



TECNOLOGÍA
en marcha

Revista trimestral
Julio - Setiembre 2024
Volumen 37-3
ISSN-E 2215-3241



TEC | Tecnológico
de Costa Rica

Publicación y directorio en catálogos



Comisión Editorial

Felipe Abarca Fedullo. Director.
Editorial Tecnológica de Costa Rica

Juan Antonio Aguilar Garib
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Universidad Autónoma de Nuevo León.
México

Carlos Andrés Arredondo Orozco
Facultad de Ingenierías
Universidad de Medellín. Colombia

Lars Köhler
Experimenteller Botanischer Garten
Georg-August-Universität Göttingen.
Alemania

Jorge Solano Jiménez
Instituto Costarricense del Cemento
y del Concreto

Edición técnica

Alexa Ramírez Vega

Revisión filológica

Esperanza Buitrago Poveda

Diseño gráfico

Felipe Abarca Fedullo

Diagramación

Alexa Ramírez Vega

Diseño de cubierta

Ariana Sanabria García

Imagen de cubierta

Ariana Sanabria García

Datos de catalogación en publicación

Tecnología en Marcha / Editorial Tecnológica
de Costa Rica. - Vol. 37-3. Julio-Setiembre,
2024 – Trimestral
ISSN-E 2215-3241

1. Ciencia y Tecnología –
Publicaciones periódicas CDD:600



Apdo 159-7050 Cartago, Costa Rica
Tel.:(506) 2550-2297, 2550-2618
Correo electrónico: editorial@itcr.ac.cr
Web: <https://www.tec.ac.cr/editorial>
http://revistas.tec.ac.cr/tec_marcha



TEC | Tecnológico
de Costa Rica

La Editorial Tecnológica de Costa Rica es una dependencia especializada del Instituto Tecnológico de Costa Rica. Desde su creación, en 1978, se ha dedicado a la edición y publicación de obras en ciencia y tecnología. Las obras que se han editado abarcan distintos ámbitos respondiendo a la orientación general de la Institución.

Hasta el momento se han editado obras que abarcan distintos campos del conocimiento científico-tecnológico y han constituido aportes para los diferentes sectores de la comunidad nacional e internacional.

La principal motivación de la Editorial es recoger y difundir los conocimientos relevantes en ciencia y tecnología, llevándolos a los sectores de la comunidad que los requieren.

La revista *Tecnología en Marcha* es publicada por la Editorial Tecnológica de Costa Rica, con periodicidad trimestral. Su principal temática es la difusión de resultados de investigación en áreas de Ingeniería. El contenido de la revista está dirigido a investigadores, especialistas, docentes y estudiantes universitarios de todo el mundo.

Publicación y directorio en catálogos



TECNOLOGÍA *en marcha*

Contenidos

Desarrollo de un protocolo para producir quitosano a partir de la exuvia larval de <i>Tenebrio molitor</i> Development of a protocol to produce chitosan from the larval exuvia of <i>Tenebrio molitor</i> <i>Itnan Vargas-Venegas, Alejandro Medaglia-Mata, Laura Chavarría-Pizarro</i>	3
Caracterización geoespacial de infraestructura vial mediante machine learning en el distrito de San Isidro de El General Geospatial characterization of road infrastructure through Machine Learning in the district of San Isidro de El General <i>Sebastián David Mena-Ureña, David Borge-Leandro</i>	17
Comparative analysis of traditional methods and a deep learning approach for multivariate imputation of missing values in the meteorological field Análisis comparativo de algoritmos tradicionales y un modelo de aprendizaje profundo para la imputación multivariada de valores faltantes en el campo meteorológico <i>Ana Cristina Arias-Muñoz, Susana Cob-García, Luis-Alexander Calvo-Valverde</i>	33
Resonancia Magnética Nuclear en Costa Rica: una perspectiva histórica Nuclear Magnetic Resonance in Costa Rica: a historical perspective <i>José Andrés Borloz-Chinchilla, Isaac F. Céspedes-Camacho</i>	48
Software libre para determinar el comportamiento de los diodos semiconductores Open software to determine the behavior of semiconductor diodes <i>Josnier Ramos-Guardarrama, Maykop Pérez-Martínez</i>	77
Principios conceptuales de la restauración ecológica Conceptual principles of ecological restoration <i>Sandra Milena Madroñero-Palacios, Diego Andrés Muñoz-Guerrero</i>	88
Nanomateriales en aplicaciones agrícolas. Recientes avances en la agroindustria bananera Nanomaterials in agricultural applications. Recent advances in the banana industry <i>Jorge Araya-Matthey, Jorge Sandoval, Oscar Rojas-Carrillo</i>	100

Densidad de siembra y producción de elotes y chilotes en maíces nativos de Costa Rica

Planting density and green corn and baby corn production in maize landraces of Costa Rica

José Eladio Monge-Pérez, Patricia Oreamuno-Fonseca, Michelle Loría-Coto..... 114

Diseño de un sistema embebido para el control y regulación del proceso dinámico de carga y descarga de celdas electroquímicas y su posterior validación para satélites CubeSat 1U

Design of an embedded system for the control and regulation of the dynamic process of charging and discharging of electrochemical cells and its subsequent validation for 1U CubeSat satellites

Kevin Gómez-Villagra, Juan José Rojas-Hernández 129

Evaluación de la exposición laboral a compuestos orgánicos volátiles (COV). Caso de estudio en una empresa química

Occupational exposure assessment to volatile organic compounds (VOC). A case study in a chemical company

Josué A. Villalobos-Morales, Jose Carlos Mora-Barrantes, José Pablo Sibaja-Brenes, Germán Zárate-Montero, Rosa Alfaro-Solís, Henry Borbón-Alpízar, Alexa Retana-Díaz 141

Design and implementation of a controlled low-cost ventilator for emergency use on ICU patients

Diseño e implementación de un ventilador de bajo costo controlado para uso de emergencia en pacientes en UCI (Unidades de Cuidados intensivos)

Anibal Ruiz-Barquero, Adrian Quesada-Martinez, Randall Chacon-Cerdas, Anny Alfaro-Lopez, Wilson Bermudez-Campos, Hamlet Loria-Mesen, Fabio Rojas-Fernandez..... 156

Desarrollo de prototipos de ortesis protectoras pasivas mediante manufactura aditiva

Development of prototypes of passive protective orthoses through additive manufacturing

Fabián José Marín-Brenes, Guadalupe Villalta-Pérez, María Natalia Vargas-Hidalgo, Melinna Oses-Soto, Félix Badilla-Murillo 170

Desarrollo de un protocolo para producir quitosano a partir de la exuvia larval de *Tenebrio molitor*

Development of a protocol to produce chitosan from the larval exuvia of *Tenebrio molitor*

Itnan Vargas-Venegas¹, Alejandro Medaglia-Mata², Laura Chavarría-Pizarro³

Fecha de recepción: 15 de agosto, 2023
Fecha de aprobación: 28 de noviembre, 2023

Vargas-Venegas, I; Medaglia-Mata, A; Chavarría-Pizarro, L.
Desarrollo de un protocolo para producir quitosano a partir de la exuvia larval de *Tenebrio molitor*. *Tecnología en Marcha*. Vol. 37, N° 3. Julio-Setiembre, 2024. Pág. 3-16.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v37i2.6724>

1 Estudiante de Ingeniería en Biotecnología del Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica.

 itnanVargasVenegas@gmail.com.

 <https://orcid.org/0000-0001-6379-7430>

2 Profesor e investigador de la Escuela de Biología y del Laboratorio Institucional de Microscopía del Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica.

 amedaglia@itcr.ac.cr.

 <https://orcid.org/0000-0003-3496-0571>

3 Profesora e investigadora de la Escuela de Biología y del Centro de Investigación en Biotecnología del Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica.

 laura.chavarria@tec.ac.cr

 <https://orcid.org/0000-0002-7630-1104>

Palabras clave

Polímeros; biomateriales; insectos; revalorización de desechos; procesamiento químico.

Resumen

Muchos de los polímeros que son utilizados actualmente en la industria, investigación y otras áreas no son fácilmente biodegradables. Estos polímeros la mayoría de las veces suelen ser derivados del petróleo, lo que implica un gran impacto ambiental en su producción. El quitosano actúa como una materia prima alternativa, con el potencial de reemplazar distintos materiales gracias a sus propiedades, sin embargo, la mayor parte del quitosano industrial es extraído de desechos de especies marinas procesadas para la industria alimentaria, lo que hace que su extracción sea poco escalable y dependiente de las estaciones donde se pescan estas especies, además de tener un alto contenido en minerales, los cuales son difíciles de remover.

Es posible obtener quitosano de insectos, de manera más escalable y no dependiente de las estaciones de pesca. En el presente estudio, se desarrolló un protocolo para obtener quitosano de las exuvias larvales de la especie *Tenebrio molitor*, a partir de un procesamiento químico donde se desproteinizan y demineralizan estos desechos para transformarlos en quitina, y posteriormente de desacetila para transformarla en quitosano.

Al procesar las mudas de las larvas, y tras distintos cambios al protocolo de extracción, se logró obtener un rendimiento global de un 13.01% de la masa total de la materia prima utilizada. Así mismo, se evidenció mediante espectros infrarrojos (FTIR) la transformación de las exuvias larvales hacia quitosano. Finalmente, se confirmó que el producto obtenido era quitosano mediante un perfil termogravimétrico (TGA) y se observaron diferencias morfológicas entre las mudas de larvas, el quitosano obtenido y el quitosano comercial mediante microscopía electrónica de barrido.

Keywords

Polymers; biomaterials; insects; waste revaluation; chemical processing.

Abstract

Many of the polymers currently used in industry, research, and other fields are not easily biodegradable. These polymers most of the time are derived from petroleum, which has a significant environmental impact in their production. Chitosan serves as an alternative raw material with the potential of replacing various materials due to its properties. However, most of the industrial chitosan is extracted from waste generated by marine species processed for the food industry, making its extraction process non-scalable and dependent on the seasons when these species are caught. Additionally, industrial chitosan often has a high mineral content that is difficult to remove.

It is possible to obtain chitosan from insects in a more scalable and season-independent manner. In this study, a protocol was developed to obtain chitosan from the exuviae of larvae from the species *Tenebrio molitor*. The process involves chemical treatment to deproteinize and demineralize these waste materials to convert them into chitin. Subsequently, deacetylation is carried out to transform chitin into chitosan.

By processing the larval exuviae and making various modifications to the extraction protocol, an overall yield of 13.01% of the total mass of the raw material used was achieved. The transformation of larval exuviae into chitosan was confirmed through infrared spectroscopy

(FTIR). Finally, the obtained product was confirmed to be chitosan through thermogravimetric analysis (TGA), and morphological differences were observed between the larval exuviae, the obtained chitosan, and commercial chitosan using scanning electron microscopy.

Introducción

Muchos de los polímeros que son utilizados actualmente en la industria, investigación y otras áreas, conllevan procesos complicados para su eliminación, ya que no son fácilmente biodegradables [1] [2]. Además, estos polímeros suelen ser derivados del petróleo, lo que implica un gran impacto ambiental en su producción, acompañado de un constante aumento en el precio de esta materia prima [2]. Por tanto, surge la creciente necesidad de obtener polímeros menos contaminantes, económicos y derivados de recursos renovables [3].

Dentro de este contexto, la quitina actúa como una materia prima alternativa, capaz de sustituir distintos materiales gracias a sus propiedades. La quitina es el segundo polisacárido más abundante de la naturaleza, después de la celulosa, y es encontrada en gran diversidad de especies, incluyendo algas, hongos, crustáceos e insectos [4]. Este polisacárido es bastante difícil de manipular y utilizar debido a su solubilidad y a su poca reactividad, pues solamente es soluble en medios muy ácidos [5]. Sin embargo, por medio de un proceso de desacetilación parcial de la quitina, es posible obtener quitosano, el cual aumenta su solubilidad en agua y reactividad general, facilitando su uso en distintas aplicaciones [6].

El quitosano es un polímero formado por cadenas de 2-amino-2-desoxi-D-glucopiranososa y 2-acetamida-2-desoxi-D-glucopiranososa unidas mediante enlaces glicosídicos β -(1,4) [7], cuyas propiedades pueden variar dependiendo del método de extracción utilizado y de la fuente utilizada [8]. La mayor parte de la quitina industrial extraída proviene de desechos marinos de la industria alimenticia, principalmente de caparazones de crustáceos como cangrejos, camarones y krill, los cuales están compuestos aproximadamente de un 30% a 40% de proteínas, 30% a 50% de carbonato de calcio y 20% a 30% de quitina, con variaciones entre especies y estaciones [9]. A pesar de que la extracción de quitina a partir de estos desechos representa una gran alternativa para el manejo de desechos en la industria alimenticia, resulta poco escalable y dependiente de otros mercados, además, su composición presenta grandes porcentajes de minerales, los cuales deben ser eliminados para la extracción de la quitina y síntesis de quitosano, por lo que es importante explorar alternativas no contaminantes, independientes, escalables y con mayor posibilidad de obtener un producto más puro.

Una de estas alternativas es la extracción de quitina/quitosano proveniente de insectos, los cuales poseen bajos porcentajes de humedad, cenizas y minerales; esto facilitaría el proceso de extracción, requiriendo concentraciones menores de los reactivos utilizados y manteniendo así la integridad del material, obteniéndose un producto mejor conservado [9] [10]. Aunque la desmineralización es un proceso clave para purificar la quitina, se ha demostrado que, en ocasiones, la concentración de minerales en insectos es tan baja, que no es necesario realizar una desmineralización para obtener quitosano [11] [12].

Otra ventaja que representa el uso de insectos para la extracción de quitina/quitosano es su escalabilidad, pues es posible criar distintos insectos en espacios reducidos y obtener sus cuerpos o exuvias de sus distintas etapas de desarrollo para tal objetivo. Tal es el caso de la especie *Tenebrio molitor*, la cual se alimenta de desechos orgánicos como frutas y verduras, y es incluso utilizada de manera casera para producir compost orgánico [13] [14]. El exoesqueleto y exuvias de los escarabajos, en sus distintas fases de vida, está constituido principalmente por proteínas, carbohidratos (principalmente quitina), catecoles y un pequeño porcentaje de lípidos [15].

Por los motivos expuestos anteriormente, el presente proyecto plantea el desarrollo de un protocolo de extracción y purificación de quitina de las exuvias de larvas de la especie *Tenebrio molitor*, para posteriormente realizar una desacetilación parcial y producir quitosano, en miras de utilizarlo para futuros proyectos.

Metodología

La extracción de quitina y síntesis de quitosano se resume en tres procedimientos: desproteínización, desmineralización y desacetilación. La desproteínización de la quitina es un proceso complejo que consiste en utilizar medios básicos para romper los enlaces químicos entre las proteínas y las moléculas de quitina, para esto, se han utilizado una gran cantidad de medios, entre los cuales se incluyen el NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, NaHSO₃, CaHSO₃, Na₃PO₄ y el Na₂S, sin embargo, el más utilizado y efectivo ha sido el NaOH, en concentraciones entre 0.125 a 5.0M, a distintas temperaturas y tiempos, dependiendo de la fuente de la biomasa [16] [17]. Además, pueden ocurrir algunos efectos esperados, como una desacetilación parcial de la quitina y la permanencia de algunas proteínas que no fueron desacomplejadas durante el lavado [17].

Por otro lado, la desmineralización consiste en la separación de minerales mediante un lavado a la quitina con una solución ácida, entre las cuales se han utilizado tanto ácidos orgánicos como inorgánicos, incluyendo HCl, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH y otros, siendo el HCl el más utilizado, a concentraciones entre 0.275 a 2M, a tiempos mínimos de 1 hora y máximos de 48 horas y temperaturas no mayores a 100°C [17] [18]. Generalmente, la principal concentración de minerales en la quitina es de CaCO₃, y este es degradado mediante la siguiente fórmula [17]:



Además, tras el proceso de desacetilación de la quitina (cuando pasa a ser quitosano), es posible conocer las características y pureza del quitosano extraído mediante distintos análisis fisicoquímicos, incluyendo la espectroscopía, calorimetría, viscosimetría, y otros análisis [19].

Para extraer el quitosano a partir de las mudas de larvas *Tenebrio molitor*, se utilizó la metodología propuesta por Song *et al.* [20], ligeramente modificada. El procedimiento se describe a continuación:

Primero, 30 gramos de exuvia larval fueron secados en estufa a 30°C por 48 horas. Tras ese tiempo, se realizaron varios lavados con agua destilada hasta que el agua utilizada se observó limpia, esto se hizo para remover cualquier impureza superficial que pudiera tener la muestra. Para desproteínizar la muestra, se lavó en una solución de NaOH al 1M por 3 horas a 95°C en agitación. Seguidamente, se filtró al vacío, se hicieron lavados con agua destilada hasta neutralizar el pH, y se volvió a filtrar al vacío para posteriormente dejarlo secando en estufa a 30°C por 1 hora.

Luego, para desmineralizar la muestra, se lavó en una solución de HCl al 1M por 3 horas a 20°C en agitación. Seguidamente, se filtró al vacío, se hicieron lavados con agua destilada hasta neutralizar el pH, y se volvió a filtrar al vacío para posteriormente dejarlo secando en estufa a 30°C por 1 hora. A partir de este punto, el residuo es conocido como quitina. Para transformar la quitina a quitosano, se deberá realizar una desacetilación de la muestra, mediante un lavado con NaOH al 12.5M por 5 horas a 105°C en agitación. Seguidamente, se filtró al vacío, se hicieron lavados con agua destilada hasta neutralizar el pH, y se volvió a filtrar al vacío para posteriormente dejarlo secando en estufa a 30°C por 1 hora.

Del peso seco total de la muestra utilizada, se esperó obtener aproximadamente un 18% de quitina y tras desacetilarla, el producto sería de aproximadamente un 9% de quitosano, con un porcentaje de desacetilación cercano al 50%. Además, cada extracción de quitina y transformación a quitosano se realizó por duplicado. Finalmente, el quitosano obtenido, así como un quitosano comercial de peso molecular medio que funcionó como patrón, fueron sometidos a espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) (Thermo Scientific Nicolet 380) por cada etapa de la extracción de quitina y síntesis de quitosano para comprender cómo se transforma la quitina en quitosano. También se sometieron a análisis termogravimétricos (TGA) (TA Instruments SDT Q600) para confirmar la estructura del producto obtenido y verificar su estabilidad térmica. Además, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (Hitachi TM3000) para observar la microestructura y morfología del producto obtenido.

Resultados

Extracción de quitina y producción de quitosano a partir de las mudas de larvas *T. molitor*

Para el procesamiento de las mudas de larvas de *T. molitor* (Materia prima) para la extracción de quitina y síntesis de quitosano, se pesaron 500mg de material y se le realizaron una serie de lavados en agitación constante (500rpm), con el volumen necesario para cubrir la muestra; secando en estufa a 70°C por 1h, equilibrando el pH entre 6 a 7 y filtrando al vacío entre cada lavado. Se siguió el protocolo propuesto por Song [20], con ligeras modificaciones. Se inició con un lavado de agua destilada al material para eliminar cualquier contaminación superficial, seguido de un lavado con NaOH 1M por 3 horas y a 100°C, para eliminar proteínas. Seguidamente, se realizó una desmineralización con HCl 1M por 3h y a temperatura ambiente, donde se obtuvo la quitina. Para la síntesis de quitosano, se procedió a desacetilar la quitina mediante un lavado de NaOH 12.5M por 5 horas a 100°C.

Cuadro 1. Masa Desproteínización (DP), desmineralización (DM), desacetilación (DA) y rendimiento de síntesis de quitosano, tras procesar químicamente las mudas de larvas de *T. molitor* (mg).

Repetición	Materia prima	Lavado (H ₂ O _d)	DP (NaOH 1M, 100°C)	DM (HCl 1M)	DA (NaOH 12.5M, 100°C)	Rendimiento Global
1	514.2	398.6	226.2	193.4	37.6	7.31%
2	533.4	410.1	250.6	200.4	69.45	13.01%

En la primera extracción de quitosano y síntesis de quitina realizada (Repetición 1) el rendimiento fue muy escaso (7.31%), comparado al reportado en literatura, el cual se encuentra alrededor de 9.20% [20]. Además, se veían daños morfológicos significativos en la estructura del material, causados por la larga exposición a la base concentrada (12.5M), durante el proceso de desacetilación. Además, se puede observar cómo en esta misma etapa se tuvo la mayor pérdida de masa entre etapas, disminuyendo un 80.56% de la masa total obtenida después de la desmineralización (Cuadro 1).

Para tener un mayor rendimiento se redujo el tiempo de desacetilación de 5h a 3h (Repetición 2), ya que distintos autores han obtenido mayores rendimientos de quitosano, proveniente de insectos, realizando la desacetilación por tiempos de 3h o menos [19]. Tras hacer la modificación en el tiempo de la etapa de desacetilación, se obtuvo una menor pérdida de masa entre la etapa de desmineralización y la etapa de desacetilación, siendo ahora un 65.34%. Por

ende, se obtuvo un mayor rendimiento de síntesis de quitosano, siendo este un 13.01% de la masa total de la materia prima utilizada, acercándose más a los rendimientos reportados en literatura mencionados previamente.

Descripción fisicoquímica de las propiedades del quitosano obtenido

Como se mencionó anteriormente, para identificar y caracterizar la síntesis de quitosano realizada, se realizaron distintos análisis físicoquímicos, comparando el producto obtenido con un quitosano comercial de peso molecular medio. Específicamente, se realizaron espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétricos (TGA) y observación en microscopía electrónica de barrido (SEM).

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó un análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Thermo Scientific Nicolet 380) por cada etapa de la extracción de quitina y síntesis de quitosano (Figura 1), para comprender cómo afecta cada una de estas al material en cuestión. Además, el espectro del producto obtenido permite confirmar la estructura química del quitosano sintetizado a partir de las mudas de larvas de *T. molitor*, mediante la identificación de bandas características de este material, comparando su espectro con el de un quitosano comercial de peso molecular medio (Figura 2).

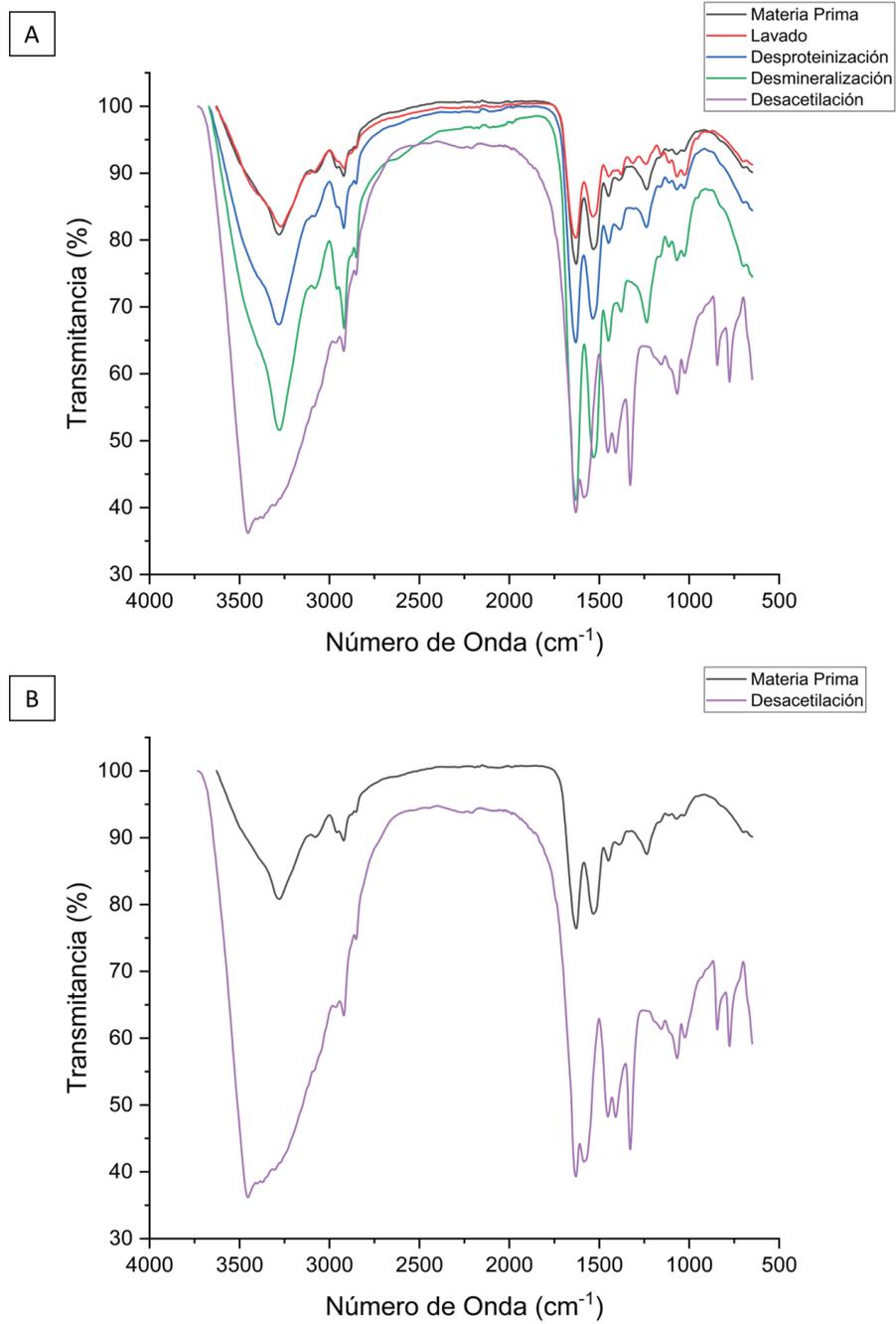


Figura 1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de (A) las diferentes etapas del proceso de síntesis de quitosano a partir de mudas de larva de *T. molitor* y (B) comparación únicamente entre los espectros de la materia prima utilizada y el producto final obtenido

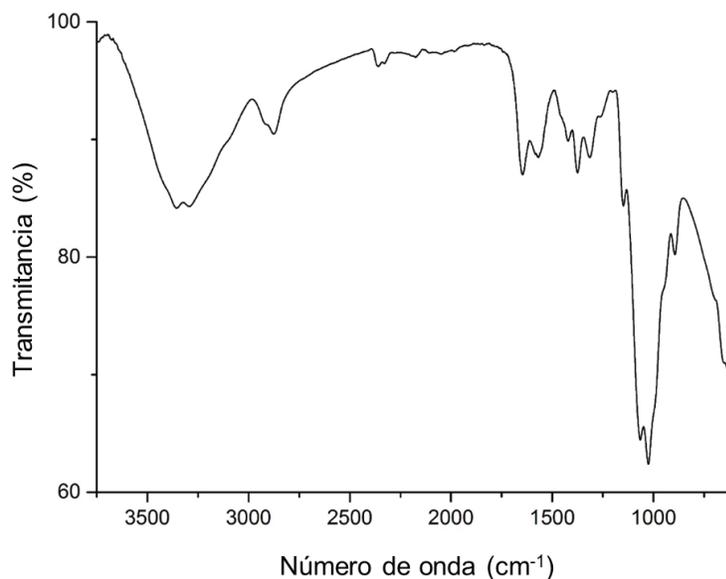


Figura 2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) del quitosano comercial de peso molecular medio

Análisis termogravimétricos (TGA)

Se realizaron análisis termogravimétricos (TA Instruments SDT Q600) para confirmar la estructura del producto obtenido y verificar su estabilidad térmica, al compararla con la materia prima utilizada y un quitosano comercial de peso molecular medio (Figura 3). La rampa de calentamiento del equipo fue desde temperatura ambiente hasta los 400°C, con una tasa de calentamiento de 10°C/min, bajo una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 100mL/min.

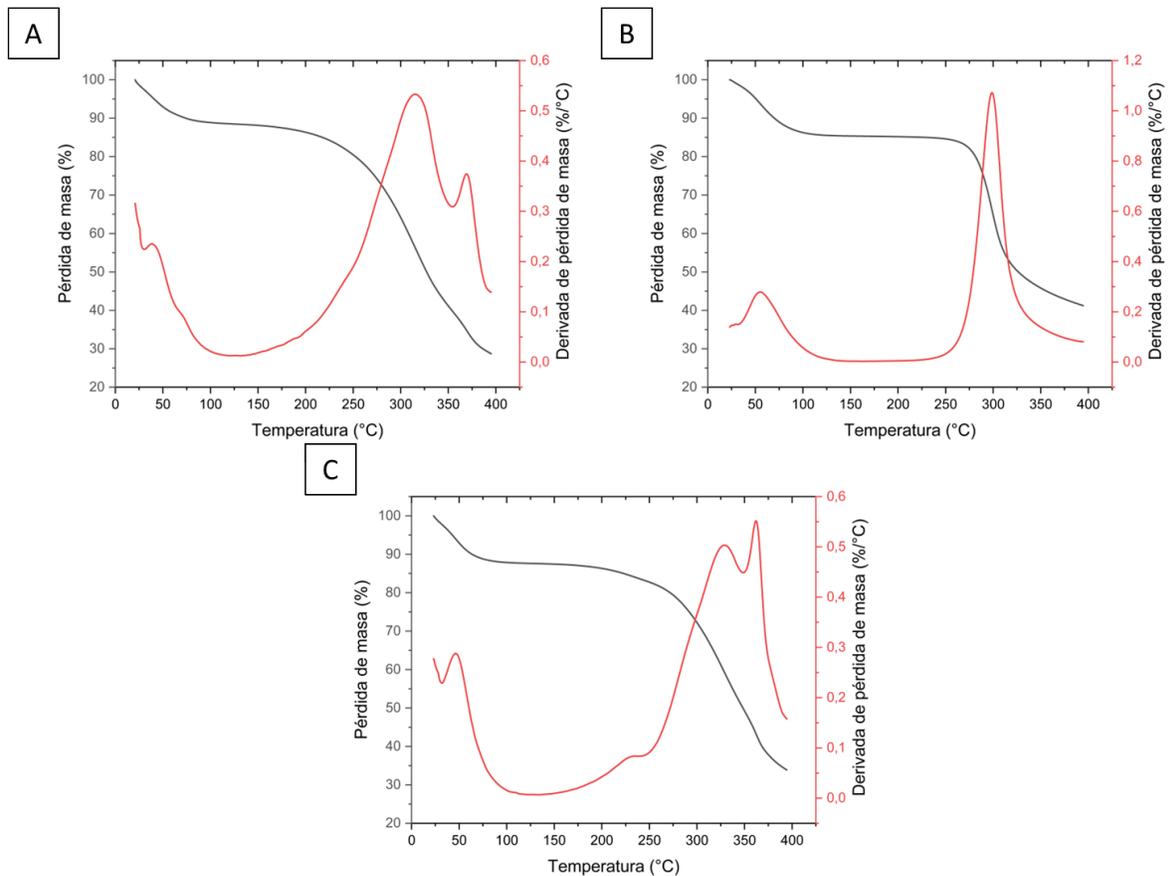


Figura 3. Análisis termogravimétricos (TGA) de (A) mudas de larvas de *T. molitor* (B) quitosano comercial de peso molecular medio y (C) quitosano extraído de mudas de larvas de *T. molitor*

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (Hitachi TM3000) para observar la microestructura y morfología del producto obtenido, así como de la materia prima y un quitosano comercial de peso molecular medio a 200x y 1000x (Figura 4). Las muestras fueron recubiertas con una delgada capa de oro-paladio para mejorar su conductividad eléctrica y que, de este modo, se pudieran ver bajo el microscopio electrónico.

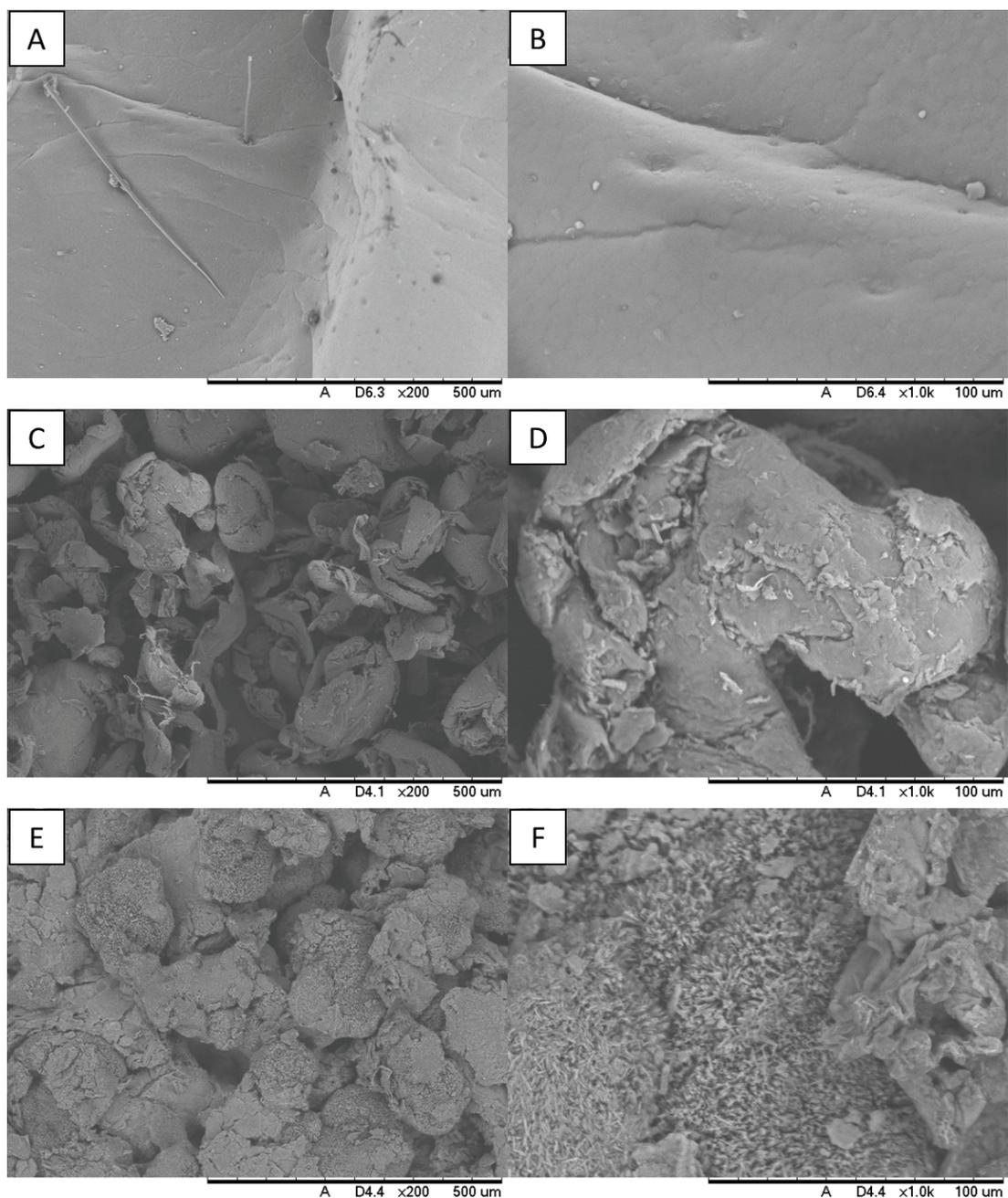


Figura 4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de (A) mudas de larvas de *T. molitor* a 200x y (B) 1000x, (C) quitosano comercial de peso molecular medio a 200x y (D) 1000x y (E) quitosano extraído de mudas de larvas de *T. molitor* a 200x y (F) 1000x

Variación de las propiedades del quitosano obtenido, modificando el protocolo de extracción

Al realizar la modificación del tiempo en la etapa de desacetilación, se logró obtener un mayor rendimiento de quitosano, además de un mejor aspecto general en la morfología del material.

Discusión

Descripción fisicoquímica del quitosano obtenido

Según los resultados obtenidos, la banda ancha cerca de los 3500cm^{-1} de la Figura 1B indica la presencia de grupos hidroxilo (OH) [21], siendo estos mucho más notorios en la quitina que en el quitosano, al estar más expuestos. Así mismo, en la Figura 1A, se identifica cómo en cada etapa del tratamiento se van atenuando cada vez más estos grupos, exceptuando la etapa de lavado, pues como se mencionó anteriormente, esta es una etapa únicamente para eliminar las impurezas superficiales de la materia prima.

Por otro lado, cerca de los 2890cm^{-1} , se puede ver en la quitina una ligera banda característica del enlace CH_2 , propiamente cuando se encuentra en los grupos CH_2OH [22]. En el caso del quitosano, esta banda se ve mucho más atenuada, debido a la pérdida de estos grupos durante el proceso de desacetilación. Además, se observa cerca de 1630cm^{-1} la banda respectiva a los enlaces $\text{C}=\text{O}$ de la amida primaria, los cuales están más atenuados en el producto, ya que también se pierden con la desacetilación. Finalmente, se identifican también bandas características del quitosano en 1420 , 1315 y 1080cm^{-1} , pertenecientes a enlaces CH_2 , CN y COC [23], siendo estos mucho más atenuados en el producto obtenido que en la quitina, ya que estos enlaces se encuentran en los grupos acetilo que se eliminan. De esta manera, y al comparar el espectro del producto obtenido con el espectro del patrón de quitosano de peso molecular medio, se confirma la transformación de la materia prima en quitina y, posteriormente, en quitosano.

En los termogramas (TGA) de las tres muestras se pueden identificar dos etapas de descomposición principales. La primera pérdida de masa, la cual se encuentra entre $50\text{-}110^\circ\text{C}$ y corresponde a entre un $11\text{-}15\%$ del peso total de la muestra, representa la evaporación de agua, mientras que la segunda, la cual empieza alrededor de los $200\text{-}250^\circ\text{C}$ y hasta los $300\text{-}400^\circ\text{C}$, indica la descomposición de la estructura de la quitina o quitosano [24]. En el termograma de la materia prima, se pueden ver bandas de procesos de descomposición relativamente anchas, lo cual indica que la muestra presenta una gran cantidad de impurezas, a diferencia de la banda presente en los 300°C en el termograma del quitosano comercial de peso molecular medio, la cual es angosta.

En el termograma del quitosano extraído, se observan tres bandas, siendo la primera (cerca de 50°C) y la tercera (en 300°C) similares a los del quitosano comercial, sin embargo, en el caso de la tercera, esta se encuentra desviada hacia los 350°C , y se presenta otro pico antes. De acuerdo con Paulino *et al.* [24], este pico antes puede deberse a una degradación de parte de las moléculas que fueron desacetiladas, y la desviación en las bandas evidencia una baja estabilidad térmica del polímero sintetizado debido al proceso de síntesis [22]. Finalmente, la masa residual de los tres polímeros, que es de entre un $28\text{-}41\%$, sugiere la presencia de minerales y otros compuestos cuya temperatura de descomposición supera los 400°C , y que, en el caso del quitosano extraído, no fueron eliminados durante la fase ácida [24].

Al analizar las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se pueden identificar grandes diferencias entre la materia prima, el quitosano extraído y el quitosano comercial. En el caso de las mudas de larvas de *T. molitor*, estas presentan una superficie uniforme y porosa, con presencia de algunas vellosidades.

Por otro lado, el quitosano comercial está conformado por partículas de superficie áspera y con distintas formas, algunas más alargadas que otras, llegando a formar incluso fibras. Es importante recordar que este quitosano proviene de cáscaras de crustáceos, por lo que es entendible que tenga una morfología muy distinta a la que presenta el quitosano obtenido. Esto puede deberse a que la cutícula de los crustáceos, a diferencia de las mudas de los insectos, presenta altas concentraciones ($20\text{-}60\%$) de carbonato de calcio, lo que rigidiza la estructura de la quitina, y que a pesar de que se realiza un proceso de desmineralización, siempre

se mantiene un porcentaje de estos minerales en el quitosano extraído [17]. Esto se puede comprobar en los análisis termogravimétricos, pues después de 400°C se mantiene un 28-41% del peso de la muestra, lo cual se atribuye a la presencia de minerales.

El quitosano obtenido, por su parte, está compuesto de partículas de tamaño similar, pero menos uniformes que las del quitosano comercial. En este caso, no se observan fibras, y se nota una superficie mucho más áspera, generada por el tratamiento con ácidos y bases concentradas.

Kaya *et al.* [25] mencionan que el quitosano obtenido de distintas fuentes posee diferentes morfologías, tales como fibras, poros y la ausencia de estos. Además, la morfología de la quitina, y por ende también del quitosano, varía según la especie o hasta de los individuos de los que se extrajo, así como de la materia prima utilizada. Así mismo, la pureza de la muestra y la predominancia de unidades desacetiladas influencia de manera directa la estructura de este biomaterial, lo que podría explicar la morfología del producto obtenido.

Ventajas del producto obtenido para la bioeconomía

La economía moderna ha abusado de los productos derivados del petróleo para crear combustibles, plásticos, gomas, geles, cápsulas, entre otros, generando una gran contaminación y aumento de precios en los productos [2]. Estos derivados podrían sustituirse con biopolímeros como el quitosano, ya que también puede ser utilizado para estos fines [26]. De hecho, en cuanto al quitosano extraído de camarón, se ha comprobado que invertir en sistemas de producción de camarón y aprovechar sus desechos para producir quitosano es más rentable que mantenerse solamente en la producción de camarón [27].

Sin embargo, la obtención de quitosano proveniente de desechos larvales de insectos como *T. molitor* representa una gran alternativa de fácil acceso frente a la extracción a partir de desechos de crustáceos, pues al ser esta especie de crianza doméstica, no es una fuente de quitina estacional, como sí es el caso de los crustáceos [17]. Además, el poco espacio que requieren las larvas de este insecto permite que su producción sea mucho más escalable e independiente, a diferencia de la extracción de crustáceos, la cual es dependiente de la actividad pesquera.

El quitosano, debido a que presenta las ventajas de ser biorenovable, biocompatible, biodegradable, no tóxico y no irritante, puede ser utilizado en una gran variedad de industrias, y son su grado de desacetilación, peso molecular y pureza los que definirán su funcionalidad para una aplicación u otra [17]. Esto se debe a que estos tres factores influyen directamente en propiedades como la viscosidad, solubilidad e interacciones con sistemas biológicos [28]. Por ejemplo, un quitosano con una pureza alta (baja contenido de humedad, cenizas y materia insoluble) y bajo peso molecular puede ser utilizado para aplicaciones biomédicas, debido a que es soluble en agua en un rango extenso de pH [29], mientras que uno con una menor pureza puede ser utilizado para biocontrol en la agricultura [30].

Conclusiones y Recomendaciones

Es posible obtener quitosano mediante el procesamiento de quitina extraída de las mudas de larvas de *T. molitor*, el cual puede ser utilizado en el futuro para distintas aplicaciones. Esto representa una alternativa al uso del quitosano comercial, el cual es de muy alto costo, poco escalable y dependiente de la pesca.

Se recomienda realizar un análisis de optimización de respuesta para mejorar las condiciones, concentraciones de reactivos y tiempos de la extracción de quitina y síntesis de quitosano, con el objetivo de evitar la degradación de la molécula, y así obtener un producto con mayor pureza para ser utilizado en aplicaciones que así lo requieran, como por ejemplo las del

ámbito biomédico o alimenticio [28]. Además, se recomienda calcular y optimizar el grado de desacetilación, así como el peso molecular y pureza del producto obtenido, pues estas son las características más críticas para definir la funcionalidad que se le puede dar al quitosano [17] [29].

Referencias

- [1] O. P. Abioye, A. A. Abioye, S. A. Afolalu y S. O. Ongbali, "A review of biodegradable plastics in Nigeria," *International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET)*, vol. 9, no. 10, 2018.
- [2] I. Vroman y L. Tighzert, "Biodegradable polymers," *Materials*, vol. 2, no. 2, pp. 307-344, 2009.
- [3] S. RameshKumar, P. Shaiju y K. E. O'Connor, "Bio-based and biodegradable polymers: State-of-the-art, challenges and emerging trends," *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 21, pp. 75-81, 2020.
- [4] C. L. Velásquez, "Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro," *Avances en química*, vol. 1, no. 2, pp. 15-21, 2006.
- [5] C. K. S. Pillai, W. Paul y C. P. Sharma, "Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation," *Progress in polymer science*, vol. 34, no. 7, pp. 641-678, 2009.
- [6] Z. Mármol, G. Páez, M. Rincón, K. Araujo, C. Aiello, C. Chandler y E. Gutiérrez, "Quitina y quitosano polímeros amigables. Una revisión de sus aplicaciones," *Revista Tecnocientífica URU*, vol. 1, pp. 53-58, 2011.
- [7] H. Sato et al., "Determination of the degree of acetylation of chitin/chitosan by pyrolysis-gas chromatography in the presence of oxalic acid," *Analytical Chemistry*, vol. 70, no. 1, pp. 7-12, 1998.
- [8] L. Parada, G. Crespín, R. Miranda y I. Katime, "Caracterización de quitosano por viscosimetría capilar y valoración potenciométrica," *Revista iberoamericana de polímeros*, vol. 5, no. 1, pp. 1-16, 2004.
- [9] W. Arbia, L. Arbia, L. Adour y A. Amrane, "Chitin extraction from crustacean shells using biological methods—a review," *Food Technology and Biotechnology*, vol. 51, no. 1, pp. 12-25, 2013.
- [10] C. Ramírez, "Implicaciones del uso de larvas de *Tenebrio molitor* y *Zophobas morio* en la alimentación avícola," 2020.
- [11] S. P. Campana-Filho et al., "Extração, estruturas e propriedades de α - e β -quitina," *Química Nova*, 2007.
- [12] J. A. de M. Delezuk, M. B. Cardoso, A. Domard y S. P. Campana-Filho, "Ultrasound assisted deacetylation of beta-chitin: influence of processing parameters," *Polymer International*, vol. 60, pp. 903-909, 2011. <https://doi.org/10.1002/pi.3037>.
- [13] C. A. Castro León, J. F. Cervantes Mayagoitia, B. S. Schettino Bermúdez y N. Noguera Hernández, "COMPARACIÓN DE CINCO DIETAS ALIMENTICIAS EN LA CRÍA DE *Tenebrio molitor* L. (COLEOPTERA: TENEBRIONIDAE)," *Entomología Mexicana*, vol. 4, pp. 616-620, 2017.
- [14] A. Sarmiento, "Establecimiento e implementación de un protocolo de cría de gusano de harina *Tenebrio molitor* (coleóptera: tenebrionidae), como apoyo al programa de conservación de la rana venenosa dorada *Phylllobates terribilis* (anura: dendrobatidae) en el bioparque Wakatá, parque Jaime Duque," Trabajo de grado, Universidad Nacional Abierta ya Distancia "UNAD", Colombia, 2018.
- [15] K. J. Kramer, T. L. Hopkins y J. Schaefer, "Applications of solids NMR to the analysis of insect sclerotized structures," *Insect Biochemistry and Molecular Biology*, vol. 25, no. 10, pp. 1067-1080, 1995. doi:10.1016/0965-1748(95)00053-4.
- [16] I. Younes y M. Rinaudo, "Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications," *Marine drugs*, vol. 13, no. 3, pp. 1133-1174, 2015.
- [17] A. Romero-Serrano y J. Pereira, "Estado del arte: Quitosano, un biomaterial versátil. Estado del Arte desde su obtención a sus múltiples aplicaciones," *Revista INGENIERÍA UC*, vol. 27, no. 2, pp. 118-135, 2020.
- [18] A. Percot, C. Viton y A. Domard, "Optimization of Chitin Extraction from Shrimp Shells," *Biomacromolecules*, vol. 4, no. 1, pp. 12-18, 2003.
- [19] T. Hahn et al., "Current state of chitin purification and chitosan production from insects," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. doi:10.1002/jctb.6533, 2020.
- [20] Y.-S. Song et al., "Extraction of chitin and chitosan from larval exuvium and whole body of edible mealworm, *T. molitor*," *Entomological Research*, vol. 48, no. 3, pp. 227-233, 2018. doi:10.1111/1748-5967.12304.
- [21] E. Khor, "Chitin: fulfilling a biomaterials promise," Elsevier, 2014.

- [22] A. J. da Silva Lucas et al., "Extraction, physicochemical characterization, and morphological properties of chitin and chitosan from cuticles of edible insects," *Food Chemistry*, vol. 343, p. 128550, 2021.
- [23] N. H. Marei et al., "Isolation and characterization of chitosan from different local insects in Egypt," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 82, pp. 871-877, 2016.
- [24] A. T. Paulino, J. I. Simionato, J. C. Garcia y J. Nozaki, "Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm crysalides," *Carbohydrate Polymers*, vol. 64, no. 1, pp. 98-103, 2006. doi:10.1016/j.carb-pol.2005.10.032.
- [25] M. Kaya, K. Sofi, I. Sargin y M. Mujtaba, "Changes in physicochemical properties of chitin at developmental stages (larvae, pupa and adult) of *Vespa crabro* (wasp)," *Carbohydrate Polymers*, vol. 145, pp. 64-70, 2016.
- [26] M. Rinaudo, "Chitin and chitosan: Properties and applications," *Progress in Polymer Science*, vol. 31, no. 7, pp. 603-632, 2006.
- [27] M. Cadeza-Espinosa, J. Brambila-Paz, L. E. Chalita-Tovar y A. González-Estrada, "Evaluación financiera con la metodología de opciones reales de una inversión para producir quitosano con base en desperdicio de camarón," *Agricultura, sociedad y desarrollo*, vol. 14, no. 4, pp. 533-545, 2017.
- [28] I. Aranaz et al., "Functional characterization of chitin and chitosan," *Current chemical biology*, vol. 3, no. 2, pp. 203-230, 2009.
- [29] V. Zargar, M. Asghari y A. Dashti, "A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications," *ChemBioEng Reviews*, vol. 2, no. 3, pp. 204-226, 2015. doi:10.1002/cben.201400025.
- [30] H. Hernández Cocolletzi, E. Águila Almanza, O. Flores Agustin, E. L. Viveros Nava y E. Ramos Cassellis, "Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón," *Superficies y vacío*, vol. 22, no. 3, pp. 57-60, 2009.

Caracterización geoespacial de infraestructura vial mediante machine learning en el distrito de San Isidro de El General

Geospatial characterization of road infrastructure through Machine Learning in the district of San Isidro de El General

Sebastián David Mena-Ureña¹, David Borge-Leandro²

Fecha de recepción: 24 de agosto, 2023
Fecha de aprobación: 3 de diciembre, 2023

Mena-Ureña, S.D; Borge-Leandro, D. Caracterización geoespacial de infraestructura vial mediante machine learning en el distrito de San Isidro de El General. *Tecnología en Marcha*. Vol. 37, N° 3. Julio-Setiembre, 2024. Pág. 17-32.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v37i2.6735>

-
- 1 Universidad Fidélitas. Costa Rica.
 msebasd.9918@gmail.com
 <https://orcid.org/0000-0002-5281-2356>
 - 2 Universidad Fidélitas. Costa Rica.
 dborge80034@ufide.ac.cr
 <https://orcid.org/0000-0001-9157-8438>

Palabras clave

Minería de datos; sistemas de información geográfica; clasificación no supervisada; clasificación supervisada; QGis; gestión vial.

Resumen

La propuesta para lograr conocer el valor estimado de la red de caminos de Pérez Zeledón será dividir los caminos por zonas homogéneas, estas presentan diferentes precios por metro cuadrado; además, del levantamiento de algunos caminos, estimación de cantidades de materiales con proyectos realizados en estas zonas. Se brinda un valor aproximado de la red vial del distrito de San Isidro de El General para el costo de metro cuadrado a superficies de ruedo, metro lineal de sistema de drenajes y metro cuadrado de aceras. Así, se concreta la idea de crear un modelo integrado a QGis y determine estas variables. Pasos para completar la metodología: Minería de datos: se extrae la mayor cantidad de información para integrar al modelo, revisión de expedientes físicos de los caminos, obtención de capas relevantes de la red por medio de los departamentos de Catastro y Gestión Vial en la Municipalidad de Pérez Zeledón, información geográfica del SNIT como capas hidrológicas, zonas homogéneas y orto fotos. Luego, para clasificar los resultados, se realiza clasificación supervisada al espectro de análisis (materiales). Una vez acomodados los datos, la clasificación no supervisada por medio de algoritmos de clustering, herramientas vectoriales y ráster, complementos API integrados al sistema, también como la digitalización avanzada o diferentes geoprocetos de un SIG que ajusten de manera óptima las características de la red vial. Estos parámetros se adaptan a los modelos que se encuentran en las bases presupuestarias y se establecen estimaciones acertadas. Se evalúa la red y se concluye con su estimación paramétrica.

