desacetilación, los cuales se registran en la Tabla 9. A 1590 cm⁻¹, región asignada a los grupos aminos del quitosano, se puede observar un pico el cual aumenta a medida que la desacetilación se extiende. Otros cambios se manifiestan en la banda 1665 cm⁻¹, la cual se atribuyen a los grupos acetamidos. A medida que va aumentando la desacetilación, hay un aumento en el pico 1590 cm⁻¹ y al mismo tiempo hay una pequeña disminución del pico a 1665 cm⁻¹.

A grados de desacetilación mayores a 90% este pico puede verse disminuido completamente, este resultado se observó en el espectro de la muestra Q7, el cual representa quitosano obtenido en múltiples etapas de reacción con NaOH al 50%. El pico a 1665 cm⁻¹ estuvo altamente disminuido para la muestra Q5 (quitosano obtenido con NaOH al 30%). Se puede observar en estos espectros que con el aumento de la extensión de desacetilación, las variaciones de las bandas 1665 cm⁻¹ y 1590 cm⁻¹ son más significativas en las muestras correspondientes al mayor grado de desacetilación para la reacción en múltiples etapas. Este fenómeno es especialmente interesante e implica que un proceso de múltiples etapas debe permitir, necesariamente, la superación de la ineficiencia de la desacetilación en la meseta.

Por su parte, se determinó el contenido de humedad, materia insoluble y cenizas para el quitosano obtenido a partir de quitina expuesta a distintos volúmenes de álcali (Tabla 8). Estos resultados indican una disminución de la magnitud de esos parámetros en función de la disminución de la cantidad de quitina desacetilada, sugiriendo una disminución del tamaño molecular a medida que disminuye la cantidad de quitina expuesta. Como se mencionó anteriormente, este fenómeno se atribuye al aumento de accesibilidad de las cadenas de quitina por parte del NaOH del tratamiento alcalino, generando degradaciones y por tanto disminución en el tamaño molecular.

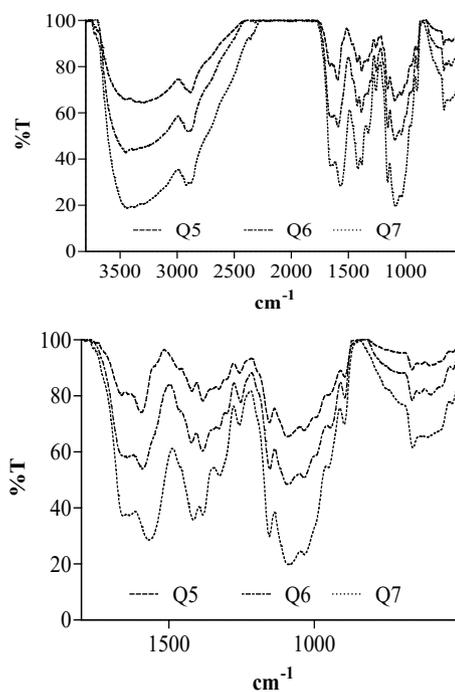


Figura 5. Espectros de FTIR y expansión de quitosanos obtenidos por medio de N-desacetilación de quitina en múltiples etapas de reacción.

Tabla 8. Grados de desacetilación obtenidos por FTIR para b

| Muestras | Áreas | A_{1320}/A_{1420} | GA ^{Aa} | GD ^{Ab} |
|----------|------------------|---------------------|------------------|------------------|
| Q0 | 11,232 4,861 | 2,31065624 | 61,360876 | 38,63912405 |
| Q5 | 1,565 2,631 | 0,59483086 | 6,59466527 | 93,40533473 |
| Q6 | 3,338 7,145 | 0,46717985 | 2,5202632 | 97,4797368 |
| Q7 | 10,444 24,527 | 0,42581645 | 1,20001427 | 98,79998573 |

^a Grado de acetilación. ^b GD^A = Grado de desacetilación obtenido por espectroscopia de FTIR a través de la Ecuación (1) y (2).

Tabla 9. Porcentajes de humedad, cenizas y material insoluble para muestras de quitosano obtenidas por reacciones de múltiples etapas.

| Muestras | Hum. (%) | Cen. (%) | M. Ins. (%) |
|----------|-----------------|----------------|--------------|
| Q0 | 8,02 ± 0,03 | 9,54 ± 0,07 | N/A |
| Q5 | 15,19 ± 0,06 | 5,87 ± 0,08 | 15,87 ± 0,09 |
| Q6 | 15,02 ± 0,08 | 3,87 ± 0,07 | 2,96 ± 0,54 |
| Q7 | 15,83 ± 0,05 | 2,88 ± 0,04 | 2,53 ± 0,11 |

Hum (%) = Porcentaje de Humedad; Cen (%) = Porcentaje de Cenizas; M. In. (%) = Porcentaje de material insoluble. N/A = No aplica el ensayo por naturaleza de la muestra.