Keywords

Data mining; geographic information systems; unsupervised classification; supervised classification; QGis; road management.

Abstract

The proposal to get to know the estimated value of the road network of Pérez Zeledón will be to divide the roads by homogeneous zones, these present different prices per square meter; in addition, from the survey of some roads, estimation of quantities of materials with projects carried out in these zones. An approximate value of the road network of the district of San Isidro de El General is provided for the cost per square meter of road surfaces, linear meter of drainage system and square meter of sidewalks. Thus, the idea of creating a model integrated to QGis and determine these variables is concretized. Steps to complete the methodology: Data mining: the largest amount of information is extracted to integrate into the model, review of physical files of the roads, obtaining relevant layers of the network through the departments of Cadastre and Road Management in the Municipality of Perez Zeledon, geographic information from SNIT as hydrological layers, homogeneous zones and orthophotos. Then, to classify the results, supervised classification is performed to the spectrum of analysis (materials). Once the data is accommodated, the unsupervised classification by means of clustering algorithms, vector and raster tools, API complements integrated to the system, also as advanced digitizing or different geoprocesses of a GIS that optimally adjust the characteristics of the road network. These parameters are adapted to the models found in the budget bases and accurate estimates are established. The network is evaluated and its parametric estimation is concluded.

Introducción

En una caracterización espacial primero es necesario saber de qué punto partir para poder ir incrementando el nivel de detalle [1], como es una red vial se abarca inicialmente la ubicación de todo su trayecto y de ahí que elementos viales la componen, ya sea superficies de tierra, lastre, mezcla asfáltica o concreto hidráulico; estos tramos presentan sistemas de drenaje como pasos de alcantarilla, alcantarillas de cuadro, cordón y caño, cunetas y puentes.

El uso de información física MOPT [2] hace muy tediosa la actualización de las bases donde los inventarios se completan mediante prosa y croquis de carácter muy subjetivo sin escala o calidad de precisión. Para intervenir con el óptimo desarrollo a una estimación paramétrica de los caminos del distrito, se solicita en; departamento de gestión vial y catastro, e instituciones como el Sistema Nacional de Información Territorial para extraer la información base que da forma al modelo en QGis que compete a una caracterización de elementos viales; mapas, imágenes, levantamientos, características jurídicas como derecho de vía, y no se han digitalizado, van a dar paso al desarrollo del análisis geoespacial y determinación de la red vial cantonal por medio de Machine Learning [3] en el distrito central San Isidro de El General de Pérez Zeledón.

La clasificación de imágenes es un proceso que consiste en agrupar los píxeles de una imagen en un número finito de clases, basándose en los valores espectrales de las distintas bandas, convirtiendo de este modo la información captada por los sensores como niveles digitales a una escala categórica fácil de interpretar [4]. “Los píxeles que pertenezcan a la misma clase deberán tener unas características espectrales similares. Los algoritmos de clasificación de imágenes son una de las técnicas más importantes utilizadas en el ámbito de la teledetección, ya que facilitan la interpretación de una gran cantidad de información contenida en sus bandas.” [5] Esto conviene a la clasificación de píxeles que forman parte de los elementos que comprende la red vial en el distrito.

Los satélites tienen sensores que pueden recoger información de la superficie de la Tierra, incluidas imágenes, temperatura e incluso niveles de contaminación. Esta técnica se conoce como Teledetección, y los datos recopilados se procesan para crear imágenes y mapas útiles [6]. Por esto, para el análisis y clasificación, es factible el uso Google Earth Engine y QGis, que ofrece a los usuarios la oportunidad de realizar muchos análisis avanzados, incluida la desmezcla espectral, los métodos basados en objetos, el análisis propio y el modelado lineal.

Materiales y métodos

En imágenes satelitales se establecen rangos que dirijan los datos en elementos con mismas características, esto lleva a establecer que dependiendo la respuesta espectral de onda emitida por los sensores esta determina las propiedades de los materiales en analizados, en propiedades ópticas: transmisión, absorción, reflectancia, opacidad en el rango UV-VIS-NIR [7] que se almacenan en las imágenes multispectrales obtenidas por medio de Maxar [8] con precisión 0.5m para el distrito, ortofotos 1:100 y 1:500 del SNIT y levantamiento ortomosaico realizado por el departamento de gestión vial en el casco central de 0.025m. Los espectros que presentan las imágenes satelitales, ya sea una, dos, tres, cuatro o más bandas, se han utilizado para determinar zonas de agricultura, zonas urbanas, zonas de riesgo, líneas como hidrografía y demás características. Todo esto va de la mano con la cantidad de información y calidad de precisión que contengan estos archivos [9].

Un procedimiento de SIG es la superposición de mapas, que produce una clasificación de un área espacial desde arriba (comenzando con lo general y terminando con lo específico). Cuantos más mapas se superponen, más detallada se vuelve el área, incorporando más temas

en el mapa [10] por eso la recolección de información se genera en la extracción de valores implícitos en el espectro y se validan con las metodologías y criterios técnico-profesional realizado para el distrito de San Isidro de El General en su red vial cantonal.



Figura 1. Diagrama de flujo para procesar información en SIG [11].

Para la caracterización de una red vial se establece una filtración de datos a converger en el resultado deseado y se integran capas que abarcan el trazado y codificación de los caminos municipales, capas de cauce y drenaje, capas de zonas homogéneas, levantamientos con dron en casco central y observaciones en sitio, y de esta manera mediante el trabajo y supervisión en conjunto con los ingenieros se proceda a validar y clasificar los datos en un modelo para el SIG. La información sobre clasificación a la superficie terrestre se ha integrado donde la ingeniería ha ido facilitando inspección detallada del sitio sin realizar visita con mapas e imágenes satelitales, la clasificación supervisada y la clasificación no supervisada que son conceptos claves en el manejo de datos [12] y donde se concluye a un presupuesto de elementos ya establecidos en la red vial, se accede a la base de datos municipal o el Sistema Integrado de Compras Públicas que presenten proyectos con los parámetros a establecer como; tipos de puentes, superficies de rueda, elementos de drenaje y aceras.

El clustering como opción para determinar la red. Tal como señala [13], “K-means es uno de los algoritmos de aprendizaje no supervisado más simples que resuelve el conocido problema de agrupamiento”. La agrupación de k means, dirige a una clasificación de datos que, en un principio, contempla las distancias de los parámetros del clúster. Se van a contemplar dos distancias: una que determina si el clúster pertenece a un grupo K y otra que señala en qué tipo de K se está posicionado. Ante esta situación, se llega a un plan de caracterización mediante un híbrido de clasificación de bandas y clustering ROI (Region of Interest), para que converjan en el resultado que se busca.

Con la facilidad de alterar el RGB en la combinación de bandas, se procede a iterar la respuesta de espectro de cada material, donde la transposición de píxeles equivocados sea casi nula y se acople a la precisión real de la imagen multibanda. Previo a la agrupación se realiza el ajuste de transparencia y transposición de varias imágenes con diversas combinaciones en las bandas; así, el espectro individual que se vaya a analizar estará conformado por características únicas que facilitan su agrupación figura 2. Esto lleva también a que se unifiquen las características no deseadas y sean de menor problema. [14]



Figura 2. Visualización de imagen multiespectral en combinaciones RGB 123, 432, 341 y satélite de Google. Por medio de la herramienta QGIS 3.10.0 (2022).

Para una sectorización más ordenada, se desarrollan límites de los materiales que estructuran la red vial y determina la distancia K si el clúster pertenece a un grupo. Inicialmente, se colocan marcadores donde el tramo de vía presente un cambio, como en este caso; Figura 3, de mezcla asfáltica a cualquier otro material o incluso límite por jurisdicción, que ya no pertenezca a la red cantonal, pero sí continúe el mismo material.



Figura 3. Visualización de límites de mezcla asfáltica establecidos en trazado naranja. Por medio de la herramienta QGis 3.10.0 (2022).

Esto se realiza para visualizar los centroides que van a convenir a cada tramo para esta agrupación de características específicas lo que quiere decir en qué tipo de K está posicionado el clúster.

Mediante el algoritmo de clustering, se empieza a conformar una superficie que será la encargada de almacenar la información relevante a la mezcla asfáltica y así con el lastre y concreto hidráulico.

Se continúa para realizar estas regiones de interés, o por sus siglas en inglés ROI, las cuales se ubicarán en los centroides anteriormente visualizados. Una vez completado el muestreo, se ejecuta el algoritmo para así empezar las iteraciones al resultado deseado [15] Se establece la opción en devaluar los tramos por niveles de severidad en patologías presentes. Esto para establecer y simplificar a 3 parámetros que determinan las condiciones que se presentan los tramos y dirigir el análisis a la ejemplificación fotográfica de severidad de daños facilitada por el Manual PCI en Manual de Daños referente a las patologías generadas en concretos asfálticos, figura 4, o concretos hidráulicos.



Figura 4. Niveles de severidad en piel de cocodrilo para carpetas asfálticas [16].

Estas 3 condiciones también basan en la funcionalidad de los tramos, para un presupuesto el departamento de gestión vial decide tomar como factor la calidad en el tránsito (revisar sección de Manual de Daños en Método PCI) la primera condición representa el 100% (1) esto de mano a los niveles de severidad en cada patología que pueda presentar el tramo donde no es necesaria la intervención o es parte del mantenimiento preventivo para gestión vial, la segunda 66% (2) donde es necesaria la intervención parcial en reparaciones al tramo y la tercera en un 33% (3) esta se aplica a los tramos que requieren intervención total, una reconstrucción, y así se aplica según los materiales en análisis según los niveles de severidad y opciones de reparación que indiquen las patologías (tener en claro que se toma en cuenta únicamente el material para efectos de presupuesto ya que no se evalúan factores para llevar a cabo reparaciones o similar en los tramos, se va inventariar los elementos y estimar un precio donde quiere decir que estas 3 condiciones indican en efecto práctico en cuanto porcentaje queda el tramo ya devaluado).

Para un modelo de acera, se obtiene el ancho de los 21 cuadrantes analizados, se extrae la longitud de acera que estos representan con 26975.49 metros que equivale a un 24.42% del total en aceras para corroborar que entra en el mínimo de muestra establecido con rango de una desviación estándar de 0.5 y un nivel de confianza del 90%.

Lo siguiente que debe hacer es convertir el nivel de confianza en una puntuación Z. Estas son las puntuaciones Z para los niveles de confianza más comunes:

90 % – Puntuación Z = 1,645

95 % – Puntuación Z = 1,96

99 % – Puntuación Z = 2,576

Se tabulan las muestras y se obtiene el valor de ancho promedio para modelo de acera de 1.80 cm, cuadro 1.

Cuadro 1. Muestreo de ancho de acera.

Muestreo de acerras	long (m)
1	1.5
2	2.2
3	1.4
4	1.7
5	1.6
6	1.9
7	1.3
8	1.5
9	1.9
10	2
11	1.9
12	1.4
13	1.8
14	1.7
15	2
16	2
17	2
18	2
19	2.6

20	2
21	1.8
Promedio	1.8
Desviación estándar	0.31
Error estándar	0.07

Para esta última etapa de clasificación de elementos que comprenden la red vial cantonal en el distrito de San Isidro, se determinan las estructuras necesarias para el manejo de cuerpos de agua. En seguida, se obtiene la capa de cauce y drenaje del SNIT que contiene la hidrografía nacional y se plantea que donde se intersequen los tramos de cada camino con un vector de esta hidrografía tiene que ubicarse uno de estos elementos.

A la hora de tomar en cuenta las intersecciones que generan los cuerpos de agua con una la red vial se genera con herramientas vectoriales de QGis, una interseccion vectorial a las capas de cauce y drejane que cubre el distrito con las capas de que corresponden a caminos de lastre, concreto asfáltico y concreto hidráulico para de esta manera ubicar los siguientes elementos: puentes, alcantarillas de cuadro y pasos de alcantarilla

En la Figura 5 se muestra la hidrografía que cubre el distrito.

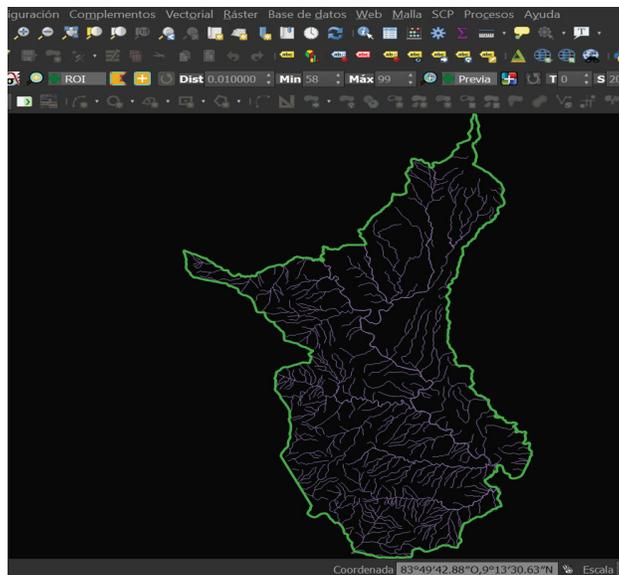


Figura 5. Capa vectorial de la hidrografía del distrito. Por medio de la herramienta QGis 3.10.0 (2022).

En seguida, con la herramienta de intersección vectorial, se procede a ubicar cada una de las intersecciones presentes con las capas de lastre, mezcla asfáltica o concreto hidráulico, figura 6.

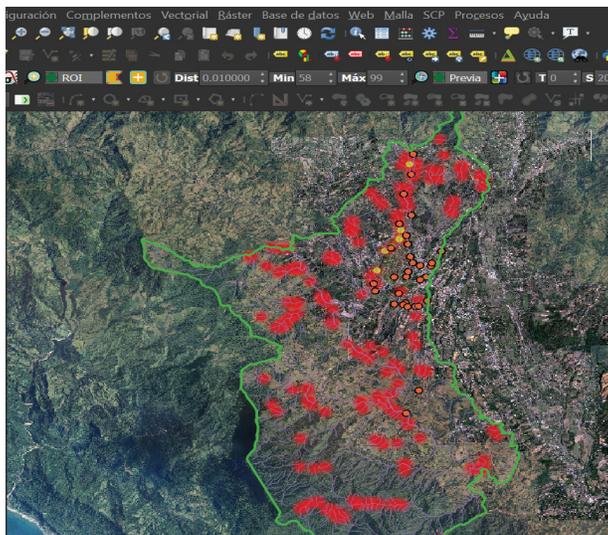


Figura 6. Intersección de los tramos de la red vial con la hidrografía.
Por medio de la herramienta QGis 3.10.0 (2022).

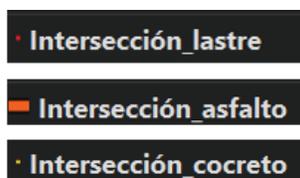


Figura 7. Simbología para las intersecciones.

Las intersecciones muestran tres tipos de cuerpos afluentes, los cuales son río, quebrada y quebrada intermitente.

Resultados

Cuando se haya completado la clasificación y el ajuste de las capas vectoriales, figura 8, para estas que indican los materiales se procede a codificar para enseguida evaluar la condición de dicho camino con respecto a los niveles de severidad que pueden mostrar las patologías.

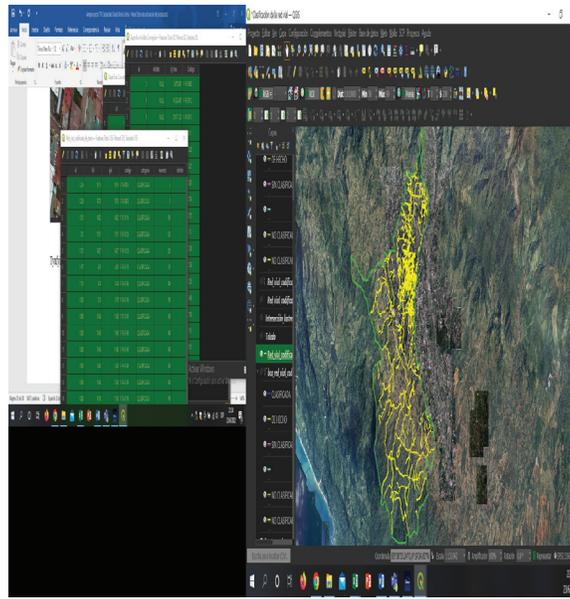
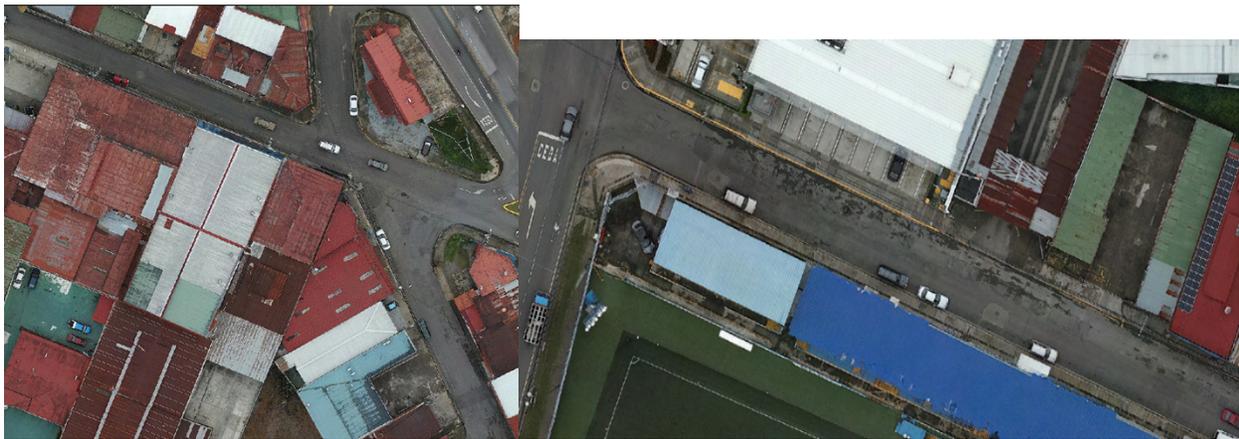


Figura 8. Visualización de las capas de la red vial que comprenden los materiales de lastre, mezcla asfáltica y concreto hidráulico. Por medio de la herramienta QGis 3.10.0 (2022).



(A)

(B)



(C)

Figura 9. A,B,C Visualización de los caminos de la red vial que comprenden las condiciones 1(A), 2(B) y 3(C) para devaluación en mezcla asfáltica. Por medio de la herramienta QGis 3.10.0 (2022).

Para poder determinar las tres condiciones en las que podía encontrarse un tramo se basó en la observación de imágenes satelitales y realizar comparación con los ejemplos que ofrecen los niveles de severidad en patologías para caminos sin pavimentar y caminos pavimentados. En la figura 9 A, B, C se muestra la ejemplificación de los caminos que presentan las condiciones planteadas y revisadas en conjunto a los ingenieros del departamento de gestión vial para otorgar valor a la superficie analizada.

Una vez se hayan abarcado todos los parámetros establecidos para estimar el presupuesto que comprende la red vial cantonal en el distrito de San Isidro, se desglosa de la siguiente manera en el cuadro 2.

Cuadro 2. Área y valor de los terrenos.

Tabla resumen caminos		
Total área y valor de los terrenos donde se ubica la red vial cantonal del distrito de San Isidro	5.288	₡76 164 246 752.24
Total área y valor de los tramos de lastre en la red vial cantonal del distrito de San Isidro	1.061	₡1 493 365 958.43
Total área y valor de los tramos de mezcla asfáltica en la red vial cantonal del distrito de San Isidro	0.557	₡16 325 886 028.38
Total área y valor de los tramos de concreto hidráulico en la red vial cantonal del distrito de San Isidro	0.0555	₡2 327 964 498.66
Total longitud y valor de los tramos con cordón y caño en la red vial cantonal del distrito de San Isidro	110.453	₡9 829 287 228.71
Total longitud y valor de los tramos con cuneta en la red vial cantonal del distrito de San Isidro	93.893	₡1 173 661 145.00
Total longitud y valor de los tramos con acera en la red vial cantonal del distrito de San Isidro	110.453	₡1 627 887 219.89

Se establece hacer la mayor cantidad de levantamientos mediante naves no tripuladas que aporten precisión al modelo y para mantener calidad en la información se deduce en realizar levantamientos periódicos. El periodo será establecido por la Municipalidad para así actualizar en conjunto el modelo, ya que se encontraron expedientes que no han sido actualizados durante más de 20 años y en zonas donde las imágenes de satélite presenten mayor incertidumbre permitan dichas correcciones; y con esto paulatinamente se facilita la evaluación de los tramos mediante la metodología PCI en un modelo manejado en un sistema de información geográfica.

Se obtiene el valor total de los terrenos que abarcan la red vial para un total de 76 164 246 752.24 de colones en 5.288 kilómetros cuadrados, para hallar esta área fue necesario extraer el derecho de vía de los expedientes físicos que le corresponde a cada código de camino y gracias a las zonas homogéneas establecidas por el Ministerio de Hacienda asignar el valor por metro cuadrado que le corresponde a cada tramo. Con respecto al detallado y la visualización, para un mejor criterio o calidad en los resultados, se recomienda aumentar el nivel de detalle donde los tramos no se aprecien de forma correcta debido a vegetación o desfase de imagen para así a lo largo de la evaluación de caminos con la información integrada correctamente aplicar de manera óptima la clasificación de PCI que debido a escasos recursos en un gobierno local no permite enviar personal calificado en medidas de evaluar los caminos. Se estima el valor total en tramos de lastre que presentan tres tipos de condición y abarcan 1.061 kilómetros cuadrados con un monto de 1493 365 958.43 de colones.

Se estima el valor total en tramos de mezcla asfáltica que presentan tres tipos de condición y abarcan 0.557 kilómetros cuadrados con un monto de 16 325 886 028.38 de colones.

Se estima el valor total en tramos de concreto hidráulico que presentan tres tipos de condición y abarcan 0.0555 kilómetros cuadrados con un monto de 2 327 964 498.66 de colones.

Para continuar con los elementos de cordón y caño, cunetas y acera se hallan los tramos que pueden contener cordón y caño o cunetas, luego se extraen los tramos con acera, una vez esto asignó el valor de longitud de acera al cordón y caño para representar que todas las aceras cuentan con este elemento y así se obtuvo la diferencia en la longitud hallada para cordón y caño o cunetas que es asignada a longitud de cunetas. Se estima el valor total en tramos con cordón y caño que abarcan 110.452 kilómetros lineales con un monto de 9 829 287 228.71 de colones.

Se estima el valor total en tramos con cunetas que abarcan 93.893 kilómetros lineales con un monto de 1 173 661 145.00 de colones.

Se estima el valor total en tramos con acera que abarcan 110.452 kilómetros lineales con un monto de 1 627 887 219.89 de colones.

Se obtiene el valor total que abarca cada elemento presente en la intersección de la red con un cuerpo de agua, ya sea quebrada intermitente, quebrada o río, cuadro 3. Este desarrollo se presenta de manera más general en cuanto a las características de los elementos ya que llega a ser parte de la base necesaria para el departamento de gestión vial en avanzar con el inventariado de puentes y similares. Las intersecciones muestran tres tipos de cuerpos afluentes, los cuales son río, quebrada y quebrada intermitente.

Cuadro 3. Valor en alcantarillas de cuadro, pasos de alcantarilla y puentes.

Tabla resumen intersecciones con cauce o drenaje			
Alcantarillas de cuadro	En caminos de lastre	∅312 354 166.67	∅446 500 000.00
	En caminos de mezcla asfáltica	∅50 916 666.67	
	En caminos de concreto hidráulico	∅83 229 166.67	
Pasos de alcantarilla	En caminos de lastre	∅14 004 000.00	∅120 901 200.00
	En caminos de mezcla asfáltica	∅106 897 200.00	
Puentes bailey	En caminos de lastre	∅214 500 000.18	∅429 000 000.37
	En caminos de mezcla asfáltica	∅214 500 000.18	
Puentes MOPT con paso peatonal	En caminos de mezcla asfáltica	∅524 088 888.74	∅524 088 888.74
Puentes MOPT sin paso peatonal	En caminos de lastre	∅2 108 333 332.50	∅3 708 333 331.90
	En caminos de mezcla asfáltica	∅1 599 999 999.40	

Se observa que, para una mejor estimación y evaluación de estructuras más específicas como puentes, se utilice el equipo y metodología planteada en “Guía para la determinación de la condición de puentes en Costa Rica mediante inspección visual”.

La metodología pretende crear un modelo sin interacción en campo, pero siempre es recomendado realizar verificaciones en campo sobre valores o proyecciones que no se presenten como indicadores reales en un modelo, por eso se recomienda aumentar los estudios como en cauces para así poder controlar de una mejor manera el riesgo que puede presentar una estructura ya sea por sus dimensiones si planificación, estructuras obsoletas, provisionales o sin alguna intervención, ya que es tediosa la actualización de inventarios físicos el flujo de proyectos atrasa a las cuadrillas de campo completar dicha actualización por eso se recomienda partir de esta base de datos en el desarrollo de proyectos donde se asignen las características a un SIG de lo que se vaya realizando a tiempo real.

El total en alcantarillas de cuadro, figura 10, es de 446 500 000.00 de colones.

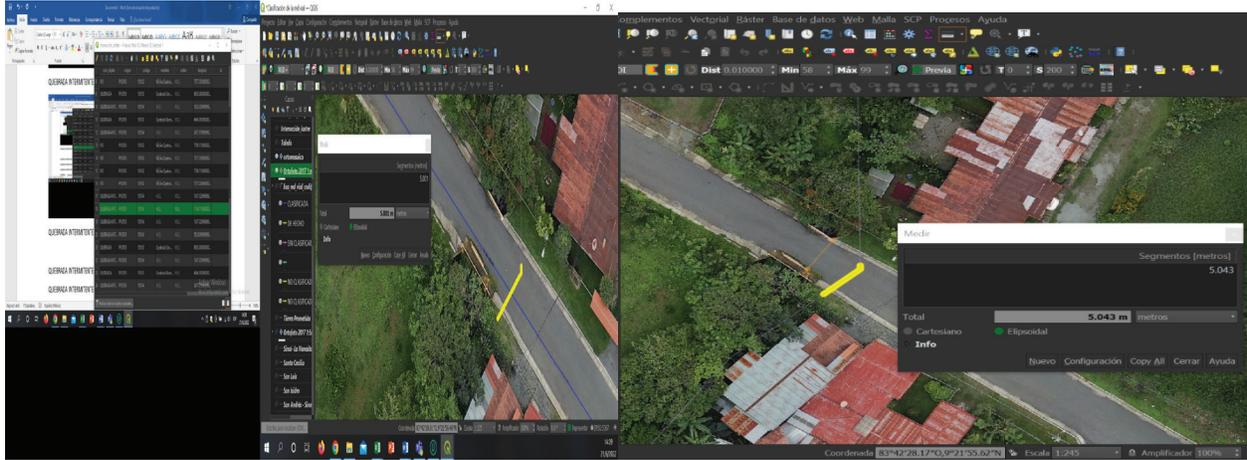


Figura 10. Modelos de alcantarilla de cuadro en intersección con tramo de mezcla asfáltica. Por medio de la herramienta QGis 3.10.0 (2022).

El total en pasos de alcantarilla, figura 11, corresponde a 120 901 200.00 de colones.

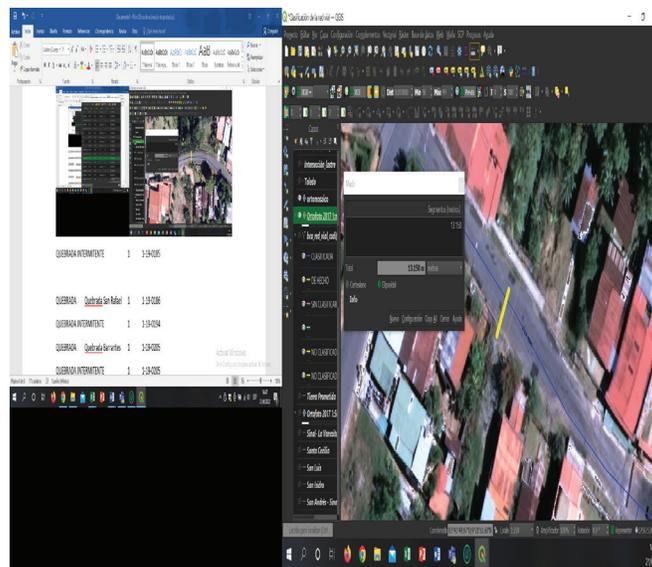


Figura 11. Pasos de alcantarilla en tramos de mezcla asfáltica. Por medio de la herramienta QGis 3.10.0 (2022).

En cuanto a los puentes Bailey, figura 12, el total es de 429 000 000.37 de colones.

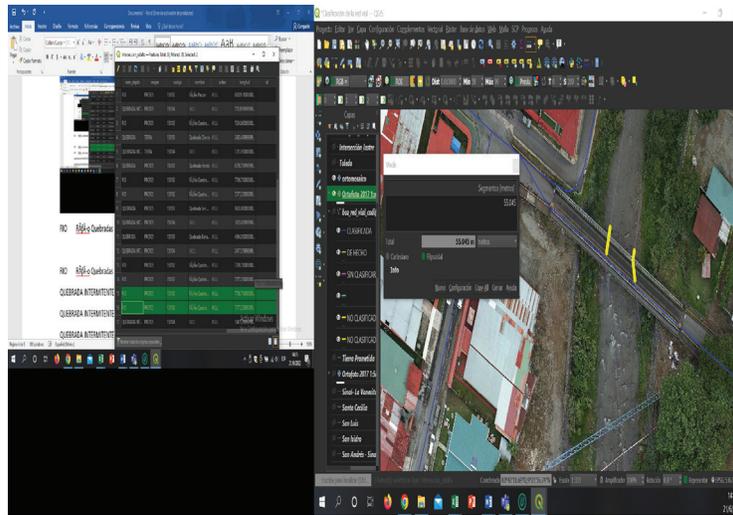


Figura 12. Puente Bailey en intersección con tramo de mezcla asfáltica. Por medio de la herramienta QGis 3.10.0 (2022).

En puentes tipo MOPT con paso peatonal, figura 13, se estimó un total de 524 088 888.74 de colones.

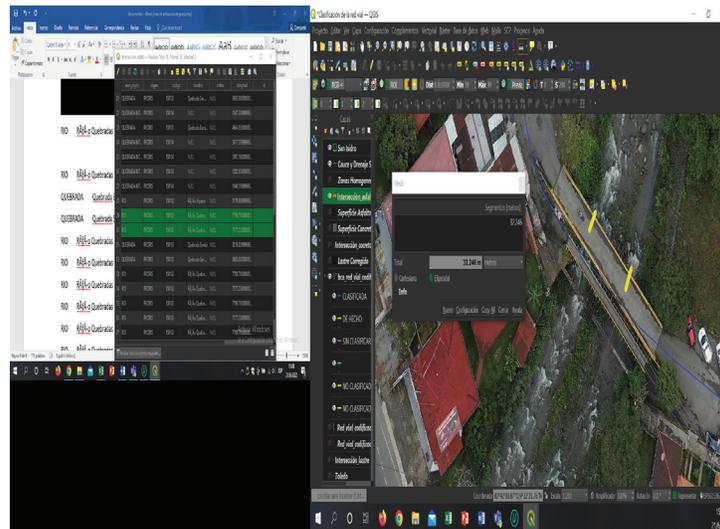


Figura 13. Puente tipo MOPT con paso peatonal en intersección con tramo de mezcla asfáltica. Por medio de la herramienta QGis 3.10.0 (2022).

El total en puentes tipo MOPT sin paso peatonal, figura 14, es de 3 708 333 331.90 de colones.

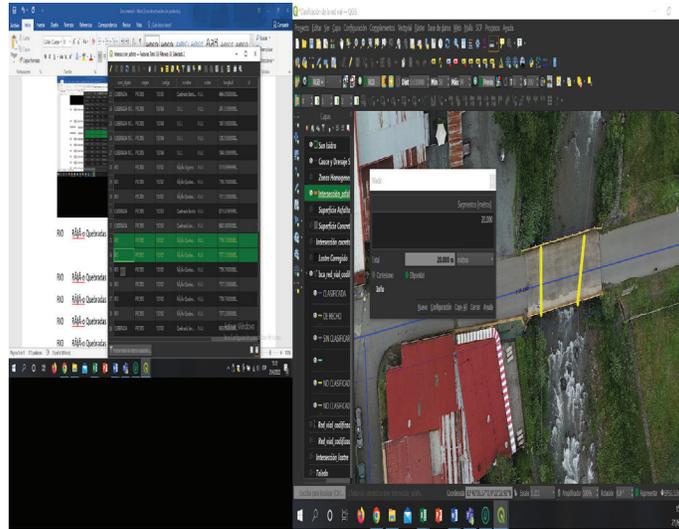


Figura 14. Puente tipo MOPT sin paso peatonal en intersección con tramo de mezcla asfáltica. Por medio de la herramienta QGis 3.10.0 (2022).

Se concreta la estimación del presupuesto paramétrico en un total de 113 724 622 252.32 colones.



Figura 15. Visualización de orto-mosaico 2.5cm. Por medio de la herramienta QGis 3.10.0 (2022).

Conclusiones y/o recomendaciones (discusión)

Se logra recaudar la mayor cantidad de información para caracterizar los elementos básicos que comprende la red vial cantonal en el distrito de San Isidro de El General en Pérez Zeledón y estimar un presupuesto paramétrico de esta, la valoración que fue determinada puede cambiar de manera que se vaya interiorizando en las especificaciones de cada elemento por ejemplo en los puentes que se presentan como estructuras más complejas en la ingeniería, sus detalles conforme a la hidráulica e hidrología exigen una investigación aparte para establecer un valor más exacto [17].

Mediante la información obtenida, imágenes satelitales, levantamiento mediante nave no tripulada, figura 15, capas vectoriales, expedientes físicos y visitas de campo se integran a un modelo en la cobertura del distrito, se extraen los detalles relevantes mediante las herramientas que un API ofrece en plataformas o SIG, como lo es QGis, sin embargo, en un sistema como lo es una red vial cantonal sus partes pasan en constante deterioro, reparación, reconstrucción, construcción y apertura de nuevas vías, por esta razón la metodología es parte de una base de datos que necesita actualizarse al paso de su desarrollo.

Gracias a comandos específicos que se aplicaron a la información digitalizada, se califican y cuantifican las características presentes en los elementos que se analizaron para determinar la red vial, a pesar de que no se haya aplicado una cuantificación específica mediante la clasificación PCI la metodología permite comparar las imágenes referentes al área de análisis con las imágenes de ejemplificación para daños en el manual PCI, el método parece cumplir su optimización en evaluar ya que por parte del departamento tampoco se realiza esta clasificación en aras de avanzar la actualización de la red y con esto se parte para completar la evaluación del cantón y facilitar una base de información óptima en su uso y actualización. Se determina una metodología para que mediante el uso de SIG se pueda optimizar la caracterización de la red vial, de manera que el desarrollo del presupuesto para toda la red vial cantonal aumente su avance notablemente.

Se concluye que, en el desarrollo de esta metodología planteada, el Departamento de Gestión Vial avanzó con su caracterización de la red en los caminos fuera del distrito en análisis; la comparación se realizó con la cantidad de códigos que se lograron abarcar por medio de la Municipalidad contra los códigos que se abarcaron en este trabajo. La Municipalidad completó la caracterización de ocho códigos de caminos, mientras que en este trabajo se lograron caracterizar 356 códigos de caminos; por lo tanto, la metodología planteada es óptima.

Referencias

- [1] Humacata, L. (2020). *Sistemas de Información Geográfica, Aplicaciones para el análisis de clasificación espacial y cambios de uso de suelos*. Impresiones Buenos Aires.
- [2] MOPT. (2014). *Manual de especificaciones técnicas para realizar el inventario y evaluación de la Red Vial Cantonal (Decreto No. 38578-MOPT- 21-10-2014)*. San José: Gaceta.
- [3] Hird, J., DeLancey, E., McDermid, G., & Kariyeva, J. (2017). Google Earth Engine, datos satelitales de acceso abierto y aprendizaje automático en apoyo del mapeo probabilístico de humedales de área grande. *MDPI Remote Sensing*, 9-1315.
- [4] Paul Mather, B. T. (2009). Métodos de clasificación para datos de detección remota. En B. T. Paul Mather, *Métodos de clasificación para datos de detección remota* (págs. 54-74). New York: Taylor y Francis Group.
- [5] Castañeda, R. A. (2021). Implementación del método máquinas de soporte vectorial en bases de datos espaciales para análisis de clasificación supervisada en imágenes de sensores remotos. *Revista Cartográfica*, 2-6.
- [6] Frank, I. N. (2017). *Teoría-Teledetección Espacial*. Geomática Ambiental S.R.L.

- [7] Eyco, L. (22 de Marzo de 2021). *¿Por qué es tan importante el Índice de Reflectancia Solar (SRI) para la construcción y cómo se mide?* <https://www.laboratorioeyco.com/por-que-es-importante-el-indice-de-reflectancia-solar-en-la-construccion/#queesreflectanciasolar>
- [8] Basemaps, M. I. (07 de 2020). *Maxar.com*. <https://resources.maxar.com/imagery-basemaps>
- [9] Congelo, L. (2017). *Semiautomatic classification manual-v5*. Obtenido de Semiautomatic classification manual-v5: https://semiautomaticclassificationmanual-v5.readthedocs.io/es/latest/remote_sensing.html
- [10] Buzai, G. D. (2011). Geografía y Sistemas de Información Geográfica. Evolución Teórico Metodológica Hacia Campos Emergentes. *Revista Geográfica de América Central*, 2(48E), 15-67.
- [11] Lythe, M. (2020). *Automating land classification with machine learning*. <https://www.lynker-analytics.com/the-blog/2020/4/24/automating-land-classification-with-machine-learning>
- [12] NASA Programa de capacitación en ciencias aplicadas. (22 de Octubre de 2015). *ARSET Fundamentos de la teledetección*. Fundamentals of Remote Sensing: https://appliedsciences.nasa.gov/sites/default/files/Fundamentals_RS_Session2_Land_Final.pdf
- [13] Mishra, S. (2017). Aprendizaje no supervisado y agrupación de datos. *Towards Data Science*. <https://towards-datascience.com/unsupervised-learning-and-data-clustering-eeecb78b422a>
- [14] Google Motor de Tierra. (28 de 10 de 2020c). *Supervised Classification*. <https://developers.google.com/earth-engine/guides/classification>
- [15] Google Motor de Tierra. (20 de 10 de 2020b). *Unsupervised Classification (clustering)*. <https://developers.google.com/earth-engine/guides/clustering>
- [16] Vásquez Varela, L. R. (2002). *Índice de condición del pavimento (PCI) PARA PAVIMENTOS ASFÁLTICOS Y DE CONCRETO HIDRÁULICO EN CARRETERAS*. Manizales: ingepav.
- [17] Ministerio de Obras Públicas y Transportes. (2013). *TERMINOS DE REFERENCIA TECNICOS PARA ESTUDIOS HIDROLOGICOS E HIDRAULICOS PARA PUENTES*. *tr-hidrologicos-hidraulicos.pdf*. <https://www.mopt.go.cr/wps/wcm/connect/27e089c0-24bf-47e4-b3d4-90bb757d77a7/tr-hidrologicos-hidraulicos.pdf?MOD=AJPERES>

Comparative analysis of traditional methods and a deep learning approach for multivariate imputation of missing values in the meteorological field

Análisis comparativo de algoritmos tradicionales y un modelo de aprendizaje profundo para la imputación multivariada de valores faltantes en el campo meteorológico

Ana Cristina Arias-Muñoz¹, Susana Cob-García², Luis-Alexander Calvo-Valverde³

Fecha de recepción: 21 de julio, 2023
Fecha de aprobación: 18 de octubre, 2023

Arias-Muñoz, A.C; Cob-García, S; Calvo-Valverde, L.A. Comparative analysis of traditional methods and a deep learning approach for multivariate imputation of missing values in the meteorological field. *Tecnología en Marcha*. Vol. 37, N° 3. Julio-Setiembre, 2024. Pág. 33-47.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v37i2.6746>

- 1 Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica.
 cristina.arias.munoz@gmail.com
- 2 Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica.
 susanacob254@gmail.com
- 3 Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica.
 lcalvo@itcr.ac.cr

Keywords

Data imputation; EMB; MissForest; LSTM; time series.

Abstract

Climate observations are the groundwork for several real-world applications such as weather forecasting, climate change monitoring and environmental impact assessments. However, the data is mostly measured and recorded by external devices exposed to numerous variables, causatives of malfunctions and, therefore, missing values. Nowadays, data imputation in the time series field has been researched in depth and a wide variety of methods have been proposed, where traditional classification and regression algorithms predominate, even though there are also deep learning approaches that manage to capture temporal relationships between observations. In this article, a comparative analysis between a classification imputation algorithm, a regression imputation algorithm, and a deep learning imputation model is made: MissForest algorithm, based on random trees; Expectation Maximization with Bootstrap (EMB), the maximum likelihood estimation algorithm; and a proposed deep learning model, based on the Long-Short Term Memory (LSTM) architecture. Data from the Costa Rica meteorological field were used, which consist of multivariate data coming from several weather stations in the same geographical area.

Palabras clave

Imputación de datos; EMB; MissForest; LSTM; series de tiempo.

Resumen

Las observaciones climáticas son la base para varias aplicaciones del mundo real, como el pronóstico del tiempo, el monitoreo del cambio climático y las evaluaciones de impacto ambiental. Sin embargo, la mayoría de los datos son medidos y registrados por dispositivos externos expuestos a numerosas variables, causantes de mal funcionamiento de los dispositivos y, por lo tanto, de los valores faltantes. En la actualidad, se ha investigado en profundidad la imputación de datos en el campo de las series temporales y se han propuesto una gran variedad de métodos, donde predominan los algoritmos tradicionales de clasificación y regresión, no obstante, también existen enfoques de aprendizaje profundo que logran capturar relaciones temporales entre observaciones. En este artículo se realiza un análisis comparativo entre un algoritmo de clasificación, un algoritmo de regresión y un modelo de aprendizaje profundo: algoritmo MissForest, basado en árboles aleatorios; Expectation Maximization with Bootstrap (EMB), el algoritmo de estimación de máxima verosimilitud; y una propuesta de un modelo de aprendizaje profundo, basado en la arquitectura Long-Short Term Memory (LSTM). Se utilizaron datos del campo meteorológico de Costa Rica, los cuales consisten en datos multivariados provenientes de varias estaciones meteorológicas en una misma zona geográfica.

Introduction

In the field of time series, missing data is a common problem and, at the same time, it's difficult to solve. Missing data can be a result of multiple reasons: noisy data, chaotic signals, network communication failures, sensor maintenance problems, damage to observation equipment, etc.

Among the options researchers have used to solve the missing data problem are data interpolation and data imputation. Both solutions seek to fill in or “guess” those missing data using the available information. By using statistical methods for imputation, good estimates can be obtained from uncollected data when the time series have a small number of gaps. However, it's difficult to predict consecutive data in time series [1].

Filling in missing data in time series usually involves some assumptions, but data should be imputed as precisely as possible to avoid data distortions that can lead to flawed or undesirable results, including inaccurate predictions depending on the use cases or problems in the decision-making process for policy formulation [2]. Most of the best performing standard algorithms for data imputation rely on correlations between attributes to estimate missing data values.

Since the mid-1980s, sophisticated imputation methods have been introduced, including expectation maximization (EM), weight estimation methods, K-Nearest Neighbors, multiple imputation, and Bayesian imputation.

The current research focuses on the Expectation Maximization with Bootstrap (EMB) and MissForest (Random Forests for missing data) algorithms, and a proposed LSTM neural network. An evaluation and comparison of the aforementioned imputation methods is carried out in regards to their performance in the multiple and multivariate imputation of time series, with data from the Costa Rican climatology area.

One of the advantages of using machine learning is that they are usually more flexible than standard statistical models, as they can capture high-order interactions between data, resulting in better predictions. Deep learning methods hold great promise for time series forecasting, namely machine learning of time dependency and automatic handling of time structures such as trends and seasonality [3].

To successfully execute a comparative analysis and performance evaluation, we used the metrics Mean Absolute Error (MAE), Root Mean Square Error (RMSE), Coefficient of determination (R²) and execution time (time the algorithm or model takes to complete the data imputation process). For the execution time of the model, training time is not considered.

In this paper, we will refer to season or weather station as a specific area or zone that has been used to obtain, measure and process data from the different meteorological phenomena that occur in the atmosphere. This research proposes the use of multiple (several geographical seasons with similar climatology) and multivariable (several variables) data for the prediction of missing data.

Related work

It is of interest, for this research, to evaluate time series imputation in multiple and multivariable data using the algorithms: Expectation Maximization with Bootstrap (EMB), MissForest (a type of Random Forest) and a deep learning model based on Long Short-Term Memory (LSTM).

In the article by Jerez et al. [4], it is concluded that the use of machine learning techniques is the best approach when it comes to imputing data and obtaining significant improvements in terms of accuracy prediction. In the article by Liu et al. [5], results show that multiple data imputation methods outperform other approaches in handling missing data. In the article by Quinteros et al. [6], it's determined that multiple data imputation can be successful in reconstructing a dataset with better performance when covariates from other seasons are included.

To expand on the EMB algorithm, the following results presented by Chen et al. [7] were used. Here, EMB was used to solve the problems of scarcity of rain registered in the available time series and it was compared against the DA (Data Augmentation) algorithm. With the increase

in the scarcity rate from 0% to 60%, in general, the variance in the EMB algorithm was not less than 86.00 and it fitted the observed value better than the DA algorithm. Therefore, the dataset interpolated by the EMB algorithm was much better than the one interpolated by the DA algorithm since it was closer to the observed value [7]. Also, the EMB imputation method can be applied to the imputation of missing data during periods of high flow, periods of normal flow, or periods of low flow. This fact should be considered an important advantage of the EMB algorithm [7].

The other algorithm of interest is Random Forest, used in [2, 8]. [2] show that, in general, Random Forests performed adequately and slightly better compared to linear interpolation and ARIMA. RMSE is used as a metric to assess the effectiveness of data imputation. It is worth mentioning that in this research the main analysis does not focus on the behavior of the Random Forest algorithm. Different algorithms were compared regarding missing gaps in water flow patterns, Random Forest shows an acceptable behavior (close to the average).

In the research carried out by Cao in [9], most RNN-based methods, except GRU-D, demonstrate significantly better performance on imputation tasks than non-RNN (Non-Recurrent Neural Networks) algorithms. It is emphasized that GRU-D does not impute the missing values explicitly. M-RNN uses an explicit imputation procedure and achieves remarkable imputation results. The BRITS (Bidirectional Recurrent Imputation for Time Series) model significantly outperforms all reference models. The results of the experiments indicate that BRITS demonstrates more accurate results for both imputation and classification/regression than state-of-the-art methods. It is important to clarify that the recurrent layer in the BRITS architecture is based on LSTM as RNN [9].

Experimental design

Data statement

Data not available. For this research, climatological data captured by ICAFE (Instituto del Café de Costa Rica), a non-state public entity, is used, strictly, to evaluate the process of planting and harvesting coffee by said institution.

In this section, it is furtherly described the data available for this research. In summary, we used data on weather stations belonging to the same geographical area. Each weather station has the variables: precipitation, maximum temperature, outdoor temperature, dew point and outdoor humidity. The amount of data available ranges from December 1st, 2013 to April 30th, 2015, giving a total of 12,382 observations (recorded per hour) for each weather station.

Evaluation metrics

The response variables correspond to the metrics that will be used as a comparative value between the algorithms and the model. MAE (Mean Absolute Error), RMSE (Root Mean Squared Error), R2 (Coefficient of determination) and execution time (time taken by the algorithm to perform the imputation of data).

Dataset

The dataset used in this research was provided by the Costa Rican Coffee Institute (ICAFE), which has a series of sensors in different areas around the country where multiple variables of the Costa Rican weather are monitored. However, for various reasons, data has not always been able to be collected effectively.

ICAFE datasets are made up of 32 weather stations or seasons, where each weather station has multiple variables. For the purposes of this study, the variables are technically delimited to outdoor temperature (in Celsius), maximum temperature (in Celsius), outdoor humidity (percentage of relative humidity), dew point (in Celsius) and precipitation (in cubic millimeters).

It is important to clarify that each station has 2 sensors, one outdoors and the other located in a warehouse, so indoor and outdoor humidity may not be correlated due to factors such as air conditioning or fans in the warehouse.

Four datasets were used in this research (seasons 9, 10, 11 & 12), coming from weather stations located in the Los Santos area, so all of them have very similar characteristics to each other (regarding their geographic location and climatic characteristics).

Figure 1 shows the data analysis carried out at the 32 stations provided by ICAFE, the columns represent the year, the rows the weather station number and the blank spaces represent missing days in the time series. When the blank space between the data is small, it can be assessed whether what is missing are hours or days that could be filled in in order to achieve a more complete time series (under criteria explained later). When the blank space is greater than 2 pixels, according to the graph, it can be understood that more than 2 consecutive days of data are missing.

The weather stations are grouped according to the geographical area they belong to (geographical zones are distinguished from each other by different colors). Some of the cells in white can be worked on (filled in), assuming that these are days or hours that don't usually show very variant weather behaviors and that the edges (previous and after hours) that surround the missing gap in the data exhibit that the weather has not changed significantly during that time. The idea of filling in this data is to convert the blanks to the respective color of the zone, in order to produce a more robust dataset to use in training.

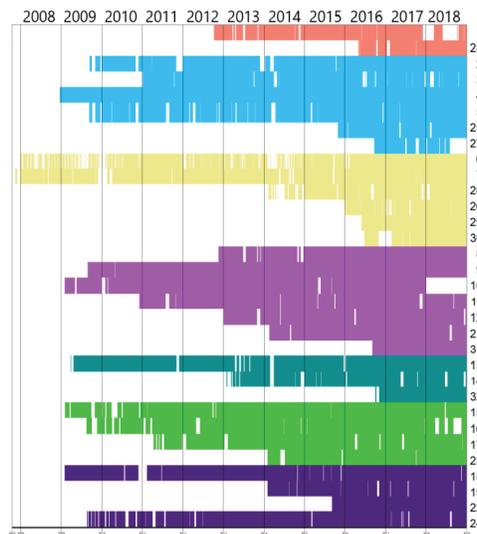


Figure 1. Analysis of the 32 ICAFE weather stations.

Factor selection

All possible factors that influenced the experiments are listed below.

- **Datasets:** Real data provided by ICAFE was used, data on weather stations belonging to the same geographical area identified by the numbers 9, 10, 11 and 12. Each season has the variables: precipitation, maximum temperature, outdoor temperature, dew point and outdoor humidity. These variables were chosen because they share some correlation between them. The amount of data available for each weather station ranges from December 1st, 2013 to April 30th, 2015, giving a total of 12,382 observations (recorded per hour).
- **Train, validation and test sets:** The data was divided into 80% for training, 10% for validation and 10% for testing.
- **Missing data:** Time series datasets with missing data at 1%, 3%, 5%, 10% and 20% rates were generated from the original datasets previously mentioned. This means, for each original dataset (each weather station), another five datasets were generated, each one with a different missing data rate.

Selection of the experimental design

The proposed machine learning model was trained, validated and tested with season 9 and it predicted data for seasons 10, 11 and 12, resulting in 15 experiments. It was compared to another 30 new experiments from the EMB and MissForest results, resulting in a total of 45 experiments in this section.

Development environment

Next, the necessary tools and requirements for the preprocessing, implementation, execution and validation of the experiments are detailed.

- Python programming language: Use of the *keras* library, *missForest* library and other libraries: pandas, numpy, random, math, statsmodels, scipy, sklearn, matplotlib, ipython, wandb, tensorflow, kerastuner, keras, math, seaborn.
- R programming language: Use of the Amelia library and Rcpp.
- Operating system and minimum hardware: The tests were executed in Google Colab (Jupyter Notebooks), therefore, the technical specifications of the machine used are, Windows HP Pavilion with an Intel Core i3, 8GB RAM of 2.0 GHZ processor.

Data preprocessing

With the purpose of preprocessing the dataset, many factors had to be analyzed in order to obtain a dataset with similar characteristics between the seasons and their periodicity. The preprocessing process involves carrying out a series of transformations to the content of each weather station in order to reduce the noise present in the time series data and thus make the dataset as uniform as possible.