4. Conclusiones

Se realizó el estudio de la cinética de desacetilación de la quitina extraída de conchas de cangrejos provenientes del Lago de Maracaibo empleando cromatografía iónica para medir la concentración del ion acetato como producto directo de la reacción. La cromatografía iónica se presenta como una herramienta instrumental versátil para la determinación de las velocidades aparentes de reacción en este tipo de reacciones heterogéneas. El estudio indicó que la desacetilación de quitina a quitosano presenta una cinética de *pseudo*-primer orden ya que la tasa de esta reacción es directamente proporcional a la concentración del ion acetato. Se estableció que a mayor cantidad de quitina expuesta frente a altas concentraciones de álcali genera quitosano de alto tamaño molecular esto se pudo constatar con los altos porcentajes de material insoluble. Así mismo, para las mismas condiciones se obtuvo altos grados de desacetilación y aumento en el porcentaje de cenizas. En comparación con el procedimiento de una sola etapa, el procedimiento de etapas múltiples de reacción es más eficaz para

aumentar el grado de desacetilación de la quitina. Esta investigación representa un aporte importante para la ingeniería del proceso de obtención de quitosano a partir de quitina mostrando que la reacción de N-desacetilación tiende a entrar en un régimen termodinámico a los 60 min de reacción. Esto indica que más allá de este tiempo la reacción se hace cinéticamente ineficiente.

5. Agradecimientos

Este proyecto fue financiado en parte por FONACIT-MCT (Proyecto: 201100258).

6. Referencias bibliográficas

- CASLER, C., GARCÍA-PINTO, L., SANGRONIS, C. *El Cangrejo Azul en el Sistema de Maracaibo*. Editorial Fondo editorial UNERB, Maracaibo, (Venezuela) 2011.
- VILLASMIL, L., MENDOZA, J. *Interciencias* 26(7): 301–306. 2001.
- BRADIĆ, B., BAJEC, D., POHAR, A., NOVAK, U., LIKOZAR, B. *React. Chem. Eng.* 3: 920–929. 2018.
- JAWORSKA, M. M. *Cellulose*. 19: 363–369. 2012.
- CHO, Y. W., JANG, J., PARK, C. R., KO, S. W. *Biomacromolecules*. 1: 609–614. 2000.
- LAVERTU, M., DARRAS, V., BUSCHMANN, M. D. *Carbohydr. Polym.* 87: 1192–1198. 2012.
- KASAAI, M. R. *Carbohydr. Polym.* 71: 497–508. 2008.
- KHONG, T. T., AACHMANN, F. L., VRUM, K. M. *Carbohydr. Res.* 352: 82–87. 2012.
- LAMARQUE, G., CHAUSSARD, G., DOMARD, A. *Biomacromolecules*. 8: 1942–1950. 2007.
- YAGHOBI, N., HORMOZI, F. *Carbohydr. Polym.* 81: 892–896. 2010.
- KUMIRSKA, J., CZERWICKA, M., KACZYŃSKI, Z., BYCHOWSKA, A., BRZOZOWSKI, K., THÖMING, J., STEPNOWSKI, P. *Marine Drugs*. 8: 1567–1636. 2010.
- AHLAFI, H., MOUSSOUT, H., BOUKHLIFI, F., ECHETNA, M., BENNANI, M. N.,

- SLIMANE, S. M. *Mediterr. J. Chem.* 2: 503–513. 2013.
13. WANJUN, T., CUNXIN, W., DONGHUA, C. *Polym. Degrad. Stab.* 87: 389–394. 2005.
14. YAN, X., EVENOCHECK, H. M. *Carbohydr. Polym.* 87: 1774–1778. 2012.
15. LAMARQUE, G., VITON, C., DOMARD, A. *Biomacromolecules.* 5: 1899–1907. 2004.
16. JUDAWISASTRA, H., HADYISWANTO, I. O. C., WINIATI, W. *Procedia Chem.* 4: 138–145. 2012.
17. LAMARQUE, G., LUCAS, J. M., VITON, C., DOMARD, A. *Biomacromolecules.* 6: 131–142. 2005.