- From the 32 stations, new weather stations with the 5 variables of interest were generated: outdoor temperature (Temp Out), maximum temperature (Hi Temp), outdoor humidity (Out Hum), dew point (Dew Pt.) and precipitation (Rain).
- For each of the new weather stations, we proceeded to generate stations only with observations every 60 minutes, since it works as an adequate combination in quantity of data and periodicity according to the stations available in the study.

- The presence of the data in the 32 stations is analyzed. Two or more stations from the same geographical area are required and they must share the same time interval of data. This, in order to choose weather stations with similar characteristics (in their geographical location) and that contain an insignificant number of missing values (preferably cells with very small blank spaces), since the data group to be used must be as complete as possible to avoid introducing observations that deviate from the normal behavior of the data, which in turn can introduce noise to algorithms.
- Together with an expert from ICAFE, we proceeded to analyze the set of extracted data: the identification of stations with similar weather conditions (it is determined that the area of Los Santos, represented in purple, meets these characteristics), which datasets contain complete (or almost complete) data, the definition of the data filling criteria according to the number of missing hours (only blank spaces less than 4 hours are filled in) and the season of the year in which said data is missing. All the above was done in order to define the weather stations and intervals in the time series that will be the basis for training the machine learning model.
- We carried out an automatic data filling process through all stations 9, 10, 11 and 12 in the Los Santos area. This process consists of filling in any missing data less than or equal to 4 hours of data in a day. If the range of missing hours is greater, interval files are generated indicating the initial day with its initial time and the final date with its final time, thus identifying when the data could not be filled in since there was a time gap greater than 4 hours.
- The interval files generated for each station were analyzed to verify if it is feasible to manually fill in the data. The number of days in the missing gap were examined: which month of the year it is located, and, through observation of all the variables' behaviors, it is decided whether to fill in the data with data from previous days and check that the variables share a behavior similar to the days that directly adjoin the missing days.

According to the steps detailed above, it is determined that stations 9, 10, 11 and 12, with dates between December 2013 and April 2015, give us the possibility of having 4 stations with similar geographical conditions and each one with 12,382 observations, one observation per hour every day from December 2013 to April 2015.

Next, it was evaluated if the data follow a normal distribution, by using skewness and kurtosis. Skewness and kurtosis values between -2 and +2 are considered acceptable to demonstrate a normal univariate distribution (George Mallery, 2010). Cabello et al. (2010) and Bryne (2010) argued that the data is considered normal if the skewness is between -2 and +2 and the kurtosis is between -7 and +7 [10].

Unlike the other variables, precipitation has a distribution like the Pareto distribution [11]. Precipitation was the only variable that did not meet the requirement of following a normal distribution and is one of the assumptions required by the EMB algorithm when imputing the data, however, in the results section it will be expanded how EMB performed, with and without precipitation. The algorithm was able to impute missing values even when dealing with precipitation, without significantly raising the error.

Proposed machine learning architecture using LSTM

A couple of variations of LSTM architectures were considered by hyperparameterization with different tools such as Keras Tuner and Wandb. The deep learning architecture developed in this research is based on the architecture proposed by Alhamid in [12]. In his work, Alhamid

proposes an architecture based on 2 hidden layers, followed by 2 bidirectional LSTM layers and an additional hidden layer. The input is a sequence of events, and the output is the prediction of the next event in the sequence.

Based on the study by Sucholutsky [13], some recommendations and guidelines provided in his research are compiled for the present research: the use of the Adam optimizer and the suggestion of including a bidirectional RNN as future work; he uses 5 hidden layers, however, he concludes that additional layers do not improve performance.

The input layer of our model is a Sequential layer, followed by an LSTM layer with 64 units and uses 24 steps in the past (for prediction) and the 5 variables. The next layer is a Bidirectional layer that wraps an LSTM layer with 32 units and a 0.5 dropout. Next, there's a Gaussian Noise layer to add robustness (mitigate overfitting).

The next layer is a Repetition Vector with 1 step to the future, this layer works as a bridge between the encoder and decoder. Next, the decoder is defined as a mirror of the first LSTM encoder layer. Then, a Gaussian Dropout layer with a dropout probability of 0.5 is used.

Finally, the output layer is a Time Distributed layer that wraps a Dense layer, which outputs 1 step in the future for the 5 variables and has "relu" as activation function.

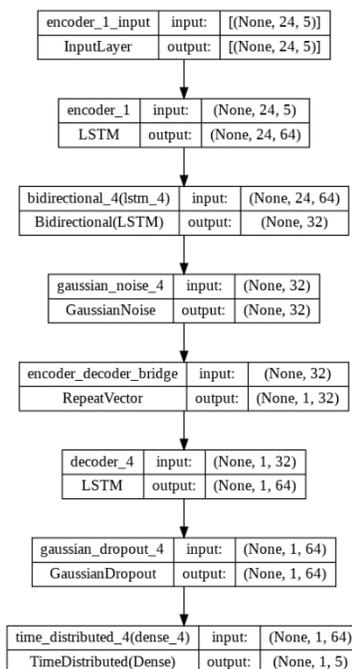


Figure 2. Proposed LSTM architecture.

Hyperparameterization

EMB

The EMB algorithm did not require any hyperparameterization (since trying to parameterize it did not provide improvements to the performance and added execution time), the missing data were imputed with the "default" configuration. The algorithm is represented in its most basic form by not specifying a time column, since this generates more processing time, therefore, the time complexity is not limited by some polynomial (referring to *polytime* and *splinetime* parameters from the Amelia library in R).

MissForest

The MissForest algorithm was not hyperparameterized (except for experimental design B, however, the “default” configuration neither other variant in configuration managed to address the problem of filling in consecutive data gaps). Adding more decision trees did not show improvements and the other default parameters applied well for the current case. Within the possibilities presented by the algorithm, the “fit” can be done on a weather station and the “transform” can be done on another weather station, unlike EMB, which can only impute on a weather station without carrying out any prior training or analysis.

LSTM

The LSTM model was hyperparameterized using the random search methodology on the parameters: timesteps, epochs, learning rate, merge mode and loss. The model that seems to minimize (RMSE, MAE) or maximize (R2) the metrics was chosen.

Table 1 shows the variables and values tested during hyperparameterization. To reduce the number of experiments, station 9 and station 10 sets were always used. To choose the best model, the results produced by RMSE, MAE and R2 were considered when predicting data for the 1%, 3%, 5%, 10%, and 20% missing rates.

Table 1. Hyperparameters and values used in the random search of the LSTM model parameters.

Hyperparameter	Tested Values	Selected Value
Batch size	128, 64, 32, 16	32
Activation function	relu, sigmoid	relu
Timesteps	72, 48, 24, 12, 5	24
Epochs	100, 80, 50, 20, 10	100
Learning rate	0.0001	0.0001
Merge mode	sum, mul, concat, ave	concat
Loss	mse	mse

Experiments: Results & Discussion

Experimental Design A

Weather station 9 dataset is used for training, validation and testing the proposed LSTM architecture. Then, the model predicts missing data from weather stations 10, 11 and 12. Missing data is selected at completely random cells (*timestamp x variable* cell).

Table 2 shows the results obtained for station 10. We evaluated metrics MAE, RMSE, R2 and Execution time for each algorithm (EMB, MissForest and LSTM model) at 1%, 3%, 5% and 10% of missing data. This means, 1% represents imputation on a station 10 dataset in which 1% of its data is missing, and so on with each of the percentages.

LSTM does show a higher error rate compared to MissForest and EMB. As limitations, it is found that EMB can only impute data using the same station (station 10 is used), MissForest can fit with one station and impute another station (fit with station 9 and imputation on station 10; only 80% of station 9 was used for fitting, since for the LSTM model 80% is for training).

The results based on RMSE metric show that MissForest and EMB do much better than the proposed LSTM architecture, indicating greater error when imputing, being MissForest the one with the best metrics overall. However, for 1%, 3%, 5% and 10% of missing data in R2, LSTM architecture competes with good metrics against MissForest and EMB algorithms.

Table 2. Experimental design A. Metrics resulting from data imputation on weather station 10 and training with station 9.

	EMB				MissForest				LSTM model			
	MAE	RMSE	R2	Execution time	MAE	RMSE	R2	Execution time	MAE	RMSE	R2	Execution time
1%	0.01	0.11	0.99	1.86 sec	0.001	0.05	0.99	56.00 sec	0.02	0.54	0.99	4.00 sec
3%	0.03	0.32	0.99	2.48 sec	0.01	0.24	0.99	55.00 sec	0.07	0.91	0.98	4.00 sec
5%	0.05	0.42	0.98	1.72 sec	0.02	0.30	0.99	65.00 sec	0.12	1.20	0.97	5.00 sec
10%	0.12	0.88	0.93	2.08 sec	0.05	0.65	0.96	37.00 sec	0.26	1.74	0.91	5.00 sec
20%	0.31	1.70	0.88	2.84 sec	0.17	1.24	0.92	52.00 sec	0.58	2.47	0.82	4.00 sec

Experimental Design B

This variant contemplates the possibility that the missing data is presented sequentially for all the variables, replicating the use case for when the sensor recording the weather data completely loses tracking of the variables for a period of 2 to 5 consecutive days until reaching 1%, 3%, 5%, 10% and 20% of missing data. Among the important findings, it was observed that MissForest completely fails to handle the imputation of consecutive data on all variables. Even though EMB assumes that the missing data is found randomly (missing at random assumption), it still manages to impute the missing data more effectively than the other algorithms in comparison. The proposed LSTM algorithm repeats data from previous windows, since it doesn't have information from other variables (only from the 24-hour window of past steps) and, therefore, imputation is not good.

Experimental Design C

Considering that recurrent neural networks require a lot of data for training and in the previous experiments the amount of data present per season is relatively little (1 year and 4 months), we proceeded to evaluate other ranges (in years). Seasons 8 and 9 coincide with data from 2014 to 2018 (doubling the amount of data). The algorithms are re-trained and retested, but with more data. Essentially, this design is like experimental design A, but using more data, and training with season 8 and imputing on season 9.

Metrics are very similar to the results from experiment A (less than half the data), regardless, there was a small improvement.

Table 3. Experimental design C. Metrics resulting from data imputation on weather station 9 and training with station 8.

	EMB				MissForest				LSTM model			
	MAE	RMSE	R2	Execution time	MAE	RMSE	R2	Execution time	MAE	RMSE	R2	Execution time
1%	0.01	0.10	0.99	4.66 sec	0.001	0.07	0.99	144.00 sec	0.02	0.52	0.99	12.00 sec
3%	0.02	0.21	0.99	4.9 sec	0.004	0.15	0.99	142.00 sec	0.06	0.79	0.98	12.00 sec
5%	0.03	0.30	0.98	5.00 sec	0.01	0.20	0.99	114.00 sec	0.10	1.03	0.96	12.00 sec
10%	0.07	0.55	0.96	5.17 sec	0.03	0.38	0.98	198.00 sec	0.22	1.43	0.92	23.00 sec
20%	0.22	1.21	0.89	5.43 sec	0.11	0.88	0.93	111.00 sec	0.50	2.04	0.79	23.00 sec

Experimental Design D

In this experimental design, a new dataset was created by using each variable from the season that was best correlated with the variable in question. A new mixed dataset that contains the 5 variables taken from the best correlated stations is created. To illustrate the above, if the precipitation variable from season 9 is to be imputed, one looks for which of the nearby stations 10, 11 or 12 has the best correlation regarding the precipitation variable and extracts that entire column of data. This goes the same way for the remaining variables.

We train the model with the new mixed dataset and impute on the original dataset with missing gaps. This experiment was not performed on EMB nor MissForest since it focuses on the training phase. EMB and MissForest results from experiment A were compared against the results of experiment D of the proposed LSTM. When comparing experiments A and D it was concluded that, despite the fact that the stations are imputed by variable in correlation with other stations in the same geographical area, when combining the station variables, the metrics do not improve and this could be explained due to the loss of the real behavior of the data and trend between the variables.

Experimental Design E

In this experimental design test, it is intended to simulate the scenarios of real cases to which ICAFE is exposed to when there is data loss (lack of battery in the solar sensor, missing at random hours due to short circuit, missing in ranges less than 24 hours due to desynchronization with the datalogger, among others). It is important to clarify that the missing data developed in this section were generated manually, simulating the possible scenarios of missing data in ICAFE (missing only a few or all variables for multiple consecutive or non-consecutive hours; mixing these cases for a weather station until reaching the missing data rate).

Next, in Table 4 the metrics obtained in this design are shown and it can be deduced that the LSTM model performs better than the EMB and MissForest imputation algorithms.

Table 4. Experimental design E. Metrics resulting from data imputation on weather station 10 and training with station 9.

	EMB				MissForest				LSTM model			
	MAE	RMSE	R2	Execution time	MAE	RMSE	R2	Execution time	MAE	RMSE	R2	Execution time
1%	0.05	0.78	0.98	2.18 sec	0.03	0.43	0.99	76.00 sec	0.02	0.40	0.99	5.00 sec
3%	0.14	1.32	0.94	2.35 sec	0.09	1.00	0.97	40.00 sec	0.08	0.93	0.98	5.00 sec
5%	0.23	1.68	0.92	2.18 sec	0.15	1.32	0.95	40.00 sec	0.13	1.25	0.96	5.00 sec

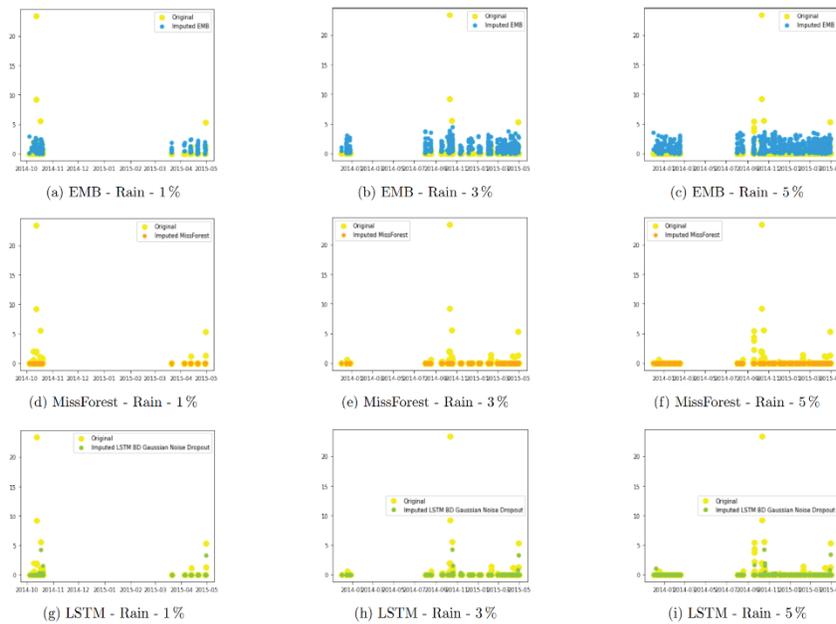


Figure 3. Experiment E, imputation for variable Rain with missing data at 1%, 3% and 5% rate.

If we look at the algorithm's predictions per variable (the original value is in yellow and the predicted value by the algorithm is in the other color), we can conclude that:

- Regarding the Rain variable, Figure 3 shows that EMB keeps imputing data, almost at random, in a range. MissForest does not try to predict the values or get close to an approximate and LSTM tries to predict the missing data in a more intelligent way by trying to follow the behavioral pattern of the data.
- Results for dew point, maximum temperature, outdoor humidity and outdoor temperature show that EMB is the algorithm that best deals with imputation of the missing data, MissForest does not try to predict the values or come close to an approximate and LSTM tries to predict the missing data the same by following the behavior patterns, however it has a lower limit that does not allow it to impute below itself, still, LSTM demonstrates it looks for trends and seasonalities to predict missing values.
- We raise the question if evaluating the same LSTM model but without an activation function will have an effect on the lower limit indicated in the previous point.
- Additionally, for each of the variables, it is evaluated an acceptance range (using a scale of minimums and maximums provided by ICAFE per variable and, furthermore, evaluating the website <https://www.tiempo3.com/north-america/costa-rica?page=today> and determining what could be the ranges in which a variable can vary from one hour to another). In this way it is established that:
 - » Rain: In the morning it changes little, about 0.33 mm every 3 hours, and at night the change between hours can go up to 6 mm. Minimum and maximum acceptable values: 0 – 25 mm. Accepted difference respecting the original value vs. the imputed value: 1 mm.
 - » Temp Out (outside temperature): There's abrupt changes when the sun comes in and out; can be up to 4 degrees. Minimum and maximum acceptable values: 10 – 40 degrees Celsius. Accepted difference respecting the original value vs. the imputed value: 2 degrees.

- » Hi Temp (maximum temperature): Must be greater than or equal to Temp Out. Minimum and maximum acceptable values: 10 – 40 degrees Celsius. Accepted difference respecting the original value vs. the imputed value: 2 degrees.
- » Out Hum (outside humidity): It can vary by 3% and when the sun rises, can change up to 5%. Minimum and maximum acceptable values: 40 – 100 %. Accepted difference respecting the original value vs. the imputed value: 3%.
- » Dew Pt. (dew point): May vary by 2 degrees and cannot be greater than the outside temperature. Minimum and maximum acceptable values: 10 – 40 degrees Celsius. Accepted difference respecting the original value vs. the imputed value: 2 degrees.

To calculate if a value is accepted, it is only evaluated if the imputed value falls within the acceptance range established by variable or if it meets the restrictions of being greater than another variable (in the case of dew point and outside humidity), in any other case said imputation is rejected. The results obtained from evaluating the algorithms with acceptance ranges can be seen in Table 5; for each season, it was calculated the percentage accepted values represented in the total count.

It is perceptible that given the acceptance ranges described, the acceptance percentages achieved by LSTM demonstrate better performance against the imputations made by the other algorithms.

Table 5. Experimental Design E. Metrics obtained by evaluating EMB, MissForest and LSTM with acceptance ranges.

	EMB				MissForest				LSTM model			
	S9	S10	S11	S12	S9	S10	S11	S12	S9	S10	S11	S12
1%	0.40	0.34	0.37	0.30	0.48	0.51	0.45	0.43	0.71	0.51	0.66	0.43
3%	0.37	0.33	0.37	0.30	0.60	0.50	0.53	0.43	0.66	0.52	0.63	0.44
5%	0.35	0.31	0.35	0.28	0.58	0.50	0.51	0.46	0.67	0.54	0.62	0.46

Concluding remarks

The MissForest algorithm has the best results in experiments A, C and D, based solely on metrics. However, MissForest fails to impute missing data consecutively for all columns simultaneously: in the experimental design E, it is shown that MissForest, despite having acceptable general metrics, gets stuck at mean imputation (which is the first step on the algorithm). At the level of visualization per variable, the graphs demonstrate MissForest isn't trying to impute missing data at all. MissForest needs multivariate data, but in experimental design B and E, data was missing consecutively for all variables. The EMB algorithm seems to be the best option for experimental design B, but metrics were not competitive compared to the ones obtained in other experimental designs.

The LSTM model in experimental case C shows that the greater the amount of data for training, the model shows small improvements in the imputation metrics. However, there is little availability of data between stations in the same area that allow us to verify if with a substantial number of years of data, the algorithm improves significantly. Similarly, the results obtained in experimental design D did not represent a significant improvement. Even though its metrics compete with the

results from experimental design A, it is not recommended to use this approach, especially when dealing with time series data, given that when you create a new dataset that does not represent the original behavior of data, you can introduce noise and lose seasonality and trends.

When an analysis is performed per variable on experimental design E, with acceptance ranges or rejection criteria for each imputation made by the proposed LSTM, EMB and MissForest algorithms, it is concluded that the imputations made by LSTM have better acceptance rates compared to the other algorithms. Even though, visually, EMB seems to follow the data patterns to an extent, predictions fail to fall into the acceptance ranges in its majority. LSTM did a better job at understanding the actual behavioral model of the data, since predictions fulfill the acceptance criteria for the most part. However, LSTM predictions have a lower limit that does not allow it to impute below itself.

References

- [1] Y. Zhang, P. J. Thorburn, W. Xiang and P. Fitch, "SSIM—A Deep Learning Approach for Recovering Missing Time Series Sensor Data" in *IEEE Internet of Things Journal*, vol. 6, no. 4, pp. 6618-6628, 2019, doi: 10.1109/JIOT.2019.2909038.
- [2] N. Bokde, M. W. Beck, F. Martínez-Alvarez and K. Kulat, "A novel imputation methodology for time series based on pattern sequence forecasting" in *Pattern Recognition Letters*, vol. 116, no. 7, pp. 88-96, 2018, doi: 10.1016/j.patrec.2018.09.020.
- [3] N. Donges. "A Guide to Recurrent Neural Networks: Understanding RNN and LSTM Networks" *Built In*, 2021, builtin.com/data-science/recurrent-neural-networks-and- lstm. Accessed 18 Apr. 2022.
- [4] J. M. Jerez, I. Molina, P. J. García-Laencina, E. Alba, N. Ribelles, M. Martín and L. Franco, "Missing data imputation using statistical and machine learning methods in a real breast cancer problem" in *Artificial Intelligence in Medicine*, vol. 50, no. 2, pp. 105-115, 2010, doi: 10.1016/j.artmed.2010.05.002.
- [5] T. Liu, H. Wei, and K. Zhang, "Wind power prediction with missing data using Gaussian process regression and multiple imputation" in *Applied Soft Computing*, vol. 71, pp. 905-916, 2018, doi: 10.1016/j.asoc.2018.07.027.
- [6] M. E. Quinteros, S. Lu, C. Blazquez, J. P. Cárdenas-R, X. Ossa, J.-M. Delgado-Saborit, R. M. Harrison, and P. Ruiz-Rudolph, "Use of data imputation tools to reconstruct incomplete air quality datasets: A case-study in Temuco, Chile" in *Atmospheric Environment*, vol. 200, pp. 40-49, 2019, doi: 10.1016/j.atmosenv.2018.11.053.
- [7] L. Chen, J. Xu, G. Wang, and Z. Shen, "Comparison of the multiple imputation approaches for imputing rainfall data series and their applications to watershed models" in *Journal of Hydrology*, vol. 572, pp. 449-460, 2019, doi: 10.1016/j.jhydrol.2019.03.025.
- [8] S. Moritz, A. Sardá, T. Bartz-Beielstein, M. Zaefferer, and J. Stork, "Comparison of different Methods for Univariate Time Series Imputation in R", 2015, doi: 10.48550/arXiv.1510.03924.
- [9] W. Cao, D. Wang, J. Li, H. Zhou, L. Li, and Y. Li, "BRITS: Bidirectional Recurrent Imputation for Time Series", in *Advances in Neural Information Processing Systems 31 (NeurIPS 2018)*, 2018, doi: 10.48550/arXiv.1805.10572.
- [10] F. Opong and S. Yao, "Assessing Univariate and Multivariate Normality, A Guide For Non-Statisticians", in *Mathematical Theory and Modeling*, vol. 6, no. 2, pp. 26-33, 2016.
- [11] Y. Kim, H. Kim, G. Lee, and K.-H. Min, "A Modified Hybrid Gamma and Generalized Pareto Distribution for Precipitation Data", in *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences*, vol. 55, no. 4, pp. 609-616, 2019, doi: 10.1007/s13143-019-00114-z.
- [12] A. Mohammed, "LSTM and Bidirectional LSTM for Regression - Towards Data Science", *Medium*, 2022, towardsdatascience.com/lstm-and-bidirectional-lstm-for-regression-4fddf910c655. Accessed 10 Feb. 2022.
- [13] I. Sucholutsky, A. Narayan, M. Schonlau, and S. Fischmeister, "Deep Learning for System Trace Restoration", *2019 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN) (2019): 1-8*, doi: 10.48550/arXiv.1904.05411.
- [14] J. Honaker, G. King, and M. Blackwell, "Amelia II: A Program for Missing Data", in *Journal of Statistical Software*, vol. 45, no. 7, pp. 1-47, 2011, doi: 10.18637/jss.v045.i07.
- [15] J. J. Miró, V. Caselles, and M. J. Estrela, "Multiple imputation of rainfall missing data in the Iberian Mediterranean context", in *Atmospheric Research*, vol. 197, pp. 313-330, 2017, doi: 10.1016/j.atmosres.2017.07.016.

- [16] A. V. Desherevskii, I. Zhuravlev, N. Nikolsky, and Y. Sidorin, "Problems in Analyzing Time Series with Gaps and Their Solution with the WinABD Software Package" in *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, vol. 53, no. 7, pp. 659-678, 2018, doi: 10.1134/S0001433817070027.
- [17] A. Andiojaya and H. Demirhan, "A bagging algorithm for the imputation of missing values in time series", in *Expert Systems With Applications*, vol. 129, no. 3, pp. 10-26, 2019, doi: 10.1016/j.eswa.2019.03.044.
- [18] L. Campozano, E. Sanchez, A. Avilés, and E. Samaniego, "Evaluation of infilling methods for time series of daily precipitation and temperature: The case of the Ecuadorian Andes", in *Maskana*, vol. 5, no. 1, pp. 99-115, 2014, doi: 10.18537/mskn.05.01.07.
- [19] M. B. Richman, T. B. Trafalis, and I. Adrianto, "Multiple imputation through machine learning algorithms", *87th AMS Annual Meeting*, 2007.
- [20] C. Zhai, "A Note on the Expectation-Maximization (EM) Algorithm", 2004.
- [21] J. Honaker, and G. King, "What to do About Missing Values in Time Series Cross-Section Data", in *American Journal of Political Science*, vol. 54, no. 2, pp. 561-581, 2010, doi: 10.1111/j.1540-5907.2010.00447.x.
- [22] T. Khampuangson and W. Wang, "Novel Methods for Imputing Missing Values in Water Level Monitoring Data", in *Water Resources Management*, vol. 37, no. 2, pp. 851-878, 2023, doi: 10.1007/s11269-022-03408-6

Resonancia Magnética Nuclear en Costa Rica: una perspectiva histórica

Nuclear Magnetic Resonance in Costa Rica: a historical perspective

José Andrés Borloz-Chinchilla¹, Isaac F. Céspedes-Camacho²

Fecha de recepción: 31 de agosto, 2023

Fecha de aprobación: 9 de diciembre, 2023

Borloz-Chinchilla, J.A; Céspedes-Camacho, I.F. Resonancia Magnética Nuclear en Costa Rica: una perspectiva histórica. *Tecnología en Marcha*. Vol. 37, Nº 3. Julio-Setiembre, 2024. Pág. 48-76.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v37i2.6870>

1 Escuela de Física, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica.
Centro de Investigación y de Servicios Químicos y Microbiológicos (CEQIA-TEC) Escuela de Química, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Costa Rica.

 jose.borloz@gmail.com

 <https://orcid.org/0009-0004-9357-3621>

2 Escuela de Química, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica.
Centro de Investigación y de Servicios Químicos y Microbiológicos (CEQIA-TEC) Escuela de Química, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Costa Rica.

 icespedes@tec.ac.cr

 <https://orcid.org/0000-0003-1514-1343>

Palabras clave

Resonancia magnética nuclear; historia de la ciencia; espectroscopía; campos magnéticos; artículo de revisión.

Resumen

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica ampliamente utilizada para la elucidación y caracterización estructural de moléculas orgánicas gracias a la interacción de la materia con un campo magnético. Desde la adquisición del primer equipo de RMN en Costa Rica, a finales de la década de los 70's, la ciencia costarricense en general y la química en particular, dieron un salto significativo, generando investigaciones de impacto y una gran cantidad de publicaciones y trabajos de graduación. Por primera vez en la historia de la ciencia costarricense se presenta un estudio detallado del desarrollo de la RMN en el país, gracias a una revisión exhaustiva de fuentes primarias y secundarias. El presente documento muestra una recopilación histórica de los equipos de RMN con que ha contado el país, los resultados obtenidos con ellos y una perspectiva histórica sobre su uso en el pasado y a futuro.

Keywords

Nuclear Magnetic Resonance; history of science; spectroscopy; magnetic fields; review.

Abstract

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) is a widely used technique for the elucidation and structural characterization of organic molecules thanks to the interaction of matter with a magnetic field. Since the acquisition of the first NMR in Costa Rica, at the end of the 70s, Costa Rican science in general, and chemistry in particular, have taken a significant step, by generating impact research and many publications and theses. For the first time in the history of Costa Rican science, a detailed study of the development of NMR in the country is presented, thanks to an exhaustive review of primary and secondary sources. This document shows a historical compilation of the NMR equipment presented in the country, the results obtained with them and a historical perspective about its use.

Introducción

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica que fue descubierta por los físicos Edward M. Purcell de la Universidad de Harvard y Félix Bloch de la Universidad de Stanford durante la década de los 40's, quienes observaron el fenómeno de forma simultánea, aunque independientemente. Dicho descubrimiento les valió el Premio Nobel de Física de 1952 [1]. Cinco premios Nobel han sido otorgados, hasta la fecha, a científicos que han realizado aportes significativos a la RMN, lo que demuestra la enorme importancia de esta técnica.

La RMN basa su funcionamiento en el aprovechamiento de la abundancia natural de ciertos isótopos (con un número cuántico de espín nuclear S , distinto de cero), tales como el ^1H , ^{13}C , ^{15}N o ^{19}F , para mencionar los más comunes [2, 3]. Cuando a los núcleos de estos isótopos se les aplica un campo magnético externo B_0 , estos adquieren orientaciones respecto a él, dependiendo de sus niveles energéticos [4, 5]. Los núcleos comienzan a realizar un movimiento de precesión, similar al de un trompo, a una determinada frecuencia, la llamada frecuencia de Larmor γ [6]. El fenómeno de la RMN ocurre cuando los núcleos orientados respecto a B_0 son inducidos a absorber energía a partir de una onda de radiofrecuencia externa, emitida como un

pulso (*i.e.*, una onda de alta intensidad y de corta duración), cuya frecuencia debe corresponder directamente con la γ del núcleo de interés, produciendo un cambio en las poblaciones de los espines [2]. Al finalizar el pulso, las poblaciones de espines vuelven a sus estados originales, a través de un proceso de relajación, que se detecta como una onda de decaimiento de inducción libre (FID, por sus siglas en inglés) [7]. Con ayuda de una transformada de Fourier, el FID se convierte al dominio de la frecuencia, generando el espectro final de RMN.

A partir de dicho espectro, la RMN es empleada en el estudio de propiedades físicas, químicas y biológicas de la materia. Posee gran cantidad de aplicaciones en ciencia y tecnología, por ejemplo, para la determinación de la pureza de una muestra [8–16], desarrollo de análisis no destructivos [17–24], elucidación estructural de compuestos químicos [25–33], metabolómica [34–39], estudios relacionados a la dinámica molecular [40–47] o en el análisis de proteínas [48–53]. La RMN ha evolucionado de forma significativa, permitiendo el análisis tanto de sustancias líquidas como sólidas [54, 55]. Además, dependiendo del régimen de magnitud del campo magnético utilizado, puede clasificarse como de campo alto (high-field) o de campo bajo (low-field). Inclusive, en los últimos años, han sido desarrolladas líneas de investigación utilizando la RMN con campos magnéticos tan bajos como el campo magnético terrestre (*i.e.* entre 50 y 100 μT [2, 56, 57]), pretendiendo alcanzar condiciones biológicas que permitan obtener una mayor comprensión de diversos fenómenos naturales [57–61].

Esta técnica es una herramienta indispensable para las ciencias naturales, en general, y para la química en particular. Su uso en investigación es innegable y brinda información que con otras técnicas espectroscópicas sería imposible obtener. Actualmente, Costa Rica cuenta con tres equipos de RMN, dos de campo alto (400 MHz y 600 MHz) en la Escuela de Química y en el Centro de Investigación en Productos Naturales (CIPRONA), ambos en la Universidad de Costa Rica (UCR) y uno de campo bajo (60 MHz) en la Escuela de Química del Tecnológico de Costa Rica (TEC). Estos equipos se han utilizado mayoritariamente en la caracterización estructural y elucidación de compuestos orgánicos, aunque en los últimos años se han realizado avances importantes en la RMN de sólidos y la RMN en régimen de campo bajo [62].

A pesar de que esta técnica ha existido en Costa Rica desde hace casi 50 años, hasta la fecha no se llevado a cabo ningún estudio bibliográfico a nivel nacional que presente los inicios, desarrollo y principales aplicaciones de la RMN en el país. Por lo tanto, el presente artículo de revisión pretende subsanar esta situación mostrando, en primer lugar, y para tener un contexto histórico, el desarrollo de la RMN a nivel mundial. Posteriormente, mediante un recopilatorio bibliográfico exhaustivo basado en fuentes primarias y secundarias, mostrar el desarrollo de la técnica desde sus inicios y hasta la fecha, en Costa Rica. Además, con la ayuda de este respaldo bibliográfico y apoyados en estudios recientes, se ofrece una perspectiva sobre cómo puede utilizarse la RMN en sus distintas áreas, para mejorar los índices de investigación, desarrollo e innovación en Costa Rica.

Perspectiva Histórica de la RMN

Previo al descubrimiento de la RMN como tal, se llevaron a cabo distintos estudios sobre la relación entre el campo magnético y los núcleos atómicos. Isidor Isaac Rabi sometió muestras de sólidos cristalinos a campos magnéticos y rayos moleculares de compuestos iónicos (*i.e.* LiCl), con lo que logró calcular el momento magnético de los protones, que a su vez conllevó a la deducción y posterior comprobación del momento magnético del neutrón, registrando así las propiedades magnéticas del núcleo atómico [1, 63–65]. Estos descubrimientos le valieron el Premio Nobel de Física en el año 1944. Fue Rabi quien fundamentó las bases que servirían para el posterior descubrimiento de la RMN. Previo a él, Otto Stern, también ganador del Nobel de Física en 1943, determinó el momento magnético del protón [65, 66].

Como mencionado anteriormente, la técnica de RMN fue descubierta por primera vez de forma simultánea, pero independientemente, por los físicos Edward M. Purcell de la Universidad de Harvard y Félix Bloch de la Universidad de Stanford (quien dio nombre a la técnica, pues previamente era conocida como inducción nuclear) aproximadamente a inicios de 1946 [1, 65, 67, 68]; descubrimiento que les valió el Premio Nobel de Física de 1952. Posterior a dicho descubrimiento, en el año 1951, Arnold Dharmatti y Martin Packard, ambos en la Universidad de Stanford, emplearon la técnica recién descubierta en una muestra de etanol, lo que los llevó a observar tres tipos de señales, cada una correspondiente a los distintos tipos de protones de hidrógeno presentes en la molécula de etanol que, al ser analizadas a profundidad, les permitieron determinar la relevancia de la presente técnica en posibles análisis espectroscópicos [69].

De la misma forma, tal y como se indica en [1], se desarrollaron métodos de estudio en sistemas y muestras sólidas, dando nacimiento a la RMN de estado sólido. En 1948 se hizo la primera observación de una señal definida de la interacción dipolo-dipolo de moléculas de agua cristalizada en una disolución [70]. La RMN de estado sólido presentaba problemas en la resolución de los espectros obtenidos, lo que obligó al desarrollo de técnicas como el Magic Angle Spinning (MAS) [71], que inclina la muestra a un ángulo de $54,7^\circ$ aproximadamente respecto al campo magnético aplicado, eliminando ciertas interferencias anisotrópicas [72].

Los primeros equipos de RMN comercializados tenían una magnitud de radiofrecuencia de 60 MHz, que, debido a diversos problemas (*e.g.* superposición en las señales y alta inestabilidad), fueron gradualmente actualizados y mejorados mediante distintas técnicas. Estos primeros equipos funcionaban a partir de barridos de onda continua, en los que se analizaba poco a poco las frecuencias a las que se detectaban señales de resonancia, sin embargo, esta técnica resultaba ineficiente [4].

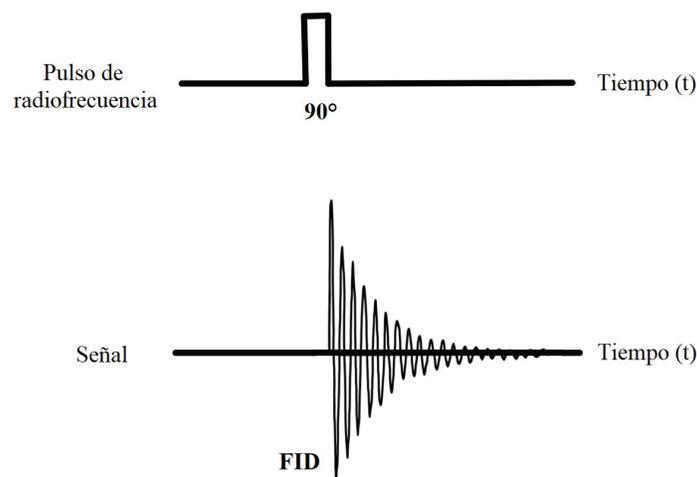


Figura 1. Pulso de radiofrecuencia y FID consiguiente. Adaptado de [74].

A mediados de los 60's, Richard Ernst y Weston Anderson, a partir de métodos matemáticos, iniciaron el desarrollo del método de pulsos, que simplificó el análisis de la técnica y eliminó los barridos de onda continua. Este procedimiento, a través de los fenómenos de relajación, produce el FID; el cual es analizado mediante el uso de la transformada de Fourier [73]. En la figura 1 se muestra la relación entre el pulso producido por la onda de radiofrecuencia y la señal de FID generada por la relajación de los espines.

Los instrumentos que funcionaban a partir de la transformada de Fourier y de la emisión de pulsos de radiofrecuencia implicaron un importante avance respecto a la metodología utilizada a la hora de hacer mediciones de RMN.

En la década de los 70's, Richard Ernst fue capaz de desarrollar una técnica que le permitía obtener espectros en dos dimensiones [75]; descubrimiento por el que fue laureado con el Premio Nobel de Química en el año 1991. Dicha técnica hace posible el análisis de moléculas complejas, sirviendo como punto de partida para el desarrollo de las Imágenes por Resonancia Magnética (MRI, por sus siglas en inglés) [1], aplicada en diagnósticos e imágenes médicas.

Asimismo, Kurt Wüthrich fue galardonado en el año 2002 con el Premio Nobel de Química, gracias a sus aportes en el desarrollo de la espectroscopia de RMN para la determinación de la estructura tridimensional de macromoléculas [1, 76], convirtiendo a la RMN en una de las técnicas más laureadas de los últimos años. Esto no quiere decir que esta técnica se haya estancado, por el contrario, los avances de los últimos años son significativos [77, 78], con desarrollos de imanes cada vez más potentes, los cuales permiten el estudio de sistemas más complejos, con una alta resolución (*i.e.* high-field NMR, por su nombre en inglés). Paralelo a estos avances se ha propiciado ampliamente el desarrollo de la técnica con imanes permanentes que, aunque de más baja resolución por su B_0 más bajo, brindan una mayor accesibilidad a la técnica a través de los RMN de escritorio [79–84]. Incluso, se están realizando estudios en el campo magnético terrestre y hasta en $B_0 \approx 0$ (*i.e.* Earth and Zero Field NMR) [85]. Por otro lado, el desarrollo de fenómenos de hiperpolarización ha ayudado a mejorar la inherente baja sensibilidad de la RMN [86, 87]. Los avances en el campo de la RMN no han parado, y aún queda mucho por investigar.

RMN en Costa Rica

La RMN ha sido una técnica clave para el desarrollo científico y tecnológico del país. Se han realizado avances en distintas áreas del conocimiento, principalmente en la caracterización estructural y la elucidación de compuestos químicos. Actualmente, se cuenta con tres equipos de RMN en funcionamiento en el país, dos de los cuales pertenecen a la UCR y uno al TEC. Esta sección muestra el desarrollo de la RMN en el país, a partir de una descripción general de todos los equipos de RMN que se han instalado y utilizado en Costa Rica. Esta información se ha obtenido gracias, principalmente, a entrevistas con investigadores que trabajaron o fueron parte del proceso de adquisición, instalación y manejo de los equipos descritos.

A. Equipos de RMN en el país

A continuación, se presenta una revisión histórica de todos los equipos de RMN registrados en el país, partiendo del más antiguo, hasta los más modernos, para así tener una visión lineal del desarrollo de la técnica.

A.1. Primer Equipo: Perkin-Elmer R12A (60 MHz)

A finales de la década de los setenta, Costa Rica adquiere su primer equipo de RMN, el cual se instaló en el CIPRONA, dirigido en aquel entonces por el profesor José Guillermo Calzada, correspondiente al modelo R12A de 60 MHz de la marca Perkin-Elmer [88, 89]. Este modelo funcionaba a partir del principio de onda continua, con una sonda de 5 milímetros, calibrado a partir de perillas y con el cual solo era posible medir espectros protónicos. Debido a que funcionaba con onda continua, resultaba muy difícil de calibrar, pero sencillo de operar [90]. Por la naturaleza del dispositivo, los análisis de muestras requerían lapsos de tiempo significativamente largos. Este equipo fue utilizado en la academia, en cursos impartidos en la carrera de Química de la UCR, tanto de forma experimental como teóricamente. Ejemplos de

esto fueron los cursos de Química Orgánica Preparativa y Análisis Orgánico [89, 90]. El R12A dejó de utilizarse debido a la inestabilidad de la corriente eléctrica, lo que producía una pérdida parcial o total del campo magnético, lo que implicó altos costos económicos y tiempo. Para 1982 el equipo dejó de funcionar [90]. En la figura 2 se muestra una imagen del equipo R12A de Perkin-Elmer, tomado de una publicidad del mismo.



Figura 2. Imagen del Perkin-Elmer R12A de 60 MHz, primer modelo de RMN adquirido en el país. Tomado de [91].

A.2. Segundo Equipo: Varian EM360 (60 MHz)

Luego de la adquisición del R12A en la UCR, el interés por la técnica de RMN aumentó en el país. Por esta razón, la Universidad Nacional de Costa Rica (UNA) inició gestiones para la adquisición de un equipo de RMN propio, especialmente considerando la necesidad del Departamento de Veterinaria (ubicado en Barreal de Heredia) de dicha universidad en la identificación de principios activos en plantas tóxicas que eran alimento de ganado, temática de un proyecto de investigación vigente en ese momento [88]. En 1982, y gracias a una donación de la Agencia Española de Cooperación, la UNA recibió su primer RMN, el cual era un modelo EM360 de 60 MHz de la marca Varian. Al igual que el R12A, este equipo funcionaba mediante el principio de onda continua [92].

El lugar donde fue instalado presentaba mucha inestabilidad en la red eléctrica, por lo que se requerían bancos de baterías que permitieran el buen funcionamiento del dispositivo sin demasiada inestabilidad. Debido al alto costo en el mantenimiento (*i.e.* aproximadamente \$2000/por mes, de la época), adquisición de criogénicos y disolventes deuterados, así como la inestabilidad eléctrica, propiciaron que el equipo fuera descartado por completo en el año 1986 [88]. En la figura 3 se muestra una fotografía del RMN Varian EM360 instalado en la sede central de la UNA.

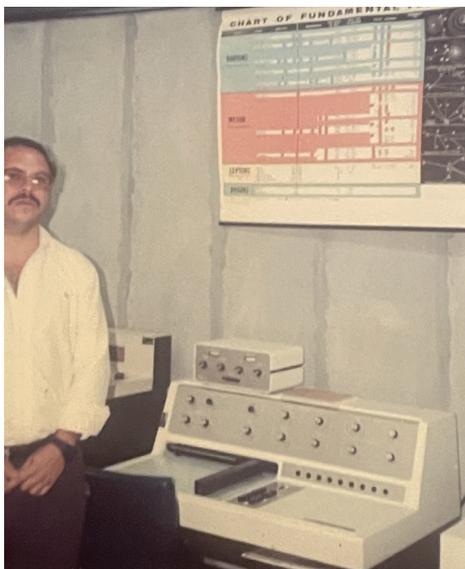


Figura 3. Fotografía del Dr. Marco Calvo Pineda junto al RMN Varian EM360 de 60 MHz, ubicado en la UNA. Foto provista por el Dr. Calvo Pineda.

A.3. Tercer equipo: Hitachi & Perkin-Elmer R24-B (60 MHz)

Además de los equipos antes descritos presentes en instituciones de educación superior, el laboratorio de la Dirección General de Aduanas (DGA) de Costa Rica también ha contado con equipos de RMN, los cuales se han utilizado mayoritariamente para la elucidación e identificación de sustancias.

La DGA adquirió el primer equipo de RMN en 1982, con presupuesto propio de la institución, el cual era un modelo R24-B de 60 MHz de las empresas Hitachi y Perkin-Elmer [93, 94]. Al igual que los equipos anteriores, funcionaba bajo el principio de onda continua [89]. Solo hacía mediciones de ^1H y tenía la capacidad de hacer desacoplamiento electrónico. Fue ampliamente utilizado para cuantificación de diversos analitos, así como para la determinación de índices de saponificación, destacando su uso en la prestación de servicios. Su uso en aplicaciones académicas fue más limitado, hasta que el equipo fue dado de baja en el año 2000 [93, 94]. En la figura 4 se muestra un dispositivo R24-B de 60 MHz, similar al del laboratorio de la DGA.



Figura 4. Dispositivo Hitachi & Perkin-Elmer R24-B de 60 MHz. Tomado de [95].

A.4. Cuarto equipo: JEOL JNM-FX90Q (90 MHz)

Para finales del año 1982, el profesor José Guillermo Calzada gestionó la obtención de un nuevo dispositivo de RMN para el país a partir de un convenio con el gobierno japonés [90, 96]. Gracias a este acuerdo, se logró obtener un RMN de la marca JEOL, modelo JNM-FX90Q de 90 MHz, el cual fue ubicado en el CIPRONA. El nuevo equipo brindó un paradigma completamente diferente y novedoso respecto a lo que se tenía hasta la fecha, ya que era el primer equipo que funcionaba por encima de los 60 MHz, además de que su funcionamiento se basaba en el uso de la transformada de Fourier y no mediante el barrido de onda continua previamente descrito. Una fotografía del dispositivo instalado en el CIPRONA se muestra en la figura 5.



Figura 5. JEOL 90 MHz ubicado en el CIPRONA, operado por la Dra. Rosaura Romero. Tomado de [97].

A partir de la experiencia en los equipos de RMN anteriores, para este equipo de 90 MHz se emplearon baterías UPS (Uninterruptible Power Supply, por sus siglas en inglés), además de la alimentación por una planta eléctrica, con el objetivo de procurar una mayor estabilidad del campo magnético generado [90, 96]. Con este equipo se lograron avances significativos pues fue posible realizar experimentos diferentes al ^1H , así como experimentos en dos dimensiones, tales como el COSY (Correlation Spectroscopy, por sus siglas en inglés). El JNM-FX90Q se controlaba mediante software y no con perillas como dispositivos anteriores. En sus primeros años, el dispositivo no fue usado ampliamente y se enfocó principalmente en capacitar al personal y en aprender cómo funcionaba esta novedosa tecnología [96].

Al igual que los otros dispositivos, se tenían problemas con la inestabilidad en la electricidad debido a que funcionaban a partir de electroimanes. A este dispositivo se le realizaban labores de mantenimiento continuamente, hasta que, para el año 1995, el dispositivo dejó de funcionar [90].

A.5. Quinto equipo: Varian Mercury 400 Plus (400 MHz)

En 1997, gracias a una donación de la fundación CRUSA (Cooperación Costa Rica - Estados Unidos) se adquirió el primer equipo de campo alto en el país, modelo Mercury 400 Plus de la marca Varian, con una frecuencia de 400 MHz, el cual tuvo un costo de aproximadamente \$275 000 [90]. El uso y mantenimiento del equipo se logró gracias a una alianza entre la UCR y el Instituto Nacional de Biodiversidad (InBio), que resultó en la formación de la Unidad de Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (UE-RMN), la cual ofrecía servicios especializados y de alto nivel para la industria, la academia, el gobierno y el público [98]. Este equipo se encuentra actualmente en la Escuela de Química de la UCR y contaba inicialmente con un espectrómetro capaz de medir espectros de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P y cualquier núcleo hasta la frecuencia de resonancia del ^{15}N [98]. Además, con el equipo se pueden realizar una diversidad de experimentos en dos dimensiones.

Una reforma fue hecha en el año 2010, donde fue desenergizado para cambiar los empaques y darle más años de vida. Con la compra del RMN de 600 MHz (*vide infra*) se gestionó un cambio de tecnología en este dispositivo, pasando a un magneto de la empresa Bruker, por un costo de aproximadamente \$100 000 [90]. En la figura 6 se muestra el modelo del Varian Mercury de 400 MHz ubicado en la UCR.



Figura 6. Dispositivo de RMN Varian Mercury 400 Plus de 400 MHz, modelo del ubicado en la UCR. Tomado de [99].

El equipo funciona a partir de un sistema criogénico de nitrógeno y helio líquido, primero en el país, los cuales deben ser reemplazados cada 15 días y una vez al año, respectivamente. Para evitar problemas con las señales generadas por el dispositivo y para preservar la electrónica que lo compone, se le mantiene en un cuarto a temperatura controlada entre 20 y 23 °C [90]. El instrumento está equipado con un accesorio de gradiente de campo y dos sondas para realizar detecciones especializadas (*i.e.* detección inversa y detección en modo normal) [98].

Al haber sido el primer equipo de campo alto, la resolución de los espectros generados aumentó significativamente, así como la calidad y cantidad de los experimentos realizados [90]. Todo esto se ve reflejado en las aplicaciones desarrolladas en el país desde esa fecha en publicaciones, proyectos de investigación y tesis. Por otro lado, el equipo ha sido utilizado en diversos cursos de grado y postgrado en el país, permitiendo un conocimiento y aprovechamiento de la técnica nunca antes visto.

A.6 Sexto equipo: Anasazi EFT-90 (90 MHz)

En el año 2009, como parte de una donación de la Secretaría de Integración Económica Centroamericana (SIECA), el laboratorio de la DGA recibió un nuevo equipo de RMN de 90 MHz, correspondiente al modelo EFT-90 de la marca Anasazi [100]. El dispositivo funcionaba a partir del principio de transformada de Fourier y mediante un imán permanente de 2,1 T, con la capacidad de hacer mediciones en gran variedad de núcleos, pues el equipo estaba equipado con una sonda de multinúcleos, además de contar con la posibilidad de realizar experimentos en dos dimensiones [101].

En el laboratorio de la DGA se llevaron a cabo múltiples experimentos, principalmente realizando mediciones en aceites comestibles, índices de yodo, peso molecular promedio, análisis de productos químicos orgánicos y de compuestos organofosforados, mediante el uso de los núcleos de ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , experimentos DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer, por sus siglas en inglés) así como experimentos en dos dimensiones [100]. El equipo

fue ampliamente aprovechado hasta el año 2014, en que dejó de funcionar debido a problemas eléctricos en el equipo [100]. En la figura 7 se muestra el modelo del EFT-90, usado en el laboratorio de la DGA.



Figura 7. Dispositivo de RMN Anasazi EFT-90, de 90 MHz. Modelo del segundo RMN usado en el laboratorio de la DGA. Tomado de [101].

A.7. Séptimo equipo: Bruker Ascend 600 (600 MHz)

En el año 2010, el CIPRONA adquirió un RMN de 600 MHz de la marca Bruker, modelo Ascend 600, el cual tuvo un costo de aproximadamente \$850 000. Hasta la fecha es el equipo de más alta resolución funcionando en el país. El mismo se encuentra en las instalaciones del CIPRONA en la Ciudad de la Investigación en la UCR y, al igual que el RMN de 400 MHz, necesita de una habitación con temperatura controlada. Por otro lado, este magneto está aislado (ultra shielded), lo que permite que cualquier operador pueda manejarlo sin ningún problema para su salud. Como este equipo no posee un automuestreador, el operador técnico debe colocar las muestras individualmente [90]. Asimismo, el equipo se maneja con ayuda del software TopSpin, el cual cuenta con una amplia biblioteca de secuencias de pulsos para experimentos en una y dos dimensiones.

Al igual que el Varian Mercury, dicho equipo requiere de sistemas criogénicos y cuenta con 3 canales para el ingreso de sondas [90]. Al ser el equipo con la más alta resolución en el país, es posible realizar análisis de moléculas con alto peso molecular y sistemas complejos, obteniendo información estructural importante incluso en experimentos de 3 dimensiones [102]. El dispositivo de RMN Bruker de 600 MHz ubicado en el CIPRONA, se muestra en la figura 8.



Figura 8. Equipo de RMN Bruker Ascend 600, de 600 MHz, ubicado en el CIPRONA. Tomado de [102].

A.8. Octavo equipo: Magritek Spinsolve 60 (60 MHz)

En los últimos años, el desarrollo de la RMN en campo bajo ha sido significativo, generando resultados prometedores [79–84]. Gracias a este desarrollo, en el año 2022, la Escuela de Química del TEC decidió adquirir un equipo de 60 MHz de la marca Magritek, modelo Spinsolve 60. El equipo se financió con apoyo de la Vicerrectoría de Investigación y Extensión (VIE) por un monto de \$60 000 [103]. Se instaló en el Edificio de la Escuela de Química del TEC.

Dicho equipo cuenta con una bomba peristáltica y una sonda de monitoreo para el estudio de la cinética de reacciones químicas en tiempo real [103]. A diferencia de los equipos de campo bajo previamente descritos, el mantenimiento del Spinsolve 60 es prácticamente nulo y cuenta con una interfase amigable con el usuario. No obstante, el magneto permanente es altamente sensible a variaciones en la temperatura. El software de este equipo permite realizar experimentos de ^1H , ^{13}C y ^{19}F , además de experimentos en dos dimensiones tales como COSY, NOESY (Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy, por sus siglas en inglés) y DEPT.

Aunque el equipo cuenta con una baja sensibilidad en comparación con el Bruker de 600 MHz o el Varian Mercury de 400 MHz, los experimentos en este equipo se pueden realizar en ausencia de disolventes deuterados, lo que abarata costos y hace más accesible la técnica a un público más amplio.

Actualmente el equipo se ha utilizado en laboratorios de docencia para el análisis de muestras sencillas. Asimismo, se están desarrollando metodologías para su uso en los centros de investigación del TEC y para brindar servicio a la industria local. Por otro lado, el equipo pretende involucrar estudiantes de distintas disciplinas académicas para el desarrollo de sus tesis y Trabajos Finales de Graduación (TFG). Una fotografía del equipo ubicado en la Escuela de Química del TEC se muestra en la figura 9.



Figura 9. Dispositivo de RMN Spinsolve 60, de la marca Magritek, de 60 MHz, ubicado en la Escuela de Química del TEC.

B. Aportes de la RMN a la docencia y la investigación en Costa Rica

La RMN ha proporcionado un amplio margen para la investigación y el desarrollo científico del país, lo cual se ve reflejado en el extenso número de investigaciones científicas relacionadas a dicha técnica, y cuyos resultados han generado una serie extensa de publicaciones en revistas indexadas, tesis de grado y posgrado, así como presentaciones en eventos nacionales e internacionales.

Luego de una extensa revisión bibliográfica, ha sido posible presentar las principales áreas temáticas en donde la RMN ha sido utilizada, ya sea con los equipos instalados en el país, o bien, en colaboraciones internacionales brindando asesoría y apoyo en la técnica. El cuadro 1 muestra estos resultados, con las citas bibliográficas correspondientes para una búsqueda más expedita por parte del lector.

Cuadro 1. Aplicaciones directas de la técnica de RMN en investigación realizada en Costa Rica o por costarricenses.

Aplicación	Referencias
Elucidación, identificación y caracterización estructural	[104–225]
Estudio de proteínas	[226, 227]
Estudio de materiales	[228–230]
Otros estudios	[231–245]

Más de 140 artículos científicos muestran el éxito de la técnica de RMN en Costa Rica durante los últimos 40 años. No cabe duda de que la investigación costarricense utilizando RMN se ha centrado en la identificación y elucidación estructural de moléculas orgánicas, especialmente aquellas procedentes de productos naturales; estudios mayoritariamente desarrollados por investigadores adscritos al CIPRONA. Estos resultados se deben no solo a la adquisición de los equipos de campo alto instalados en la UCR, sino al capital humano nacional que se ha capacitado en dicha técnica y que ha permitido los avances descritos.

Esta revisión bibliográfica no incluye tesis y proyectos de graduación, pues haría inmanejable las citas bibliográficas debido a la enorme cantidad que se han realizado en más de 40 años, cuando se instaló el primer RMN, y que han utilizado la técnica para sus investigaciones. No obstante, el omitir esta información no impide valorar el rol que ha jugado la RMN en el desarrollo de los profesionales en ciencia y tecnología de este país.

El artículo más antiguo encontrado en las bases de datos, y que utiliza el equipo de RMN instalado en el país, es de 1979. Esto muestra que desde un inicio la técnica fue utilizada en investigaciones locales, aunque es probable que existan otros estudios y publicaciones anteriores, particularmente tesis de grado y proyectos de graduación no registrados en las bases de datos consultadas.

También es importante recalcar que, en los últimos años, la investigación en RMN se ha diversificado, permitiendo que otras áreas del conocimiento la utilicen como herramienta en sus investigaciones. Particularmente, estudios relacionados con biología molecular, sistemas macromoleculares o ingeniería de materiales han empezado a utilizar la técnica. Esto es un paso importante para la democratización de la RMN en Costa Rica, pues ha dejado de ser un bien químico para convertirse en uno multidisciplinario.

La mayoría de los estudios realizados en el país han hecho uso de secuencias de pulsos tradicionales, sobre todo experimentos unidimensionales de ^1H y ^{13}C , ROESY (Rotating Frame Overhauser Enhancement Spectroscopy), DEPT, así como aquellos en dos dimensiones tales como COSY, NOESY, HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) y HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation). La figura 10 muestra la gráfica que relaciona la cantidad de publicaciones en RMN, ya sea realizadas en Costa Rica o que involucren la asesoría de investigadores nacionales en el área, por año. En la figura se incluyen líneas punteadas verticales que marcan los años en que se instalaron los distintos magnetos en Costa Rica.

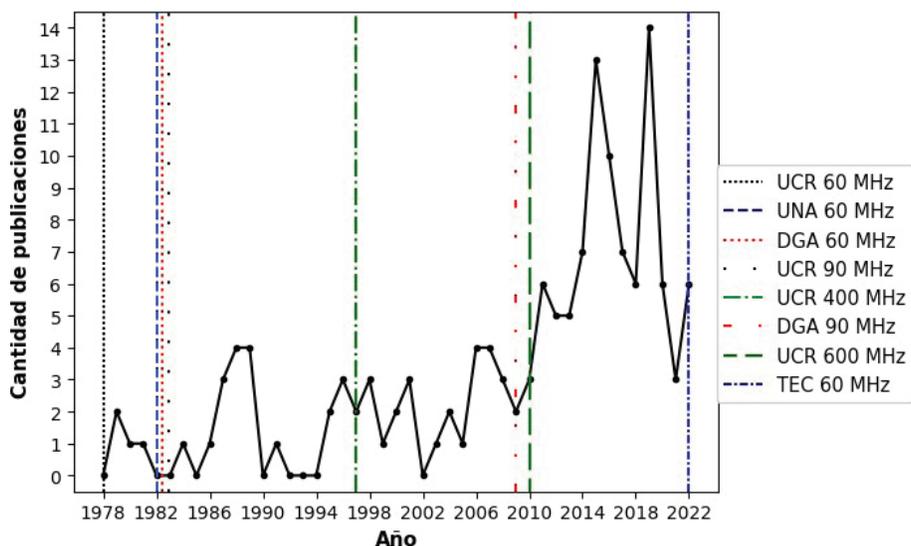


Figura 10. Gráfica de la cantidad estudios científicos realizados en Costa Rica, o por costarricenses, relacionados con la RMN, en función del año en que fueron publicados.

Es claro que el volumen de publicaciones en RMN ha aumentado desde la instalación del primer equipo en la UCR, se mantuvo relativamente constante en la década de los 90's y creció significativamente en los últimos quince años. Este crecimiento concuerda con el acceso a los equipos de campo alto de 400 MHz y 600 MHz, con su respectiva mejora en la resolución y acceso a nuevos experimentos.

Hasta el momento se ha mencionado el uso de la RMN en investigación, pero no puede dejarse de lado su trascendental papel en la academia. Desde la adquisición del primer equipo de RMN en la UCR, la técnica se ha estudiado y aplicado en cursos de química orgánica y sus

laboratorios de las universidades públicas del país, además de en cursos de posgrado. Incluso, se ha escrito un manual de prácticas para el análisis espectral, ampliamente utilizado por estudiantes en universidades públicas y privadas del país [246].

Por otro lado, se han llevado a cabo capacitaciones y talleres en fenómenos de relajación, secuencias de pulsos, sondas criogénicas y aplicaciones varias de la RMN, tanto para docentes como para estudiantes. En los últimos diez años se han ofertado cursos interuniversitarios para el estudio de la RMN en líquidos y sólidos [247]. De hecho, aunque el país no cuenta actualmente con una sonda de sólidos, se han empezado a realizar cursos de capacitación en esta temática, y no solo para estudiantes de las ciencias químicas, sino también para ingenieros y ciencias médicas.

C. Futuro y perspectiva de la RMN en Costa Rica

La inversión en infraestructura, capacitación y desarrollo en RMN puede ayudar a mejorar los índices costarricenses en investigación y desarrollo (I+D), los cuales están muy por debajo de la media de los países de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) [248, 249]. Con la adquisición del equipo de 600 MHz, Costa Rica dio un paso significativo en el desarrollo científico y tecnológico pues puso dicho equipo a disposición de la comunidad científica nacional. Gracias a él, la cantidad de publicaciones y la calidad de las investigaciones aumentó dramáticamente (ver figura 10). No cabe duda de que el país necesitaba de un equipo de campo alto. No obstante, la potencialidad de la técnica de RMN, con los equipos disponibles, aún no ha alcanzado su punto más alto en el país.

La RMN en Costa Rica está pasando por un proceso de renovación y reestructuración, en el que está dejando de ser una técnica utilizada para la identificación y caracterización estructural, para convertirse en un área de investigación, propiamente dicha. Las primeras señales de este proceso se han dado en el terreno pedagógico, preparando a los estudiantes y profesores en los fundamentos teóricos de áreas poco desarrolladas hasta la fecha en el país, y de suma utilidad, como la RMN en estado sólido o los fenómenos de hiperpolarización para la mejora en la intensidad de las señales. La apertura de cursos interuniversitarios ha permitido que estudiantes de diversas áreas del conocimiento estén adquiriendo las destrezas necesarias sobre el estado del arte de la RMN, y sus usos potenciales, no sólo para la química sino para la ciencia y la tecnología en general [247]. Por otro lado, se han venido desarrollando pasantías de estudiantes costarricenses en universidades de prestigio, y con amplia experiencia en RMN, donde han podido utilizar la tecnología vigente en sus investigaciones particulares [228, 229]. Algunos centros de investigación han organizado cursos, talleres y seminarios con expertos internacionales en temas referentes a la RMN en líquidos y sólidos, aprendiendo sobre modificaciones en secuencias de pulsos o el uso de software especializado. Ahora bien, ¿cuáles son las siguientes etapas en este proceso?

- i. Desarrollo experimental de la RMN en estado sólido: La adquisición de una sonda de RMN para medición de muestras en estado sólido o semi-sólido es una cuestión de tiempo. El desarrollo en la ingeniería de materiales o los estudios de proteínas y sistemas macromoleculares, campos en los que la mayoría de las muestras en estudio están en estado sólido, hacen necesario la actualización de los equipos disponibles en el país. La realización de experimentos de RMN en estado sólido, mediante MAS y MAS de alta resolución (HR-MAS), permitirá realizar estudios de configuración molecular y electrónica en áreas como el desarrollo de materiales porosos, diseño de drogas, química macromolecular, dinámica de espines o control de calidad en alimentos. Las áreas de aplicación de la RMN en sólidos son muy extensas en el país, por lo que el desarrollo de la técnica será de utilidad no sólo para la academia sino también para la industria costarricense.

- ii. Aplicación y desarrollo de nuevas secuencias de pulsos: Los procesos de capacitación, a través de cursos, seminarios y talleres, ha permitido acercar la técnica de RMN a sectores académicos que pueden brindar una perspectiva no vista antes en el país. Por ejemplo, el poder contar con ingenieros físicos, ingenieros de materiales o ingenieros electrónicos, en el estudio de los fundamentos y aplicaciones de la técnica puede permitir el desarrollo de nuevas secuencias de pulsos, tanto en estado líquido como sólido, algo que no se ha realizado directamente en el país. El proceso de innovación que estos desarrollos conllevan puede impulsar a la ciencia de Costa Rica a ámbitos nunca vistos, gracias a un desarrollo multidisciplinar de la RMN.
- iii. Democratización de la técnica: Hasta la fecha, todos los equipos de RMN con que ha contado el país han sido accesibles únicamente a los técnicos y a ciertos profesores, lo que ha llevado a un distanciamiento entre los equipos de RMN y sus posibles usuarios, haciendo ver la técnica como lejana y difícil. Con la adquisición de equipos de RMN de escritorio con magneto permanente [103], la técnica se vuelve más accesible a los estudiantes y público en general, pues sus costos de mantenimiento, manejo y facilidad de uso, los hacen sumamente atractivos, a pesar de la pérdida de resolución inherente.
- iv. Organización de eventos académicos: Si se quiere avanzar en ciencia es necesario interactuar y crear redes de contacto con expertos internacionales. Poder interactuar con especialistas permite desarrollar nuevas destrezas, y esto no es ajeno a la RMN. Una de las mejores formas de interacción con expertos y especialistas es a partir de la organización de congresos, talleres o capacitaciones. Escuelas de verano en RMN, como las de Leipzig o México, han permitido que estudiantes costarricenses se capaciten en aspectos como fenómenos de relajación, RMN de sólidos o fenómenos de hiperpolarización [250–252]. La organización de eventos científicos relacionados con RMN en el país puede traer grandes ventajas al desarrollo de la técnica y permitir colaboraciones que catalicen este avance.
- v. Diseño, construcción y desarrollo local: El país cuenta con capital humano altamente capacitado para el diseño de equipo de RMN, particularmente de campo bajo (1,8 T) y de campo cero y ultra bajo (en el orden de los microteslas), ya que requieren de magnetos permanentes y de dispositivos superconductores de interferencia cuántica (SQUID), fácilmente accesibles. Este desarrollo tecnológico permitiría una mejora en los índices de innovación del país, así como los de I+D, y ayudaría a utilizar los recursos en equipo 100% costarricense.
- vi. Adquisición de nuevos equipos de campo alto: La mejor forma de aumentar la resolución de la RMN es aumentando el campo magnético y esto se consigue con magnetos superconductores cada vez más potentes. Actualmente, el equipo de 600 MHz del CIPRONA es el más potente en el país, pero si se desea mejorar en los estudios y avances de RMN es necesario la adquisición de nuevos equipos con campos magnéticos más altos. La presente situación financiera del país, junto con los altos costos de los sistemas criogénicos, hace muy difícil que pueda adquirirse un nuevo equipo, pero esto no quiere decir que el mismo no sea una necesidad y un paso más para el desarrollo de la ciencia y la tecnología costarricense. Es una gran inversión, pero se ha demostrado que la RMN trae consigo investigaciones de alto nivel, publicaciones de calidad y un impacto mayúsculo al desarrollo del país.

Queda mucho por hacer, pero el proceso que inició hace ya varios años es constante y va dando pasos seguros y confiables. Son muchos los avances que el país ha realizado desde la adquisición del primer equipo allá por la década de los 70's, pero son aún más los cambios por venir, si el país y la ciencia, a través de sus universidades y centros de investigación, dedican más de sus recursos humanos y materiales al desarrollo de la RMN.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Centro de Investigación y Servicios Químicos y Microbiológicos (CEQIATEC) por el apoyo financiero para la realización de esta investigación, así como a todas aquellas personas que participaron en las entrevistas y cuya información fue fundamental para la escritura del presente documento.

Referencias

- [1] N. Waksman Minsky y A. Saucedo Yáñez, "Breve historia de la Resonancia Magnética Nuclear: desde el descubrimiento hasta la aplicación en imagenología", *Educación Química*, vol. 30, n.º 2, p. 129, abril de 2019. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2019.2.68418>
- [2] M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. John Wiley and Sons Inc, 2008.
- [3] "National Nuclear Data Center". *Brookhaven National Laboratory*. <https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/>. (accedido el 12 de mayo de 2023).
- [4] D. L. Pavia, *Introduction to Spectroscopy*, 4a ed. Brooks Cole, 2008.
- [5] M.K. Singh y A. Singh, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Characterization of Polymers and Fibers, Chapter 14, pp. 321-339, 2022.
- [6] V. G. Kiselev, "Larmor frequency in heterogeneous media", *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 299, pp. 168-175, febrero de 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2018.12.008>
- [7] M. G. Morris, "NMR Data Processing", *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3a ed., pp. 125-133, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.05103-9>
- [8] T. Yamazaki y A. Takatsu, "Quantitative NMR spectroscopy for accurate purity determination of amino acids, and uncertainty evaluation for different signals", *Accreditation and Quality Assurance*, vol. 19, n.º 4, pp. 275-282, julio de 2014. <https://doi.org/10.1007/s00769-014-1067-2>
- [9] O. Mertins, M. Sebben, P. Henrique Schneider, A. R. Pohlmann y N. P. d. Silveira, "Caracterização da pureza de fosfatidilcolina da soja através de RMN de ^1H e de ^{31}P ", *Química Nova*, vol. 31, n.º 7, pp. 1856-1859, 2008. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422008000700043>
- [10] N. Uchiyama *et al.*, "Purity Determination of Cyclophosphamide Hydrate by Quantitative ^{31}P -NMR and Method Validation", *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, vol. 69, n.º 7, pp. 630-638, julio de 2021. <https://doi.org/10.1248/cpb.c21-00109>
- [11] N. Uchiyama *et al.*, "Absolute Purity Determination of a Hygroscopic Substance, Indocyanine Green, Using Quantitative NMR (qNMR)", *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, vol. 69, n.º 1, pp. 118-123, enero de 2021. <https://doi.org/10.1248/cpb.c.20-00728>
- [12] T. Schoenberger, "Determination of standard sample purity using the high-precision ^1H -NMR process", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 403, n.º 1, pp. 247-254, febrero de 2012. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-5777-1>
- [13] P. A. Hays, "Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) methods for determining the purity of reference drug standards and illicit forensic drug seizures", *Journal of Forensic Sciences*, vol. 50, n.º 6, pp. 1-19, 2005. <https://doi.org/10.1520/jfs2005124>
- [14] M. Cushman, G. I. Georg, U. Holzgrabe y S. Wang, "Absolute Quantitative ^1H NMR Spectroscopy for Compound Purity Determination", *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 57, n.º 22, p. 9219, noviembre de 2014. <https://doi.org/10.1021/jm501683w>
- [15] D. Parker, "NMR determination of enantiomeric purity", *Chemical Reviews*, vol. 91, n.º 7, pp. 1441-1457, noviembre de 1991. <https://doi.org/10.1021/cr00007a009>
- [16] C. Simmler, J. G. Napolitano, J. B. McAlpine, S.-N. Chen y G. F. Pauli, "Universal quantitative NMR analysis of complex natural samples", *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 25, pp. 51-59, febrero de 2014. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2013.08.004>

- [17] D. P. Nicoletta, Q. Ni y K. S. Chan, “Non-destructive characterization of microdamage in cortical bone using low field pulsed NMR”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 4, n.º 3, pp. 383–391, abril de 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2010.11.007>
- [18] A. Adams, “Non-destructive analysis of polymers and polymer-based materials by compact NMR”, *Magnetic Resonance Imaging*, vol. 56, pp. 119–125, febrero de 2019. <https://doi.org/10.1016/j.mri.2018.09.015>
- [19] M. V. Silva Elipe *et al.*, “Application and Methodology of the Non-destructive ¹⁹F Time-domain NMR Technique to Measure the Content in Fluorine-containing Drug Products”, *Journal of Visualized Experiments*, n.º 126, agosto de 2017. <https://doi.org/10.3791/55850>
- [20] Y. Nakashima, “Non-Destructive Quantification of Lipid and Water in Fresh Tuna Meat by a Single-Sided Nuclear Magnetic Resonance Scanner”, *Journal of Aquatic Food Product Technology*, vol. 28, n.º 2, pp. 241–252, enero de 2019. <https://doi.org/10.1080/10498850.2019.1569742>
- [21] B. Blümich, Y. Teymouri y R. Clark, “NMR on the Road: Non-destructive Characterization of the Crumb-Rubber Fraction in Asphalt”, *Applied Magnetic Resonance*, vol. 50, n.º 1-3, pp. 497–509, noviembre de 2018. <https://doi.org/10.1007/s00723-018-1097-8>
- [22] F. Braun y J. Orlowsky, “Non-destructive detection of the efficiency of long-term weathered hydrophobic natural stones using single-sided NMR”, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 41, pp. 51–60, enero de 2020. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.07.005>
- [23] A. Melado-Herreros, M. E. Fernández-Valle y P. Barreiro, “Non-Destructive Global and Localized 2D T₁/T₂ NMR Relaxometry to Resolve Microstructure in Apples Affected by Watercore”, *Food and Bioprocess Technology*, vol. 8, n.º 1, pp. 88–99, agosto de 2014. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1389-4>
- [24] S. Keine, R. Schulte Holthausen y M. Raupach, “Single-sided NMR as a non-destructive method for quality evaluation of hydrophobic treatments on natural stones”, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 36, pp. 128–134, marzo de 2019. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.07.012>
- [25] G. A. Boyle, H. G. Kruger, G. E. M. Maguire y A. Singh, “NMR elucidation of some pentacycloundecane derived ligands”, *Structural Chemistry*, vol. 18, n.º 5, pp. 633–639, junio de 2007. <https://doi.org/10.1007/s11224-007-9190-x>
- [26] O. K. Onajole, P. Govender, T. Govender, G. E. M. Maguire y H. G. Kruger, “NMR elucidation of novel SQ109 derivatives”, *Structural Chemistry*, vol. 21, n.º 6, pp. 1203–1209, octubre de 2010. <https://doi.org/10.1007/s11224-010-9661-3>
- [27] M. S. Altaib *et al.*, “Synthesis and NMR elucidation of novel pentacycloundecane-based peptides”, *Magnetic Resonance in Chemistry*, pp. 435–442, 2010. <https://doi.org/10.1002/mrc.2598>
- [28] E. Kupce y T. D. W. Claridge, “NOAH: NMR Supersequences for Small Molecule Analysis and Structure Elucidation”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, n.º 39, pp. 11779–11783, agosto de 2017. <https://doi.org/10.1002/anie.201705506>
- [29] M. T. Kelani *et al.*, “Trends in NMR Structural Elucidation Of Polycyclic Cages, Namely: Adamantane, Pentacycloundecane and Trishomocubane”, *South African Journal of Chemistry*, vol. 75, 2021. <https://doi.org/10.17159/0379-4350/2021/v75a14>
- [30] A. K. Korir y C. K. Larive, “On-line NMR detection of microgram quantities of heparin-derived oligosaccharides and their structure elucidation by microcoil NMR”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 388, n.º 8, pp. 1707–1716, julio de 2007. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1400-2>
- [31] M. Shaikh, K. Petzold, H. G. Kruger y K. du Toit, “Synthesis and NMR elucidation of homoisoflavanone analogues”, *Structural Chemistry*, vol. 22, n.º 1, pp. 161–166, diciembre de 2010. <https://doi.org/10.1007/s11224-010-9703-x>
- [32] A. T. Á. Pimenta, R. Braz-Filho, P. G. Delprete, E. B. de Souza, E. R. Silveira y M. A. S. Lima, “Structure elucidation and NMR assignments of two unusual monoterpene indole alkaloids from *Psychotria stachyoides*”, *Magnetic Resonance in Chemistry*, vol. 48, n.º 9, pp. 734–737, julio de 2010. <https://doi.org/10.1002/mrc.2656>
- [33] Z. Huang, R. Yang, X. Yin, Z. She y Y. Lin, “Structure elucidation and NMR assignments for two xanthone derivatives from a mangrove endophytic fungus (No. ZH19)”, *Magnetic Resonance in Chemistry*, vol. 48, n.º 1, pp. 80–82, noviembre de 2009. <https://doi.org/10.1002/mrc.2539>

- [34] A. P. Tikunov, C. B. Johnson, H. Lee, M. K. Stoskopf y J. M. Macdonald, "Metabolomic Investigations of American Oysters Using ^1H -NMR Spectroscopy", *Marine Drugs*, vol. 8, n.º 10, pp. 2578–2596, octubre de 2010. <https://doi.org/10.3390/md8102578>
- [35] A. Metere, C. E. Graves, M. Chirico, M. J. Caramujo, M. E. Pisanu y E. Iorio, "Metabolomic Reprogramming Detected by ^1H -NMR Spectroscopy in Human Thyroid Cancer Tissues", *Biology*, vol. 9, n.º 6, p. 112, mayo de 2020. <https://doi.org/10.3390/biology9060112>
- [36] H.-K. Choi, J.-H. Yoon, Y.-S. Kim y D. Y. Kwon, "Metabolomic profiling of Cheonggukjang during fermentation by ^1H NMR spectrometry and principal components analysis", *Process Biochemistry*, vol. 42, n.º 2, pp. 263–266, febrero de 2007. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.07.014>
- [37] I. J. Lee, K. Hom, G. Bai y M. Shapiro, "NMR Metabolomic Analysis of Caco-2 Cell Differentiation", *Journal of Proteome Research*, vol. 8, n.º 8, pp. 4104–4108, agosto de 2009. <https://doi.org/10.1021/pr8010759>
- [38] D. V. Luong, N. Q. Tam, D. T. T. Xuan y N. T. Tai, "NMR based metabolomic approach for evaluation of Vietnamese honey", *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 57, n.º 6, pp. 712–716, diciembre de 2019. <https://doi.org/10.1002/vjch.2019000101>
- [39] H.-K. Choi y J.-H. Yoon, "Metabolomic profiling of *Vitis vinifera* cell suspension culture elicited with silver nitrate by ^1H NMR spectrometry and principal components analysis", *Process Biochemistry*, vol. 42, n.º 2, pp. 271–274, febrero de 2007. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.07.007>
- [40] L. Sirelli, R. M. K. Prado, M. I. B. Tavares, R. C. R. Nunes y M. L. Dias, "Molecular Dynamics of Poly(Ethylene Terephthalate)/Muscovite Mica Composite by Low-Field NMR", *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 13, n.º 3, pp. 180–189, mayo de 2008. <https://doi.org/10.1080/10236660802070678>
- [41] U. Sternberg y R. Witter, "Molecular dynamics simulations on PGLa using NMR orientational constraints", *Journal of Biomolecular NMR*, vol. 63, n.º 3, pp. 265–274, septiembre de 2015. <https://doi.org/10.1007/s10858-015-9983-y>
- [42] H. Omichi, T. Ueda y T. Eguchi, "Molecular motion of alcohols adsorbed in ACF hydrophobic nanoslits as studied by solid-state NMR", *Adsorption*, vol. 21, n.º 4, pp. 273–282, abril de 2015. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9669-5>
- [43] Y. Fu, H. Guan, J. Yin y X. Kong, "Probing molecular motions in metal-organic frameworks with solid-state NMR", *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 427, p. 213563, enero de 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213563>
- [44] H. Omichi, T. Ueda, Y. Chen, K. Miyakubo y T. Eguchi, "Specific Molecular Motion of Adamantane Induced by Hydrophobic Nanoslits in ACF as Studied Using Solid-State ^1H , ^2H , and ^{13}C NMR", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 490, n.º 1, pp. 91–105, septiembre de 2008. <https://doi.org/10.1080/15421400802305772>
- [45] V. Domenici, T. Apih y C. A. Veracini, "Molecular motions of banana-shaped liquid crystals studied by NMR spectroscopy", *Thin Solid Films*, vol. 517, n.º 4, pp. 1402–1406, diciembre de 2008. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.09.035>
- [46] G. P. Lisi y J. Patrick Loria, "Using NMR spectroscopy to elucidate the role of molecular motions in enzyme function", *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, vol. 92-93, pp. 1–17, febrero de 2016. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2015.11.001>
- [47] O. Fricová, M. Hutníková, M. Kovalaková y A. Baran, "Influence of aging on molecular motion in PBAT-thermoplastic starch blends studied using solid-state NMR", *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 25, n.º 4, pp. 275–282, mayo de 2020. <https://doi.org/10.1080/1023666x.2020.1783495>
- [48] C. G. Kalodimos, "NMR reveals novel mechanisms of protein activity regulation", *Protein Science*, vol. 20, n.º 5, pp. 773–782, abril de 2011. <https://doi.org/10.1002/pro.614>
- [49] B. Baminger, M. L. Ludwiczek, G. Kontaxis, S. Knapp y R. Konrat, "Protein-protein interaction site mapping using NMR-detected mutational scanning", *Journal of Biomolecular NMR*, vol. 38, n.º 2, pp. 133–137, abril de 2007. <https://doi.org/10.1007/s10858-007-9154-x>
- [50] A. Loquet, C. Gardiennet y A. Böckmann, "Protein 3D structure determination by high-resolution solid-state NMR", *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, n.º 4, pp. 423–430, abril de 2010. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.03.007>
- [51] M. Dreydoppel, J. Balbach y U. Weininger, "Monitoring protein unfolding transitions by NMR-spectroscopy", *Journal of Biomolecular NMR*, vol. 76, n.º 1-2, pp. 3–15, enero de 2022. <https://doi.org/10.1007/s10858-021-00389-3>

- [52] C. Li, C. Tang y M. Liu, "Protein dynamics elucidated by NMR technique", *Protein and Cell*, vol. 4, n.º 10, pp. 726–730, septiembre de 2013. <https://doi.org/10.1007/s13238-013-3912-1>
- [53] D. R. Jensen *et al.*, "Rapid, robotic, small-scale protein production for NMR screening and structure determination", *Protein Science*, vol. 19, n.º 3, pp. 570–578, enero de 2010. <https://doi.org/10.1002/pro.335>
- [54] M. J. Duer, *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*. Wiley-Blackwell, 2005.
- [55] B. Reif, S. E. Ashbrook, L. Emsley y M. Hong, *Solid-State NMR Spectroscopy*. Nature Reviews Methods Primers, 2021.
- [56] F. W. Sears y R. A. Freedman, *Física Universitaria con Física Moderna Volumen 2*. Naucalpan de Juárez, Estado de Mexico: Pearson Educacion, 2009.
- [57] C. Eccles, "Low Field NMR Methods and Applications", *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, pp. 611-626, octubre de 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.05099-X>
- [58] E. O. Fridjonsson, S. J. Vogt, J. S. Vrouwenvelder y M. L. Johns, "Early non-destructive biofouling detection in spiral wound RO membranes using a mobile earth's field NMR", *Journal of Membrane Science*, vol. 489, pp. 227–236, setiembre de 2015. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.088>
- [59] M. S. Conradi, S. A. Altobelli, N. J. Sowko, S. H. Conradi y E. Fukushima, "Earth's field NMR detection of oil under arctic ice-water suppression", *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 288, pp. 95–99, marzo de 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2018.02.004>
- [60] M. E. Halse, P. T. Callaghan, B. C. Feland y R. E. Wasylshen, "Quantitative analysis of Earth's field NMR spectra of strongly-coupled heteronuclear systems", *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 200, n.º 1, pp. 88–94, septiembre de 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2009.06.012>
- [61] E. O. Fridjonsson, L. S. Flux y M. L. Johns, "Determination of mean droplet sizes of water-in-oil emulsions using an Earth's field NMR instrument", *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 221, pp. 97–102, agosto de 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2012.05.012>
- [62] I. F. Céspedes-Camacho y J. Matysik, "Solid-state NMR and hyperpolarization methods for the Research, Development, and Innovation in Costa Rican science", *Biophysical Rev.*, marzo de 2022. <https://doi.org/10.1007/s12551-022-00946-6>
- [63] I. I. Rabi, J. M. B. Kellogg y J. R. Zacharias, "The Magnetic Moment of the Proton", *Physical Review*, vol. 46, n.º 3, pp. 157–163, agosto de 1934. <https://doi.org/10.1103/physrev.46.157>
- [64] I. I. Rabi, J. R. Zacharias, S. Millman y P. Kusch, "A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment", *Physical Review*, vol. 53, n.º 4, p. 318, febrero de 1938. <https://doi.org/10.1103/physrev.53.318>
- [65] C. J. Giunta y V. V. Mainz, "Discovery of Nuclear Magnetic Resonance: Rabi, Purcell, and Bloch", *ACS Symposium Series*, vol. 1349, n.º 1, pp. 3-20, abril de 2020. <https://doi.org/10.1021/bk-2020-1349.ch001>
- [66] R. Frisch y O. Stern, "Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des Protons. I", *Zeitschrift für Physik*, vol. 85, n.º 1-2, pp. 4–16, enero de 1933. <https://doi.org/10.1007/bf01330773>
- [67] E. M. Purcell, H. C. Torrey y R. V. Pound, "Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid", *Physical Review*, vol. 69, n.º 1-2, pp. 37–38, enero de 1946. <https://doi.org/10.1103/physrev.69.37>
- [68] F. Bloch, "Nuclear Induction", *Physical Review*, vol. 70, n.º 7-8, pp. 460–474, octubre de 1946. <https://doi.org/10.1103/physrev.70.460>
- [69] J. T. Arnold, S. S. Dharmatti y M. E. Packard, "Chemical Effects on Nuclear Induction Signals from Organic Compounds", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 19, n.º 4, p. 507, abril de 1951. <https://doi.org/10.1063/1.1748264>
- [70] G. E. Pake, "Nuclear Resonance Absorption in Hydrated Crystals: Fine Structure of the Proton Line", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 16, n.º 4, pp. 327–336, abril de 1948. <https://doi.org/10.1063/1.1746878>
- [71] E. R. Andrew, A. Bradbury y R. G. Eades, "Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal rotated at High Speed", *Nature*, vol. 182, n.º 4650, p. 1659, diciembre de 1958. <https://doi.org/10.1038/1821659a0>
- [72] P. Chen *et al.*, "Magic angle spinning spheres", *Science Advances*, vol. 4, n.º 9, septiembre de 2018. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau1540>

- [73] R. R. Ernst y W. A. Anderson, "Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance", *Review of Scientific Instruments*, vol. 37, n.º 1, pp. 93–102, enero de 1966. <https://doi.org/10.1063/1.1719961>
- [74] R. Gantes, "Técnicas de reconstrucción de imagen en Resonancia Magnética", Tesis de maestría, Universidad Complutense de Madrid, 2009. Accedido el 5 de enero de 2023. [En línea]. Disponible: <http://nuclear.fis.ucm.es/research/thesis/TM-Rosa-Gantes.pdf>
- [75] W. P. Aue, E. Bartholdi y R. R. Ernst, "Two-dimensional spectroscopy. Application to nuclear magnetic resonance", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 64, n.º 5, pp. 2229–2246, marzo de 1976. <https://doi.org/10.1063/1.432450>
- [76] G. Wagner, W. Braun, T. F. Havel, T. Schaumann, N. Go y K. Wüthrich, "Protein structures in solution by nuclear magnetic resonance and distance geometry", *Journal of Molecular Biology*, vol. 196, n.º 3, pp. 611–639, agosto de 1987. [https://doi.org/10.1016/0022-2836\(87\)90037-4](https://doi.org/10.1016/0022-2836(87)90037-4)
- [77] C. Bettenhausen, "Bruker installs world's first 1.2 GHz", *Chemical & Engineering News*, 15 de mayo de 2020. Accedido el 13 de mayo de 2023, [En línea]. Disponible: <https://cen.acs.org/business/instrumentation/Bruker-installs-12-GHz-NMR/98/i19>
- [78] J. Ecker, "Eight tons of hope: world's strongest persistent magnet for NMR at ETH", *Departement Chemie und Angewandte Biowissenschaften, ETH Zürich*, junio de 2020. Accedido el 13 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible: <https://chab.ethz.ch/en/news-and-events/d-chab-news/2020/06/8-tons-of-hope-worlds-strongest-nmr-magnet-at-eth.html>
- [79] B. Blümich, "Low-field and benchtop NMR", *J. Magnetic Reson.*, vol. 306, pp. 27–35, septiembre de 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2019.07.030>
- [80] J. Giberson, J. Scicluna, N. Legge y J. Longstraft, "Chapter Three - Developments in benchtop NMR spectroscopy 2015–2020", *Annual Reports on NMR Spectroscopy.*, vol. 102, pp. 153–246, 2021. <https://doi.org/10.1016/bs.arnmr.2020.10.006>
- [81] T. Castaing-Cordier, D. Bouillaud, J. Farjon y P. Giraudeau, "Chapter Four - Recent advances in benchtop NMR spectroscopy and its applications", *Annual Reports on NMR Spectroscopy.*, vol. 103, pp. 191–258, 2021. <https://doi.org/10.1016/bs.arnmr.2021.02.003>
- [82] M. Grootveld *et al.*, "Progress in low-field benchtop NMR spectroscopy in chemical and biochemical analysis", *Analytica Chimica Acta*, vol. 1067, pp. 11–30, agosto de 2019. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.02.026>
- [83] J. F. Araneda *et al.*, "Incorporating Benchtop NMR Spectrometers in the Undergraduate Lab: Understanding Resolution and Circumventing Second-Order Effects", *J. Chem. Educ.*, vol. 98, n.º 4, pp. 1227–1232, febrero de 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c01182>
- [84] S. D. Riegel y G. M. Leskowitz, "Benchtop NMR spectrometers in academic teaching", *TrAC Trends Analytical Chemistry*, vol. 83, pp. 27–38, octubre de 2016. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.01.001>
- [85] M. Hunter, "Chapter 4 - Earth's Field Spectroscopy", *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, vol. 76, pp. 139–164, 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397019-0.00004-2>
- [86] L. T. Kuhn, Ed., *Hyperpolarization Methods in NMR Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-39728-8>
- [87] P. Pham, R. Mandal, C. Qi y C. Hilty, "Interfacing Liquid State Hyperpolarization Methods with NMR Instrumentation", *J. Magnetic Reson. Open*, vol. 10-11, p. 100052, junio de 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jmro.2022.100052>
- [88] M.A. Calvo-Pineda, "Entrevista sobre la historia y el desarrollo de la RMN en la UNA", Comunicación personal (13 de junio, 2023).
- [89] J. Vargas-León, "Entrevista sobre equipos de RMN de Perkin-Elmer en Costa Rica", Comunicación personal (13 de junio, 2023).
- [90] G. Tamayo-Castillo, "Entrevista sobre la historia de la RMN en la UCR y el CIPRONA", Comunicación personal (26 de setiembre, 2022).
- [91] University of Nairobi, "Achievements and Milestones", *University Of Nairobi | Department Of Chemistry*. <https://chemistry.uonbi.ac.ke/basic-page/achievements-and-milestones> (accedido el 21 de junio de 2023).
- [92] M. Condren. "Nuclear Magnetic Resonance Instruments". Interdisciplinary Education Group. <https://chem.beloit.edu/edetc/background/NMR/NMRinstru.html> (accedido el 21 de junio de 2023).
- [93] E. Lanzoni-Vindas, "Entrevista sobre historia y uso de RMN en Laboratorio de Aduanas de Costa Rica", Comunicación personal (17 de julio, 2023).

- [94] A. Villalobos-Chaves, "Entrevista sobre el uso y experiencia con los equipos de RMN del Laboratorio de Aduanas de Costa Rica", Comunicación personal (17 de julio, 2023).
- [95] S.M. Diab y G.A. Moehring, "WWW-based remote FT-NMR operation: A boost to undergraduated chemistry curriculum and research", presentado en la 231st ACS Spring National Meeting, Atlanta, Estados Unidos, 2006.
- [96] L. Díaz-Sánchez, "Entrevista sobre la experiencia en el manejo de los primeros equipos de RMN en la UCR", Comunicación personal (21 de junio, 2023).
- [97] A. Hernández. "Historia". CIPRONA, Universidad de Costa Rica (UCR). Octubre, 2018. <http://ciprona.ucr.ac.cr/historia/#:~:text=El100%20CIPRONA%20fue%20creado%20a.de%20Qu%C3%83%20mica%20de%20la%20UCR>. (Accedido el 5 de enero de 2023).
- [98] Instituto Nacional de Biodiversidad (INBio), "Bioprospección: Unidad de espectroscopia de resonancia magnética nuclear". http://www.inbio.eas.ualberta.ca/es/inbio/inb_prosprmn.htm (accedido el 7 de enero de 2023).
- [99] "Varian Mercury 400 MHz Nuclear Magnetic Resonance System". College of Science and Mathematics, Rowan University. <https://csm.rowan.edu/departments/chembio/instruments/varian-mercury-400mhz-nuclear-magnetic-resonance-system.html> (accedido el 7 de enero de 2023).
- [100] E. Espinoza-Castellón, "Experiencia sobre el manejo y usos de los RMN del Laboratorio de Aduanas de Costa Rica", Comunicación personal, (17 de julio, 2023).
- [101] Anasazi Instruments. "EFT-90 NMR Spectrometers". Anasazi Instruments. <https://www.aiinmr.com/eft-90/> (accedido el 18 de julio de 2023).
- [102] M. Peña y M. Segura, "Nuevo espectrómetro de resonancia magnética", Universidad de Costa Rica, 4 de noviembre de 2011. Accedido el 7 de enero de 2023, [En línea]. Disponible: <https://www.ucr.ac.cr/noticias/2011/11/04/nuevo-espectrometro-de-resonancia-magnetica.html>
- [103] K. Mora-Pérez, "TEC impulsa investigación y conocimiento de la Resonancia Magnética Nuclear", Hoy en el TEC, 19 de enero de 2023. Accedido el 6 de julio de 2023, [En línea]. Disponible: <https://www.tec.ac.cr/hoye-neltec/2023/01/19/tec-impulsa-investigacion-conocimiento-resonancia-magnetica-nuclear>
- [104] J. A. Cabezas, "Nueva síntesis de la feromona sexual de la polilla del repollo *Plutella xylostella*", *Ing. Cienc. Quím.*, vol. 23, n.º 2, 2007.
- [105] J. A. Cabezas, "Una nueva ruta para la síntesis de la feromona sexual de la polilla de la papa, *Scrobipalopsis solanivora*", *Ing. Cienc. Quím.*, vol. 18, n.º 2, 1998.
- [106] A. C. Fernández-Montalto y G. Valle-Bourrouet, "Síntesis y caracterización de complejos metálicos con el ligando Tris(2- salicilamidoetil)amina", *Ing. Cienc. Quím.*, vol. 17, n.º 2, 1997.
- [107] V. Castro y U. Warning, "Steiractinolides from *zexmenia virgulata* and constituents from other compositae from Costa Rica", *Ing. Cienc. Quím.*, vol. 11, n.º 1, 1987.
- [108] C. Hasbun y O. Castro, "Amyris Barbata Lundell: constituyentes mayoritarios de su madera", *Ing. Cienc. Quím.*, vol. 11, n.º 4, 1987.
- [109] A. L. Pérez y J. F. Ciccío, "Síntesis de acetales de α -dicetonas aromáticas utilizando una resida intercambiadora catiónica Dowex 50W-X2", *Ing. Cienc. Quím.*, vol. 13, n.º 2, octubre de 1991.
- [110] J. A. Cabezas, J. G. Calzada, V. H. Soto, S. Musmanni y J. F. Ciccío, "Síntesis de la feromona sexual de la polilla de la papa, *scrobipalopsis solanivora*", *Ing. Cienc. Quím.*, vol. 12, n.º 3-4, 1988.
- [111] J. F. Ciccío y R. Procúpez, "Cumarinas de las hojas de *myrrhidendron Donnell-Smithii* (Apiaceae)", *Ing. Cienc. Quím.*, vol. 15, n.º 1-2, 1995.
- [112] V. Castro, E. Mojica y J. Calzada, "Tres nuevos diterpenos de *gyminda costarricensis* standl", *Ing. Cienc. Quím.*, vol. 10, n.º 1-2, 1986.
- [113] H. Achenbach, M. Stöcker y M. A. Constenla, "Flavonoid and other constituents of *Bauhinia manca*", *Phytochemistry*, vol. 27, n.º 6, pp. 1835–1841, enero de 1988. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(88\)80455-2](https://doi.org/10.1016/0031-9422(88)80455-2)
- [114] D. Arias y M. A. Constela, "Nota sobre la preparación de un dication cuaternario de azufre divalente", *Quim. Org. UCR*, 1979. Accedido el 27 de agosto de 2023. [En línea]. Disponible: <https://www.kerwa.ucr.ac.cr/bitstream/handle/10669/89404/Nota%20sobre%20la%20preparaci%C3%83s%C2%B8n%20de%20un%20dicati%C3%83s%C2%B8n.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- [115] M. Mundina *et al.*, "Composition and chemical polymorphism of the essential oils from *Piper lanceaeifolium*", *Biochem. Systematics Ecol.*, vol. 29, n.º 7, pp. 739–748, julio de 2001. [https://doi.org/10.1016/s0305-1978\(00\)00103-4](https://doi.org/10.1016/s0305-1978(00)00103-4)
- [116] F. Bohlmann, G. Schmeda-Hirschmann, J. Jakupovic, V. Castro, J. F. Ciccio y G. Calvo, "Further 6,12-cis-Germacranolides and Eudesmanolides from *Montanoa* Species", *J. Natural Products*, vol. 47, n.º 4, pp. 663–672, julio de 1984. <https://doi.org/10.1021/np50034a016>
- [117] J. F. Ciccio y J. Calzada, "Haagenolide, the major sesquiterpene lactone of *Baltimora recta*", *Phytochemistry*, vol. 20, n.º 3, p. 517, marzo de 1981. [https://doi.org/10.1016/s0031-9422\(00\)84181-3](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(00)84181-3)
- [118] J. Calzada, J. F. Ciccio y G. Echandi, "Antimicrobial activity of the heliangolide chromolaenide and related sesquiterpene lactones", *Phytochemistry*, vol. 19, n.º 5, pp. 967–968, 1980. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(80\)85151-X](https://doi.org/10.1016/0031-9422(80)85151-X)
- [119] D. Esquivel-Alvarado, R. Muñoz-Arrieta, E. Alfaro-Viquez, S. Madrigal-Carballo, C. G. Krueger y J. D. Reed, "Composition of Anthocyanins and Proanthocyanidins in Three Tropical *Vaccinium* Species from Costa Rica", *J. Agricultural Food Chemistry*, vol. 68, n.º 10, pp. 2872–2879, junio de 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b01451>
- [120] F. A. Venegas *et al.*, "The Bacterial Product Violacein Exerts an Immunostimulatory Effect Via TLR8", *Scientific Reports*, vol. 9, n.º 1, septiembre de 2019. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50038-x>
- [121] A. L. Perez, G. Lamoureux y A. Herrera, "Synthesis of Iodinated Naphthoquinones Using Morpholine-Iodine Complex", *Synthetic Communications*, vol. 34, n.º 18, pp. 3389–3397, enero de 2004. <https://doi.org/10.1081/scc-200030621>
- [122] G. Lamoureux, M. Alvarado-Rojas y L. W. Pineda, "Crystal structure of 4-[(adamantan-1-yl)amino]naphthalene-1,2-dione", *Acta Crystallographica Sect. E Crystallographic Commun.*, vol. 75, n.º 1, pp. 99–102, enero de 2019. <https://doi.org/10.1107/s2056989018017917>
- [123] S. Alvarado, J. F. Ciccio, J. Calzada, V. Zabel y W. H. Watson, "Thieleanine, a new guaianolide from *Decachaeta thieleana*", *Phytochemistry*, vol. 18, n.º 2, p. 330, enero de 1979. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(79\)80088-6](https://doi.org/10.1016/0031-9422(79)80088-6)
- [124] K. C.-C. Cheng *et al.*, "Actinoramide A Identified as a Potent Antimalarial from Titration-Based Screening of Marine Natural Product Extracts", *Journal of Natural Products*, vol. 78, n.º 10, pp. 2411–2422, octubre de 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.5b00489>
- [125] A. Sidhu *et al.*, "Borrelidin Induces the Unfolded Protein Response in Oral Cancer Cells and Chop-Dependent Apoptosis", *ACS Medicinal Chemistry Letters*, vol. 6, n.º 11, pp. 1122–1127, septiembre de 2015. <https://doi.org/10.1021/acsmedchemlett.5b00133>
- [126] R. M. Schweiggert *et al.*, "Carotenoids, carotenoid esters, and anthocyanins of yellow-, orange-, and red-peeled cashew apples (*Anacardium occidentale* L.)", *Food Chemistry*, vol. 200, pp. 274–282, junio de 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.038>
- [127] J. Ciccio y C. Ballester, "Constituyentes volátiles de las hojas y espigas de *Piper aduncum* (Piperaceae) de Costa Rica", *Revista De Biología Tropical*, vol. 45, n.º 2, pp. 783–790, 2015. Consultado el 10 de enero de 2023. [En línea]. Disponible: <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/rbt/article/view/20868>
- [128] A. L. Perez, G. Lamoureux y A. Sánchez-Kopper, "Efficient syntheses of streptocarpone and (±)- α -dunnione", *Tetrahedron Letters*, vol. 48, n.º 21, pp. 3735–3738, mayo de 2007. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.03.090>
- [129] M. Ledezma-Gairaud, L. W. Pineda, G. Aromí y E. C. Sañudo, "Microwave assisted synthesis: A Mn/Ni reaction system affording Mn₅Ni₄, Mn₂Ni₂ and Mn₇ complexes", *Polyhedron*, vol. 64, pp. 45–51, noviembre de 2013. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.02.018>
- [130] P. G. Cruz *et al.*, "Novel Lobophorins Inhibit Oral Cancer Cell Growth and Induce Atf4- and Chop-Dependent Cell Death in Murine Fibroblasts", *ACS Medicinal Chemistry Letters*, vol. 6, n.º 8, pp. 877–881, julio de 2015. <https://doi.org/10.1021/acsmedchemlett.5b00127>
- [131] N. Herrera, "Physarella oblonga-centered bioassays for testing the biological activity of myxomycetes", *Mycosphere*, vol. 2, n.º 6, pp. 637–644, noviembre de 2011. <https://doi.org/10.5943/mycosphere/2/6/4>
- [132] M. Benavides, E. Hernández, "Análisis espectroscópico del precipitado formado por la mezcla de hipoclorito de sodio y clorhexidina utilizando resonancia magnética nuclear", *International Journal of Dental Sciences*, vol. 17, n.º 3, pp. 55–60, 2015. Consultado el 10 de enero de 2023. [En línea]. Disponible: <https://fodo.ucr.ac.cr/sites/default/files/revista/Benavides%20M.pdf>