Autoridades Universitarias Universidad del Zulia

Jorge Palencia

Rector

Judith Aular de Durán

Vicerrectora Académica

María Artigas

Vicerrectora Administrativa

Marlene Primera

Secretaria

Gilberto Vizcaíno

Coordinador-Secretario - CONDES

Merlin Rosales

Decano - Facultad Experimental de Ciencias

CONDES

Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico



Vicerrectorado Académico
Universidad del Zulia (LUZ)
República Bolivariana de Venezuela

CONDES

Aliado firme del investigador

OBJETIVOS DE DESARROLLO

- Consolidar una plataforma de investigación en LUZ que ofrezca al país y a la comunidad científica avances y resultados de investigación científica innovadores y comprometidos con el entorno social.
- Generar y desarrollar conocimiento competitivo y de alto valor social.
- Formar profesionales capaces de generar soluciones alternativas e innovadoras a los problemas del contexto venezolano y mundial a partir de una investigación científica rigurosa y exigente.
- Difundir los resultados y avances de la investigación científica que se cumple en LUZ a través de diversas estrategias (publicaciones, eventos científicos, intercambios, ruedas de negociación, etc.)
- Lograr que todos los docentes a dedicación exclusiva y a tiempo completo de LUZ participen activamente en actividades de investigación.
- Generar vínculos y alianzas entre las unidades y grupos de investigación de LUZ y sus homólogos en las otras universidades y centros de producción de conocimiento de Venezuela y el mundo.
- Intercambiar la investigación científica y el posgrado en LUZ.

ESTRUCTURA ORGANIZACIONAL

Comisiones CONDES

Para llevar a cabo sus funciones, el CONDES cuenta con la Comisión de Desarrollo Científico y la Comisión de Estudios Humanísticos y Socia-

les, las cuales están conformadas por un delegado representante de cada Facultad y un delegado representante del Consejo Universitario.

Coordinación Secretaría

La Coordinación Secretaría preside ambas comisiones, las cuales forman un equipo y cumplen con las actividades planteadas para la aprobación y ejecución de cada uno de los programas de apoyo que este organismo financia, además de fijar lineamientos de políticas de investigación para el desarrollo y fomento de dichas actividades.

Departamento de Planificación, Gestión y Control

Se encarga de:

1. Planificar y gestionar adecuada y oportunamente las solicitudes de financiamiento de programas del CONDES, a fin de verificar el cumplimiento de los aspectos de carácter académico, así como la distribución presupuestaria de los recursos solicitados, previo a la evaluación de las Comisiones Técnicas del CONDES.
2. Asesorar de forma acertada a los delegados de las Comisiones y a la comunidad científica intra y extrauniversitaria respecto a los trámites y políticas del CONDES para el otorgamiento de subvenciones así como de brindar información sobre las decisiones tomadas.

Este Departamento cuenta con el apoyo de la Sección Evaluación de Proyectos el cual tiene bajo su responsabilidad la evaluación académico-administrativa de los diferentes programas que financian el CONDES.

Departamento de Administración

Tiene a su cargo planificar y ejecutar los desembolsos financieros, para lograr la entrega oportuna de los requerimientos contemplados en las partidas e ejecutar por el investigador, cuenta con el apoyo de la Sección de Compras.

Sección de Compras:

Verifica, procesa y garantiza la adquisición de equipos y materiales de apoyo a la investigación.

Departamento de Divulgación y Relaciones Públicas

Es el responsable de:

1. Difundir los resultados de las investigaciones financiadas por el CONDES.
2. Organizar, coordinar y supervisar los eventos institucionales del CONDES.
3. Diagramar los diseños de divulgación relativos a la actividad científica generada en luz a fin de mantener informada a la comunidad universitaria.
4. Difundir información sobre políticas de investigación CONDES y de otros organismos promotores de la actividad científica a nivel nacional e internacional.

Departamento de Informática

Responde del Sistema Automatizado de Información sobre la Investigación en LUZ (SAINVELUZ) y de la presentación y actualización del sitio web www.condesluz.org.ve. Asimismo, se encarga de velar por el funcionamiento de los equipos de computación utilizados en los departamentos del CONDES y de proveer a todos los usuarios de herramientas tecnológicas para el cumplimiento de sus funciones. Además de brindar asistencia necesaria a los usuarios del CONDES como a los investigadores, en términos de manejo y aplicación de software y hardware.

Departamento de Archivo

Clasifica, codifica y sistematiza toda la documentación que se recibe y se genera en el CONDES, a fin de poder suministrar la información solicitada por las Comisiones, el personal administrativo y la comunidad científica en general.