- [133] B. Matarrita-Carranza *et al.*, “Streptomyces sp. M54: an actinobacteria associated with a neotropical social wasp with high potential for antibiotic production”, *Antonie van Leeuwenhoek*, vol. 114, n.º 4, pp. 379–398, febrero de 2021. <https://doi.org/10.1007/s10482-021-01520-y>
- [134] J. A. Solera-Rojas, M. Ledezma-Gairaud y L. W. Pineda, “Síntesis y evaluación de complejos de cobre (I/II) con ligandos piliplridínicos como mediadores redox en celdas solares sensibilizadas con tintes”, *Ciencia y Tecnología*, vol. 36, n.º 1, pp. 37-58, febrero de 2020. Accedido el 25 de junio de 2023. [En línea]. Disponible: <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/cienciaytecnologia/article/view/43602>
- [135] C. Murillo, F. J. Albertazzi, J. Carranza, H. T. Lumbsch y G. Tamayo, “Molecular data indicate that *Rhytidhysterium rufulum* (ascomycetes, Patellariales) in Costa Rica consists of four distinct lineages corroborated by morphological and chemical characters”, *Mycolog. Res.*, vol. 113, n.º 4, pp. 405–416, abril de 2009. <https://doi.org/10.1016/j.mycres.2008.09.003>
- [136] M. Navarro-Hoyos *et al.*, “Proanthocyanidin Characterization and Bioactivity of Extracts from Different Parts of *Uncaria tomentosa* L. (Cat’s Claw)”, *Antioxidants*, vol. 6, n.º 1, p. 12, febrero de 2017. <https://doi.org/10.3390/antiox6010012>
- [137] G. Petschenka, C. S. Fei, J. J. Araya, S. Schröder, B. N. Timmermann y A. A. Agrawal, “Relative Selectivity of Plant Cardenolides for Na⁺/K⁺-ATPases From the Monarch Butterfly and Non-resistant Insects”, *Frontiers Plant Sci.*, vol. 9, septiembre de 2018. <https://doi.org/10.3389/fpls.2018.01424>
- [138] R. Murillo, V. Castro, J. Araya y L. Poveda, “Nuevas Lactonas Sesquiterpénicas de *Perymenium grande*”, *Ciencia y Tecnología*, vol. 24, n.º 2, diciembre de 2006. Accedido el 5 de julio de 2023. [En línea]. Disponible: <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/cienciaytecnologia/article/view/2648/2599>
- [139] T. D. Locklear *et al.*, “Estrogenic and progestagenic effects of extracts of *Justicia pectoralis* Jacq., an herbal medicine from Costa Rica used for the treatment of menopause and PMS”, *Maturitas*, vol. 66, n.º 3, p. 315–322, julio de 2010. <https://doi.org/10.1016/j.maturitas.2010.04.001>
- [140] Y. Carvajal-Miranda, R. Pérez-Salazar y J. A. Varela, “Synthesis of Dihydroindolo[2,3-c]carbazole as Potential Telomerase Inhibitor”, *J. Heterocyclic Chemistry*, vol. 53, n.º 3, pp. 762–766, mayo de 2015. <https://doi.org/10.1002/jhet.2333>
- [141] J. R. Villegas, M. Calvo, I. Castro-Gamboa y O. Castro, “Identificación de lignanas en hojas de *Rollinia mucosa* (JACQ) Bail.annonaceae”, *Uniciencia*, vol. 18, n.º 1, pp. 39-42, 2001. Accedido el 7 de julio de 2023. [En línea]. Disponible: <https://repositorio.una.ac.cr/bitstream/handle/11056/25196/Vol%2018%20No%201%202001.%205.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [142] E. Ballester-Martínez, J. T. Ferguson, M. A. Siegler y R. S. Klausen, “Isolation of a Cyclopentasilane from Magnesium Reduction of a Linear Hexasilane”, *Eur. J. Organic Chemistry*, vol. 2021, n.º 33, pp. 4641–4646, septiembre de 2021. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202100768>
- [143] J. P. de Andrade *et al.*, “Crinine-type alkaloids from *Hippeastrum aulicum* and *H. calyptratum*”, *Phytochemistry*, vol. 103, pp. 188–195, julio de 2014. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2014.03.007>
- [144] L. M. C. Cursino, N. M. Lima, R. Murillo, C. V. Nunez, I. Merfort y M. Humar, “Isolation of Flavonoids from *Deguelia duckeana* and Their Effect on Cellular Viability, AMPK, eEF2, eIF2 and eIF4E”, *Molecules*, vol. 21, n.º 2, p. 192, febrero de 2016. <https://doi.org/10.3390/molecules21020192>
- [145] L. Gómez-Rodríguez, P. J. Schultz, G. Tamayo-Castillo, G. D. Dotson, D. H. Sherman y A. Tripathi, “Adipostatins E-J, new potent antimicrobials identified as inhibitors of coenzyme-A biosynthesis”, *Tetrahedron Letters*, vol. 61, n.º 5, pp. 151-469, enero de 2020. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.151469>
- [146] S. R. Park *et al.*, “Discovery of cahuitamycins as biofilm inhibitors derived from a convergent biosynthetic pathway”, *Nature Communications*, vol. 7, n.º 1, febrero de 2016. <https://doi.org/10.1038/ncomms10710>
- [147] L. A. Mike *et al.*, “Discovery of nicoyamycin A, an inhibitor of uropathogenic *Escherichia coli* growth in low iron environments”, *Chemical Communications*, vol. 53, n.º 95, pp. 12778–12781, 2017. <https://doi.org/10.1039/c7cc07732g>
- [148] C. De Ford *et al.*, “Discovery of Tricyclic Clerodane Diterpenes as Sarco/Endoplasmic Reticulum Ca²⁺-ATPase Inhibitors and Structure–Activity Relationships”, *Journal of Natural Products*, vol. 78, n.º 6, pp. 1262–1270, mayo de 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.5b00062>
- [149] J. L. Michel *et al.*, “Estrogenic and serotonergic butenolides from the leaves of *Piper hispidum* Swingle (Piperaceae)”, *Journal of Ethnopharmacology*, vol. 129, n.º 2, pp. 220–226, mayo de 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2010.03.008>

- [150] E. B. Van Arnem *et al.*, “Selvamycin, an atypical antifungal polyene from two alternative genomic contexts”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 113, n.º 46, pp. 12940–12945, noviembre de 2016. <https://doi.org/10.1073/pnas.1613285113>
- [151] P. M. García-Barrantes, G. V. Lamoureux, A. L. Pérez, R. N. García-Sánchez, A. R. Martínez y A. San Feliciano, “Synthesis and biological evaluation of novel ferrocene–naphthoquinones as antiplasmodial agents”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 70, pp. 548–557, diciembre de 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.10.011>
- [152] H. Achenbach, U. Hefter-Bübl y M. A. Constenla, “Fevicordin A and fevicordin A glucoside, novel norcucurbitacins from *Fevillea cordifolia*”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n.º 6, pp. 441–442, 1987. <https://doi.org/10.1039/c39870000441>
- [153] C. G. Guerrieri *et al.*, “Alkaloids from *Crinum erubescens* Aiton”, *Arabian J. Chem.*, vol. 9, n.º 5, pp. 688–693, septiembre de 2016. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.07.009>
- [154] C. Calderón, C. De Ford, V. Castro, I. Merfort y R. Murillo, “Cytotoxic Clerodane Diterpenes from *Zuelania guidonia*”, *J. Natural Products*, vol. 77, n.º 3, pp. 455–463, enero de 2014. <https://doi.org/10.1021/np400672g>
- [155] B. J. Doyle *et al.*, “Isolation and identification of three new chromones from the leaves of *Pimenta dioica* with cytotoxic, oestrogenic and anti-oestrogenic effects”, *Pharmaceutical Biol.*, vol. 56, n.º 1, pp. 235–244, enero de 2018. <https://doi.org/10.1080/13880209.2018.1448873>
- [156] C. A. K. Ta *et al.*, “Antifungal Saponins from the Maya Medicinal Plant *Cestrum schlechtendalii* G. Don (Solanaceae)”, *Phytotherapy Res.*, vol. 30, n.º 3, pp. 439–446, diciembre de 2015. <https://doi.org/10.1002/ptr.5545>
- [157] C. Nicolaus, A. Sievers-Engler, R. Murillo, M. D’Ambrosio, M. Lämmerhofer y I. Merfort, “Mastering analytical challenges for the characterization of pentacyclic triterpene mono- and diesters of *Calendula officinalis* flowers by non-aqueous C30 HPLC and hyphenation with APCI-QTOF-MS”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 118, pp. 195–205, enero de 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2015.10.025>
- [158] O. Castro, J. M. Gutiérrez, M. Barrios, I. Castro, M. Romero y E. Umaña, “Neutralización del efecto hemorrágico inducido por veneno de *Bothrops asper* (Serpientes: Viperidae) por extractos de plantas tropicales”, *Revista de Biología Tropical*, vol. 47, pp. 605-616, 1999. Accedido el 25 de junio de 2023. [En línea]. Disponible: https://www.kerwa.ucr.ac.cr/bitstream/handle/10669/25752/157_1999_RevBiolTrop_Castro_%20Plants_venom_hemorrhage.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [159] B. Garita-Salazar y L. W. Pineda, “1,3-Bis[(2,6-dimethylphenyl)sulfonyl]methylbenzene”, *IUCrData*, vol. 4, n.º 5, mayo de 2019. <https://doi.org/10.1107/s2414314619006771>
- [160] C. Steinbrueck, N. Mora-Ugalde, C. Morales, R. Loiaza, A. J. García-Piñeres y J. J. Araya, “Bioassay-guided isolation of anti-inflammatory O-sulfated withanolides from *Acnistus arborescens* (Solanaceae)”, *Phytochemistry Letters*, vol. 29, pp. 190–194, febrero de 2019. <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2018.12.001>
- [161] S. Lee, G. Tamayo-Castillo, C. Pang, J. Clardy, S. Cao y K. H. Kim, “Diketopiperazines from Costa Rican endolithic fungus *Colpoma* sp. CR1465A”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, vol. 26, n.º 10, pp. 2438–2441, mayo de 2016. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.03.115>
- [162] V. Núñez, V. Castro, R. Murillo, L. A. Ponce-Soto, I. Merfort y B. Lomonte, “Inhibitory effects of *Piper umbellatum* and *Piper peltatum* extracts towards myotoxic phospholipases A2 from *Bothrops* snake venoms: Isolation of 4-nerolidylcatechol as active principle”, *Phytochemistry*, vol. 66, n.º 9, pp. 1017–1025, mayo de 2005. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2005.03.026>
- [163] R. Murillo, V. Castro, M. Chavarría y L. Poveda, “Lignanos de *Zanthoxylum acuminatum*”, *Revista de Ciencia y Tecnología*, vol. 24, n.º 2, enero de 2009. Accedido el 10 de enero de 2023. [En línea]. Disponible: <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/cienciaytecnologia/article/view/2649/2600>
- [164] J. Parra, *et al.*, “Phytochemical characterization and antioxidant profile of *Sechium edule* (Jacq) Swartz (Cucurbitaceae) varieties grown in Costa Rica”, *Journal of Pharmacy and Pharmacognosy Research*, vol. 6, n.º 6, pp. 448-457, 2018. Accedido el 10 de enero de 2023. [En línea]. Disponible: https://jppres.com/jppres/pdf/vol6/jppres18.379_6.6.448.pdf
- [165] J. J. Araya, K. Kindscher y B. N. Timmermann, “Sullivantosides A-F: Pregnane glycosides from *Asclepias sullivantii* L.”, *Phytochemistry Letters*, vol. 16, pp. 185–191, junio de 2016. <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2016.04.011>

- [166] M. G. Chevrette *et al.*, "The antimicrobial potential of *Streptomyces* from insect microbiomes", *Nature Communications*, vol. 10, n.º 1, enero de 2019. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08438-0>
- [167] J. Parra, C. D. Ford y R. Murillo, "Phytochemical study of endemic costarican annonaceae species *Annona pittieri* and *Cymbopetalum costaricense*", *J. Chilean Chem. Soc.*, vol. 66, n.º 1, pp. 5047–5050, enero de 2021. <https://doi.org/10.4067/s0717-97072021000105047>
- [168] D. Rojas-Azofeifa *et al.*, "Biochemical characterization of the venom of Central American scorpion *Didymocentrus krausi* Francke, 1978 (Diplocentridae) and its toxic effects in vivo and in vitro", *Comparative Biochemistry Physiol. Part C: Toxicol. & Pharmacol.*, vol. 217, pp. 54–67, marzo de 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2018.11.021>
- [169] J.C. Fuentes, V. Castro, J. Jakupovic y R. Murillo, "Diterpenos y otros constituyentes de *Croton hirtus* (Euphorbiaceae)", *Rev. Biol. Trop.*, vol. 52, n.º 1, pp. 269-285, agosto de 2003. Accedido el 2 de julio de 2023. [En línea]. Disponible: <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/rbt/article/view/14943/14209>
- [170] G. V. Perez y A. L. Perez, "Organic Acids without a Carboxylic Acid Functional Group", *Journal of Chemical Education*, vol. 77, n.º 7, p. 910, julio de 2000. <https://doi.org/10.1021/ed077p910>
- [171] G. Lamoureux, A. L. Perez, M. Araya y C. Agüero, "Reactivity and structure of derivatives of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone (lawsone)", *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 21, n.º 12, pp. 1022–1028, diciembre de 2008. <https://doi.org/10.1002/poc.1435>
- [172] A. L. Perez, G. Lamoureux y B. Y. Zhen-Wu, "Synthesis of 2-hydroxy-3-substituted naphthoquinones using the Heck reaction", *Tetrahedron Letters*, vol. 48, n.º 23, pp. 3995–3998, junio de 2007. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.04.033>
- [173] E. B. Camargo-Cortés, M. Acosta, J. C. Martínez y L. W. Pineda, "Tetraaquabis(2,3-dihydro-1,4-benzodioxine-2-carboxylato)calcium(II)", *IUCrData*, vol. 5, n.º 8, agosto de 2020. <https://doi.org/10.1107/s2414314620010925>
- [174] C. Machado Fernandes *et al.*, "Use of a theoretical prediction method and quantum chemical calculations for the design, synthesis and experimental evaluation of three green corrosion inhibitors for mild steel", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 599, p. 124857, agosto de 2020. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124857>
- [175] P. P. Guerra-García y G. Valle-Borrouet, "Síntesis y caracterización del Ligando tris-(2-tiosalicilamidoetil)amina y sus complejos de hierro e indio", *Ciencia y Tecnología* vol. 24, pp. 233-241, diciembre de 2006. Accedido el 25 de junio de 2023. [En línea]. Disponible: <https://www.kerwa.ucr.ac.cr/bitstream/handle/10669/14626/2650-4130-1-PB.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [176] J. Chavarría-Sánchez, C. Herrera Ramírez y G. Lutz, "Caracterización y determinación el potencial aterogénico de quesos producidos en Costa Rica", *Ciencia y Tecnología*, vol. 24, n.º 1, pp. 31-50, abril de 2006. Accedido el 25 de junio de 2023. [En línea]. Disponible: <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/cienciaytecnologia/article/view/2653>
- [177] M. A. Goetz *et al.*, "Potent nor-triterpenoid blockers of the voltage-gated potassium channel Kv1.3 from *Spachea correae*", *Tetrahedron Lett.*, vol. 39, n.º 19, pp. 2895–2898, mayo de 1998. [https://doi.org/10.1016/s0040-4039\(98\)00427-4](https://doi.org/10.1016/s0040-4039(98)00427-4)
- [178] M. Navarro, W. Zamora, S. Quesada, G. Azofeifa, D. Alvarado y M. Monagas, "Fractioning of Proanthocyanidins of *Uncaria tomentosa*. Composition and Structure-Bioactivity Relationship", *Antioxidants*, vol. 6, n.º 3, p. 60, julio de 2017. <https://doi.org/10.3390/antiox6030060>
- [179] M. Benavides, E. Hernández y V. Soto-Tellini, "Análisis espectroscópico del precipitado formado por la mezcla de hipoclorito de sodio y clorhexidina utilizando resonancia magnética nuclear", *International Journal of Dental Sciences*, vol. 17, n.º 3, pp. 55-60, noviembre de 2015. <http://dx.doi.org/10.15517/ijds.v0i0.22146>
- [180] G. O. Lobitz, G. Tamayo-Castillo y I. Merfort, "Diterpenes and sesquiterpenes from *Mikania banisteriae*", *Phytochemistry*, vol. 46, n.º 1, pp. 161–164, septiembre de 1997. [https://doi.org/10.1016/s0031-9422\(97\)00228-8](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(97)00228-8)
- [181] G. O. Lobitz, G. Tamayo-Castillo, L. Poveda y I. Merfort, "Kaurene diterpenes from *Mikania vitifolia*", *Phytochemistry*, vol. 49, n.º 3, pp. 805–809, octubre de 1998. [https://doi.org/10.1016/s0031-9422\(97\)01013-3](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(97)01013-3)
- [182] G. Tamayo-Castillo y V. Castro, "Seco-manool and other constituents from *Fleischmannia microstemon*", *Phytochemistry*, vol. 27, n.º 10, pp. 3322–3323, enero de 1988. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(88\)80056-6](https://doi.org/10.1016/0031-9422(88)80056-6)
- [183] V. Castro, G. Tamayo-Castillo y J. Jakupovic, "Sesquiterpene lactones and other constituents from *Calea prunifolia* and *C. Peckii*", *Phytochemistry*, vol. 28, n.º 9, pp. 2415–2418, enero de 1989. [https://doi.org/10.1016/s0031-9422\(00\)97995-0](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(00)97995-0)

- [184] P. Rüngeler, V. Brecht, G. Tamayo-Castillo y I. Merfort, "Germacranolides from Mikania guaco", *Phytochemistry*, vol. 56, n.º 5, pp. 475–489, marzo de 2001. [https://doi.org/10.1016/s0031-9422\(00\)00394-0](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(00)00394-0)
- [185] G. Tamayo-Castillo, J. Jakupovic, F. Bohlmann y V. Castro, "Heliangolides from Viguiera sylvatica", *Phytochemistry*, vol. 28, n.º 10, pp. 2737–2740, enero de 1989. [https://doi.org/10.1016/s0031-9422\(00\)98079-8](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(00)98079-8)
- [186] S. Cao *et al.*, "Phenolic compounds as antiangiogenic CMG2 inhibitors from costa rican endophytic fungi", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Lett.*, vol. 22, n.º 18, pp. 5885–5888, septiembre de 2012. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2012.07.075>
- [187] E. Ballester-Martínez, J. Klosin, B. D. Fahlman y L. W. Pineda, "Monomeric Germanium(II) Amides Bearing β -Diketiminato Ligands: Synthesis, Structural Characterization, and Thermal Properties", *Eur. J. Inorganic Chemistry*, vol. 2014, n.º 30, pp. 5233–5239, septiembre de 2014. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402594>
- [188] G. Tamayo-Castillo *et al.*, "Isolation of Major Components from the Roots of Godmania aesculifolia and Determination of Their Antifungal Activities", *Planta Medica*, vol. 79, n.º 18, pp. 1749–1755, diciembre de 2013. <https://doi.org/10.1055/s-0033-1351025>
- [189] K. H. Kim *et al.*, "Naphthalenones and Isocoumarins from a Costa Rican Fungus Xylariaceae sp. CR1546C", *J. Chem. Res.*, vol. 38, n.º 12, pp. 722–725, diciembre de 2014. <https://doi.org/10.3184/174751914x14175406270662>
- [190] G. Tamayo-Castillo, J. Jakupovic, F. Bohlmann, V. Castro y R. M. King, "Ent-clerodane derivatives and other constituents from representatives of the subgenus Ageratina", *Phytochemistry*, vol. 28, n.º 1, pp. 139–141, 1989. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(89\)85025-3](https://doi.org/10.1016/0031-9422(89)85025-3)
- [191] S. Cao, D. W. McMillin, G. Tamayo, J. Delmore, C. S. Mitsiades y J. Clardy, "Inhibition of Tumor Cells Interacting with Stromal Cells by Xanthones Isolated from a Costa Rican Penicillium sp.", *J. Natural Products*, vol. 75, n.º 4, pp. 793–797, marzo de 2012. <https://doi.org/10.1021/np2009863>
- [192] G. Tamayo-Castillo, J. Jakupovic, F. Bohlmann, A. Rojas, V. Castro y R. M. King, "Germacranolides and other constituents from Ageratina species", *Phytochemistry*, vol. 27, n.º 9, pp. 2893–2897, enero de 1988. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(88\)80683-6](https://doi.org/10.1016/0031-9422(88)80683-6)
- [193] R.M. Murillo, J. Jakupovic, J. Rivera y V.H. Castro, "Diterpenes and other constituents from Croton draco (Euphorbiaceae)", *Rev. Biol. Trop.*, vol. 49, n.º 1, pp. 259–264, julio de 2000. Accedido el 4 de julio de 2023. [En línea]. Disponible: <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/rbt/article/view/16917/16379>
- [194] Á. I. Calderón *et al.*, "Screening of Latin American Plants for Cytotoxic Activity", *Pharmaceutical Biol.*, vol. 44, n.º 2, pp. 130–140, enero de 2006. <https://doi.org/10.1080/13880200600592285>
- [195] K. Barrantes *et al.*, "Synthesis and Evaluation of Aromatic Surfactants as Potential Antibacterial and Cytotoxic Agents", *Lett. Organic Chemistry*, vol. 16, n.º 6, pp. 478–484, abril de 2019. <https://doi.org/10.2174/1570178615666181023151308>
- [196] G. Lamoureux, M. Alvarado-Rojas y L. W. Pineda, "Crystal structure of (E)-2-(tert-butylamino)-4-(tert-butylimino)naphthalen-1(4H)-one", *Acta Crystallographica Sect. E Crystallographic Commun.*, vol. 74, n.º 7, pp. 973–976, junio de 2018. <https://doi.org/10.1107/s2056989018008514>
- [197] F. A. Vinocour, A. Soto-Navarro y L. W. Pineda, " μ 2-Chlorido-chlorido(μ 2-4-[2-(diethylamino)ethyl]iminopent-2-en-2-olato)bis(tetrahydrofuran-kO)cobalt(II) lithium", *IUCrData*, vol. 3, n.º 11, noviembre de 2018. <https://doi.org/10.1107/s2414314618015778>
- [198] M. Chavarría, V. Castro, L. Poveda y R. Murillo, "Cuatro compuestos nuevos del extracto no polar de la planta Amyris brenesii (Rutaceae) de Costa Rica", *Rev. Biol. Trop.*, vol. 56, n.º 3, septiembre de 2008. Accedido el 6 de julio de 2023. [En línea]. Disponible: <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/rbt/article/view/5691/5433>
- [199] G. Chavarría, F. Granados-Chinchilla, M. Alfaro-Cascante y A. Molina, "Detection of aflatoxin M1 in milk, cheese and sour cream samples from Costa Rica using enzyme-assisted extraction and HPLC", *Food Additives & Contaminants: Part B*, vol. 8, n.º 2, pp. 128–135, abril de 2015. <https://doi.org/10.1080/19393210.2015.1015176>
- [200] M. Navarro Hoyos *et al.*, "Phenolic Assesment of Uncaria tomentosa L. (Cat's Claw): Leaves, Stem, Bark and Wood Extracts", *Molecules*, vol. 20, n.º 12, pp. 22703–22717, diciembre de 2015. <https://doi.org/10.3390/molecules201219875>
- [201] S. Mora, V. Castro, L. Poveda, M. Chavarría y R. Murillo, "Two New 3,4-Seco-ent-kaurenes and Other Constituents from the Costa Rican Endemic Species Croton megistocarpus", *Helvetica Chimica Acta*, vol. 94, n.º 10, pp. 1888–1892, octubre de 2011. <https://doi.org/10.1002/hlca.201100127>

- [202] K. Wilhelm-Romero *et al.*, "Evaluation of Piperine as Natural Coformer for Eutectics Preparation of Drugs Used in the Treatment of Cardiovascular Diseases", *AAPS PharmSciTech*, vol. 23, n.º 5, abril de 2022. <https://doi.org/10.1208/s12249-022-02270-4>
- [203] A. M. Araya-Sibaja *et al.*, "Crystal Forms of the Antihypertensive Drug Irbesartan: A Crystallographic, Spectroscopic, and Hirshfeld Surface Analysis Investigation", *ACS Omega*, abril de 2022. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00545>
- [204] A. M. Araya-Sibaja *et al.*, "The effect of solution environment and the electrostatic factor on the crystallisation of desmotropes of irbesartan", *RSC Advances*, vol. 9, n.º 9, pp. 5244–5250, 2019. <https://doi.org/10.1039/c8ra10146a>
- [205] S. A. Patil *et al.*, "Synthesis, Characterization and Crystal Structure of (2Z)-3-[(4-Methylphenyl)amino]-1-phenylbut-2-en-1-one", *J. Chem. Crystallogr.*, vol. 42, n.º 6, pp. 560–565, febrero de 2012. <https://doi.org/10.1007/s10870-012-0279-8>
- [206] D. González-Flores *et al.*, "Synthesis of hafnium(IV) β -ketoiminates as potential precursors for the MOCVD of HfO₂", *Inorganica Chimica Acta*, vol. 396, pp. 60–65, febrero de 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.10.002>
- [207] S. Mora, V. Castro, L. Poveda, M. Chavarría y R. Murillo, "Chemical constituents from *Zanthoxylum setulosum* (Rutaceae)", *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas*, vol. 10, pp. 155-158, marzo de 2011. Accedido el 7 de julio de 2023. [En línea]. Disponible: <https://repositorio.una.ac.cr/bitstream/handle/11056/25797/85617384009.pdf?sequence=1>
- [208] C. P. Hasbun, M. Calderon, O. Castro, E. Gács-Baitz, G. Delle Monache y F. Delle Monache, "Maxonine, a novel alkaloid from *Simira maxonii*", *Tetrahedron Lett.*, vol. 30, n.º 45, pp. 6199–6202, 1989. [https://doi.org/10.1016/s0040-4039\(01\)93341-6](https://doi.org/10.1016/s0040-4039(01)93341-6)
- [209] I. Castro-Gamboa y O. Castro, "Iridoids from the aerial parts of *Verbena littoralis* (Verbenaceae)", *Phytochemistry*, vol. 65, n.º 16, pp. 2369–2372, agosto de 2004. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2004.07.008>
- [210] M. Cordero *et al.*, "Caracterización química y funcional de metabolitos antimicrobianos aislados de *Ascidian rhopalaea birkelandii*", *Revista Ciencias Marinas y Costeras*, vol. 3, pp. 111-125, diciembre de 2011. <https://doi.org/10.15359/revmar.3.9>
- [211] D. C. Chauret *et al.*, "Novel steroids from *Trichilia hirta* as identified by nanoprobe INADEQUATE 2D-NMR spectroscopy", *Tetrahedron Lett.*, vol. 37, n.º 44, pp. 7875–7878, octubre de 1996. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)01803-5](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)01803-5)
- [212] D. C. Chauret *et al.*, "Insecticidal Neolignans from *Piper decurrens*", *J. Natural Products*, vol. 59, n.º 2, pp. 152–155, enero de 1996. <https://doi.org/10.1021/np960036y>
- [213] K. Siems, J. Jakupovic, V. Castro y L. Poveda, "Constituents of two *Acalypha* species", *Phytochemistry*, vol. 41, n.º 3, pp. 851–853, febrero de 1996. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(95\)00650-8](https://doi.org/10.1016/0031-9422(95)00650-8)
- [214] S. A. Patil *et al.*, "Synthesis, Characterization and Crystal Structure of (Z)-3-(4-Chlorophenylamino)-1-Phenylbut-2-En-1-One", *J. Chem. Crystallogr.*, vol. 42, n.º 6, pp. 543–548, febrero de 2012. <https://doi.org/10.1007/s10870-012-0276-y>
- [215] J. Cabezas, R. Poveda y J. Brenes, "One-Pot Conversion of Aldehydes and Ketones into 1-Substituted and 1,4-Disubstituted 1,3-Enynes", *Synthesis*, vol. 50, n.º 17, pp. 3307–3321, julio de 2018. <https://doi.org/10.1055/s-0037-1610197>
- [216] J. J. Araya, F. Binns, K. Kindschery y B. N. Timmermann, "Verticillosides A–M: Polyoxygenated pregnane glycosides from *Asclepias verticillata* L.", *Phytochemistry*, vol. 78, pp. 179–189, junio de 2012. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2012.02.019>
- [217] M. Asim, H. Hussien, L. Poveda, J. T. Arnason y T. Durst, "Triterpenoids from the bark of *Ruptiliocarpon caracolito*", *Phytochemistry*, vol. 71, n.º 11-12, pp. 1418–1422, agosto de 2010. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2010.04.020>
- [218] C. A. Schmidt, R. Murillo, B. Heinzmann, S. Laufer, V. Wray y I. Merfort, "Structural and Conformational Analysis of Proanthocyanidins from *Parapiptadenia rigida* and Their Wound-Healing Properties", *J. Natural Products*, vol. 74, n.º 6, pp. 1427–1436, junio de 2011. <https://doi.org/10.1021/np200158g>
- [219] G. Solano, C. A. Motti y M. Jaspars, "New iodotyramine derivatives from *Didemnum rubeum*", *Tetrahedron*, vol. 65, n.º 36, pp. 7482–7486, septiembre de 2009. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.07.002>
- [220] F. Geller *et al.*, "Four New Flavonol Glycosides from the Leaves of *Brugmansia suaveolens*", *Molecules*, vol. 19, n.º 5, pp. 6727–6736, mayo de 2014. <https://doi.org/10.3390/molecules19056727>

- [221] M. Asim, H. Hussien, J. T. Arnason, L. Poveda y T. Durst, "Spirocaracolitone Triterpenoids from the Bark of *Ruptiliocarpon caracolito*", *J. Natural Products*, vol. 70, n.º 8, pp. 1228–1232, agosto de 2007. <https://doi.org/10.1021/np060490u>
- [222] T. Soto-Montero *et al.*, "Dopant-Free Hole-Transport Materials with Germanium Compounds Bearing Pseudohalide and Chalcogenide Moieties for Perovskite Solar Cells", *Inorganic Chemistry*, vol. 59, n.º 20, pp. 15154–15166, octubre de 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02120>
- [223] R. Vásquez, N. Rios, G. Solano y L. Cubilla-Rios, "Lentinoids A–D, New Natural Products Isolated from *Lentinus strigellus*", *Molecules*, vol. 23, n.º 4, p. 773, marzo de 2018. <https://doi.org/10.3390/molecules23040773>
- [224] A. Tripathi *et al.*, "Baulamycins A and B, Broad-Spectrum Antibiotics Identified as Inhibitors of Siderophore Biosynthesis in *Staphylococcus aureus* and *Bacillus anthracis*", *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 136, n.º 4, pp. 1579–1586, enero de 2014. <https://doi.org/10.1021/ja4115924>
- [225] M. Fronza *et al.*, "In vitro cytotoxic activity of abietane diterpenes from *Peltodon longipes* as well as *Salvia miltiorrhiza* and *Salvia sahendica*", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, vol. 19, n.º 16, pp. 4876–4881, agosto de 2011. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2011.06.067>
- [226] S. Arce-Solano y E. Hernández-Carvajal, "Implementación de las técnicas de RMN y cristalografía de macromoléculas para la caracterización estructural de proteínas de interés biomédico", *Revista Tecnología en Marcha*, septiembre de 2019. <https://doi.org/10.18845/tm.v32i9.4627>
- [227] G. P. Barletta, M. Barletta, T. E. Saldaño y S. Fernandez-Alberti, "Analysis of changes of cavity volumes in pre-defined directions of protein motions and cavity flexibility", *J. Comput. Chemistry*, vol. 43, n.º 6, pp. 391–401, diciembre de 2021. <https://doi.org/10.1002/jcc.26799>
- [228] A. Puente-Urbina, J. Hollenbach, I. F. Céspedes-Camacho, J. Matysik y G. Valle-Bourrouet, "Effect of pre-treatment temperature on the surface modification of diatomite with trimethylchlorosilane", *J. Porous Mater.*, vol. 23, n.º 6, pp. 1439–1449, junio de 2016. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0204-1>
- [229] J. D. Barboza-Carmona, M. Wenzel, L. Eckert, D. Enke, J. Matysik y I. F. Céspedes-Camacho, "A spectroscopic insight of the porous structure of hydrophobic silica aerogels by hyperpolarized ^{129}Xe NMR", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 101, n.º 1, pp. 176–184, noviembre de 2021. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05684-x>
- [230] C. Fandaruff *et al.*, "Polymorphism of Anti-HIV Drug Efavirenz: Investigations on Thermodynamic and Dissolution Properties", *Cryst. Growth & Des.*, vol. 14, n.º 10, pp. 4968–4975, septiembre de 2014. <https://doi.org/10.1021/cg500509c>
- [231] S. González-Montiel *et al.*, "Experimental and theoretical studies of C–H–M interactions in palladium and platinum complexes derived from 1,2-bis-(2-hydroxymethylphenylthio)ethane", *Polyhedron*, vol. 87, pp. 181–193, febrero de 2015. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.11.007>
- [232] J. Antony, E. Hardy y N. Nestle, "Low-field NMR methods applied to the characterization of coconut cream", *Revista de Ciencia y Tecnología*, vol. 31, n.º 1, 2015. Accedido el 10 de enero de 2023. [En línea]. Disponible: <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/cienciaytecnologia/article/view/24918/25124>
- [233] A. Montoya-Arroyo, C. Díaz, F. Vaillant y G. Tamayo-Castillo, "Oral administration of Costa Rican guava (*Psidium friedrichsthalianum*) juice induces changes in urinary excretion of energy-related compounds in Wistar rats determined by ^1H NMR", *NFS Journal*, vol. 20, pp. 48–57, agosto de 2020. <https://doi.org/10.1016/j.nfs.2020.07.003>
- [234] L. Rojas *et al.*, "Simple route for nano-hydroxyapatite properties expansion", *Biomed. Mater.*, vol. 10, n.º 5, p. 055015, octubre de 2015. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/10/5/055015>
- [235] C. Nicolaus, S. Junghanns, A. Hartmann, R. Murillo, M. Ganzera y I. Merfort, "In vitro studies to evaluate the wound healing properties of *Calendula officinalis* extracts", *J. Ethnopharmacol.*, vol. 196, pp. 94–103, enero de 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2016.12.006>
- [236] D. Gräsing *et al.*, "Field-cycling NMR with high-resolution detection under magic-angle spinning: determination of field-window for nuclear hyperpolarization in a photosynthetic reaction center", *Scientific Rep.*, vol. 7, n.º 1, septiembre de 2017. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10413-y>
- [237] R. González-Paz, V. Cádiz, R. Kiara y J. Vega-Baudrit, "Isomerization of Fatty Acids: A Cellular Barrier Mechanism in Nanotechnology?", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 17, n.º 8, pp. 5436–5444, agosto de 2017. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13791>

- [238] G. Torrentes-Espinoza, B. C. Miranda, J. Vega-Baudrit y J. F. Mata-Segreda, "Castor oil (*Ricinus communis*) supercritical methanolysis", *Energy*, vol. 140, pp. 426–435, diciembre de 2017. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.122>
- [239] F. J. Benavides Murillo, "Computer simulation of NMR logging", 2019 IV Jornadas Costarricenses de Investigación en Computación e Informática (JoCICI), San Pedro, Costa Rica, 19–20 de agosto de 2019. IEEE, 2019. <https://doi.org/10.1109/jocici483.95.2019.9105319>
- [240] A. G. Vincent, J. Schleucher, R. Giesler y D. A. Wardle, "Soil phosphorus forms show only minor changes across a 5000-year-old boreal wildfire chronosequence", *Biogeochemistry*, febrero de 2022. <https://doi.org/10.1007/s10533-022-00910-2>
- [241] C. V. Corrales *et al.*, "Physicochemical characterization of jicaro seeds (*Crescentia alata* H.B.K.): A novel protein and oleaginous seed", *J. Food Composition Anal.*, vol. 56, pp. 84–92, marzo de 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2016.11.007>
- [242] J. Quesada-Espinoza y R. Murillo-Masís, "Control de calidad de fitofármacos con la utilización de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y la aplicación del análisis de componentes principales (PCA)", *Revista Tecnología en Marcha*, octubre de 2019. <https://doi.org/10.18845/tm.v32i4.4794>
- [243] G. Solano, D. Rojas-Gätjens, K. Rojas-Jimenez, M. Chavarría y R. M. Romero, "Biodegradation of plastics at home composting conditions", *Environmental Challenges*, vol. 7, p. 100500, abril de 2022. <https://doi.org/10.1016/j.nvc.2022.100500>
- [244] G. Solano, "Uso de la resonancia magnética nuclear para la determinación de curcuminoides en cúrcuma y curry producidos y vendidos en Costa Rica", *Ciencia y Tecnología*, vol. 29, n.º1, 2013. Accedido el 10 de enero de 2023. [En línea]. Disponible: <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/cienciaytecnologia/article/view/15208>
- [245] R. H. Hallett *et al.*, "Aggregation pheromone of coconut rhinoceros beetle, *Oryctes rhinoceros* (L.) (coleoptera: Scarabaeidae)", *Journal of Chemical Ecology*, vol. 21, n.º 10, pp. 1549–1570, octubre de 1995. <https://doi.org/10.1007/bf02035152>
- [246] J. J. Araya y M. Chavarría, *Ejercicios de Espectroscopía*. 1a ed, San Pedro, Costa Rica: Editorial UCR, 2009.
- [247] P. Blanco-Picado, "Posgrado en Química promueve especialización en Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido", Universidad de Costa Rica, 13 de noviembre de 2017. Accedido el 6 de agosto de 2023, [En línea]. Disponible: <https://www.ucr.ac.cr/noticias/2017/11/13/posgrado-en-quimica-promueve-especializacion-en-resonancia-magnetica-nuclear-en-estado-solido.html>
- [248] The World Bank. "Research and development expenditure (% of GDP) - Costa Rica". World Bank Open Data. <https://data.worldbank.org/indicador/GB.XPD.RSDV.GD.ZS?locations=CR> (accedido el 9 de agosto de 2023).
- [249] OECD. "Research and development (R&D) - Gross domestic spending on R&D - OECD Data". The OECD data. <https://data.oecd.org/rd/gross-domestic-spending-on-r-d.htm#indicator-chart> (accedido el 9 de agosto de 2023).
- [250] N. Chinchilla-Bravo, "Curso de alto nivel sobre Resonancia Magnética Nuclear amplió el conocimiento a estudiante y profesor del TEC para proyecto", *Hoy en el TEC*, 05 de abril del 2018. Accedido el 9 de agosto de 2023, [En línea]. Disponible en: <https://www.tec.ac.cr/hoyeneltec/2018/04/05/curso-alto-nivel-resonancia-magnetica-nuclear-amplio-conocimiento-estudiante-profesor-tec>
- [251] N. Chinchilla-Bravo, "Estudiante recibió capacitación en México sobre Resonancia Magnética Nuclear", *Hoy en el TEC*, 07 de agosto de 2023. Accedido el 9 de agosto de 2023, [En línea]. Disponible: <https://www.tec.ac.cr/hoyeneltec/2023/08/07/estudiante-recibio-capacitacion-mexico-resonancia-magnetica-nuclear>
- [252] N. Chinchilla-Bravo, "Estudiante del TEC realizó pasantía en Alemania sobre fenómenos de relajación en Resonancia Magnética Nuclear", *Hoy en el TEC*, 13 de abril de 2023. Accedido el 9 de agosto de 2023, [En línea]. Disponible: <https://www.tec.ac.cr/hoyeneltec/2023/04/13/estudiante-tec-realizo-pasantia-alemania-fenomenos-relajacion-resonancia-magnetica>

Software libre para determinar el comportamiento de los diodos semiconductores

Open software to determine the behavior of semiconductor diodes

Josnier Ramos-Guardarrama¹, Maykop Pérez-Martínez²

Fecha de recepción: 31 de agosto, 2023
Fecha de aprobación: 6 de diciembre, 2023

Ramos-Guardarrama, J; Pérez-Martínez, M. Software libre para determinar el comportamiento de los diodos semiconductores. *Tecnología en Marcha*. Vol. 37, N° 3. Julio-Setiembre, 2024. Pág. 77-87.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v37i2.6776>

- 1 Universidad Tecnológica de La Habana José Antonio Echeverría, Cujae. Cuba.
 josnier@electrica.cujae.edu.cu
 <https://orcid.org/0000-0002-8796-8481>
- 2 Universidad Tecnológica de La Habana José Antonio Echeverría, Cujae. Cuba.
 maykop@electrica.cujae.edu.cu
 <https://orcid.org/0000-0003-3073-1675>

Palabras clave

Armónicos; diodos; espacio de estado; Scilab; software libre; proceso de enseñanza – aprendizaje.

Resumen

En este trabajo es presentado un nuevo programa informático que permite analizar el comportamiento de los diodos semiconductores, con el beneficio añadido de su uso para la docencia y el estudio de los códigos de programación. El desarrollo del software libre Scilab y su expansión en las carreras de ingeniería afines a la electricidad, ha permitido contar con los medios informáticos necesarios para lograr este paquete de programas. Cada módulo responde a un problema o solución típica, mediante el uso de modelos matemáticos de los diodos. De esta forma se puede observar el comportamiento de los diodos, su posible inyección de armónicos a la red eléctrica en los rectificadores y el efecto de la temperatura en la unión semiconductor con respecto a las pérdidas eléctricas. El programa está en sus primeras etapas de desarrollo, y se espera, que siga creciendo en modelos y aplicaciones específicas. El potencial del Scilab, permite soluciones técnicas de calidad, con código documentado y disponiendo de una colección de bibliotecas destacadas en ingeniería. Los resultados obtenidos son las formas de onda en los elementos del circuito presentado, cálculos de magnitudes máximas, eficaces o de valor medio, así como factores y la distorsión armónica total. Es reconocida su utilidad para mejorar el proceso de enseñanza – aprendizaje mediante la simulación, para ello se tomó como muestra 30 estudiantes de segundo año de la carrera de Ingeniería Eléctrica. Para la solución numérica de los sistemas dinámicos de mayor complejidad, se usa el método matemático de espacios de estado.

Keywords

Diode; harmonic; open software; Scilab; state space; teaching-learning process.

Abstract

In this work, a new computer program is presented that allows analyzing the behavior of semiconductor diodes, with the added benefit of its use for teaching and the study of programming codes. The development of open software Scilab and its expansion in engineering careers related to electricity, has made it possible to have the computer means necessary to achieve this package of programs. Each module answers a typical problem or solution, by using mathematical models of diodes. In this way, it is possible to observe the behavior of the diodes, their possible injection of harmonics into the electrical network in the rectifiers and the effect of the temperature in the semiconductor junction with respect to electrical losses. The program is in its early stages of development, and it is expected that it will continue to grow in specific models and applications. The potential of Scilab allows quality technical solutions, with documented code and having a collection of outstanding engineering libraries. The results obtained are the waveforms in the elements of the presented circuit, calculations of maximum, effective or average magnitudes, as well as factors and the total harmonic distortion. Its usefulness to improve the teaching-learning process through simulation is recognized, for which 30 second-year students of the Electrical Engineering career were taken as a sample. For the numerical solution of the most complex dynamical systems, the mathematical method of state spaces is used.

Introducción

De acuerdo con los autores de la referencia [1] la enseñanza e investigación cuenta con un grupo de software profesionales para el desarrollo de la simulación y modelos. Gran parte de este tipo de software es de licencia privada, donde se requiere un pago por su uso. En los estudios de las investigaciones desarrolladas por las referencias [2]–[6] se muestran el uso extensivo de estos programas informáticos privativos, como son *Matlab/Simulink*, *PSIM*, *PLECS*, *Simplorer*, *PSCAD*, entre otros.

Por otro lado, uno de los retos actuales que la Educación Superior enfrenta, es el de formar estudiantes autónomos que innoven ante las necesidades cambiantes de la sociedad, es por ello, como afirman los autores de las referencias [7], [8]- [9], que las necesidades y retos de la enseñanza universitaria deben posibilitar el aprendizaje personalizado, significativo autorregulado y profesionalizado en los estudiantes.

Ello implica como se afirma en [10] que el proceso de formación profesional que tiene lugar en las universidades debe desplazar el centro de atención de la adquisición de conocimientos y habilidades a la formación integral de la personalidad del estudiante, y además de la concepción del estudiante como objeto de la formación profesional, a la de sujeto de su formación profesional.

En ese sentido, es necesario aprovechar las posibilidades que proporcionan las tecnologías de la información y la comunicación (TIC) para impulsar este cambio hacia un nuevo paradigma educativo más personalizado y centrado en la actividad de los estudiantes.

En correspondencia los autores de las obras de las referencias [11] y [12] plantean que el empleo de softwares educativos favorecen la realización de ejercicios teóricos–prácticos–experimentales para la formación y desarrollo de las habilidades técnicas profesionales. Esto posibilita una mejor preparación de los estudiantes con el propósito de lograr profesionales capaces de dar respuesta a los diversos problemas y situaciones relacionadas con la profesión. Además ayuda a reforzar, profundizar y socializar conocimientos, a partir del rol del estudiante como un constructor de saberes y no como un receptor; y del rol del profesor como un orientador y guía mediante la interactividad, por lo que queda, por parte del profesor, la responsabilidad de planificar correctamente, desde el punto de vista didáctico los contenidos de la asignatura, con el objetivo que un programa específico se integre perfectamente a los objetivos planteados.

Por su parte, los autores de la referencia [13] reconocen una serie de acciones llevadas a cabo por la UNESCO para incorporar el uso de las TIC en todos los niveles de enseñanza. Declaran el reto de pasar por la transición de la dotación en las instituciones, de los recursos en infraestructura física, hasta llegar al cambio en los escenarios educativos, con espacios de enseñanza – aprendizaje integrales avalados por: una infraestructura (hardware y software) presente, formación docente profesional con habilidades y una creencia positiva para incorporar la tecnología necesaria.

Es importante señalar, afirma la referencia [14], que la calidad del proceso de enseñanza - aprendizaje de los estudiantes depende de que lleguen a razonar y actuar con independencia e iniciativa adecuadas. Deben por supuesto, ser capaces de buscar y valorar distintas fuentes del conocimiento, trabajar en colectivo y de manera independiente, manteniendo una organización centrada en el desenvolvimiento de habilidades técnico profesionales.

Por otra parte, los autores de las referencias [1], [15] plantean la necesidad que para un buen desarrollo del proceso de enseñanza – aprendizaje de las asignaturas de Circuitos Eléctricos y Electrónica los estudiantes de ingeniería, depende en gran medida, de conocimientos básicos previos. Además, también afirman que el empleo de programas informáticos privados generalmente entorpecen el desarrollo de la simulación y la programación como métodos pues

no se tiene acceso al código fuente de dichos programas, es decir, la implementación de los modelos, así como los métodos numéricos de solución no están disponibles en detalles, para formar parte del proceso de enseñanza – aprendizaje de los estudiantes.

En ese sentido, las investigaciones desarrolladas por [16] aseguran que para que el estudiante aproveche y reconozca la utilidad de las herramientas y medios explicados en clase, es necesario un uso adecuado de las TIC, específicamente de los software educativos.

Ahora bien, en las disciplinas de Circuitos Eléctricos y Electrónica es necesario explicar en detalles mediante metodologías didácticas los ejercicios prácticos profesionalizados a resolver, esto conlleva a una explicación detallada de cada estado del circuito eléctrico, respaldado por la teoría basada en métodos matemáticos y físicos.

Una comprensión satisfactoria de la solución por medio del proceso cognitivo, requiere de tener acceso a todas las partes involucradas en la solución de los problemas planteados por el profesor, por lo que es importante señalar, como ya se mencionó, que el estudiante posea conocimientos de las asignaturas precedentes, pues en la enseñanza de la Ingeniería aplicando la simulación y la programación como métodos se hace necesario una vinculación entre todas las disciplinas, como por ejemplo la solución de ecuaciones integro – diferenciales, cálculo matricial, programación y la modelación matemáticas.

En correspondencia con todo lo anteriormente planteado y con las investigaciones de las referencias [17], [18], una alternativa a los programas informáticos de licencia privativa, es el uso en ingeniería, del *Scilab* que es un programa de código abierto para la computación numérica, creado y en continuo desarrollo por *Scilab Enterprises*. Este grupo de paquetes o módulos informáticos integrados y que es más que la suma de sus partes, es comparable en buena medida con otros programas del mercado, como es el *Matlab*.

El software libre *Scilab* es de amplio uso en diferentes especialidades como se muestra en los filtros digitales [19], diseño de conjuntos de antenas [20], análisis de estabilidad de sistemas eléctricos de potencia [21], simulación de sistemas de electrónica de potencia en automóviles eléctricos (VE) [22], y muchos otros ámbitos de la ingeniería y la docencia.

Por todo lo anteriormente expuesto el objetivo del presente artículo de investigación es proponer la aplicación educativa libre un entorno visual sobre para el análisis del comportamiento de los diodos, que contribuye a la formación de estudiantes de ingeniería afines a la especialidad eléctrica.

Materiales y métodos

En correspondencia con el objetivo declarado fue necesario analizar los estudios teóricos existentes en torno al desarrollo y evolución de las TIC, el empleo de la simulación y la programación como método de enseñanza-aprendizaje y la utilización de software libres profesionales, específicamente el software libre *Scilab*.

El estudio se basó en una metodología descriptiva en la que se utilizaron los métodos del nivel teórico analítico–sintético e inductivo–deductivo para examinar las posiciones teóricas existentes en cuanto a la utilización de la simulación y la programación, además del empleo de las TIC en el proceso de enseñanza–aprendizaje y sus posibles aplicaciones en las asignaturas de Circuitos Eléctricos y Electrónica.

Como método del nivel empírico fue aplicada la entrevista estructurada para conocer los criterios de los estudiantes acerca de la utilidad de la aplicación de interfaz gráfica derivada del *Scilab* para mejorar el proceso de enseñanza–aprendizaje de las asignaturas de Circuitos Eléctricos y Electrónica.

La población estuvo compuesta por 30 estudiantes de 2^{do} año de la carrera de Ingeniería Eléctrica de la Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría”, CUJAE, en el período 2022.

Como método estadístico se utilizó el cálculo de las frecuencias absolutas y relativas para el procesamiento y análisis de la información obtenida en las entrevistas realizadas.

Como método matemático se utilizó para la programación el método de espacios de estado.

Discusión y resultados

Interfaz gráfica de *DiodEdu*

A partir del análisis anterior se desarrolló la aplicación *DiodEdu* para su versión 0.5, la cual tiene como objetivo facilitar una herramienta, que permita, desde la simulación y la programación como método, la experimentación y demostración de las funciones de los diodos semiconductores, para mejorar de esta forma las actividades docentes mediante la interactividad y lograr en el estudiante autonomía en la creación de sus propios modelos, además contribuir al desarrollo nacional de aplicaciones informáticas libres.

El listado de módulos del paquete de software *DiodEdu*, en su versión 0.5, cuenta con:

1. Diodo ideal: cuadrada
2. Diodo ideal: triangular
3. Diodo real: directa
4. Diodo modelo: $cd \text{ Vtd} = \text{cte.}$
5. Diodo modelo: cd por secciones
6. Modelo térmico
7. Rectificador no controlado: 1 pulso
8. Rectificador no controlado: 1 pulso – THD
9. Rectificador no controlado: 1 pulso con transformador
10. Rectificador no controlado: 2 pulsos y transformador con toma intermedia
11. Rectificador no controlado: 2 pulsos con transformador y carga RL

Donde cd es “corriente directa”, THD es “distorsión armónica total” y RL es “resistencia e inductor”.

Cada módulo puede ser ejecutado independientemente del paquete de software, o como un todo. Para que funcione independiente o en conjunto, se usa la declaración de variables globales en ambas partes (la aplicación principal y los módulos). Este espacio de memoria compartida permite que la interfaz gráfica comparta sus elementos, sin aumentar el consumo de memoria RAM (memoria de acceso aleatorio o volátil), optimizando el uso de recursos de la aplicación.

En la Figura 2 se muestra un diagrama en bloques simplificado de la programación del paquete de software. Este algoritmo está generalizado para cualquier módulo activado que este en uso. La sección del pseudocódigo de los módulos está encerrada en líneas discontinuas.

Si hay un módulo activo, la ventana de la aplicación pasa a segundo plano, teniendo entonces la posibilidad de interactuar con el módulo. El proceso del módulo es muy simple: entrada de datos, pedido de solución, finalización o reentrada de datos y comienzo desde el principio.

En algunos de los módulos, debido al volumen elevado de datos, hay una salida por pantalla, en el programa Scilab. Ahí se muestra información tabulada y ordenada, que no es información primaria, pero es necesaria para recopilación y seguimiento.

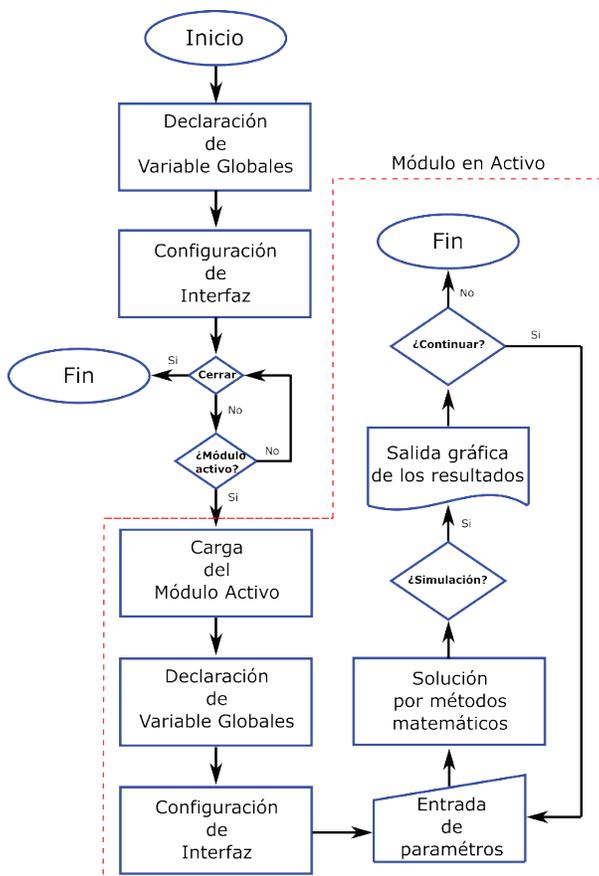


Figura 2. Algoritmo en bloques del paquete de software *DiodEdu*.

En la Figura 3 se muestra una captura de la ventana gráfica del paquete de software. Cuenta con una interfaz minimalista y de fácil uso, para que los estudiantes ganen tiempo en las cuestiones académicas y no en la usabilidad.

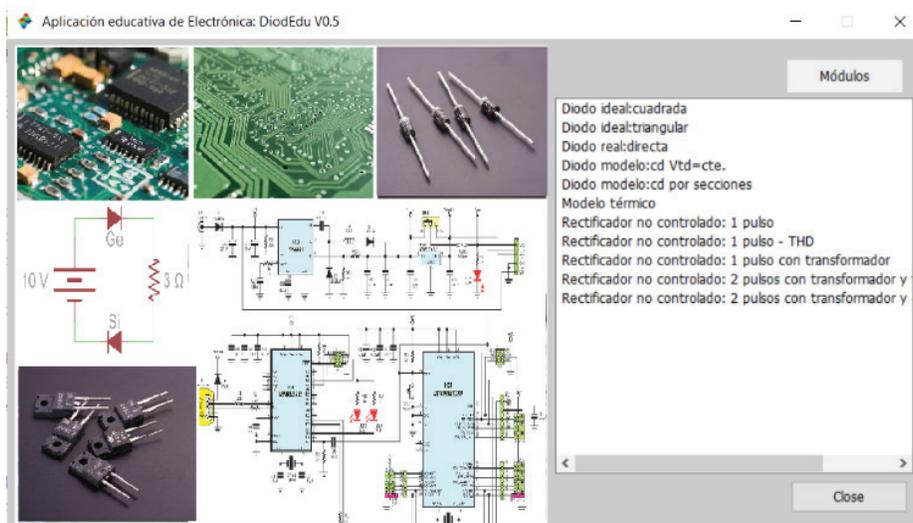


Figura 3. Captura de la interfaz gráfica del paquete de software *DiodEdu*

(imágenes montadas en la portada extraídas de pixabay).

Con el objetivo de validar la aplicación se realiza el análisis de un rectificador monofásico, con transformador y carga resistiva, cuyos datos son extraídos de la referencia [28]: $V_{\text{eficaz}} = 120 \text{ V}$, con frecuencia de 60 Hz, transformador de relación de aislamiento 10:1 y una carga resistiva es de 5Ω .

La comparación de los resultados de referencia contra los obtenidos se muestra a continuación:

- $V_{o(\text{media, ref.})} = 5,4 \text{ V}$; $V_{o(\text{media, ap.})} = 5,4012 \text{ V}$ y error del 0,2%.
- $I_{o(\text{media, ref.})} = 1,08 \text{ A}$; $I_{o(\text{media, ap.})} = 1,08 \text{ A}$; no hay error hasta la tercera cifra significativa.
- $V_{o(\text{eficaz, ref.})} = 8,49 \text{ V}$; $V_{o(\text{eficaz, ap.})} = 8,485 \text{ V}$ y error del 0,06%.
- $I_{o(\text{eficaz, ref.})} = 1,7 \text{ A}$; $I_{o(\text{eficaz, ap.})} = 1,697 \text{ A}$ y error del 0,18%.
- $P_{o(\text{media, ref.})} = 5,83 \text{ W}$; $P_{o(\text{media, ap.})} = 5,836 \text{ W}$ y error del 0,1%.

Las variables V_o , I_o , P_o son la tensión, la corriente y la potencia en la carga. Los subíndices *media* y *eficaz* son para los valores promedio y eficaz de la magnitud asociada respectivamente

Para diferencial entre las magnitudes de referencia y las obtenidas por DiodEdu, se usan los subíndices *ref.* (referencia) y *ap.* (aplicación).

Además, se comprobó el rectificador no controlado de dos pulsos, con transformador y carga RL, mostrado en la figura 4, los datos de referencia fueron obtenidos de la referencia [29].

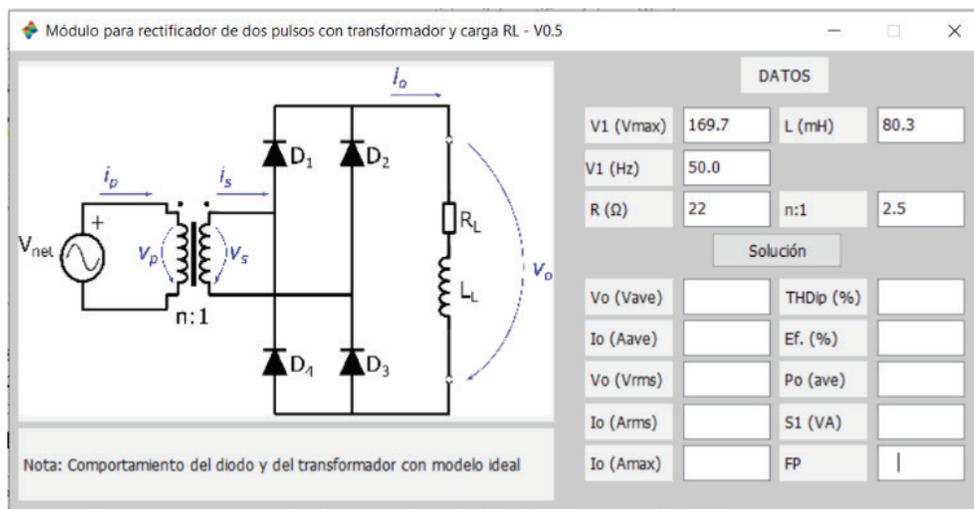


Figura 4. Interfaz del programa del rectificador de onda completa, con transformador y carga RL.

Como se puede observar en la parte superior de la Figura 5, la forma de onda de la tensión de salida del transformador reductor. La tensión y la corriente en la carga se muestran respectivamente, en la gráfica del medio e inferior.

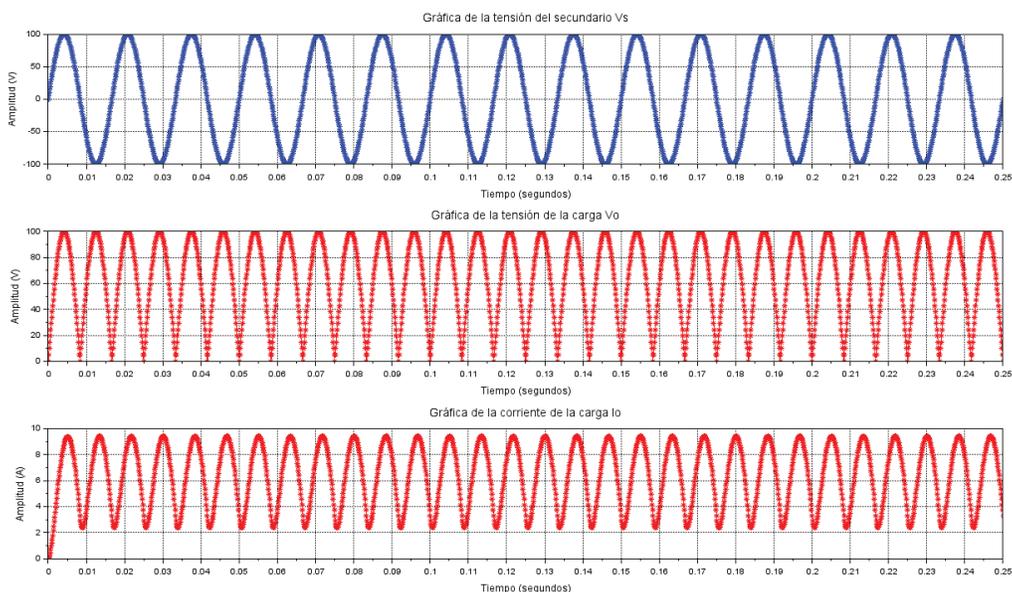


Figura 5. Formas de ondas presentes en el secundario del transformador y en la carga.

La corriente no llega a ser cero debido al efecto de la inductancia de la carga, como se puede apreciar en la Figura 5, gráfica inferior. Es de mucho interés, ver cómo cambia la forma de onda de la corriente, con los cambios de la proporción entre resistencia e inductancia de la carga.

Los datos mostrados en la Figura 6, permiten evaluar el comportamiento del rectificador de onda completa, con transformador y carga RL. Es necesario que los estudiantes comprendan los efectos en la distorsión de la onda de corriente de la red, así como del factor de potencia, por lo que las magnitudes que representan la distorsión de la onda son incluidas en el programa.

Las componentes armónicas de la corriente de la red, es impresa en la consola del *Scilab*, hasta el armónico número múltiplo 30. Así se puede acceder a los valores numéricos de cada armónica calculada, para posibles análisis posteriores. Para familiarizar a los usuarios con los resultados de la distorsión armónica de la corriente, se genera una gráfica por el programa.

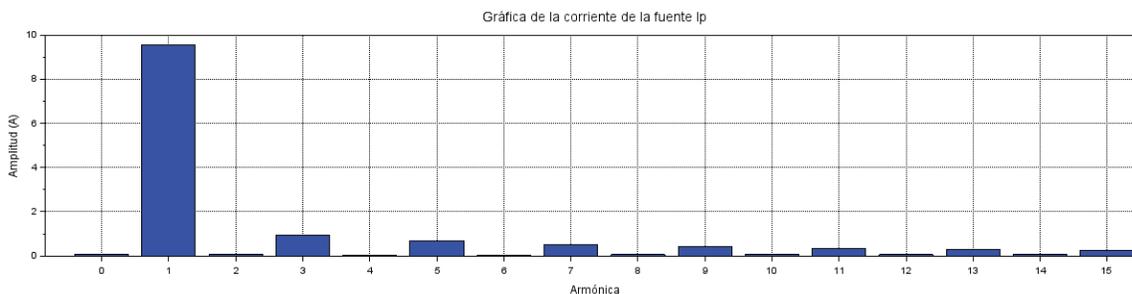


Figura 9. Extracto de las componentes armónicas de la corriente de la red hasta el múltiplo 15.

De estas características de la forma de onda de la corriente, es que se puede comprobar el alto nivel de THD de 16,6 % para este caso de estudio.

La comparación de los resultados de referencia contra los obtenidos se muestra a continuación:

- $V_{o(\text{media, ref.})} = 63,7 \text{ V}$; $V_{o(\text{media, ap.})} = 63,649 \text{ V}$ y error del 0,08%.
- $I_{o(\text{media, ref.})} = 6,37 \text{ A}$; $I_{o(\text{media, ap.})} = 6,352 \text{ A}$ y error del 0,28%.

- $I_{o(\text{eficaz, ref.})} = 6,81 \text{ A}$; $I_{o(\text{eficaz, ap.})} = 6,805 \text{ A}$ y error del 0,07%.
- $P_{o(\text{media, ref.})} = 464 \text{ W}$; $P_{o(\text{media, ap.})} = 463,37 \text{ W}$ y error del 0,14%.

Los errores entre las magnitudes de referencia y las obtenidas por DiodEdu, se deben en su mayor parte, a redondeos de las magnitudes. Aun así, todos los errores son menores al 0,3% en todos los casos.

Por otro lado, con el objetivo de analizar la utilidad de la aplicación desarrollada en el mejoramiento del proceso de enseñanza – aprendizaje sobre el comportamiento de los diodos semiconductores, se realizaron entrevistas estructuradas a una muestra de 30 estudiantes de segundo año que cursaron las asignaturas de Circuitos Eléctricos y Electrónica en el año 2022, de la carrera de Ingeniería Eléctrica en la Universidad Tecnológica de la Habana “José Antonio Echeverría”, Cujae.

Los objetivos seguidos con la entrevista fueron determinar si con el empleo de la aplicación los estudiantes logran vincular los contenidos teóricos con los prácticos, así como elevar la motivación por la carrera después de cursar las asignaturas de Circuitos Eléctricos y Electrónica.

Se pudo observar que la mayoría de los estudiantes entrevistados, el 96,7% consideran que con el empleo de la aplicación adquirieron conocimientos prácticos en cuanto a la interpretación de los resultados, partiendo de los contenidos teóricos impartidos en las conferencias, lo que pudiera interpretarse que la aplicación es de gran utilidad para desarrollar en los estudiantes habilidades teórico – prácticas y por ende mejorar el proceso de enseñanza – aprendizaje de las asignaturas de Circuitos Eléctricos y Electrónica.

Por otro lado, el 100% de los estudiantes entrevistados declaran que a través del empleo de la aplicación los ayudó a elevar el interés por la carrera pues además de lograr mejorar el entendimiento y a la interpretación de los resultados mediante de la simulación, también con la aplicación pueden desarrollar sus propios diseños a partir de los módulos implementados.

Del análisis de los resultados de las entrevistas realizadas, se puede confirmar que la aplicación desarrollada con el software libre Scilab ayuda a mejorar la integración de los contenidos teóricos con los prácticos mediante la simulación y la programación como método del proceso de enseñanza – aprendizaje. Además, se elevó el nivel de motivación de los estudiantes por la carrera de ingeniería eléctrica. Resultado similar se muestra en el desarrollo de las investigaciones de los autores [30].

Conclusiones

Se desarrollada un paquete de módulos sobre el comportamiento de los diodos semiconductores, basado en la programación en *Scilab*, de licencia abierta. Se cumple con los objetivos de transparencia, al ser todo el código disponible para los usuarios mediante el código. La cantidad de once módulos implementados, con posibilidad de mejoras e incrementos de nuevas aplicaciones, brinda un estudio del código más selecto.

Se mantiene en todo momento, una interfaz simple para el usuario, buscando funcionalidad y usabilidad. También se incorporaron los circuitos equivalentes, así como una visualización de los resultados en forma gráfica.

Desde el punto de vista del empleo de las TIC reorientadas al aprendizaje y el conocimiento a través de la enseñanza y experimentación con este paquete de software, se contribuye al autoaprendizaje y desarrollo de habilidades claves en los futuros ingenieros, tanto en

actividades presenciales, así como en actividades a distancia. Además, potencia el aprendizaje personalizado y la colaboración entre los estudiantes del grupo y con el profesor. Propiciando cambios en la didáctica específica lo cual es esencial para obtener mejores profesionales.

Referencias

- [1] O. N. Patiño Toro, A. Valencia Arias, S. Gomez Molina, y M. C. Bermeo Giraldo, «Open-Source Software Adoption Among University Students in Emerging Countries», *IEEE Rev. Iberoam. Tecnol. Aprendiz.*, vol. 17, n.º 2, pp. 185-196, may 2022, doi: <https://doi.org/10.1109/RITA.2022.3166950>.
- [2] A. Hnatov, S. Arhun, K. Tarasov, H. Hnatova, V. Mygal, y A. Patlins, «Researching the model of electric propulsion system for bus using Matlab Simulink», en *2019 IEEE 60th International Scientific Conference on Power and Electrical Engineering of Riga Technical University (RTUCON)*, oct. 2019, pp. 1-6. doi: <https://doi.org/10.1109/RTUCON48111.2019.8982352>.
- [3] R. W. Kenyon, A. Sajadi, A. Hoke, y B.-M. Hodge, «Open-Source PSCAD Grid-Following and Grid-Forming Inverters and A Benchmark for Zero-Inertia Power System Simulations», en *2021 IEEE Kansas Power and Energy Conference (KPEC)*, abr. 2021, pp. 1-6. doi: <https://doi.org/10.1109/KPEC51835.2021.9446243>.
- [4] J. Lee y J. S. Lee, «Rapid control prototyping for PMSM drives using DSPs and PLECS», en *2021 24th International Conference on Electrical Machines and Systems (ICEMS)*, oct. 2021, pp. 1865-1868. doi: <https://doi.org/10.23919/ICEMS52562.2021.9634243>.
- [5] C. Sezer, G. Odabas, S. Sinirlioglu, B. Kaya, y N. Altintas, «Modeling of WPT System for Small Home Appliances», en *2021 8th International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICEEE)*, abr. 2021, pp. 243-247. doi: <https://doi.org/10.1109/ICEEE52452.2021.9415933>.
- [6] G. I. Vacheva y N. L. Hinov, «Mathematical Modeling and Simulations of DC/DC Converter in PSIM Environment», en *2020 XI National Conference with International Participation (ELECTRONICA)*, jul. 2020, pp. 1-4. doi: <https://doi.org/10.1109/ELECTRONICA50406.2020.9305146>.
- [7] C. A. Camacho Girona, «La autoevaluación en el aula: Un método innovador para mejorar la calidad del proceso enseñanza-aprendizaje en la formación de maestras y maestros», *Rev. Integra Educ.*, vol. 7, n.º 2, pp. 159-172, 2014.
- [8] J. J. B. Menéndez y B. T. C. Zambrano, «El proceso de enseñanza aprendizaje en la educación superior», *REFCaE Rev. Electrónica Form. Calid. Educ. ISSN 1390-9010*, vol. 3, n.º 3, pp. 139-154, 2016.
- [9] M. Pérez Martínez, Z. S. López Collazo, y J. Ramos Guardarrama, «Potencialidades del software Scilab en el proceso de enseñanza-aprendizaje de la asignatura de Circuitos Eléctricos», *Rev. Tecnol. Educ.*, vol. 6, n.º 1, Art. n.º 1, 2021.
- [10] J. A. L. Rivera y A. A. G. Verdugo, «Saberes digitales y educación superior. Retos curriculares para la inclusión de las TIC en procesos de enseñanza-aprendizaje», *Virtualidad Educ. Cienc.*, vol. 12, n.º 22, pp. 9-21, 2021.
- [11] M. A. S. Guerra, «Criterios de referencia sobre calidad del proceso de enseñanza/aprendizaje en la universidad», *Jorn. Nac. Didáctica Univ.*, vol. 1, n.º 1, pp. 49-70, 1990.
- [12] R. C. H. Lara, «Herramientas de software libre para aplicaciones en ciencias e ingeniería», *Rev. Politécnica*, vol. 32, 2013.
- [13] M. A. González Aldana, K. V. Perdomo Osorio, y Y. Pascuas Rengifo, «Aplicación de las TIC en modelos educativos blended learning: una revisión sistemática de literatura», *Sophia*, vol. 13, n.º 1, pp. 144-154, 2017.
- [14] D. F. Poveda Pineda y J. E. Cifuentes Medina, «Incorporación de las tecnologías de información y comunicación (TIC) durante el proceso de aprendizaje en la educación superior», *Form. Univ.*, vol. 13, n.º 6, pp. 95-104, 2020.
- [15] F. J. García Peñalvo, «Ecosistemas Tecnológicos: Innovando en la Educación Abierta», 2017.
- [16] A. Y. Kudryashova, T. I. Semyonova, V. V. Frisk, y V. N. Shakin, «Study of Effectiveness of Scilab Software Means for Solving Optimization Problems», en *2020 Wave Electronics and its Application in Information and Telecommunication Systems (WECONF)*, jun. 2020, pp. 1-5. doi: <https://doi.org/10.1109/WECONF48837.2020.9131166>.
- [17] M. Pérez Martínez, J. Ramos Guardarrama, R. C. Silvério Freire, y D. Barrios Gonzales, «Desarrollo de aplicaciones en el software Scilab para el análisis de armónicos en sistemas industriales», *Ing. Energética*, vol. 43, n.º 1, pp. 24-34, 2022.

- [18] K. Manohar, K. Sravani, y V. A. S. Ponnappalli, «An Investigation on Scilab Software for the Design of Transform Techniques and Digital Filters», en *2021 International Conference on Computer Communication and Informatics (ICCCI)*, ene. 2021, pp. 1-5. doi: <https://doi.org/10.1109/ICCCI50826.2021.9402694>.
- [19] V. A. S. Ponnappalli y A. Praveena, «Various Antenna Array Designs Using Scilab Software: An Exploratory Study», en *Next-Generation Antennas*, John Wiley & Sons, Ltd, 2021, pp. 49-59. doi: <https://doi.org/10.1002/9781119792765.ch3>.
- [20] V. Singh, H. G. Navada, y K. N. Shubhanga, «Large Power System Stability Analysis Using a FOSS-based tool: SciLab/Xcos», en *2018 20th National Power Systems Conference (NPSC)*, dic. 2018, pp. 1-6. doi: <https://doi.org/10.1109/NPSC.2018.8771782>.
- [21] S. P. Kumar, P. K. Jisha, G. Sashikumar, S. Sabreesh, S. Rai, y S. N. T. Mahesha, «Simulation Of Power Electronics Of Electrical Systems In Ev'S Using Scilab», *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 2225, n.º 1, p. 012001, mar. 2022, doi: [10.1088/1742-6596/2225/1/012001](https://doi.org/10.1088/1742-6596/2225/1/012001).
- [22] S. Yang *et al.*, «Introduction to mesh based generated lumped parameter models for electromagnetic problems», *CES Trans. Electr. Mach. Syst.*, vol. 5, n.º 2, pp. 152-162, jun. 2021, doi: <https://doi.org/10.30941/CESTEMS.2021.00019>.
- [23] M. H. Rashid, *Circuitos microelectrónicos: análisis y diseño*. International Thomson Editors, 2000.
- [24] J. Hinojos y R. Farfán, «Breve recorrido por el discurso matemático escolar de la serie de Fourier en el contexto del ingeniero en electrónica», 2017.
- [25] B. Jafarpisheh, S. M. Madani, y S. Jafarpisheh, «Improved DFT-Based Phasor Estimation Algorithm Using Down-Sampling», *IEEE Trans. Power Deliv.*, vol. 33, n.º 6, pp. 3242-3245, dic. 2018, doi: <https://doi.org/10.1109/TPWRD.2018.2831005>.
- [26] K. Manohar, K. Sravani, y V. A. S. Ponnappalli, «An Investigation on Scilab Software for the Design of Transform Techniques and Digital Filters», en *2021 International Conference on Computer Communication and Informatics (ICCCI)*, ene. 2021, pp. 1-5. doi: <https://doi.org/10.1109/ICCCI50826.2021.9402694>.
- [27] E. Capra, C. Francalanci, y F. Merlo, «An Empirical Study on the Relationship Between Software Design Quality, Development Effort and Governance in Open Source Projects», *IEEE Trans. Softw. Eng.*, vol. 34, n.º 6, pp. 765-782, nov. 2008, doi: <https://doi.org/10.1109/TSE.2008.68>.
- [28] M. H. Rashid y R. Navarro Salas, *Circuitos microelectrónicos: análisis y diseño*, Primera Edición., vol. 1, 3 vols. PARANINFO, 2010.
- [29] D. W. Hart, «Hart. "Electrónica de Potencia", editorial». Pearson educación, 2001.
- [30] M. Pérez Martínez, J. Ramos Guardarrama, R. C. Silvério Freire, y J. A. Rodríguez Valdés, «Potencialidades de la aplicación OPEDU para el estudio de los amplificadores operacionales», *Ing. Energética*, vol. 43, n.º 2, pp. 11-11, 2022.



Principios conceptuales de la restauración ecológica

Conceptual principles of ecological restoration

Sandra Milena Madroñero-Palacios¹, Diego Andrés Muñoz-Guerrero²

Fecha de recepción: 22 de julio, 2023

Fecha de aprobación: 17 de noviembre, 2023

Madroñero-Palacios, S.M; Muñoz-Guerrero, D.A. Principios conceptuales de la restauración ecológica. *Tecnología en Marcha*. Vol. 37, N° 3. Julio-Setiembre, 2024. Pág. 88-99.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v37i2.6786>

1 Candidata. Doctorado en Ciencias Naturales para el Desarrollo (DOCINADE), Instituto Tecnológico de Costa Rica, Universidad Nacional, Universidad Estatal a Distancia, Costa Rica. Profesora Asistente. Universidad Mariana, Programa de Ingeniería Ambiental. Pasto, Colombia.

 smadronero@umariana.edu.co

 <https://orcid.org/0000-0002-7183-8471>

2 Universidad de Nariño, Facultad de Ciencias Agrícolas, Departamento de Recursos Naturales y Sistemas Agroforestales. Colombia.

 dmunoz@udenar.edu.co

 <https://orcid.org/0000-0002-9673-2577>

Palabras clave

Restauración; paisaje; recuperación; rehabilitación.

Resumen

El presente artículo de revisión buscó dar a conocer la evolución desde sus inicios la conceptualización de la restauración ecológica, estableciendo los diferentes acuerdos y conferencias internacionales que orientan la gestión e implementación de dicha área, así mismo, se plantean las bases conceptuales de la temática estableciendo la importancia, aplicabilidad y diferencias existentes en relación con conceptos como rehabilitar y recuperar. Para esto, se desarrolló una búsqueda organizada de información, permitiendo la sistematización de la documentación a través de la aplicación de cinco fases, las categorías de análisis tenidas en cuenta fueron la normativa y acuerdos internacionales en restauración ecológica y la conceptualización que la fundamenta. Como principales resultados se resalta la importancia de las diferentes cumbres internacionales, metas y desafíos que han aportado al desarrollo y gestión de la restauración ecológica, se logró identificar conceptualmente los tipos de restauración existentes sus características y diferencias. Se establecen las dificultades existentes en el logro de las metas que se han trazado a nivel mundial en cuanto a los procesos de restauración. Entre las principales conclusiones se resalta la importancia que tiene la restauración ecológica en el mejoramiento de las condiciones de los ecosistemas la cual permite llevarlos a restablecer sus componentes, estructura y función, así mismo, ecosistemas que han sufrido disturbios intensos que logran transformar sustancialmente sus características tienen la opción de ser rehabilitados o recuperados en los cuales no se logra llevarlo al ecosistema pre-disturbio pero permite restablecer ciertas funciones para la sostenibilidad del ecosistema y del bienestar humano.

Keywords

Restoration; wetlands; landscape; impact.

Abstract

This review article sought to publicize the evolution since its inception of the conceptualization of ecological restoration, establishing the different agreements and international conferences that guide the management and implementation of said area, likewise, the conceptual bases of the subject are raised, establishing the importance, applicability and existing differences in relation to concepts such as rehabilitate and recover. For this, an organized search for information was developed, allowing the systematization of the documentation through the application of five phases, the categories of analysis taken into account were the regulations and international agreements on ecological restoration and the conceptualization that supports it. The main results highlight the importance of the different international summits, goals, and challenges that have contributed to the development and management of ecological restoration, it was possible to conceptually identify the existing types of restoration, their characteristics, and differences. The existing difficulties in achieving the goals that have been set worldwide in terms of restoration processes are established. Among the main conclusions, the importance of ecological restoration in improving the conditions of ecosystems is highlighted, which allows them to restore their components, structure, and function, likewise, ecosystems that have suffered intense disturbances that manage to substantially transform their characteristics. they have the option of being rehabilitated or recovered in which it is not possible to bring it to the pre-disturbance ecosystem but it allows to restore certain functions for the sustainability of the ecosystem and human well-being.

Introducción

En la actualidad los ecosistemas se han visto seriamente afectados por las diferentes actividades generadas por el hombre, esto establece la necesidad de implementar estrategias que garanticen la permanencia de dicho potencial ambiental, en el que la restauración ecológica ha ido tomando cada vez, mayor importancia ya que contribuye a revertir la degradación [1]. Buscando en lo posible llevar al ecosistema a las condiciones pre-disturbio.

Por su parte la recuperación busca reparar los servicios del ecosistema tanto en su estructura como función y la rehabilitación, darle una nueva oportunidad al ecosistema en la prestación de servicios diferentes a los del ecosistema original [2], brindando diferentes mecanismos de manejo de las áreas disturbadas. Sin embargo, existen dificultades en lograr implementar las estrategias más adecuadas para cada zona, en parte, por el desconocimiento técnico de lo que implica la restauración reduciendo su ejecución a procesos de reforestación. Haciéndose necesario profundizar en la conceptualización de la restauración ecológica. De allí, que el presente artículo busca desarrollar una revisión de tema que permita dar conocer más a fondo las bases conceptuales de esta área, que oriente en la finalidad de la restauración ecológica, los aportes que desarrolla a la recuperación de las áreas degradadas, como los nuevos enfoques que en la actualidad se están planteando, entre otros.

Metodología

La presente investigación es cualitativa de tipo exploratorio, cuya metodología consistió en una búsqueda de literatura científica en la que se aplicó el desarrollo de cinco fases para la sistematización de la documentación acopiada conforme a lo establecido por Denyer y Tranfield [3].

En la fase 1. Se estableció una pregunta de investigación ¿cuál es la base conceptual que permite establecer la importancia, los aportes y los desafíos de la restauración ecológica en Colombia? En la fase 2. se identificaron todos los estudios relevantes relacionados con las definiciones de restauración ecológica, evolución, métodos de implementación, beneficios y dificultades para su desarrollo, se consideraron documentos como papers científicos, libros e informes institucionales, como fuentes de búsqueda se consideraron las bases de datos Scielo, Scopus, Science Direct y Redalyc entre los criterios de búsqueda se utilizaron las palabras restauración ecológica en combinación con las palabras definición, importancia, aportes, métodos, desafíos, normatividad, monitoreo.

Los años de búsqueda principalmente fueron desde 2010 a 2023, no obstante, se tuvieron en cuenta documentos y artículos que por su información relevante no se encontraban dentro de este rango de tiempo. En la fase 3. Se revisaron 150 artículos los cuales fueron organizados jerárquicamente, clasificándolos por título, autor, año de publicación, base de datos y tipo de documento es decir si es libro, artículo, informe, etc. De estos, se desarrolló una selección de 50 artículos que brindaron información amplia y relevante del tema de investigación.

En la fase 4. los artículos seleccionados fueron analizados buscando establecer las principales características de la restauración ecológica que la hacen ser una estrategia viable que logra responder a las diferentes problemáticas que traen consigo la transformación de los ecosistemas. Finalmente, en la fase 5, se presentan los resultados y análisis generados del proceso metodológico con base a la pregunta de investigación establecida inicialmente.

Resultados

Antecedentes en el desarrollo de la restauración ecológica

Sus antecedentes se establecen para el año 1972 con la primera Conferencia Mundial sobre Medio Ambiente llevada a cabo en Estocolmo, en la que se realizó el primer balance de los impactos de las actividades desarrolladas por el hombre en la naturaleza, dejando como base la necesidad de empezar a desarrollar acciones que permitan la preservación de la naturaleza y la importancia de mejorar la relación sociedad - naturaleza [4]. Luego, para 1983 se crea la Comisión Mundial sobre Medio Ambiente y Desarrollo, conocida como Comisión Brundthand, en la que se resalta la importancia de fortalecer todos los procesos institucionales que promuevan el desarrollo de actividades de restauración estableciendo límites a la actividad humana [5].

Ya para el año de 1992 se desarrolló la Primera Cumbre de la Tierra, que estableció la declaración de Río sobre medio ambiente y desarrollo sostenible, gracias a esta, se genera la Agenda 21 que establece como meta la lucha contra la deforestación y el mantenimiento de todos los tipos de bosques [6]. Es así, que las conferencias y cumbres sentaron las bases que dieron origen posteriormente al concepto de restauración ecológica, empezando a mostrar la importancia que esta tendría en el futuro para la recuperación de los ecosistemas intervenidos y degradados.

Sumado a lo anterior, se han generado nuevos acuerdos y convenios que han permitido viabilizar la implementación de la restauración ecológica como estrategia de conservación, tal es el caso del Convenio de Diversidad Biológica (CDB), generado en la Cumbre de la Tierra celebrada en Río en 1982 y aplicado en 1993 [7]. Su principal objetivo fue “la conservación de la diversidad biológica, la utilización sostenible de sus componentes y la participación justa y equitativa en los beneficios que se deriven de la utilización de los recursos genéticos” [8]. Permitiendo establecer la relación existente entre la restauración ecológica como estrategia de conservación de la biodiversidad en grandes extensiones de ecosistemas [1].

Por otra parte, el Plan Estratégico para la Diversidad Biológica en el que se incluye las metas Aichi para el periodo 2011 – 2020 y los Objetivos del Desarrollo Sostenible (ODS) establecidos en el año de 2015, establecen lineamientos en los que se resalta la importancia que posee la biodiversidad para el desarrollo de la población como proveedora de bienes y servicios y el papel que desempeña los procesos culturales en la transformación del entorno natural [9]. No obstante, su cumplimiento a la fecha ha tenido dificultades, tal es el caso de Latinoamérica que a pesar de ser una de las áreas más productivas y ricas en biodiversidad sigue presentando uno de los mayores índices de pobreza en el mundo [10], lo que no es concordante con el gran potencial ambiental con el que cuenta y con el que se podría reducir las brechas sociales y económicas existentes.

Ya para el año 2009 según Villalobos [11] se establece en Londres la mesa de alto nivel sobre restauración del paisaje forestal que buscó estimar las oportunidades mundiales de restauración, encontrándose a la fecha más de 1000 millones de hectáreas del paisaje forestal degradados que podrían ser restaurados.

En el año 2011 se establece el Reto Bonn, siendo éste, un esfuerzo global motivado por Alemania, cuya base es la restauración del paisaje forestal, en la que se recupere la integridad ecológica al tiempo que se mejore el bienestar humano, a través de la implementación de paisajes funcionales [11]. Inicialmente, se plateó el restaurar 150 millones de hectáreas para el año 2020, posteriormente, en el año 2014 con la declaración de Nueva York, se incrementó la meta a 350 millones de hectáreas para el 2030 [12].

Paralelamente, el World Resources Institute (WRI) desarrolló dos programas a ser implementados en América Latina y África, permitiendo concretar las metas de restauración en los países pertenecientes a cada una de las regiones, en el caso de África la meta es de 100 millones de hectáreas para el 2030, para Latinoamérica, el programa se denominó Iniciativa 20x20, buscando inicialmente restaurar 20 millones de hectáreas para el año 2020, posteriormente se incrementaron a 53 millones de hectáreas para el año 2050 [13]. Dada la dificultad de alcanzar la meta inicial, países como Colombia, Ecuador y Perú asumieron compromisos de restauración con 1, 0.5 y 3.2 millones de hectáreas respectivamente [14]. Finalmente, se resalta la conformación de redes nacionales en Brasil, Cuba, México, Colombia, Argentina y Chile y la consolidación de la Sociedad Iberoamericana y del Caribe de Restauración Ecológica [15].

Sin embargo, a pesar de las amplias metas establecidas tanto a nivel mundial y regional se presentan dificultades significativas para ser alcanzadas [9], las razones son muy variadas y particulares a la situación social, económica y ambiental de cada uno de los países, sumado a la necesidad de generar e implementar sistemas de monitoreo cada vez más robustos que permitan medir de manera certera los logros generados con los procesos de restauración ecológica.

Bases conceptuales de la restauración ecológica

el ecosistema, constituye la unidad básica de la naturaleza, a lo cual Echeverría et al. [15] lo definió como un “complejo de organismos junto con los factores físicos de su medio ambiente”, a partir de esta conceptualización el ecosistema se convierte en el marco referencial que permite entender el funcionamiento de los seres vivos y su medio ambiente.

Es así, que los ecosistemas son dinámicos [16], complejos, definidos y afectados por una gran variedad de nuevos factores [17], tanto bióticos como abióticos que pueden ser analizados desde un enfoque sistémico que permite entender de una manera aproximada sus procesos [18], sometidos a cambios permanentes traducidos en algunas ocasiones en su deterioro, ya sea por la pérdida de biodiversidad, disminución de la productividad, la erosión del suelo, mayor incidencia de plagas y enfermedades [19] y la disminución de bienes y servicios; ocasionados por procesos como crecimiento poblacional, el desarrollo industrial, la contaminación, entre otros [20].

De allí, que el concepto de ecosistema puede ser explicado desde un enfoque puramente biofísico [21] limitando el análisis integral de todos los componentes que interactúan con el espacio geográficamente delimitado; no obstante, su visión holística implica la inclusión de nuevos conceptos que amplían dicha perspectiva y que dan conocimiento de la resiliencia que los ecosistemas logran desarrollar [22]. De allí, que el hombre transforme su entorno y por ende las características de los ecosistemas en los que habita, estableciendo una dinámica particular con su territorio [23].

Sin embargo, en la actualidad el concepto de ecosistema en sí mismo, se enmarca cada vez más en el contexto de cambio climático, uso de la tierra, especies invasoras y la reducción de la biodiversidad entre otros, en donde estas nuevas condiciones Kadykalo et al. [24] brindan beneficios que favorecen la existencia y el bienestar del hombre, en los que se observa la fuerte relación con las comunidades en la provisión de bienes y servicios ambientales. En donde el componente histórico les brinda, elementos irrepetibles como el relieve, las características del suelo, los diferentes procesos ecológicos y los regímenes de disturbio, considerándose este último como “un evento discreto, no planeado, de origen natural o antrópico que afecta negativamente la composición, estructura y funcionamiento de los ecosistemas” como lo afirma Whitte y Jentsch [25] citado por [26].

Este puede ser de origen natural (heladas, inundaciones, vulcanismo, etc.) o antrópicos (ganadería, agricultura, minería, deforestación, entre otros) (cuadro 1), en donde su dinámica espacial y temporal depende de la forma como estos interactúan con el entorno [1, p. 227]. La escala espacial establece la extensión del disturbio, la magnitud la fuerza del disturbio y la dimensión temporal la frecuencia y la predictibilidad del mismo, pudiéndose clasificar los disturbios como raros, frecuentes, recurrentes y continuos [1, p. 227].

Cuadro 1. Disturbios naturales y antrópicos de ocurrencia en ecosistemas terrestres y acuáticos.

Disturbios Naturales / Antrópicos	Ecosistemas terrestres	Ecosistemas de agua dulce	Ecosistemas costeros
Deforestación			
Agricultura y ganadería			
Potrerización			
Sistemas de producción forestales no sostenibles			
Invasiones biológicas			
Cultivos ilícitos			
Quemas			
Desecación de turberas			
Minería			
Contaminación			
Sobreexplotación de recursos biológicos			
Desarrollo industrial y urbanístico			
Modificación de regímenes hidrológicos			
Sedimentación			
Pesca con dinamita y/o red de arrastre			
Huracanes			
Terremotos y maremotos			
Fuego			
Inundaciones			
Deslizamientos			
Vulcanismo			

Fuente: [1, p. 228].

¿Qué es la restauración ecológica?

Su estudio empieza a desarrollarse a finales del siglo XX en Estados Unidos, con la implementación de actividades de reforestación, pero solo fue hasta mediados de los años 80 que se constituyó como disciplina [28]. La Sociedad Internacional para la Restauración

Ecológica [29, p. 3] la define como el *“proceso de ayudar a la recuperación de un ecosistema que se ha degradado, dañado o destruido”*, lo cual al ser un proceso implica el desarrollo de acciones que son planificadas para alcanzar objetivos específicos [30].

Para Murcia y Guariguata [31, p. 15] la restauración ecológica es una actividad intencional que reduce las consecuencias de los impactos y contribuye a los procesos de sucesión vegetal con la implementación de especies del ecosistema de referencia. *“Buscando restablecer algunas de las trayectorias posibles de los ecosistemas históricos de una región”* [32], para Ospina et al. [2] se busca restablecer el ecosistema a una condición similar al ecosistema pre-disturbio en su composición, estructura y función que le permita ser auto sostenible y que garantice la continuidad en la prestación de los bienes y servicios ambientales con la ayuda de especies que originalmente se encontraban en el ecosistema [33].

Sin embargo, no todos los ecosistemas pueden ser llevados a las condiciones del ecosistema pre-disturbio ya que las características del impacto pueden impedir llevarlo a las condiciones iniciales, para esto, existen alternativas como la recuperación que busca recobrar algunos servicios de importancia social y que no necesariamente el ecosistema debe llegar a ser autosostenible por lo tanto, no se presenta características idénticas al ecosistema predisturbio y la rehabilitación que busca llevar o no al ecosistema deteriorado a condiciones predisturbio, sin embargo, este debe ser autosostenible manteniendo especies y prestando algunos servicios ecosistémicos Ospina et al. [2].

No obstante, dados los diferentes escenarios presentes en los ecosistemas la restauración ecológica debe ser considerada como una *“estrategia de manejo de tipo adaptativo que sea capaz de tener en cuenta no solo las características del ecosistema de referencia sino además el contexto real hacia donde se dirigen los escenarios posibles de la restauración”* [2, p. 15] Ospina et al. [2]. A esto también se suma lo establecido por Aguilar et al. [32, p. 62], quienes afirman que en todo proceso de restauración debe incluirse el componente *“dinámico, el componente histórico, el componente territorial y el componente social”*.

Es por ello, que la restauración ecológica surge como una estrategia de carácter interdisciplinario que busca dar respuestas a procesos de gestión y manejo de los ecosistemas que permita restablecerlos y evitar futuros daños [2, p. 15]. Para esto, se hace necesario contar con los conocimientos del estado del ecosistema antes y después de la perturbación, las causas de la generación del daño, su estructura, función y composición, interrelacionados con los factores económicos, socioculturales e históricos.

Igualmente, Xiao et al. [34], establecen la necesidad de la existencia de mecanismos que estimulen su implementación, ya sean financieros o no financieros, los primeros buscan brindar incentivos económicos como acuerdos de mercado, sistemas voluntarios privados y creación de mercado apoyado por el gobierno entre otros. Por su parte, los mecanismos no financieros consideran incentivos indirectos como la generación de leyes, el trabajo voluntario de ONG, los trabajos de restauración producto de la acción local y la restauración cuya base se centra en los valores estéticos y éticos [35].

Restauración del paisaje forestal (RPF)

La deforestación es una de las amenazas más latentes en la actualidad, se estima que aproximadamente el 15% de las emisiones de efecto invernadero son generadas por esta problemática, siendo especialmente preocupante en las selvas tropicales, en el Amazonas solo, casi una quinta parte de la superficie forestal se ha perdido en los últimos 50 años [11]. Sin embargo, se hace importante resaltar que ésta es solo una de las causas que han ocasionado la degradación de los bosques, en la que se genera la reducción de su capacidad de suministrar

bienes y servicios [38, p. 3]. Según Mitchell, Rosenqvist y Mora [39, p. 3] dicha degradación implica cualquier pérdida directa y persistente de la densidad de carbono a lo largo del tiempo en las tierras forestales que siguen siendo bosques.

De allí, que las alternativas de restauración deberían ser planificadas a nivel de paisaje que permita restablecer la integridad ecológica y contribuir al bienestar humano, para Villalobos [11] este enfoque, implica el mejoramiento de la tierra a una gran escala, reconstruyendo su integridad ecológica y mejorando la vida de la gente, para lo cual se debe desarrollar un proceso planificado en paisajes deforestados y degradados. Es así, que la restauración del paisaje forestal (RPF) implica el incremento de número de árboles, en áreas en las que interactúan diversos usos de la tierra tales como las cuencas hidrográficas [40].

Para Alberto [41] se constituye como un enfoque con visión de futuro, que contribuye a la resiliencia de los paisajes forestales y brinda diferentes opciones con el objetivo de beneficiar a los bosques y a los productores, de allí, que los procesos de restauración en estas áreas no buscan necesariamente llevar a los bosques a su estado original. Entre las características que se resaltan de acuerdo a en este enfoque se encuentran [42]: implementar una perspectiva con enfoque de paisaje, Funciona con una condición de doble-filtro e integrar diferentes actores que determinan las estrategias de restauración a ser implementadas.

Restauración de ecosistemas

La restauración de los ecosistemas ha cobrado gran importancia en los últimos años propiciando la generación de objetivos acordados internacionalmente, el Convenio Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático (CMNUCC), establece la adaptación basada en los ecosistemas y la mitigación de los efectos del cambio climático, la Convención de las Naciones Unidas de Lucha contra la Desertificación (CLD) y la Convención Ramsar sobre el uso racional de los humedales y la restauración de los ecosistemas en los Objetivos del Desarrollo Sostenible [43].

Por su parte, El Convenio de Diversidad Biológica (CDB) [8, p. 6], determina que cada una de las partes deberá, desarrollar estrategias que permitan restaurar los ecosistemas degradados y generar la recuperación de especies que se encuentren amenazadas. Para lo cual, en la conferencia de las partes (COP) del convenio en el año 2012, se adoptó una decisión general de restauración que tuvo el apoyo del llamamiento Hyderabad, que se convierte en un esfuerzo concertado en la restauración de los ecosistemas, propuesto por los Gobiernos de India, La República de Corea y La Republica de Sudáfrica.

Entre los métodos que contribuyen a los ecosistemas a recuperar sus características iniciales, Bannister et al. [44] mencionan a la restauración pasiva, estrategia que posee viabilidad en áreas extensas, más económica y que contribuye a la recuperación de las perturbaciones que reducen la capacidad de resiliencia de las áreas a restaurar, consiste en la recuperación sin asistencia o intervención humana activa que trae ventajas en la recuperación de los ecosistemas generando ganancias en las biodiversidad y prestación de servicios ecosistémicos [45] con menos legado de intervención humana, también requiere poca experiencia técnica, proyectándose como un mecanismo clave para la persistencia de la biodiversidad durante el próximo siglo [46].

No obstante, su desarrollo implica costos directos e indirectos el primero se relaciona con el mayor tiempo de recuperación que es típicamente utilizado en la restauración pasiva y el cual se puede percibir como el fracaso del proyecto, conduciendo a su terminación prematura por parte del propietario al no ver resultados rápidos, por otro lado, esta, puede verse como el abandono de la tierra, en países en desarrollo en donde la tenencia no siempre se aplica estrictamente, pueden generarse usos imprevistos como la actividad ganadera para el aprovechamiento de pasto forrajero, retrasando los esfuerzos de la restauración. Con lo que respecta a los costos

financieros tanto materiales para el establecimiento de cercas vivas como los costos laborales para la vigilancia del sitio implican en algunas ocasiones desarrollar inversiones repetidas por tiempos más largos, aspectos que deben ser considerados antes de realizar un proceso de restauración de este tipo [47].

Otro de los métodos que pueden ser implementados es la restauración activa o asistida, que consiste en la intervención antrópica directa a través del enriquecimiento, remoción o traslado del material vegetal, entre otros [2, p. 17], en la que se elimina la fuente de perturbación y se implementa estrategias para acelerar la recuperación y superar los obstáculos presentes en la restauración pasiva [48], ya que esta no puede restablecer el funcionamiento ecológico y diversidad, principalmente en las áreas tropicales debido a la gran escala y tasa rápida de deforestación que se dan en estos ecosistemas o a las largas distancias de colonización que impiden el retorno de las especies [49]; siendo la restauración natural lenta o detenida por ejemplo debido al dominio de los pastos, hierbas o arbustos conocida como “*sucesión detenida*” [50, p. 68].

Finalmente, Rodríguez & González [51] resaltan la importancia de analizar la procedencia del material vegetal utilizado en los procesos de restauración activa ya que la translocación es un factor importante para la biodiversidad y la creación de hábitat. Así como también, se hace importante considerar que la tasa de recuperación ya sea por restauración activa o pasiva dependerá de variables tales como el historial del uso de la tierra, la matriz del suelo circundante, el tipo de suelo, las características climáticas y la distancia al bosque primario [53].

Conclusiones

La restauración ecológica se constituye como una disciplina relativamente reciente, lo que ha generado que en su aplicabilidad se considere principalmente la recuperación de sus componentes, sin tener en cuenta la integralidad que requiere este proceso en donde la estructura y la función deberían ser criterios a ser incluidos.

La restauración ecológica como ciencia ha tomado cada día mayor importancia, gracias a los aportes tanto conceptuales como prácticos que se han ido desarrollando, sin embargo, su implementación requiere recursos económicos y humanos que viabilicen su ejecución, por lo cual es importante la inclusión de las comunidades para asegurar la sostenibilidad de los procesos.

No todas las áreas son aptas para el desarrollo de restauración ecológica, en muchos casos los disturbios son tan fuertes que imposibilitan llevar al ecosistema a una condición de pre-disturbio lo que lleva a establecer estrategias alternar como la rehabilitación o la recuperación.

Potencial conflicto de intereses

El autor declara no tener conflicto de intereses durante la realización de la investigación.

Fuentes de financiamiento

Esta investigación se desarrolló con el apoyo de la Universidad Mariana.

Referencias

- [1] O. Vargas-Ríos, «Restauración ecológica: Biodiversidad y conservación», *Acta Biológica Colombiana*, vol. 16, n.º 2, pp. 221-246, ago. 2011.

- [2] O. L. Ospina Arango, S. Vanegas Pinzon, G. A. Escobar Niño, W. Ramírez, y J. J. Sánchez, *Plan Nacional de Restauración Ecológica, Rehabilitación y Recuperación de Áreas Degradadas - PNR*. Bogotá D.C: Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015.
- [3] D. Denyer y D. Tranfield, «Producing a systematic review», en *The Sage handbook of organizational research methods*, Thousand Oaks, CA: Sage Publications Ltd, 2009, pp. 671-689.
- [4] G. Handl, «Declaración de la conferencia de las Naciones Unidas sobre el medio humano (declaración de Estocolmo), de 1972, y declaración de Río sobre el medio ambiente y el desarrollo, de 1992. Biblioteca Audiovisual de Derecho Internacional de las Naciones Unidas», 2012, p. 14.
- [5] Naciones Unidas, «Informe de la Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo», presentado en Desarrollo y cooperación económica internacional: Medio ambiente, 1987, p. 416.
- [6] G. Pérez-Bustos, C. Martínez Escobar, y J. De las Heras, «Procesos de sostenibilidad: de la agenda 21 a la agenda 2030», presentado en 14º Congreso Nacional de Medio Ambiente CONAMA18, Madrid. España., 2018, p. 26.
- [7] M. de los Á. B. Mora, «La preocupación por la naturaleza, ¿un proceso natural para la política pública? Cómo promover que los temas vinculados con el desarrollo sostenible sean considerados en las agendas ambientales de las ciudades», *Opera*, n.º 19, Art. n.º 19, nov. 2016, doi: 10.18601/16578651.n19.04.
- [8] Naciones Unidas, «Convenio sobre la Diversidad Biológica», 1992, p. 30.
- [9] M. Á. Echeverry-Galvis, M. Unda, M. P. Bravo, N. García, G. A. Rubiano-Pinzón, y J. V. Palomino, «Plan de Acción en Biodiversidad de la PNGIBSE, Metas Aichi y los Objetivos de Desarrollo Sostenible en Colombia: análisis y concordancia en el discurso entre metas propuestas para 2020», *Gestión y Ambiente*, vol. 22, n.º 2, Art. n.º 2, jul. 2019, doi: 10.15446/ga.v22n2.82227.
- [10] J. E. Vacca-Sánchez, «Contribución al cumplimiento de los objetivos de desarrollo sostenible-ODS mediante la implementación de la condición BIC por parte de empresas ubicadas en Latinoamérica: aplicación en Colombia», Tesis de Especialización, Universidad Católica de Colombia, 2021. Accedido: 13 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://repository.ucatolica.edu.co/items/7ec95e28-c836-44e7-a812-45f16c5a629c>
- [11] R. Villalobos, «Herramientas para el manejo sostenible de bosques secundarios tropicales.», presentado en Conceptos de restauración en el Neotrópico actual, 2020. [En línea]. Disponible en: <https://www.youtube.com/watch?v=2t42XJJxW4A>
- [12] R. Dave, C. Saint-Lauren, M. Moraes, S. Simonit, L. Raes, y C. Karangwa, «El Barómetro de Progreso del Desafío de Bonn», Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza y de los Recursos Naturales, Gland, Suiza, Informe monográfico 2017, 2018.
- [13] R. Zamora *et al.*, *Sustainability Index for Landscape Restoration*. World Resources Institute, 2020. Accedido: 13 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.wri.org/research/sustainability-index-landscape-restoration>
- [14] Ministerio de Agricultura, Corporación Nacional Forestal, Ministerio, y del Medio Ambiente., «Plan Nacional de Restauración de Paisajes 2021-2030». 2021.
- [15] C. Echeverría, C. Smith-Ramírez, J. Aronson, y J. I. Barrera-Cataño, «Good news from Latin America and the Caribbean: national and international restoration networks are moving ahead», *Restor Ecol*, vol. 23, n.º 1, pp. 1-3, ene. 2015, doi: 10.1111/rec.12174.
- [16] O. Vargas-Ríos, Ed., «Bases ecológicas y sociales para la restauración de los páramos». Universidad Nacional de Colombia, 2022.
- [17] E. Martínez y L. G. Esparza, «Teorías de Sistemas Complejos: marco epistémico para abordar la complejidad socioambiental», *IS*, n.º 21, pp. 373-398, mar. 2021, doi: 10.55555/IS.21.316.
- [18] L. L. Rusinque, A. L. Moyano, y G. A. Montoya, «Conectividad entre los Andes y la Amazonía, un análisis de la configuración del paisaje del departamento de Caquetá, Colombia», *Perspec.geogr*, vol. 27, n.º 1, pp. 86-105, ene. 2022, doi: 10.19053/01233769.12944.
- [19] A. M. Arango Arango *et al.*, «Los servicios ecosistémicos desde la percepción de los productores de café de Belén de Umbría, Risaralda, Colombia», *RIAA*, vol. 11, n.º 2, p. 9, 2020.
- [20] K. Ocampo, «Modelo descriptivo de restauración ecológica en zonas afectadas por incendios forestales e invasión de retamo espinoso en los Cerros Orientales de Bogotá», *Acta biol. Colomb.*, vol. 24, n.º 1, pp. 1-12, ene. 2019, doi: 10.15446/abc.v24n1.71953.
- [21] A. García-Romero y J. Muñoz Jiménez, *El paisaje en el ámbito de la geografía*. Instituto de Geografía, UNAM, 2002.