FINANCIAMIENTOS

Programas y Proyectos de Investigación:

Contribuye con el desarrollo de la investigación científica y humanística a través del financiamiento de los programas y proyectos de los miembros del personal Docente y de Investigación en LUZ.

Asistencia a Eventos Nacionales e Internacionales:

Promueve y apoya a la comunidad científica de investigadores a participar en diferentes eventos nacionales e internacionales con el fin de enriquecer la formación académica a través del intercambio entre pares integrados.

Organización de Eventos Científicos:

Este financiamiento es asignado a las diferentes facultades, siempre y cuando los mismos, estén enmarcados en el desarrollo de las actividades de investigación.

Publicaciones de Revistas Arbitradas:

Para cumplir sus funciones de divulgación científica, el CONDES asigna fondos para la edición de revistas arbitradas, siempre y cuando cumplan con la rigurosidad científica exigida a nivel nacional e internacional.

Apoyo a la Investigación Científica Estudiantil:

El CONDES estimula y asesora la conformación de sociedades científicas estudiantiles. Financia la participación de estudiantes de pregrado en los programas/proyectos en condición de colaboradores y subvenciona la asistencia de los mismos a eventos científicos nacionales.

DIRECCIÓN:

Av. 4 Doble Vista con Calle 74, Edificio FUNDALUZ,
Piso 19 y 1, Miraflores, Estado Zulia, Venezuela.
Código Postal: 4002. Tel.-fax: (0261) 4126860,
7926307, 7926308.

E-mail: condes@luz.ve WebSite:
www.condesluz.org.ve





UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

CIENCIA

Vol.27 N°1, 2

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en junio de 2019, por el **Fondo Editorial Serbiluz**, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
produccioncientifica.luz.edu.ve

CIENCIA

Revista Científica de la Facultad Experimental de Ciencias de la Universidad del Zulia
Vol. 27 Número Especial 1, 2, Enero - Junio 2019

| BIOLOGÍA/BIOLOGY | Pg. |
|--|-----|
| Caracterización fisicoquímica y microbiológica de una fosa petrolera del estado Zulia, Venezuela Physicochemical and microbial characterization of an oil pit from Zulia state, Venezuela | 5 |
| Laugeny Díaz-Borrego, Beltrán Briceño, Roberta Mora, Alexandra Vera, Nestor Rosales, Lenin González, Julio Marín, Cateryna Aiello-Mazzarri, Ever Morales Maracaibo (Venezuela) | |
| Tráfico ilegal de fauna silvestre en las principales carreteras del noroccidente de Venezuela Illegal wildlife trafficking on the main highways in north-western of Venezuela | 14 |
| Irama Perozo-Díaz, Daniela Rojas-Cañizales, Nínive Espinoza-Rodríguez, Héctor Barrios-Garrido Maracaibo (Venezuela), (Australia) | |
| CIENCIAS DE LA COMPUTACIÓN/COMPUTER SCIENCES | |
| ZENDEROZ: Planificador de rutas de transporte público en Maracaibo (Venezuela) ZENDEROZ: Public transport route planner for Maracaibo (Venezuela) | 24 |
| Miguel Celedón, Amerindia Aguiar, Gerardo Pirela Morillo Maracaibo (Venezuela) | |
| QUÍMICA/CHEMISTRY | |
| Estudio preliminar de la hidrometoxicarbonilación de 1-hexeno con sistemas catalíticos de níquel conteniendo fosfinas mono- y bidentadas Preliminary study on the 1-hexene hydromethoxycarbonylation with nickel catalytic systems containing mono- and diphosphines | 31 |
| Merlín Rosales, Pablo Baricelli, Ángel González y Wilmer Vielma. Maracaibo (Venezuela), Valencia (Venezuela) | |
| Estudio DFT de las propiedades ópticas no lineales de complejos derivados del difosfaferroceno DFT study of non-linear optical properties of derivatives of diphosphaferrocene | 38 |
| Johan Urdaneta-Bracho, Homero Pérez-Pedroso Maracaibo (Venezuela), Porto Alegre (Ecuador) | |
| Estudio cinético de la N-desacetilación de quitina extraída de exoesqueletos de crustáceos empleando cromatografía iónica Kinetic study of the N-deacetylation of chitin extracted from crustaceans' exoskeletons employing ion chromatography | 45 |
| Reinaldo Atencio, Ana C. Valbuena, Adrián Chavez, Guillermo Valbuena, Joan Vera-Villalobos Maracaibo (Venezuela), La Cañada de Urdaneta (Venezuela), Guayaquil (Ecuador) | |