- [22] M. Sobral y A. Magrach, «Restoration of ecosystem functionality: the value of species interactions», *ECOS*, vol. 28, n.º 2, pp. 4-10, ago. 2019, doi: 10.7818/ECOS.1737.
- [23] A. Ortiz-Ibarra, N. G. Molina-Luna, E. Martínez-Ojeda, y J. Martínez-López, «La percepción local de la transformación del paisaje en San Juan Teposcolula, Oaxaca México», *Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient.*, vol. 25, n.º 1, pp. 1-11, jun. 2022, doi: 10.31910/rudca.v25.nSupl.1.2022.2144.
- [24] A. N. Kadykalo *et al.*, «Disentangling 'ecosystem services' and 'nature's contributions to people'», *Ecosystems and People*, vol. 15, n.º 1, pp. 269-287, ene. 2019, doi: 10.1080/26395916.2019.1669713.
- [25] P. S. White y A. Jentsch, «The Search for Generality in Studies of Disturbance and Ecosystem Dynamics», en *Progress in Botany: Genetics Physiology Systematics Ecology*, K. Esser, U. Lüttge, J. W. Kadereit, y W. Beyschlag, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer, 2001, pp. 399-450. doi: 10.1007/978-3-642-56849-7_17.
- [26] G. Vacchiano, M. B. Pesendorfer, M. Conedera, G. Gratzer, L. Rossi, y D. Ascoli, «Natural disturbances and masting: from mechanisms to fitness consequences», *Phil. Trans. R. Soc. B*, vol. 376, n.º 1839, pp. 1-13, dic. 2021, doi: 10.1098/rstb.2020.0384.
- [27] A. Jentsch y P. White, «A theory of pulse dynamics and disturbance in ecology», *Ecology*, vol. 100, n.º 7, pp. 1-15, jul. 2019, doi: 10.1002/ecy.2734.
- [28] G. A. Zuleta *et al.*, «Restauración Ecológica en la Diagonal Árida de la Argentina», en *Gobernanza de la restauración ecológica a distintas escalas: global, regional, sub-nacional*, 1.ª ed., V. Massara, Ed. Argentina: Adriana Elizabeth Ortín Vujovich, 2020, pp. 365-379. Accedido: 22 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/147016>
- [29] Society for Ecological Restoration (SER) International, *Principios de SER Internacional sobre la restauración ecológica*, Grupo de trabajo sobre ciencia y Políticas. Society for Ecological Restoration International, 2004.
- [30] M. Aguilar Garavito *et al.*, *Guía para la restauración ecológica de la región Subandina en el Distrito de conservación de suelos Barbas Bremen*. Bogotá D.C: Instituto de Investigación de Recursos Biológicos Alexander von Humboldt, 2017. [En línea]. Disponible en: <https://docplayer.es/92576067-Guia-para-la-restauracion-ecologica-de-la-region-subandina-caso-distrito-de-conservacion-de-suelos-barbas-bremen.html>
- [31] C. Murcia y M. R. Guariguata, *La restauración ecológica en Colombia: Tendencias, necesidades y oportunidades*. Bogor, Indonesia: Centro para la Investigación Forestal Internacional (CIFOR), 2014. doi: 10.17528/cifor/004519.
- [32] W. D. Galvis y L. L. Roa, «Plan de restauración ecológica en áreas priorizadas al interior del polígono minero BA3-152 en la localidad de Ciudad Bolívar, Bogotá», Tesis de Maestría, Pontificia Universidad Javeriana, 2020. doi: 10.11144/Javeriana.10554.48185.
- [33] A. H. Barchuk, *Manual de buenas prácticas para la conservación de los bosques nativos*, 1.ª ed. Brujas, 2019. Accedido: 22 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://rdu.unc.edu.ar/handle/11086/11833>
- [34] Y. Xiao, Q. Xiong, P. Liang, y Q. Xiao, «Potential risk to water resources under eco-restoration policy and global change in the Tibetan Plateau», *Environ. Res. Lett.*, vol. 16, n.º 9, pp. 1-14, sep. 2021, doi: 10.1088/1748-9326/ac1819.
- [35] I. S. Galarza Cachiguango, C. Aguinaga, P. López, R. Molina, y G. Rosero Ortega, «Competencias laborales en el sector de la restauración: un marco de competencias clave para su gestión», *tursoc*, vol. 27, pp. 161-181, may 2020, doi: 10.18601/01207555.n27.09.
- [38] C. Sabogal, C. Besacier, y D. McGuire, «Restauración de bosques y paisajes: conceptos, enfoques y desafíos que plantea su ejecución», *Unasylva: revista internacional de silvicultura e industrias forestales*, vol. 66, n.º 245, pp. 3-10, 2015.
- [39] A. L. Mitchell, A. Rosenqvist, y B. Mora, «Current remote sensing approaches to monitoring forest degradation in support of countries measurement, reporting and verification (MRV) systems for REDD+», *Carbon Balance and Management*, vol. 12, n.º 1, p. 9, abr. 2017, doi: 10.1186/s13021-017-0078-9.
- [40] L. Gichuki *et al.*, *Reviving land and restoring landscapes: policy convergence between forest landscape restoration and land degradation neutrality*. IUCN, International Union for Conservation of Nature, 2019. doi: 10.2305/IUCN.CH.2019.11.en.
- [41] R. Alberto, «Técnicas y buenas prácticas para la restauración de ecosistemas y paisajes en Centroamérica y el Caribe». Bonn: Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH, 2020.
- [42] A. C. Newton y N. Tejedor, *Principios y práctica de la restauración del paisaje forestal : estudios de caso en las zonas secas de América Latina*. Madrid. España: IUCN, 2011. [En línea]. Disponible en: <https://portals.iucn.org/library/node/9990>

- [43] E. Pramova, B. Locatelli, H. Djoudi, S. Lavorel, M. Colloff, y C. Martius, *Para adaptar la restauración de la tierra a un clima cambiante: aceptemos lo que sabemos y lo que no*. Center for International Forestry Research (CIFOR), 2019. doi: 10.17528/cifor/007462.
- [44] J. R. Bannister *et al.*, «Experiencias de restauración en los bosques nativos del sur de Chile: Una mirada desde la Isla Grande de Chiloé», *Revista Bosque Nativo*, vol. 52, pp. 35-43, 2013.
- [45] S. Volis, «Conservation-oriented restoration – a two for one method to restore both threatened species and their habitats», *Plant Diversity*, vol. 41, n.º 2, pp. 50-58, abr. 2019, doi: 10.1016/j.pld.2019.01.002.
- [46] C. C. Jakovac, A. B. Junqueira, R. Crouzeilles, M. Peña-Claros, R. C. G. Mesquita, y F. Bongers, «The role of land-use history in driving successional pathways and its implications for the restoration of tropical forests», *Biol Rev*, vol. 96, n.º 4, pp. 1114-1134, ago. 2021, doi: 10.1111/brv.12694.
- [47] J. Fischer, M. Riechers, J. Loos, B. Martin-Lopez, y V. M. Temperton, «Making the UN Decade on Ecosystem Restoration a Social-Ecological Endeavour», *Trends in Ecology & Evolution*, vol. 36, n.º 1, pp. 20-28, ene. 2021, doi: 10.1016/j.tree.2020.08.018.
- [48] A. L. Trujillo-Miranda, T. Toledo-Aceves, F. López-Barrera, y P. Gerez-Fernández, «Active versus passive restoration: Recovery of cloud forest structure, diversity and soil condition in abandoned pastures», *Ecological Engineering*, vol. 117, pp. 50-61, jul. 2018, doi: 10.1016/j.ecoleng.2018.03.011.
- [49] N. Fuentes-Molina, D. A. Varela-Martinez, y D. Garcia-Solano, «Cultivos de cobertura como alternativa sostenible: análisis de *Pueraria phaseoloides* en suelos tropicales», *Inf. tecnol.*, vol. 34, n.º 1, pp. 47-58, feb. 2023, doi: 10.4067/S0718-07642023000100047.
- [50] O. Vargas Ríos, *Guía metodológica para la Restauración Ecológica del bosque altoandino*. Bogotá D.C: Universidad Nacional de Colombia, 2007.
- [51] I. C. Rodríguez González, «Investigación de restauración ecológica en bosques Andinos Colombianos: un análisis bibliométrico y vacíos de información», *Actual. Biol.*, vol. 44, n.º 117, pp. 1-18, abr. 2022, doi: 10.17533/udea.acbi.v44n117a02.
- [53] S. E. Lozano-Baez, M. Cooper, S. Frosini de Barros Ferraz, R. Ribeiro Rodrigues, M. Castellini, y S. Di Prima, «Recovery of Soil Hydraulic Properties for Assisted Passive and Active Restoration: Assessing Historical Land Use and Forest Structure», *Water*, vol. 11, n.º 1, p. 86, ene. 2019, doi: 10.3390/w11010086.

Nanomateriales en aplicaciones agrícolas. Recientes avances en la agroindustria bananera

Nanomaterials in agricultural applications. Recent advances in the banana industry

Jorge Araya-Matthey¹, Jorge Sandoval², Oscar Rojas-Carrillo³

Fecha de recepción: 26 de julio, 2023

Fecha de aprobación: 30 de noviembre, 2023

Araya-Matthey, J; Sandoval, J; Rojas-Carrillo, O. Nanomateriales en aplicaciones agrícolas. Recientes avances en la agroindustria bananera. *Tecnología en Marcha*. Vol. 37, N° 3. Julio-Setiembre, 2024. Pág. 100-113.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v37i2.6800>

1 Centro Nacional de Innovación en Biotecnología (CENIBiot), CeNAT-CONARE. Costa Rica.

 jorgearayam23@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0001-9809-0005>

2 Laboratorio de Investigación en Biocontrol, Corporación Bananera Nacional (CORBANA). Costa Rica.

 jsandoval@corbana.co.cr

3 Laboratorio de Investigación y Tecnología de Polímeros, Escuela de Química, Universidad Nacional (UNA). Costa Rica.

 oscar.rojas.carrillo@una.cr

Palabras clave

Agricultura; biotecnología; control biológico; cultivos; nanotecnología.

Resumen

La aplicación de la nanotecnología en la agricultura se ha visto reflejada en un considerable número de contribuciones científicas que demuestran un potencial interés en el desarrollo de nuevos productos que incluye desde cuidados del suelo, frutos y cultivos, hasta la mejora en las formulaciones de fertilizantes, pesticidas, estimuladores y reguladores de crecimiento de las plantas. Producto de una revisión bibliográfica exhaustiva, se describen conceptos, propiedades y ventajas de sistemas nanoestructurados aplicados en sistemas de producción agrícolas en diferentes países de América, Asia y África. Se exploran los avances en sistemas de liberación de compuestos bioactivos empleando matrices naturales y sintéticas en sistemas vegetales. Además, se discute el efecto de la adición de nanomateriales y los efectos positivos y adversos sobre plantas y en el medio ambiente. Finalmente, se expone el uso de estrategias basadas en aplicaciones de la nanotecnología y los desafíos para el control de enfermedades en el cultivo de banano.

Keywords

Agriculture; biologic control; biotechnology; crops; nanotechnology.

Abstract

The application of nanotechnology in agriculture has been reflected in a considerable number of scientific contributions that show a potential interest in the development of new products that includes soil care, fruits and crops, to the improvement in the formulations of fertilizers, stimulating pesticides and plant growth regulators. Product of an exhaustive bibliographic revision, concepts, properties and advantage of nanostructured systems applied in agricultural production systems in different countries of America, Asia and Africa is described. It is explore, the recent development in release profile of natural and synthetic bioactive compounds, with an adequate and programmed specificity of the encapsulated compounds by using natural and synthetic matrices on plants. Moreover, it is discussed the effects and of addition of nanomaterials on plants and the environment. Finally, the use and challenges about nanotechnology strategies on banana crops is presented.

Introducción

Las nanopartículas (NPs) se definen como partículas sólidas o dispersiones con un tamaño en el rango de 1 a 1000 nanómetros [1]. Diferentes materiales se destacan para la elaboración de NPs, por ejemplo, los de carácter inorgánico como los metales nobles; plata (Ag), oro (Au), y metales de transición; hierro (Fe) y titanio (Ti), zinc (Zn), cobre (Cu) y metaloides como el silicio (Si), entre otros [2], [3].

Entre los materiales de tipo orgánico, se pueden enumerar los obtenidos a base de carbono como nanotubos de carbono y grafeno y otros de naturaleza polimérica o lipídica. [4] [5].

Un polímero está constituido por moléculas de alto peso molecular formados por unidades repetitivas que se adicionan a la cadena a partir de la reacción de sus monómeros de partida. Se pueden distinguir polímeros de origen sintético como óxido de poli(etileno), poli(etilenglicol),

poli(vinilpiridina), poli(ácido láctico), así como polímeros naturales y derivados como celulosa, almidón, gelatina, albumina, quitina, quitosano, y de origen bacteriano como polialcanoatos; poli(caprolactona), entre los más comunes [6].

Estos materiales de naturaleza inorgánica y orgánica se pueden combinar o acomplejar para generar diferentes nanoestructuras según la metodología y la técnica que se utilice [7], [8]. Entre las nanoestructuras se pueden mencionar: micelas, liposomas, nanogeles, nanoestructuras híbridas, sílices huecas y porosas, nanocápsulas poliméricas y nanoestructura inorgánicas, tal como se muestra en ver Figura 1.

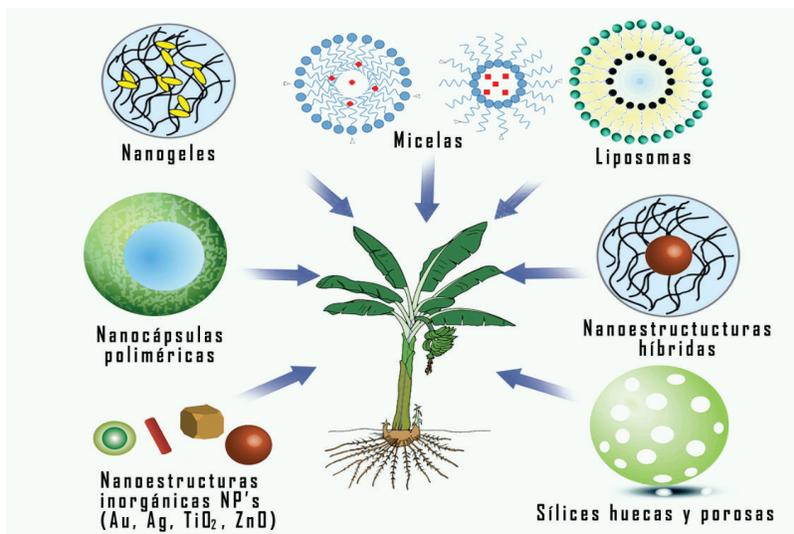


Figura 1. Diferentes nanoestructuras con aplicaciones en las plantaciones de banano.

La aplicación de estos sistemas nanoestructurados, han sido reportados en formulaciones para favorecer el crecimiento de la planta [9], en la identificación de enfermedades de estas [10], y en algunos casos se menciona la capacidad antibacteriana de algunas nanopartículas inorgánicas [11]. En las secciones siguientes se discutirán los principales logros de diferentes nanoestructuras aplicados a sistemas vegetales.

Nanoestructuras inorgánicas como transportadores de compuestos activos en sistemas vegetales

Las Nanopartículas tienen diferentes aplicaciones y beneficios en las plantas, en los últimos años se ha dado un aumento en las investigaciones reportando sobre este tema [12], los usos en la agricultura permiten mayor disposición de nutrientes o moléculas para el control y detección de enfermedades. La capacidad de encapsular los compuestos y de liberarlos en los sitios deseados es de las principales ventajas que se observan en estos sistemas y tienen como uno de sus beneficios la disminución principalmente de fertilizantes y plaguicidas generando sistemas más eficientes y una agricultura más tecnificada [13].

Los principios de encapsulamiento y mecanismos de liberación de las NPs han sido ampliamente referidas en estudios médicos mediante la dosificación de proteínas, anticuerpos antígenos, como estrategias terapéuticas y de diagnóstico de enfermedades [14], [15]. Sin embargo, estos conceptos y principios han sido adaptados sobre sistemas vegetales. De tal manera, en los últimos 10 años, se han reportado investigaciones que tienen como objetivo el

desarrollo de sistemas de liberación controlada o sostenida de pesticidas y fertilizantes [6], así como nanomateriales que favorecen la germinación, nutrición, crecimiento y protección de las plantas [16],[17].

La estrategia de liberación de compuestos bioactivos mediante el uso de nanopartículas es utilizada en sistemas agrícolas, con el propósito de reducir los efectos tóxicos de los pesticidas y a la vez proveer una prolongada protección a los compuestos de las condiciones medioambientales [17]. En este contexto, nanopartículas de sílices huecas y porosas preparadas mediante la técnica sol-gel, han sido usadas para el encapsulamiento del insecticida Avermectina. Mediante el uso de líquidos supercríticos, se ha permitido el encapsulamiento del compuesto con una alta capacidad de carga estimada en 625 g/kg. Los resultados demostraron que el compuesto encapsulado presenta una adecuada fotoestabilidad y alcanza una eficiente liberación sostenida [18].

Asimismo, el efecto sobre el crecimiento y la germinación de semillas de espinaca fue reportada usando nanopartículas de óxido de titanio (NPsTiO₂). De acuerdo a los autores, las nanopartículas de titanio promueven la activación de la enzima Rubisco Activasa (ribulosa-1,5-bisfosfato carboxilasa/oxigenasa), la cual activa el metabolismo del nitrógeno convirtiéndolo de su estado inorgánico al orgánico y como consecuencia, incrementado el desarrollo de la planta [19]. Paralelamente, resultados obtenidos por Linglan y colaboradores, demuestran que el tratamiento con nanopartículas de titanio promueve un aceleramiento en la biosíntesis de clorofila lo que favorece el proceso fotosintético [19]. Estudios similares han demostrado efectos positivos en la germinación de semillas de perejil donde la adición de dosis de 30 mg/ml de NPsTiO₂ permite un aumento en el porcentaje de germinación del 92 %, promoviendo además un aumento en el desarrollo de la raíz y el brote [20]. Cabe mencionar, que los resultados son comparables con los obtenidos por otros autores [16],[21]. Sin embargo, estudios sistemáticos sobre el mecanismo de cómo estas nanopartículas son internalizadas y distribuidas en los tejidos de las plantas aún son escasos.

Las nanopartículas de plata (NPsAg) son quizás las NP's metálicas más reconocidas por sus propiedades antimicrobianas y antifúngicas, principalmente usadas para el manejo de enfermedades de plantas causadas por esporas de hongos patógenos [22]. Se ha observado que los iones de plata inhiben los niveles de crecimiento de hongos como *Bipolaris sorokiniana* y *Magnaporthe grisea* en las plantas. Los estudios demuestran que con concentraciones de 500 ppm de NPsAg resulta en una disminución del 91 % de estos hongos seis horas después de su aplicación, disminuyendo su efectividad con el tiempo [23]. De manera similar, (otros autores) han demostrado que las NPsAg presentan efectos inhibitorios contra hongos patógenos como *Sclerotinia sclerotiorum*, *S. minor* y *Rhizoctonia solani* a una concentración entre 3 a 7 ppm [24].

Las infecciones bacterianas debido a la presencia del hongo *Xanthomonas spp* es una de las enfermedades que afecta mayoritariamente las plantaciones de tomate. Aunque se ha combatido esta enfermedad utilizando formulaciones con cobre, el patógeno tiende a crear resistencia aún a altas concentraciones. Recientemente, la combinación de NPsAg y óxido de grafeno demostraron tener una eficiente actividad antibacteriana eliminando la totalidad de las células *X. perforans*. Los resultados son comparables a los obtenidos por Strayer y colaboradores, realizados en invernaderos, en el cual la enfermedad es reducida empleando concentraciones bajas equivalentes a 16 µg/ml de Ag [25].

La actividad de los iones plata y el mecanismo bactericida de estos ha sido un tema de intenso debate. Una de las afirmaciones expone que los cationes Ag⁺ interaccionan con diferentes grupos funcionales (fosfato, amino, carboxilos, hidroxilos, etc) presentes en las proteínas y

enzimas de la bacteria provocando una deformación estructural de la membrana. La penetración de los iones plata a través de la membrana induce a una inactivación de las enzimas lo que genera una sofocación e inhibición de la replicación celular [26], [25].

Estudios realizados por Bello-Bello mostraron que adicionar 50 ppm de NPsAg durante el cultivo *in vitro* de caña de azúcar (*Saccharum spp.*) favoreció el número de brotes en las plantas, sumado a una función microbicida, mientras que cuando se aplicaron concentraciones mayores a 200 ppm se obtuvieron un efecto inhibitorio en la brotación [27].

La adición de NPsAg al medio de cultivo para la germinación de semillas de Pitahaya (*Hylocereus undatus*) generó un aumento en el crecimiento de la planta, al emplearse una concentración de 0.385 mg/L [28]. El aumento en la germinación de las plantas cuando se les adiciona NPsAg se debe a una hormesis, es decir un fenómeno caracterizado por una estimulación del crecimiento a bajas concentraciones y una inhibición a altas dosis, siendo la dosis correcta la que favorece el crecimiento, la brotación o el enraizamiento de las mismas [29].

Así como los anteriores reportes, existe un número considerable de estudios de formulaciones para suprimir enfermedades en plantas como; *Fusarium oxysporium*, *Xanthomonas spp* [30], [31], [32], las cuales tienen en su formulación nanopartículas metálicas a base de Al, Au, B, Ce, Fe, Mg, Mn, Cu, Mo, Ni y S. Los sistemas que presentan mejores resultados son aquellas nanopartículas formadas por CuO y CeO₂ [33] [34], [35]. Otras sin embargo, son usadas para lograr una mayor germinación y un efecto positivo en el crecimiento de la planta [36], [37] tal como materiales a base Zn [38], el cual se ve potenciado cuando se reduce su tamaño de partícula. [39].

Por otro lado, la incorporación de nanopartículas inorgánicas puede inducir la degradación de ciertos pesticidas sintéticos. Por ejemplo, la adición de nanopartículas inorgánicas a base de TiO₂, y Ag/TiO₂ puede acelerar el proceso de fotodegradación del insecticida Imidacloprid (IMI) encapsulado en una matriz polimérica. De acuerdo a los autores, el mecanismo de fotodegradación del compuesto se basa en la capacidad de las NPsTiO₂ de absorber radiación a longitudes de onda menores a 350 nm y generar especies radicales que inducen reacciones redox con las moléculas de IMI adsorbidas en la superficie de las partículas. De acuerdo con los autores el insecticida fotodegradable empleado para el control de *Martianus dermestoides* mostró una alta actividad biológica denotado por su bajo LD₅₀ en comparación con la formulación de cristales de IMI puros [40].

Algunas ventajas de estos nanomateriales en los sistemas agrícolas, están relacionadas por ser buenos transportadores de sustancias, que benefician a la planta, eliminando plagas que atacan los cultivos. Sin embargo, las NP's inorgánicas tiene consecuencias negativas las cuales se asocian principalmente a la toxicidad, afectando el crecimiento y funcionamiento de la planta debido al estrés que pueden generar la adición de los materiales. La toxicidad se ve afectada por parámetros que deben ser bien estudiados como lo es la concentración, la forma y el tamaño de las nanopartículas [41].

Estudios recientes han determinado que, a diferentes concentraciones, las nanopartículas disminuyeron el crecimiento y generaron un aumento en la acumulación de otros metales tóxicos para la planta. Por ejemplo, las nanopartículas de hierro metálico a concentraciones de 100, 500, 1000 mg/kg disminuyeron el crecimiento de las plantas de Ramio u ortiga blanca (*Boehmeria nivea*) pero aumenta la concentración de Cd y Fe a 500 y 1000 mg/Kg, generando toxicidad por estrés oxidativo [42]. De manera similar nanopartículas de TiO₂ en concentraciones de 50, 100 y 500 mg/Kg, con tamaños entre 20 y 40 nm, disminuyeron el estrés oxidativo en plantas de arroz, pero incrementaron la concentraciones de Cd en 100 y 500 mg/Kg [43].

Nanoestructuras poliméricas como transportadores de compuestos activos en sistemas vegetales

La actividad agroindustrial es una de las actividades económicas más importantes a nivel mundial y sobre todo en países latinoamericanos, a nivel global se espera que para el 2023 se alcance aproximadamente unos 130 700 millones de dólares equivalente en consumo en pesticidas [44]. Sin embargo, la aplicación de agroquímicos (actualmente de 4 millones de toneladas) [44] juega un papel determinante en la maximización de la producción y su uso controlado representa uno de los principales retos para el ambiente. El uso de materiales poliméricos es de particular interés por su potencial para convertir los sistemas de producción agrícola en procesos económicamente y ambientalmente amigables.

El desarrollo de nanoestructuras para el encapsulamiento de agentes bioactivos y posterior liberación controlada o sostenida, han demostrado incrementar la eficiencia, la solubilidad y la estabilidad de los compuestos empleados. Adicionalmente, una de las ventajas de estos sistemas es que permite reducir la concentración de la dosis y el número de aplicaciones de los agentes bioactivos, reduciendo en cierta medida los riesgos de contaminación del ambiente, así como la toxicidad en humanos y demás organismos. [45], [46], [47]. Diferentes tipos de polímeros sintéticos y naturales han sido usados para transportar una serie de agroquímicos entre los que se pueden citar fungicidas, herbicidas, insecticidas, reguladores de crecimiento y fertilizantes. Basados en las características biodegradables, biocompatibles y baja toxicidad de los nanomateriales poliméricos empleados, los convierten en potenciales candidatos para contribuir en las aplicaciones agrícolas sostenibles [48], [49].

Boehm y colaboradores reportan el uso de nanoesferas de 125 nm de diámetro basados en el poliéster biodegradable, poli(-ε-caprolactona), para el encapsulamiento del insecticida ethiprole mediante la técnica de nanoprecipitación. Los autores demostraron que la matriz polimérica incrementa la penetración del ingrediente activo en la planta en comparación con el sistema clásico de suspensión. [50].

Complementariamente, los polímeros poli(vinilpirrolidona) y poli(vinil alcohol) han sido empleados como agentes estabilizadores en la formulación de emulsiones de aceite en agua, en la cual es posible la incorporación de bifentrina en la fase oleosa. La capacidad de encapsulamiento de la emulsión varió entre el 50-90 % de agente activo sin afectar significativamente el tamaño de la emulsión y la estabilidad de la misma. Sin embargo, las formulaciones pudieron ser optimizadas utilizando poli(ácido acrílico) y poli(butilacrilato), los cuales inducen a una mayor estabilidad de la formulación [51].

Los copolímeros son materiales poliméricos de naturaleza sintética obtenidos por la reacción de dos o más monómeros. Copolímeros de poli(vinilpiridina) y poli(vinilpiridina-co-estireno), dado a sus características anfífilas pueden autoensamblarse para formar NPs en dispersión acuosa. La capacidad de formar estructuras esféricas de tamaños entre 100 y 250 nm y con un núcleo hidrofóbico, ha sido aprovechada para encapsular fungicidas como tebuconazol y clorotalonil para el tratamiento sobre madera de pino. El estudio reveló que existe una relación inversamente proporcional entre la rapidez del proceso de liberación de ambos biocidas y el contenido de estireno en el copolímero. Lo anterior se explicó en términos de un incremento en la hidrofobicidad de la matriz polimérica que induce a una mayor interacción con la molécula orgánica biocida. Aunque la introducción de los pesticidas en la matriz polimérica mejoró la solubilidad del compuesto activo, la interacción polímero-biocida induce a un mayor tamaño de partícula y como consecuencia a una menor estabilidad de la suspensión en el tiempo [52].

Los polímeros biodegradables y no tóxicos representan una alternativa sostenible en el desarrollo de sistemas de liberación de moléculas bioactivas sobre sistemas vegetales. Por ejemplo, la poli(caprolactona) (PCL) ha demostrado tener cierta eficiencia en el encapsulamiento y posterior liberación de carbendazima y tebuconazol. [53]. En este estudio, los dos sistemas presentaron resultados similares en cuanto al encapsulamiento evidenciado la afinidad del material con el agente activo, a la vez, induciendo una liberación lenta del compuesto. Adicionalmente, los ensayos de viabilidad celular sobre células 3T3 y MC3T3, mostraron una menor toxicidad de los conjugados polímeros/fungicidas comparado con la formulación comercial del producto.

De manera similar, Grillo y colaboradores han preparado y caracterizado nano cápsulas de poli(caprolactona) para encapsular diferentes herbicidas como: ametrina, atrazina y simazina, con una eficiente capacidad de incorporación superior al 84 % de compuesto activo. Los experimentos *in vitro* de la liberación sugieren que el mecanismo de dosificación del compuesto es gobernado por la relajación de las cadenas poliméricas, mientras que los análisis de toxicidad sobre células humanas (linfocitos y células de las cebas *Allium*), muestran que las formulaciones de nanocápsulas conteniendo el herbicida son menos tóxicas que las formulaciones de herbicida libre [48].

Además, los resultados demostraron que la naturaleza del polímero no altera la actividad del herbicida, sino que potencia su efectividad sobre los organismos *Brassica sp* y *Zea mays* estudiados, mediante la encapsulación de atrazina usando nanopartículas de PCL [54]. Sin embargo, los resultados sugieren que las características morfológicas de las nanopartículas podrían afectar la germinación y el desarrollo de las semillas por medio de la disrupción de la superficie de estas.

Recientemente, el mismo sistema ha sido evaluado sobre plantas modelo de mostaza (*Brassica juncea*). De acuerdo a los autores, el herbicida puede ser aplicado a menores concentraciones en comparación a la formulación no encapsulada, sin comprometer la eficiencia. Adicionalmente, la incorporación del pesticida dentro de la matriz polimérica, sugiere la reducción de su movilidad en el suelo, reduciendo la probabilidad de contaminación de fuentes de agua y reduciendo la citotoxicidad y genotoxicidad [55]. Complementariamente, estudios realizados sobre maíz, indican que el conjugado de PCL-antrazina no produce efectos secundarios persistentes sobre la especie evaluada, proveyendo una herramienta segura sin afectar el crecimiento de planta [55].

Otro tipo de estructura que puede obtenerse utilizando polímeros sintéticos son materiales llamados hidrogeles. Los hidrogeles son sistemas entrecruzados que pueden almacenar agua en su interior. El uso de este tipo de estructuras pueden ser obtenidos mediante la copolimerización del ácido itacónico y acrilamida en presencia de diferentes porcentajes de N,N-metilenbisacrilamida (MBA). En el estudio reportado por Rojas y colaboradores se empleó como molécula modelo el bromacil, el cual es un herbicida ampliamente utilizado en plantaciones de piña. El estudio de la liberación de esta sustancia se llevó a cabo a nivel de laboratorio en medio acuoso y se determinó su perfil de liberación mediante la técnica de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) [56]. Dada la naturaleza química de la matriz polimérica y la estructura porosa del material los autores sugieren un mecanismo de liberación de la sustancia gobernado por difusión y por las interacciones que tienen lugar entre el principio activo y las cadenas poliméricas.

Recientemente, el uso de bioplaguicidas para el control de plagas es un campo de potencial interés, sin embargo, una de las grandes desventajas de estos sistemas es la susceptibilidad de los compuestos activos a degradarse cuando son expuestos a la radiación UV y al calor. La eficiencia de extractos de neem (*Azadirachta indica*) contra *Plutella xylostella*, ha sido evaluado usando nanopartículas de PCL preparadas a partir de una suspensión coloidal y luego secadas

mediante aspersión. Los autores indican que por medio del hinchamiento, relajación y erosión de la matriz polimérica, se logra liberar la totalidad del biopesticida encapsulado, causando la muerte de la totalidad de las larvas expuestas [57].

Otros sistemas similares incluyen polímeros a base de polietilenglicol como vehículo de aceite de ajo contra *Tribolium castaneum* [58], azometina para el control de *Sclerotium rolfsii*, *Rhizoctonia bataticola* y *Rhizoctonia solani* [59] y del insecticida acefato para tratar *Plutella xylostella* [60].

Por otro lado, la contribución de algunos polímeros de origen natural y derivados son de gran importancia, por su bajo costo, biocompatibilidad y biodegradabilidad. Particularmente, el quitosano es uno de los polímeros reportados en la literatura usados en aplicaciones agrícolas. El quitosano es un polisacárido lineal constituido de β -(1-4) D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina. Mediante la estrategia de gelación iónica, nanocápsulas de quitosano y pectina han sido formuladas para encapsular carbendazima. La nanoformulación empleando estos polímeros permitió la incorporación de una menor concentración del fungicida, y una mayor eficiencia contra *Fusarium oxysporum* y *Aspergillus parasitivus*, en comparación con la formulación comercial [61].

El alginato de sodio es otro polímero de origen natural que se estudia en la formulación de micropartículas mediante gelación iónica con cloruro de calcio. Las micropartículas obtenidas en un amplio rango de tamaños desde 400 hasta de 3000 μm permiten encapsular el hongo *Trichoderma harzianum*, el cual es conocido como sistema de biocontrol. Además, de proporcionar protección a *T. harzianum* contra la radiación UV, este sistema muestra actividad antagonista contra fitopatógenos como el moho blanco [62].

Nanocápsulas de carboximetil quitosano entrecruzado con 4-azido bencilideno fueron reportadas por Sun y colaboradores para encapsular moléculas de metomilo. De acuerdo a los autores la alta eficiencia de encapsulamiento del sistema es atribuida a la interacción de puentes de hidrógeno entre el polímero y el agente activo; mientras que el perfil de liberación pudo ser explicado en términos de difusión del compuesto a través de la red polimérica, la cual depende del grado de entrecruzamiento del polímero [63].

De manera similar, nanopartículas de quitosano con aceite esencial de neem encapsulado resultó efectivo contra *H. armígera*, registrando una mortalidad de las larvas del 90 % [64]. En otro estudio reciente, la combinación de goma arábiga y quitosano ha sido usado para emulsificar aceite esencial de geraniol, con actividad *in vitro* inhibitoria contra la mosca blanca, *Bemisia tabaco* [65]. La actividad fue significativamente incrementada por la nanoencapsulación con goma arábiga y quitosano, adicionalmente, se evaluó la dependencia del perfil de liberación, donde se evaluaron tres temperaturas (20 °C, 25 °C y 30 °C) en la liberación del aceite esencial. Se observó que conforme aumenta la temperatura la liberación aumenta en el tiempo, alcanzando un 81% de liberación a 30 °C a las 7 horas [65].

Estos estudios demuestran que la temperatura es un factor a tomar en cuenta en el desarrollo de sistemas de liberación controlada con aplicaciones agrícolas, además, los resultados de estas investigaciones muestran que las formulaciones empleando polímeros como vehículo de moléculas bioactivas, contribuyen en el desarrollo de futuros pesticidas, los cuales podrían traer beneficios desde el punto de vista económico, social y ambiental.

Recientes avances de la aplicación de nanoestructuras en la agroindustria bananera

Las aplicaciones de sistemas de liberación de moléculas activas en materia de producción, mejora y cuidado del banano son escasas; debido a que su uso es muy incipiente en este cultivo. En los últimos cinco años, la investigación en este campo ha generado los primeros artículos científicos entre otras comunicaciones [66].

Entre ellos es el reportado por Majumder, donde se emplearon nanopartículas de oro conjugadas con anticuerpos (NPsAU) para la construcción de un biosensor para la detección del virus *Banana bunchy top virus* (BBTV). La eficacia del método se determinó mediante la expresión del virus (BBTV) de manera recombinante y cargado en proteínas para la infección de las plantas de la especie Grand Naine. Las muestras infectadas fueron analizadas utilizando NPsAu conjugadas y mediante el ensayo de inmovilización (DIBA), se logró determinar la presencia del virus. [67].

Recientemente, un estudio ha demostrado una posible forma de tratamiento contra BBTV empleando NPsAg. Majumder y colaboradores, reportan que una concentración de 50 ppm con tres aplicaciones durante el tratamiento resultó en una mayor efectividad en la eliminación del BBTV. Interesante notar que los conteos de clorofila; alfa y beta, carotenoides, fenoles y prolina, también se vieron beneficiados con la aplicación de este tratamiento en comparación con los tratamientos en ausencia de NPsAg.

Los autores han relacionado el tamaño de las nanopartículas y su capacidad inhibitoria sobre la replicación del virus. De tal manera, se ha propuesto que las NPsAg entran en las células de las plantas causando una activación antiviral, bloqueando los vectores que ayudan a la replicación del virus [68], [69].

El uso de matrices poliméricas biodegradables a base de quitosano, ha sido evaluado para mejorar los procesos poscosecha de banano. La especie utilizada en el estudio fue Cavendish banana (*Musa acuminata* AAA grupo), bajo concentraciones de quitosano entre 1,15 % y 1,25 % entrecruzadas con tripolifosfato. [70]. Los bananos recubiertos con películas de polímero fueron evaluados en términos de características como: vida útil, pérdida de peso, conversión de almidón a azúcar, relación pulpa cáscara y valores de sólidos solubles totales durante dos semanas. Las pruebas, demuestran que las matrices poliméricas mejoran la vida útil de las frutas presentando una calidad considerable. Las muestras recubiertas presentaron bajos porcentajes de deshidratación del fruto y además inhibe los procesos de conversión de almidón a azúcar [70].

Asimismo, el efecto de las partículas de nanopartículas de Zn y de ZnO sobre contaminantes bacterianos y micóticos de cultivos de banano *in vitro*, fue reportado por Helaly y colaboradores. Los experimentos demostraron que concentraciones inferiores a 200 mg/L, inhiben el crecimiento de los microorganismos y previenen significativamente su crecimiento sin causar efectos negativos en la regeneración de los explantes [71].

Entre los diferentes ensayos empleados sobre plantas de banano, quizás los más relevantes corresponden a los que mencionan el uso de nanopartículas de plata. Las AgNPs se han utilizado para evaluar el efecto sobre el crecimiento *in vitro* de plantas la especie *Musa spp.* La concentración de 1 ppm presentó los mejores resultados de acuerdo a parámetros como altura, números de hojas, números de raíces, peso fresco, peso seco y total de clorofila [72]. Consecuentemente, concentraciones mayores de NPsAg presentaron un efecto inhibitorio en el crecimiento de los brotes [73]. Los estudios a nivel de invernadero reportaron resultados similares [72].

Vidyalakshmi y colaboradores cultivaron banano de la variedad Grand naine en condiciones *in vitro* empleando medio de enraizamiento suplementado con diferentes concentraciones de NPsAg y AgNO₃, y encontraron diferencias en la anatomía de las raíces de las plantas, habiendo un incremento en el número de elementos de metaxilema a altas concentraciones de AgNO₃. Se confirmó que las NPsAg no provocan efectos tóxicos sobre las plantas cultivadas *in vitro*, lo cual ofrece oportunidades para explorar el desarrollo de formulaciones basadas en NP que permitan incrementar la productividad de plantas como el banano [74].

Recientemente, nuestro grupo desarrolló un sistema de encapsulación de biocontroladores, usando quitosano como material para la elaboración nanopartículas con el fin de ser utilizadas en el control de nematodos principalmente de *Radopholus similis*. Diferentes filtrados metabólicos de *Bacillus sp* fueron encapsulados en las nanopartículas, mostrando una liberación de la carga a los 6 días de tratamiento y produciendo mortalidades entre el 40 % y 70 % de los nematodos en las pruebas en invernadero [75]. De acuerdo a los autores, el sistema formulado permitió mejorar la persistencia y la actividad biológica de los microorganismos, produciendo un control más eficaz de los nematodos. Actualmente, el grupo de trabajo orienta su investigación en la optimización de la formulación para aumentar su permeabilidad en las zonas afectadas de la planta.

Aunque en la mayoría de los casos el uso de pesticidas asegura la producción agrícola del cultivo de banano, el aumento de mejores prácticas agrícolas, una producción más ecológica y el uso de tecnologías más verdes, se proyecta en la industria bananera. La revisión evidencia que la introducción de materiales nanoestructurados para aplicaciones en las plantaciones de banano son necesarios y urgentes para lograr mayor productividad. Sin duda, estas estrategias están llamadas a impactar y así lograr una producción más integral, con impacto científico, ambiental y, con altas productividades para beneficio de los productores y para el desarrollo económico y social de los países que producen este cultivo.

Conclusiones

El estudio evidencia que existe una importante aplicación de sistemas nanoestructurados en la agricultura y una diversidad de materiales, tanto sintéticos y naturales, con formas y tamaños diversos, que podrían potenciar el control de plagas y la productividad. Asimismo, las diferentes estrategias buscan contribuir con la aplicación de manera segura y sostenible de fertilizantes y plaguicidas convencionales y de origen natural. Las nanopartículas inorgánicas presentan diferentes ventajas, pero se ha realizado estudios donde dependiendo de la concentración y morfología puede generar efectos adversos en las plantas, sobre todo a nivel de toxicidad y pérdidas del crecimiento del cultivo generado por estrés oxidativo. La revisión evidencia una escasa aplicación de las NP's en el cultivo de banano, limitándose a ensayos *in vitro*. Finalmente, el uso de matrices biodegradables para el encapsulamiento de agentes biocidas es una área emergente y con gran potencial para el sector agrícola.

Agradecimiento

A los recursos del fondo del proyecto: "Maestría en Ciencia y Tecnología para la Sostenibilidad" presentado a los fondos del sistema 2020, del Consejo Nacional de Rectores CONARE, según el acuerdo CNR-381-2019 del 7 de noviembre 2019. Por el aporte económico brindado.

Referencias

- [1] V. Mohanraj and Y. Chen, "Nanoparticles: a review of particle toxicology following inhalation exposure," *Trop. J. Pharm. Res.*, vol. 5, no. 1, pp. 125-561-573135, Jun. 2006, doi: 10.3109/08958378.2010.642021.
- [2] R. Muñoz-Espí, C. K. Weiss, and K. Landfester, "Inorganic nanoparticles prepared in miniemulsion," *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 17, no. 4. Elsevier Ltd, pp. 212-224, 2012. doi: 10.1016/j.cocis.2012.04.002.
- [3] G. Salas, R. Costo, and M. del P. Morales, "Synthesis of Inorganic Nanoparticles," vol. 4, 2012, pp. 35-79. doi: 10.1016/B978-0-12-415769-9.00002-9.
- [4] R. Grillo, A. H. Rosa, and L. F. Fraceto, "Engineered nanoparticles and organic matter: A review of the state-of-the-art," *Chemosphere*, vol. 119, pp. 608-619, 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.07.049.

- [5] M. Nasrollahzadeh, Z. Issaabadi, M. Sajjadi, S. M. Sajadi, and M. Atarod, *Types of Nanostructures*, 1st ed., vol. 28. Elsevier Ltd., 2019. doi: 10.1016/B978-0-12-813586-0.00002-X.
- [6] V. Ghormade, M. V. Deshpande, and K. M. Paknikar, "Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants," *Biotechnol. Adv.*, vol. 29, no. 6, pp. 792–803, 2011, doi: 10.1016/j.biotechadv.2011.06.007.
- [7] A. H. Faraji and P. Wipf, "Nanoparticles in cellular drug delivery," *Bioorg. Med. Chem.*, vol. 17, no. 8, pp. 2950–2962, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.bmc.2009.02.043.
- [8] P. K. Rai *et al.*, "Nanoparticle-plant interaction: Implications in energy, environment, and agriculture," *Environ. Int.*, vol. 119, no. April, pp. 1–19, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.envint.2018.06.012.
- [9] S. C. Capaldi Arruda, A. L. Diniz Silva, R. Moretto Galazzi, R. Antunes Azevedo, and M. A. Zezzi Arruda, "Nanoparticles applied to plant science: A review," *Talanta*, vol. 131, pp. 693–705, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.talanta.2014.08.050.
- [10] M. Khater, A. de la Escosura-Muñiz, D. Quesada-González, and A. Merkoçi, "Electrochemical detection of plant virus using gold nanoparticle-modified electrodes," *Anal. Chim. Acta*, vol. 1046, pp. 123–131, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.aca.2018.09.031.
- [11] M. Nasrollahzadeh, M. Atarod, M. Sajjadi, S. M. Sajadi, and Z. Issaabadi, "Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications," in *Interface Science and Technology*, 1st ed., vol. 28, Elsevier Ltd., 2019, pp. 199–322. doi: 10.1016/B978-0-12-813586-0.00006-7.
- [12] A. Pérez-de-Luque, "Interaction of nanomaterials with plants: What do we need for real applications in agriculture?," *Front. Environ. Sci.*, vol. 5, no. APR, pp. 1–7, 2017, doi: 10.3389/fenvs.2017.00012.
- [13] E. Vázquez-núñez, M. L. López-moreno, G. De, R. Álvarez, and F. Fernández-luqueño, *Agricultural Nanobiotechnology*. Cham: Springer International Publishing, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-96719-6.
- [14] R. Ladj *et al.*, "Polymer Encapsulation of Inorganic Nanoparticles for Biomedical Applications Authors:," *Int. J. Pharm.*, 2013, doi: 10.1016/j.ijpharm.2013.09.001.
- [15] A. Pugazhendhi, T. N. J. I. Edison, I. Karuppusamy, and B. Kathirvel, "Inorganic nanoparticles: A potential cancer therapy for human welfare," *Int. J. Pharm.*, vol. 539, no. 1–2, pp. 104–111, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.ijpharm.2018.01.034.
- [16] A. S. C. Capaldi *et al.*, "Nanoparticles applied to plant science: A review," *Talanta*, vol. 131, pp. 693–705, 2015, doi: 10.1016/j.talanta.2014.08.050.
- [17] P. Wang, E. Lombi, F. Zhao, and P. M. Kopittke, "Nanotechnology : A New Opportunity in Plant Sciences," *Trends Plant Sci.*, vol. 21, no. 8, pp. 699–712, 2016, doi: 10.1016/j.tplants.2016.04.005.
- [18] Z. Li *et al.*, "Study of UV-shielding properties of novel porous hollow silica nanoparticle carriers for avermectin," vol. 246, no. December 2006, pp. 241–246, 2007, doi: 10.1002/ps.
- [19] M. Linglan *et al.*, "Rubisco activase mRNA expression in spinach: Modulation by nanoanatase treatment," *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 122, no. 2, pp. 168–178, 2008, doi: 10.1007/s12011-007-8069-4.
- [20] E. H. Dehkourdi and M. Mosavi, "Effect of Anatase Nanoparticles (TiO 2) on Parsley Seed Germination (Petroselinum crispum) In Vitro," pp. 283–286, 2013, doi: 10.1007/s12011-013-9788-3.
- [21] M. N. Khan, M. Mobin, Z. K. Abbas, K. A. AlMutairi, and Z. H. Siddiqui, "Role of nanomaterials in plants under challenging environments," *Plant Physiol. Biochem.*, vol. 110, pp. 194–209, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.plaphy.2016.05.038.
- [22] R. Nair, S. H. Varghese, B. G. Nair, T. Maekawa, Y. Yoshida, and D. S. Kumar, "Plant Science Nanoparticulate material delivery to plants," *Plant Sci.*, vol. 179, no. 3, pp. 154–163, 2010, doi: 10.1016/j.plantsci.2010.04.012.
- [23] J. Young, K. Byung, and J. Geunhwa, "Antifungal Activity of Silver Ions and Nanoparticles on Phytopathogenic Fungi," *Plant Dis.*, vol. 93, no. 10, pp. 1037–1043, 2009, doi: 10.1094/PDIS-93-10-1037.
- [24] J.-S. Min *et al.*, "Effects of Colloidal Silver Nanoparticles on Sclerotium-Forming Phytopathogenic Fungi," *Plant Pathol. J.*, vol. 25, no. 4, pp. 376–380, Dec. 2009, doi: 10.5423/PPJ.2009.25.4.376.
- [25] A. Strayer, I. Ocsoy, W. Tan, J. B. Jones, and M. L. Paret, "Low Concentrations of a Silver-Based Nanocomposite to Manage Bacterial Spot of Tomato in the Greenhouse," *Plant Dis.*, vol. 100, no. 7, pp. 1460–1465, Jul. 2016, doi: 10.1094/PDIS-05-15-0580-RE.
- [26] I. Ocsoy *et al.*, "Nanotechnology in plant disease management: DNA-directed silver nanoparticles on graphene oxide as an antibacterial against Xanthomonas perforans," *ACS Nano*, vol. 7, no. 10, pp. 8972–8980, 2013, doi: 10.1021/nn4034794.

- [27] J. J. Bello-Bello *et al.*, "Hormetic Response by Silver Nanoparticles on In Vitro Multiplication of Sugarcane (*Saccharum* spp. Cv. Mex 69-290) Using a Temporary Immersion System," *Dose-Response*, vol. 15, no. 4, p. 155932581774494, Dec. 2017, doi: 10.1177/1559325817744945.
- [28] C. de O. Timoteo *et al.*, "In vitro growth of *Physalis peruviana* L. affected by silver nanoparticles," *3 Biotech*, vol. 9, no. 4, p. 145, Apr. 2019, doi: 10.1007/s13205-019-1674-z.
- [29] I. Iavicoli, V. Leso, L. Fontana, and E. Calabrese, "Nanoparticle Exposure and Hormetic Dose-Responses: An Update," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 19, no. 3, p. 805, Mar. 2018, doi: 10.3390/ijms19030805.
- [30] F. A. Strayer-Scherer., YY. Liao., M. Young., L. Ritchie., G. E. Vallad., S. Santra. and M. L. J.H., Clark, D., Jones, J. B., and Paret, "Advanced Copper Composites against Copper-Tolerant *Xanthomonas perforans* and Tomato Bacterial Spot," *Phytopathology*, pp. 1–40, 2017.
- [31] M. Shenashen, A. Derbalah, A. Hamza, A. Mohamed, and S. El Safty, "Antifungal activity of fabricated mesoporous silica nanoparticles against early blight of tomato," *Egypt. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 145–150, 2018, doi: 10.1016/j.ejbas.2018.05.002.
- [32] K. J. Rao and S. Paria, "Use of sulfur nanoparticles as a green pesticide on *Fusarium solani* and *Venturia inaequalis* phytopathogens," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 26, p. 10471, 2013, doi: 10.1039/c3ra40500a.
- [33] W. H. Elmer and J. C. White, "The use of metallic oxide nanoparticles to enhance growth of tomatoes and eggplants in disease infested soil or soilless medium," *Environ. Sci. Nano*, vol. 3, no. 5, pp. 1072–1079, 2016, doi: 10.1039/c6en00146g.
- [34] W. Elmer *et al.*, "Effect of Metalloid and Metal Oxide Nanoparticles on *Fusarium* Wilt of Watermelon," *Plant Dis.*, vol. 102, no. 7, pp. 1394–1401, Jul. 2018, doi: 10.1094/PDIS-10-17-1621-RE.
- [35] I. O. Adisa *et al.*, "Role of Cerium Compounds in *Fusarium* Wilt Suppression and Growth Enhancement in Tomato (*Solanum lycopersicum*)," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 66, no. 24, pp. 5959–5970, Jun. 2018, doi: 10.1021/acs.jafc.8b01345.
- [36] H. Chu *et al.*, "A nanosized Ag-silica hybrid complex prepared by γ -irradiation activates the defense response in *Arabidopsis*," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 81, no. 2, pp. 180–184, 2012, doi: 10.1016/j.radphyschem.2011.10.004.
- [37] R. Gogoi, "Suitability of Nano-sulphur for Biorational Management of Powdery mildew of Okra (*Abelmoschus esculentus* Moench) caused by *Erysiphe cichoracearum*," *J. Plant Pathol. Microbiol.*, vol. 04, no. 04, 2013, doi: 10.4172/2157-7471.1000171.
- [38] A. H. Wani and M. A. Shah, "A unique and profound effect of MgO and ZnO nanoparticles on some plant pathogenic fungi," *J. Appl. Pharm. Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 40–44, 2012, doi: 10.7324/JAPS.2012.2307.
- [39] T. N. V. K. V. Prasad *et al.*, "EFFECT OF NANOSCALE ZINC OXIDE PARTICLES ON THE GERMINATION, GROWTH AND YIELD OF PEANUT," *J. Plant Nutr.*, vol. 35, no. 6, pp. 905–927, Apr. 2012, doi: 10.1080/01904167.2012.663443.
- [40] H. Guan, D. Chi, J. Yu, and X. Li, "A novel photodegradable insecticide : Preparation , characterization and properties evaluation of nano-limidacloprid," vol. 92, pp. 83–91, 2008, doi: 10.1016/j.pestbp.2008.06.008.
- [41] A. Ranjan, V. D. Rajput, T. Minkina, T. Bauer, A. Chauhan, and T. Jindal, "Nanoparticles induced stress and toxicity in plants," *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 15, no. December 2020, p. 100457, May 2021, doi: 10.1016/j.enmm.2021.100457.
- [42] M. Rizwan *et al.*, "Effects of nanoparticles on trace element uptake and toxicity in plants: A review," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 221, p. 112437, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.112437.
- [43] W. Zhang, J. Long, J. Geng, J. Li, and Z. Wei, "Impact of Titanium Dioxide Nanoparticles on Cd Phytotoxicity and Bioaccumulation in Rice (*Oryza sativa* L.)," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 17, no. 9, p. 2979, Apr. 2020, doi: 10.3390/ijerph17092979.
- [44] L. Tostado, *Atlas de los Pesticidas*, Primera. Berlin: Fundación Heinrich Böll, 2023. [Online]. Available: <https://www.dw.com/es/atlas-de-los-pesticidas-la-huella-de-un-negocio-tóxico-en-el-mundo/a-60428078>
- [45] V. Saharan *et al.*, "Synthesis and in vitro antifungal efficacy of Cu-chitosan nanoparticles against pathogenic fungi of tomato," in *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 75, Elsevier B.V., 2015, pp. 346–353. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2015.01.027.
- [46] H. Chhipa, "Nanofertilizers and nanopesticides for agriculture," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 15, no. 1, pp. 15–22, 2017, doi: 10.1007/s10311-016-0600-4.
- [47] R. Raliya *et al.*, "Cu-chitosan nanoparticle boost defense responses and plant growth in maize (*Zea mays* L.)," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-08571-0.

- [48] R. Grillo, N. Z. P. dos Santos, C. R. Maruyama, A. H. Rosa, R. de Lima, and L. F. Fraceto, "Poly(ϵ -caprolactone) nanocapsules as carrier systems for herbicides: Physico-chemical characterization and genotoxicity evaluation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 231–232, pp. 1–9, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.06.019.
- [49] M. ^aJ Villaseñor and Á. Ríos, "Nanomaterials for water cleaning and desalination, energy production, disinfection, agriculture and green chemistry," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 16, no. 1, pp. 11–34, 2018, doi: 10.1007/s10311-017-0656-9.
- [50] A. L. Boehm, I. Martinon, R. Zerrouk, E. Rump, and H. Fessi, "Nanoprecipitation technique for the encapsulation of agrochemical active ingredients," *J. Microencapsul.*, vol. 20, no. 4, pp. 433–441, Jan. 2003, doi: 10.1080/0265204021000058410.
- [51] Y. Liu, Z. Tong, and R. K. Prud'homme, "Stabilized polymeric nanoparticles for controlled and efficient release of bifenthrin," *Pest Manag. Sci.*, vol. 64, no. 8, pp. 808–812, Aug. 2008, doi: 10.1002/ps.1566.
- [52] Y. Liu, L. Yan, P. Heiden, and P. Laks, "Use of nanoparticles for controlled release of biocides in solid wood," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 79, no. 3, pp. 458–465, Jan. 2001, doi: 10.1002/1097-4628(20010118)79:3<458::AID-APP80>3.0.CO;2-H.
- [53] E. V. Campos Ramos *et al.*, "Polymeric and solid lipid nanoparticles for sustained release of carbendazim and tebuconazole in agricultural applications," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 13809, Nov. 2015, doi: 10.1038/srep13809.
- [54] A. E. S. Pereira, R. Grillo, N. F. S. Mello, A. H. Rosa, and L. F. Fraceto, "Application of poly(ϵ -caprolactone) nanoparticles containing atrazine herbicide as an alternative technique to control weeds and reduce damage to the environment," *J. Hazard. Mater.*, vol. 268, pp. 207–215, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.025.
- [55] H. C. Oliveira, R. Stolf-Moreira, C. B. R. Martinez, R. Grillo, M. B. de Jesus, and L. F. Fraceto, "Nanoencapsulation enhances the post-emergence herbicidal activity of atrazine against mustard plants," *PLoS One*, vol. 10, no. 7, p. e0132971, Jul. 2015, doi: 10.1371/journal.pone.0132971.
- [56] O. Rojas, M. Moya, M. Sibaja, C. Ruepert, and J. Vega-Baudrit, "Estudio de la liberación controlada de plaguicidas incorporados en hidrogeles de ácido itacónico," *Rev. Iberoam. polímeros*, vol. 5, no. 3, pp. 133–143, 2004.
- [57] M. R. Forim, E. S. Costa, M. F. das G. F. da Silva, J. B. Fernandes, J. M. Mondego, and A. L. Boiça Junior, "Development of a New Method To Prepare Nano-/microparticles Loaded with Extracts of *Azadirachta indica*, Their Characterization and Use in Controlling *Plutella xylostella*," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, no. 38, pp. 9131–9139, Sep. 2013, doi: 10.1021/jf403187y.
- [58] F.-L. Yang, X.-G. Li, F. Zhu, and C.-L. Lei, "Structural Characterization of Nanoparticles Loaded with Garlic Essential Oil and Their Insecticidal Activity against *Tribolium castaneum* (Herbst) (Coleoptera: Tenebrionidae)," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, no. 21, pp. 10156–10162, Nov. 2009, doi: 10.1021/jf9023118.
- [59] P. Mondal, R. Kumar, and R. Gogoi, "Azomethine based nano-chemicals: Development, in vitro and in vivo fungicidal evaluation against *Sclerotium rolfsii*, *Rhizoctonia bataticola* and *Rhizoctonia solani*," *Bioorg. Chem.*, vol. 70, pp. 153–162, 2017, doi: 10.1016/j.bioorg.2016.12.006.
- [60] S. Pradhan *et al.*, "Entomotoxicity and biosafety assessment of PEGylated acephate nanoparticles: A biologically safe alternative to neurotoxic pesticides," *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes*, vol. 48, no. 7, pp. 559–569, 2013, doi: 10.1080/03601234.2013.774891.
- [61] Sandhya, S. Kumar, D. Kumar, and N. Dilbaghi, "Preparation, characterization, and bio-efficacy evaluation of controlled release carbendazim-loaded polymeric nanoparticles," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, no. 1, pp. 926–937, Jan. 2017, doi: 10.1007/s11356-016-7774-y.
- [62] C. R. Maruyama, N. Bilesky-José, R. de Lima, and L. F. Fraceto, "Encapsulation of *Trichoderma harzianum* Preserves Enzymatic Activity and Enhances the Potential for Biological Control," *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 8, no. March, pp. 1–14, 2020, doi: 10.3389/fbioe.2020.00225.
- [63] C. Sun *et al.*, "Encapsulation and controlled release of hydrophilic pesticide in shell cross-linked nanocapsules containing aqueous core," *Int. J. Pharm.*, vol. 463, no. 1, pp. 108–114, 2014, doi: 10.1016/j.ijpharm.2013.12.050.
- [64] M. G. Paulraj *et al.*, "Comparative studies of tripolyphosphate and glutaraldehyde cross-linked chitosan-botanical pesticide nanoparticles and their agricultural applications," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 104, pp. 1813–1819, 2017, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.06.043.
- [65] J. L. De Oliveira *et al.*, "Geraniol Encapsulated in Chitosan/Gum Arabic Nanoparticles: A Promising System for Pest Management in Sustainable Agriculture," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 66, no. 21, pp. 5325–5334, 2018, doi: 10.1021/acs.jafc.8b00331.
- [66] F. M. Pelissari, P. J. do A. Sobral, and F. C. Menegalli, "Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels," *Cellulose*, vol. 21, no. 1, pp. 417–432, Feb. 2014, doi: 10.1007/s10570-013-0138-6.

- [67] S. Majumder and S. Johari, "Development of a gold-nano particle based novel dot immunobinding assay for rapid and sensitive detection of Banana bunchy top virus," *J. Virol. Methods*, vol. 255, pp. 23–28, May 2018, doi: 10.1016/j.jviromet.2018.01.015.
- [68] S. Galdiero, A. Falanga, M. Vitiello, M. Cantisani, V. Marra, and M. Galdiero, "Silver nanoparticles as potential antiviral agents," *Molecules*, vol. 16, no. 10, pp. 8894–8918, 2011, doi: 10.3390/molecules16108894.
- [69] E. K. F. Elbeshehy, A. M. Elazzazy, and G. Aggelis, "Silver nanoparticles synthesis mediated by new isolates of *Bacillus* spp., nanoparticle characterization and their activity against Bean Yellow Mosaic Virus and human pathogens," *Front. Microbiol.*, vol. 6, no. MAY, pp. 1–13, 2015, doi: 10.3389/fmicb.2015.00453.
- [70] C. Lustriane, F. M. Dwivany, V. Suendo, and M. Reza, "Effect of chitosan and chitosan-nanoparticles on post harvest quality of banana fruits," *J. Plant Biotechnol.*, vol. 45, no. 1, pp. 36–44, 2018, doi: 10.5010/JPB.2018.45.1.036.
- [71] M. N. Helaly, M. A. El-Metwally, H. El-Hoseiny, S. A. Omar, and N. I. El-Sheery, "Effect of nanoparticles on biological contamination of in vitro cultures and organogenic regeneration of banana," *Aust. J. Crop Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 612–624, 2014.
- [72] D. Giap, T. K. Thuy, T. H. Trang, T. Duoc, T. Tuan, and D. Hieu, "Effects of nano silver on the growth of banana (*Musa* spp.) cultured in vitro," *J. Vietnamese Environ.*, vol. 10, no. 2, pp. 92–98, 2018, doi: 10.13141/jve.vol10.no2.pp92-98.
- [73] H. M. H. Salama, "Effects of silver nanoparticles in some crop plants, common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) and corn (*Zea mays* L.)," *Int. Res. J. Biotechnol.*, vol. 3, no. 10, pp. 190–197, 2012.
- [74] N. Vidyalakshmi, R. Thomas, R. Aswani, G. P. Gayatri, E. K. Radhakrishnan, and A. Remakanthan, "Comparative analysis of the effect of silver nanoparticle and silver nitrate on morphological and anatomical parameters of banana under in vitro conditions," *Inorg. Nano-Metal Chem.*, vol. 47, no. 11, pp. 1530–1536, Nov. 2017, doi: 10.1080/24701556.2017.1357605.
- [75] H. Ureña-Saborío, S. Madrigal-Carballo, J. Sandoval, J. R. Vega-Baudrit, and A. Rodríguez-Morales, "Encapsulation of bacterial metabolic infiltrates isolated from different *Bacillus* strains in chitosan nanoparticles as potential green chemistry-based biocontrol agents against *Radopholus similis*," *J. Renew. Mater.*, vol. 5, no. 3, pp. 290–299, Jul. 2017, doi: 10.7569/JRM.2017.634119.

Densidad de siembra y producción de elotes y chilotes en maíces nativos de Costa Rica

Planting density and green corn and baby corn production in maize landraces of Costa Rica

José Eladio Monge-Pérez¹, Patricia Oreamuno-Fonseca², Michelle Loría-Coto³

Fecha de recepción: 31 de julio, 2023

Fecha de aprobación: 17 de octubre, 2023

Monge-Pérez, J.E; Oreamuno-Fonseca, P; Loría-Coto, M. Densidad de siembra y producción de elotes y chilotes en maíces nativos de Costa Rica. *Tecnología en Marcha*. Vol. 37, Nº 3. Julio-Setiembre, 2024. Pág. 114-128.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v37i2.6832>

1 Finca Experimental Interdisciplinaria de Modelos Agroecológicos, Universidad de Costa Rica, Turrialba, Costa Rica.

 jose.mongeperez@ucr.ac.cr

 <https://orcid.org/0000-0002-5384-507X>

2 Escuela de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Estatal a Distancia, Sabanilla, Costa Rica.

 patrioref@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-3580-8224>

3 Escuela de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Estatal a Distancia, Sabanilla, Costa Rica.

 michelle_loria@yahoo.com

 <https://orcid.org/0000-0003-0456-2230>

Palabras clave

Maíz; *Zea mays*; variedades criollas; variedades nativas; densidad de siembra.

Resumen

Se evaluó el efecto de dos densidades de siembra (83,000 y 100,000 semillas/ha), sobre la producción de elotes y chilotes de cinco variedades nativas de maíz (*Zea mays* L.): Amarillo, Congo, Piquinitillo, Pujagua y Rocarina. El ensayo se desarrolló en las localidades de Matambú y Matambuguito, Guanacaste, Costa Rica. Para la producción de elotes, no hubo diferencias significativas ni entre las densidades de siembra ni entre las localidades, pero sí se presentaron diferencias entre los maíces nativos; la variedad Amarillo obtuvo un mayor número de elotes (39.844/ha), con respecto a Congo y Piquinitillo (17.969-28.125/ha). Para la producción de chilotes, la densidad de siembra tampoco tuvo un efecto significativo, pero sí se hallaron diferencias entre las variedades; Pujagua produjo un mayor número de chilotes (14.688/ha), en comparación con la variedad Amarillo (5.625/ha). Además, Piquinitillo produjo chilotes con un peso significativamente superior (61,25 g), en comparación con Congo, Pujagua y Amarillo (26,75-37,25 g). El rendimiento de chilotes fue significativamente superior para la variedad Rocarina (654,30 kg/ha), en comparación con las variedades Congo y Amarillo (148,60-195,32 kg/ha). No hubo diferencias significativas en el número total de inflorescencias femeninas inmaduras (elotes + chilotes), ni entre las densidades de siembra ni entre las variedades. El mayor ingreso estimado por la venta de elotes y chilotes se obtuvo con las variedades Amarillo, Pujagua y Rocarina (8,22-8,57 millones de colones/ha), y el menor valor se halló con la variedad Congo (4,25 millones de colones/ha). Este es el primer informe publicado sobre el efecto de la densidad de siembra en la producción de elotes y chilotes, en variedades nativas de maíz de Costa Rica.

Keywords

Maize; *Zea mays*; creole varieties; landraces; planting density.

Abstract

The effect of two planting densities (83,000 and 100,000 seeds/ha) on the production of green corn and baby corn of five maize (*Zea mays* L.) landraces: Amarillo, Congo, Piquinitillo, Pujagua and Rocarina, was evaluated. The trial was developed in the towns of Matambú and Matambuguito, Guanacaste, Costa Rica. For green corn production, there were no significant differences neither between planting densities nor between locations, but there were differences between landraces; Amarillo variety obtained a higher number of ears (39,844/ha), compared to Congo and Piquinitillo (17,969-28,125/ha). For baby corn production, planting density did not have a significant effect either, but differences were found between landraces; Pujagua produced a higher number of baby cobs (14,688/ha), compared to Amarillo (5,625/ha). In addition, Piquinitillo produced a significant higher baby cob weight (61.25 g), compared to Congo, Pujagua and Amarillo (26.75-37.25 g). Baby corn yield was significantly higher for Rocarina variety (654.30 kg/ha), compared to Congo and Amarillo (148.60-195.32 kg/ha). There were no significant differences for the total number of immature female inflorescences (green corn + baby corn) neither between planting densities nor between landraces. The highest estimated income from the sale of green corn and baby corn was obtained with Amarillo, Pujagua and Rocarina landraces (8.22-8.57 million colones/ha), and the lowest value was found with Congo (4.25 million colones/ha). This is the first report about the effect of planting density on the production of green corn and baby corn, in maize landraces from Costa Rica.

Introducción

El maíz (*Zea mays* L.) es un cultivo cuyo centro de origen y diversidad es México [1] [2]. Esta planta es el aporte más importante de los pueblos de Mesoamérica a la humanidad; actualmente es la tercera especie vegetal más cultivada a nivel mundial, por detrás del trigo y el arroz [3] [4].

Las variedades nativas son poblaciones dinámicas de una planta cultivada que tienen origen histórico, identidad propia, que no se derivan de un proceso de mejora genética formal, y que a menudo presentan diversidad genética, adaptación a condiciones locales, y asociación con sistemas tradicionales de cultivo [5]. Los maíces nativos presentan algunas ventajas como mejor adaptación a condiciones climáticas específicas, resistencia a enfermedades y plagas, menores costos de producción, y aptitud para la confección de alimentos tradicionales [5] [6] [7] [8].

Una de las formas tradicionales de consumo de maíz es en elote, que consiste en la mazorca en estado inmaduro, con un contenido de humedad entre 70 y 80 %, y que se puede consumir asado, hervido, o en conserva [9] [10] [2]. Entre las ventajas de la producción de elote, en comparación con la producción de grano, están que no hay problemas de pudrición de mazorca ni ataque de insectos relacionados con el almacenamiento, además de un ciclo de cultivo más corto, y que proporciona forraje para los animales [2], y constituye una actividad más rentable que la producción para grano, debido a su precio y su menor período hasta cosecha [11].

Otro producto que se puede obtener de la planta de maíz es el chilote (en inglés, “baby corn”), que corresponde a la mazorca entera, completamente comestible (sin las brácteas), proveniente de una inflorescencia inmadura que se cosecha antes de su fertilización, en el estado de la emergencia de los estilos de las flores [12] [13] [14]. Los chilotes se consumen como hortaliza, tienen un bajo contenido de calorías, y son ricos en vitaminas B y C, potasio, fibra y carotenoides [13]; se pueden consumir en ensalada, sopa, encurtido, conserva, y una gran diversidad de platillos [15] [16].

Algunas variedades de maíz son prolíficas, por lo que pueden producir más de una inflorescencia femenina por planta (regularmente 2 o 3); esta característica es muy conveniente para la producción de chilotes [17] [18]. La prolificidad en maíz no solo depende del genotipo, sino también de factores ambientales [19]. Otro detalle a tomar en cuenta es que las variedades más productivas a nivel de grano, no necesariamente serán las que produzcan la mayor cantidad de elotes o chilotes [20] [21].

Por otra parte, la densidad de siembra es uno de los factores más importantes en la determinación del rendimiento de grano y de otros atributos agronómicos en el cultivo de maíz. Existe una densidad óptima para cada cultivo; si se usa una densidad baja, se aumenta la producción por planta, pero disminuye el rendimiento por área, pero si se usa una densidad muy alta se puede aumentar la competencia entre plantas y se reduce el rendimiento [13]. La densidad óptima contribuye a una apropiada utilización de la radiación solar, lo que mejora la fotosíntesis y la producción de biomasa, y por lo tanto, el rendimiento [12] [14] [22] [13]. Por otra parte, la densidad de siembra óptima para la producción de elote, no necesariamente es la óptima para la producción de chilote; por ejemplo, varios investigadores en Brasil usaron una densidad de 50.000 plantas/ha para el cultivo de elote, pero utilizaron 178.571 plantas/ha para la producción de chilote [10] [21].

El objetivo del trabajo fue evaluar el efecto de dos densidades de siembra sobre la producción de elotes y chilotes, en maíces nativos de Costa Rica.

Materiales y métodos

El ensayo se realizó en las localidades de Matambú y Matambuguito (cuadro 1), ubicadas en los cantones de Nicoya y Hojancha, Guanacaste, Costa Rica. Se utilizaron cinco variedades nativas de maíz (*Zea mays* L.), cuyos granos fueron caracterizados recientemente [23]: Pujagua, Piquinitillo, Congo, Rocarina y Amarillo; la semilla fue suplida por los agricultores de la zona.

Cuadro 1. Sitios en que se ubicó el ensayo.

Localidad	Latitud Norte	Longitud Oeste	Altitud (msnm)
Matambú	10° 5' 14,962''	85° 25' 10,602''	330
Matambuguito	10° 6' 22,558''	85° 24' 38,420''	245

Se evaluaron dos densidades de siembra, la utilizada por los agricultores de la zona, de 83.000 semillas/ha (60 cm entre hileras, 60 cm entre puntos de siembra, y 3 semillas por punto de siembra), y la recomendada por la Universidad de Costa Rica, de 100.000 semillas/ha (60 cm entre hileras, 50 cm entre puntos de siembra, y 3 semillas por punto de siembra).

Se utilizó el manejo tradicional de los agricultores en esta zona, con un nivel muy bajo de aplicación de insumos agrícolas. En ambos sitios, la parcela consistió en un terreno con una pendiente importante, la cual se chapeó manualmente previo a la siembra para reducir el tamaño de las malezas. La siembra se realizó el 31 de agosto de 2013, mediante el uso de “espeque”, y la cosecha se hizo el 9 de noviembre de ese mismo año.

La única aplicación de agroquímicos correspondió a una fertilización al voleo con la fórmula química 10-30-10, a una dosis de 100 kg/ha, aplicada 8 días después de la siembra (dds). A los 30 dds, se realizó otra chapia manual de las malezas en ambas parcelas.

En el momento de la cosecha, se evaluó el número de elotes (mazorcas) producidos por parcela, en ambas localidades y en ambas densidades de siembra, para cada variedad, y se calculó la producción por hectárea. Además, en Matambuguito también se evaluó el número y peso de la producción de chilotes (con brácteas) por parcela, y se calculó la producción por hectárea y el peso promedio del chilote. Se consideraron para evaluación únicamente los elotes y chilotes que estaban libres de enfermedades y plagas. Para la evaluación del peso de los chilotes se utilizó una balanza electrónica marca Ocony, modelo TH-I-EK, con una capacidad de 5000,0 ± 0,1 g. Además, se realizó una estimación de los ingresos que se podrían obtener con cada uno de los tratamientos en Matambuguito, utilizando el precio de venta normal en la comunidad, de 200 colones por cada elote, y 100 colones por cada chilote.

También se obtuvieron los datos de las variables climáticas de la zona (precipitación pluvial, temperatura, y humedad relativa), durante el período de ejecución de la investigación, a través del Instituto Meteorológico Nacional. Asimismo, se realizó el análisis físico y químico del suelo de la parcela en ambas localidades; el muestreo se realizó al azar, con un total de 20 submuestras, y una profundidad de 0-20 cm, en los días previos a la siembra.

Cada unidad experimental constó de una parcela de 2 x 2 m, y se dejó un borde entre parcelas de 1 m. Se usó un diseño experimental al azar, con un arreglo factorial (5 variedades x 2 densidades de siembra x 2 localidades), para un total de 20 tratamientos y 4 repeticiones.

Para todas las variables, se realizó un análisis de varianza, y se usó la prueba de LSD Fisher ($p \leq 0,05$) para determinar diferencias significativas entre tratamientos.

Resultados y discusión

En las figuras 1 a 3 se presentan los datos de las variables climáticas en la zona del ensayo, durante el período de ejecución de la investigación. La precipitación pluvial acumulada durante el período del ensayo (1027,2 mm), al igual que las demás variables climáticas, fueron propicias para el desarrollo del cultivo.

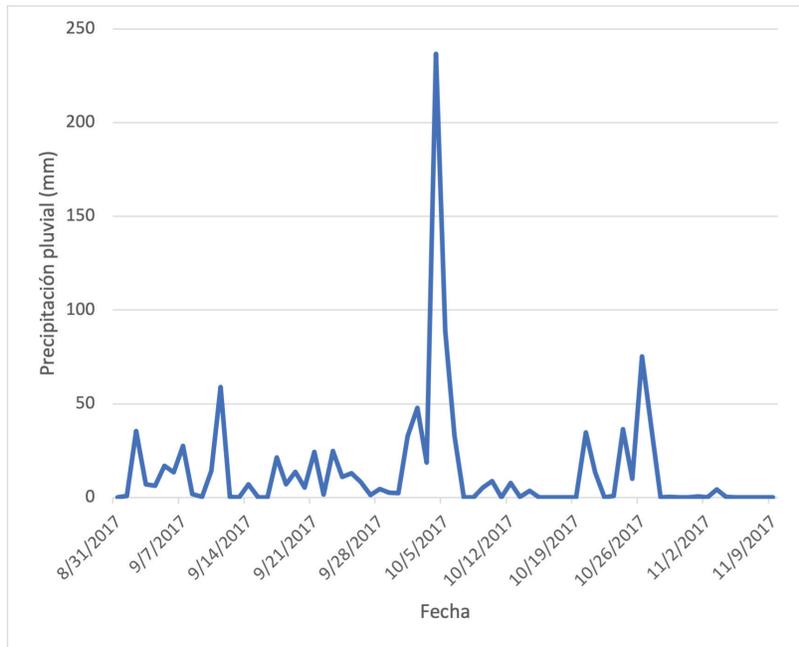


Figura 1. Precipitación pluvial (mm) en Nicoya (31 agosto a 9 noviembre 2013).

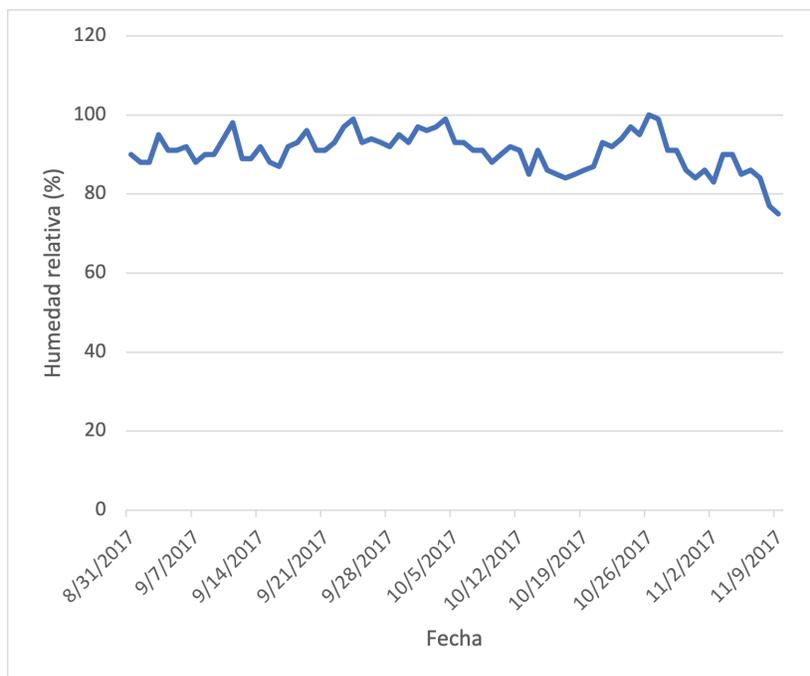


Figura 2. Humedad relativa (%) en Nicoya (31 agosto a 9 noviembre 2013).

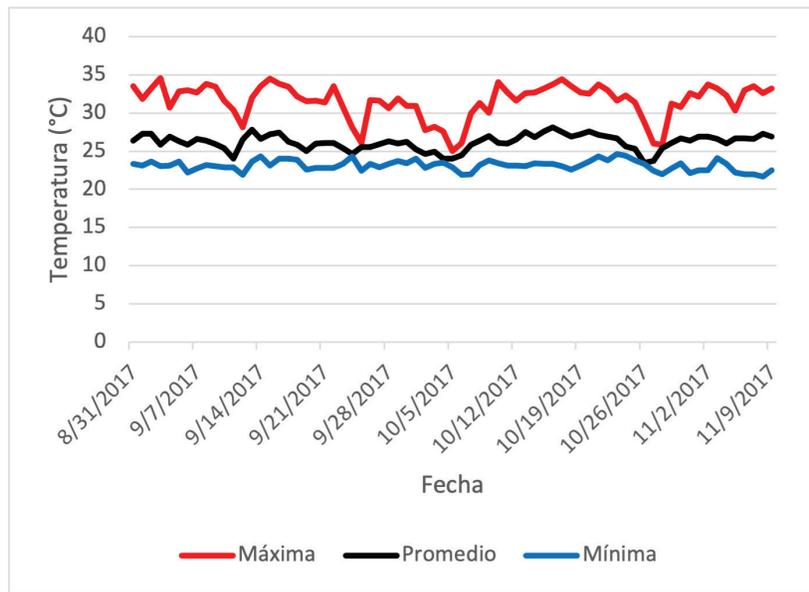


Figura 3. Temperatura (máxima, promedio y mínima, °C) en Nicoya (31 agosto a 9 noviembre 2013).

En el cuadro 2 se presentan los resultados del análisis físico, y en el cuadro 3 los del análisis químico, del suelo de las parcelas en las que se realizó esta evaluación.

Cuadro 2. Características físicas del suelo de las parcelas en que se realizó el ensayo.

Parcela	Contenido de arena (%)	Contenido de limo (%)	Contenido de arcilla (%)	Clase textural del suelo
Matambú – parte alta	30	28	42	Arcilloso
Matambú – parte baja	25	30	45	Arcilloso
Matambuguito	40	23	37	Franco arcilloso

Cuadro 3. Características químicas del suelo de las parcelas en que se realizó el ensayo.

Parcela	pH	cmol(+)/L					CICE	%		mg/L			
		Acidez	Ca	Mg	K	SA		P	Zn	Cu	Fe	Mn	
Matambú – parte alta	6,1	0,17	26,57	10,08	0,12	36,94	0,5	3	1,1	6	100	31	
Matambú – parte baja	6,1	0,14	26,50	11,36	0,20	38,20	0,4	3	1,1	7	90	26	
Matambuguito	6,4	0,13	27,36	9,00	0,10	36,59	0,4	2	0,5	3	66	21	
Valor de referencia	5,5	0,50	4,00	1,00	0,20	5,00	nd	10	3,0	1	10	5	

Nota: CICE: capacidad de intercambio de cationes efectiva = Acidez+Ca+Mg+K; SA: porcentaje de saturación de acidez = (Acidez/CICE)*100; nd: no dato; valor de referencia: dato considerado como deseable en un suelo para cada característica, según el Centro de Investigaciones Agronómicas de la Universidad de Costa Rica, por encima o por debajo del cual podrían presentarse consecuencias perjudiciales para los cultivos.

Según estos resultados, los suelos de ambas localidades son predominantemente arcillosos, y presentan altos contenidos de calcio y magnesio, pero son deficientes en potasio, fósforo y zinc, y presentan una alta capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE) [24]. Con la

fertilización que se realizó, en alguna medida se contrarrestó la poca disponibilidad de potasio y fósforo del suelo, pero no se aportó nada de zinc; esta circunstancia pudo haber afectado el rendimiento de elotes y chilotos.

No se hallaron diferencias significativas en la producción de elotes por hectárea, ni entre las localidades (figura 4), ni tampoco entre las densidades de siembra (figura 5).

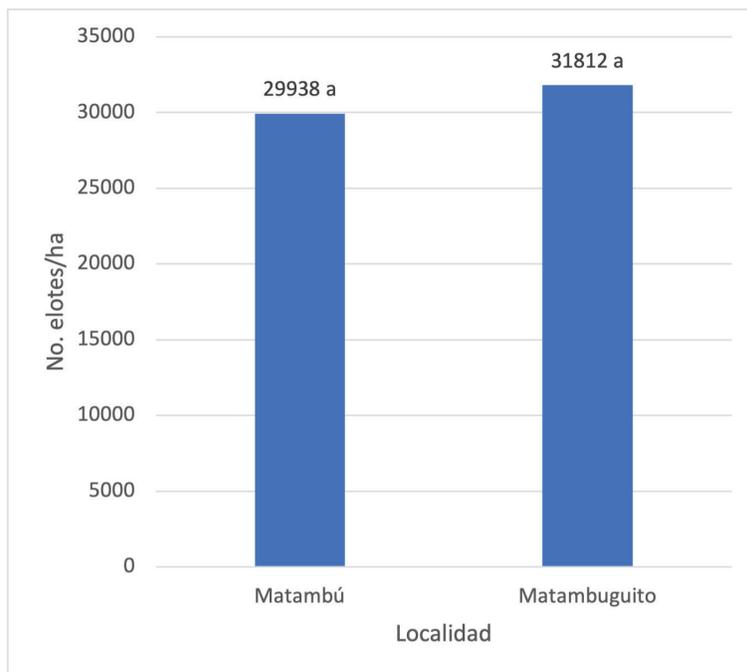


Figura 4. Número promedio de elotes por hectárea, según la localidad. Medias que comparten una misma letra no presentan diferencias significativas, según la prueba de LSD Fisher ($p \leq 0,05$). Los datos corresponden a los promedios de todas las variedades y densidades de siembra, para cada localidad.

Con respecto a la producción de elotes por localidad, el resultado obtenido es contrario al hallado en una investigación sobre producción de elote con 95 variedades nativas de maíz en tres localidades de México, en la cual sí se encontraron diferencias significativas en el rendimiento entre las diferentes localidades [2].

De manera contraria a lo hallado en el presente estudio, en un ensayo de maíz para elote en Brasil se probaron densidades de siembra entre 30.000 y 100.000 plantas/ha, y la mayor producción de elotes comerciales por hectárea (44.000-45.000/ha) se obtuvo con las densidades de 50.000 y 60.000 plantas/ha, mientras que la menor producción comercial (15.000-16.000 elotes/ha) se obtuvo con las densidades de 90.000 y 100.000 plantas/ha, debido a la mayor competencia por luz, agua y nutrientes [11]. Por otra parte, en un ensayo en Venezuela se probaron densidades de siembra entre 37.037 y 71.429 plantas/ha, y la mayor producción de elotes por hectárea (65.000) se obtuvo con la mayor densidad [25]. En otro ensayo en Brasil, se evaluaron densidades entre 30.000 y 110.000 plantas/ha para la producción de elote, y se halló que la densidad óptima se ubicó entre 52.800 y 63.200 plantas/ha para la obtención de elotes comerciales, pues por encima de dicha densidad se redujo el peso y el tamaño del elote [26].

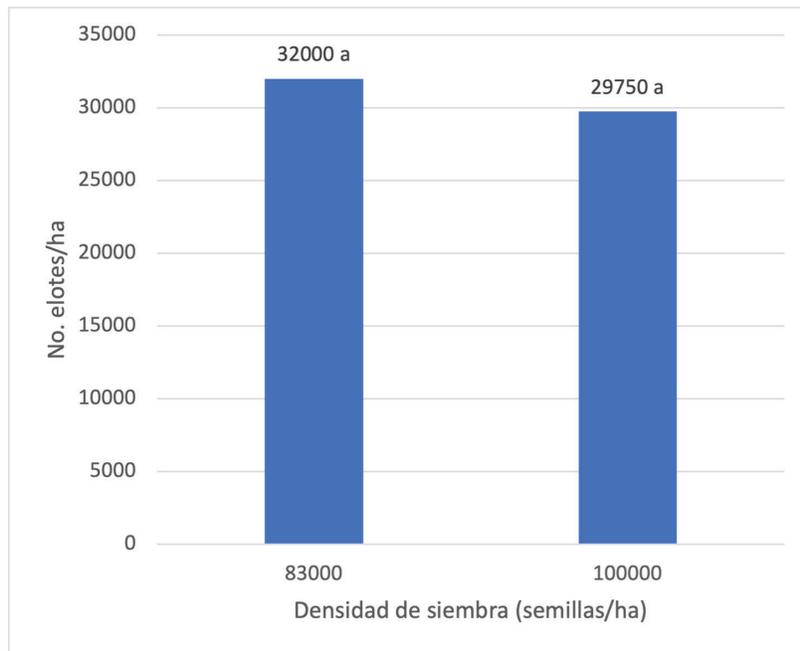


Figura 5. Número promedio de elotes por hectárea, según la densidad de siembra. Medias que comparten una misma letra no presentan diferencias significativas, según la prueba de LSD Fisher ($p \leq 0,05$). Los datos corresponden a los promedios de todas las variedades y localidades, para cada densidad de siembra.

En la figura 6 se presenta el número promedio de elotes/ha, según la variedad de maíz nativo. La variedad Amarillo obtuvo un mayor número de elotes (39.844/ha), en comparación con las variedades Congo y Piquinitillo (17.969-28.125/ha), pero ese resultado fue estadísticamente similar al hallado para Pujagua y Rocarina. La variedad Congo obtuvo una producción de elotes significativamente inferior, en comparación con todas las demás variedades.

Según diversos investigadores, el número de elotes producidos por hectárea puede oscilar entre 10.000 y 76.800 [21] [11] [25] [26] [10] [19] [9] [20] [27] [2] [28] [29] [30] [31] [18] [32] [33] [34] [35] [36]; los resultados hallados en la presente investigación se ubicaron en ese rango.

En un ensayo en México con 95 variedades nativas de maíz, las 16 variedades con el mejor rendimiento de elote obtuvieron valores entre 19.970 y 27.581 elotes/ha, mientras que los híbridos comerciales registraron entre 19.748 y 37.430 elotes/ha [2]; en comparación con esos resultados, se concluye que la variedad Congo produjo una cantidad de elotes menor a ambos rangos, mientras que las demás variedades obtuvieron valores superiores al rango hallado para los maíces nativos en México, lo que demuestra una alta capacidad de producción de elotes en estas cuatro variedades nativas de Costa Rica.

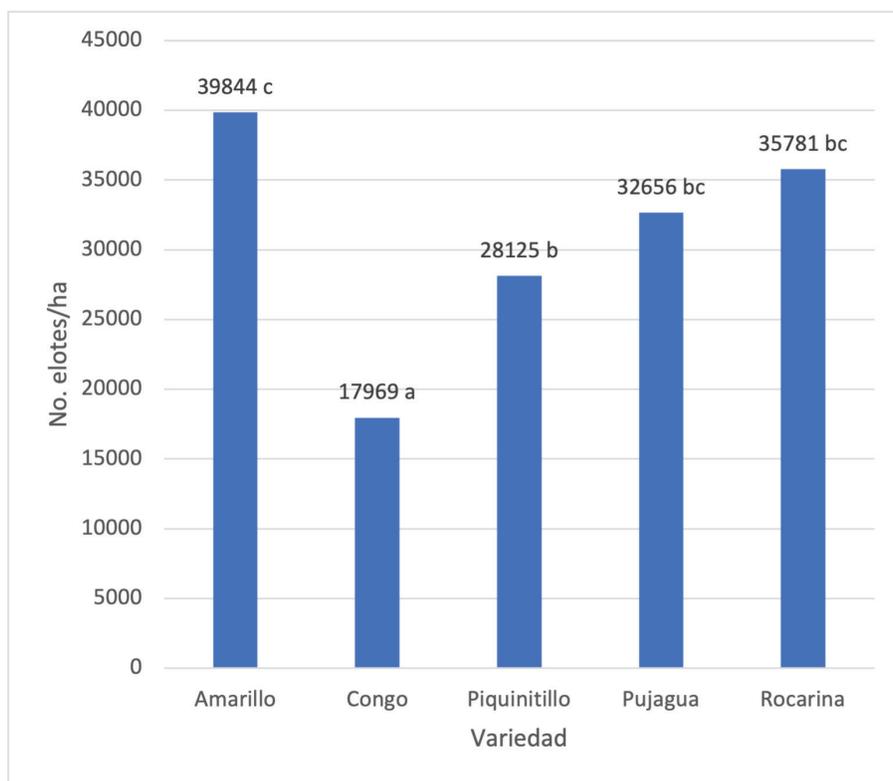


Figura 6. Número promedio de elotes por hectárea, según la variedad de maíz nativo. Medias que comparten una misma letra no presentan diferencias significativas, según la prueba de LSD Fisher ($p \leq 0,05$). Los datos corresponden a los promedios de ambas localidades y densidades de siembra, para cada variedad nativa.

En el cuadro 4, se presentan los datos de la producción de elotes y chilotes en la localidad de Matambuguito. No se hallaron diferencias significativas entre las densidades de siembra para ninguna de las variables estudiadas. En el caso del rendimiento de chilotes, ese resultado es contrario al hallado por otros investigadores, quienes evaluaron densidades de siembra entre 83.335 y 166.668 plantas/ha, y el mejor rendimiento (7.357 kg/ha) lo encontraron con la densidad de 133.334 plantas/ha [13]; de la misma forma, otros autores también encontraron un mayor rendimiento de chilotes con una densidad de 88.888 plantas/ha, en comparación con 66.668 plantas/ha [14], y otros investigadores evaluaron densidades entre 55.556 y 148.147 plantas/ha y hallaron el mayor rendimiento de chilotes (7.276 kg/ha) con la mayor densidad [37]. Asimismo, en otra investigación se evaluaron densidades entre 74.073 y 222.220 plantas/ha, y el mayor rendimiento de chilote (19.450 kg/ha) se obtuvo con 111.110 plantas/ha [38]. Sin embargo, el resultado hallado en el presente trabajo sí fue similar al registrado por otros autores, quienes no encontraron diferencias significativas en el rendimiento de chilote, al evaluar densidades de siembra entre 75.000 y 155.000 plantas/ha [39], ni tampoco al cultivar el maíz entre 96.156 y 128.208 plantas/ha [40].

Cuadro 4. Variables de rendimiento de elote y chilote en Matambuguito.

Factor	No. elotes/ha	No. chilotes/ha	Rendimiento de chilotes (kg/ha)	Peso promedio del chilote (g)	No. inflorescencias (elotes + chilotes) por hectárea
Densidad de siembra (semillas/ha)					
83.000	33.625 a	9.625 a	385,06 a	40,45 a	43.250 a
100.000	30.000 a	9.500 a	411,10 a	40,65 a	39.500 a
Variedad nativa					
Congo	17.812 a	6.875 ab	195,32 ab	28,88 ab	24.688 a
Piquinitillo	32.188 ab	6.875 ab	425,79 abc	61,25 c	39.062 a
Pujagua	33.750 ab	14.688 b	566,41 bc	37,25 ab	48.438 a
Rocarina	35.938 ab	13.750 ab	654,30 c	48,63 bc	49.688 a
Amarillo	39.375 b	5.625 a	148,60 a	26,75 a	45.000 a

Nota: Medias que comparten una misma letra no presentan diferencias significativas, según la prueba de LSD Fisher ($p \leq 0,05$). El chilote se pesó con las brácteas.

Por otra parte, en el caso del peso promedio del chilote, el resultado obtenido fue similar al hallado en otro ensayo, en el que no se encontraron diferencias significativas para esta variable entre las densidades de siembra de 66.668 y 88.888 plantas/ha [14].

Se hallaron diferencias significativas entre las variedades para el número de chilotes; Pujagua obtuvo un número de chilotes (14.688/ha) significativamente superior al hallado con la variedad Amarillo (5.625/ha). Según diversas investigaciones, el número de chilotes producidos por hectárea oscila entre 48.348 y 387.500 [21] [22] [10] [19] [15] [41] [18] [42], por lo que los resultados obtenidos en el presente ensayo fueron inferiores a dicho rango. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que los resultados anteriores son para un sistema de producción únicamente de chilotes; sin embargo, en el presente trabajo se cosecharon tanto elotes (la primera mazorca) como chilotes (las restantes inflorescencias), lo que explica parcialmente el menor número de chilotes producidos; otros factores que contribuyeron a obtener un menor número de chilotes fue el bajo nivel de insumos aplicado, la baja fertilidad del suelo, y la alta competencia ejercida por las malezas.

Además, es interesante destacar que la variedad Amarillo fue la que produjo la menor cantidad de chilotes por hectárea, pero asimismo fue la que produjo la mayor cantidad de elotes por hectárea, en comparación con las demás variedades.

El rendimiento de chilotes fue significativamente superior para la variedad Rocarina (654,30 kg/ha), en comparación con las variedades Congo y Amarillo (148,60-195,32 kg/ha). Según diversos autores, el rendimiento de chilote (con brácteas) varía entre 680 y 23.386 kg/ha [43] [21] [13] [22] [12] [16] [3] [10] [19] [15] [44] [45] [41] [46] [47] [48] [49] [18] [40] [50] [37] [51] [52] [53] [38] [42] [54] [55]; los resultados obtenidos en el presente ensayo se ubicaron por debajo de dicho rango, lo que se explica por el bajo nivel de insumos aplicados, y debido a que se cosecharon tanto elotes como chilotes (y no únicamente chilotes).

El peso promedio del chilote de la variedad Piquinitillo (61,25 g) fue significativamente superior al de las variedades Congo, Pujagua y Amarillo (26,75-37,25 g). Según diversos investigadores, el peso promedio del chilote (con brácteas) oscila entre 18,00 y 85,88 g [17] [14] [15] [44] [45] [56] [41] [48] [51] [57] [54] [58]; los resultados obtenidos en el presente ensayo se ubicaron dentro de dicho rango.

Al considerar el número total de inflorescencias femeninas inmaduras (elotes y chilotes), no hubo diferencias significativas ni entre las variedades nativas ni tampoco entre las densidades de siembra.

En la presente investigación, se cosecharon tanto los elotes como los chilotes. Sin embargo, en un ensayo en Brasil, se evaluaron tres sistemas productivos de maíz: elotes y chilotes; solo elotes; y solo chilotes. Al producir solamente elotes, se obtuvieron en promedio 50,582 elotes/ha, pero en el sistema de producción de elotes y chilotes se obtuvo un menor rendimiento (44.251 elotes/ha), con diferencias significativas entre ambos sistemas productivos [19]. En el caso de los chilotes, al producir solamente chilotes se registraron entre 69.670 y 92.145 chilotes/ha, pero en el sistema de producción de elotes y chilotes el rendimiento fue menor (entre 48.348 y 51.769 chilotes/ha), con diferencias significativas entre ambos sistemas productivos [19]; esta misma tendencia se obtuvo en otra investigación anterior también en Brasil [18]. Este mismo comportamiento se halló para el rendimiento de chilotes: al producir solamente chilotes se obtuvo entre 5.947 y 7.738 kg/ha (con brácteas), pero en el sistema de producción de elotes y chilotes el rendimiento fue menor (entre 3.686 y 4.712 kg/ha), con diferencias significativas entre ambos sistemas productivos [19].

En el cuadro 5 se muestran los resultados de la estimación de ingreso económico para la producción de elotes y chilotes. Las variedades que alcanzaron el mayor ingreso por la producción de elotes fueron Amarillo y Rocarina (7,19-7,88 millones de colones/ha), mientras que el mayor ingreso por la producción de chilotes lo obtuvieron las variedades Pujagua y Rocarina (1,38-1,47 millones de colones/ha). De esta manera, el mayor ingreso por la producción combinada de elotes y chilotes correspondió a las variedades Amarillo, Pujagua y Rocarina (8,22-8,57 millones de colones/ha), y el menor valor se obtuvo para la variedad Congo (4,25 millones de colones/ha), debido al bajo número de elotes producidos.

Cuadro 5. Estimación del ingreso económico (colones/ha) por la venta de elotes y chilotes, según la variedad de maíz nativo, en Matambuguito.

Variedad	Unidades producidas por hectárea		Precio de venta por unidad (colones)		Ingresos (millones de colones/ha)		
	Elotes	Chilotes	Elotes	Chilotes	Elotes	Chilotes	Total
Amarillo	39375	5625	200	100	7,88	0,56	8,44
Congo	17813	6875			3,56	0,69	4,25
Piquinitillo	32188	6875			6,44	0,69	7,13
Pujagua	33750	14688			6,75	1,47	8,22
Rocarina	35938	13750			7,19	1,38	8,57

La posibilidad de obtener tanto elotes como chilotes a partir de una misma parcela de maíz, le brinda al agricultor una ventaja económica, al ofrecer una mayor cantidad de productos al mercado [19]. El aporte económico estimado en esta investigación producto de la venta de chilotes tuvo un papel importante, especialmente en las variedades Pujagua y Rocarina.

Conclusiones

Para la producción de elotes, no hubo diferencias significativas entre las densidades de siembra ni entre las localidades, pero sí se presentaron diferencias entre los maíces nativos; la variedad Amarillo obtuvo un mayor número de elotes (39.844/ha), con respecto a Congo y Piquinitillo (17.969-28.125/ha).

Para la producción de chilotes, la densidad de siembra tampoco tuvo un efecto significativo, pero sí se hallaron diferencias entre las variedades; Pujagua produjo un mayor número de chilotes (14.688/ha), en comparación con la variedad Amarillo (5.625/ha).

La variedad Piquinitillo produjo chilotes con un peso significativamente superior (61,25 g), en comparación con Congo, Pujagua y Amarillo (26,75-37,25 g).

El rendimiento de chilotes fue significativamente superior para la variedad Rocarina (654,30 kg/ha), en comparación con las variedades Congo y Amarillo (148,60-195,32 kg/ha).

No hubo diferencias significativas en el número total de inflorescencias femeninas inmaduras (elotes + chilotes), entre densidades de siembra ni entre variedades.

El mayor ingreso estimado por la venta de elotes y chilotes se obtuvo con las variedades Amarillo, Pujagua y Rocarina (8,22-8,57 millones de colones/ha), y el menor valor se halló con la variedad Congo (4,25 millones de colones/ha).

Este es el primer informe publicado sobre el efecto de la densidad de siembra en la producción de elotes y chilotes, en variedades nativas de maíz de Costa Rica.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento recibido por parte de CSUCA/PRESANCAII, así como de la Universidad de Costa Rica, para la realización de este trabajo. Asimismo, agradecen la colaboración de Mario Monge en la revisión de la traducción del resumen al idioma inglés, y de Pedro Pablo Castrillo y Edwin Hernández en la realización del ensayo.

Referencias

- [1] J. A. Serratos, El origen y la diversidad del maíz en el continente americano, México: Greenpeace, 2009.
- [2] E. Ortiz-Torres, P. A. López, A. Gil-Muñoz, J. D. Guerrero-Rodríguez, H. López-Sánchez, O. R. Taboada-Gaytán, J. A. Hernández-Guzmán y M. Valadez-Ramírez, "Rendimiento y calidad de elote en poblaciones nativas de maíz de Tehuacán, Puebla," *Revista Chapingo Serie Horticultura*, vol. 19, n° 2, pp. 225-238, 2013.
- [3] V. B. Muthukumar, K. Velayudham y N. Thavaprakash, "Plant growth regulators and split application of nitrogen improves the quality parameters and green cob yield of baby corn (*Zea mays* L.)," *Journal of Agronomy*, vol. 6, n° 1, pp. 208-211, 2007.
- [4] C. H. Ávila, J. A. Morales y R. Ortega, Los maíces nativos de la Sierra de Santa Marta; guía para su identificación en campo, Xalapa, Veracruz, México: Editorial Universidad Veracruzana, 2016.
- [5] T. C. Camacho, N. Maxted, M. Scholten y B. Ford-Lloyd, "Defining and identifying crop landraces," *Plant Genetic Resources*, vol. 3, n° 3, pp. 373-384, 2006.
- [6] M. B. Olson, K. S. Morris y E. Méndez, "Cultivation of maize landraces by small-scale shade coffee farmers in western El Salvador," *Agricultural Systems*, vol. 111, pp. 63-74, 2012.
- [7] G. López-Romero, A. Santacruz-Varela, A. Muñoz-Orozco, F. Castillo-González, L. Córdova-Téllez y H. Vaquera-Huerta, "Caracterización morfológica de poblaciones nativas de maíz del Istmo de Tehuantepec, México," *Interciencia*, vol. 30, n° 5, pp. 284-290, 2005.
- [8] R. Fernández, L. A. Morales y A. Gálvez, "Importancia de los maíces nativos de México en la dieta nacional; una revisión indispensable," *Revista Fitotecnia Mexicana*, vol. 36, n° Suplemento 3-A, pp. 275-283, 2013.
- [9] F. T. Camara, H. T. Gondim, A. M. D. Mota, F. E. A. Nicolau, L. L. M. Brito, P. J. M. Máximo y J. M. F. Silva, "Produtividade de milho verde em função do manejo da adubação na região do Cariri cearense," *Revista Cultivando o Saber*, vol. 9, n° 4, pp. 412-425, 2016.
- [10] J. C. DoVale, R. Fritsche-Neto y P. S. L. Silva, "Índice de seleção para cultivares de milho com dupla aptidão: minimilho e milho verde," *Bragantia*, vol. 70, n° 4, pp. 781-787, 2011.
- [11] D. G. S. Silva, P. R. P. Martinelli, J. C. Fontanelli y C. R. Toffoli, "Efeito da densidade de plantio da cultura do milho sobre o rendimento de espiga verde," em *7º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP*, Matão, São Paulo, Brasil, 2016.

- [12] S. L. Golada, G. L. Sharma y H. K. Jain, "Performance of baby corn (*Zea mays* L.) as influenced by spacing, nitrogen fertilization and plant growth regulators under sub humid condition in Rajasthan, India," *African Journal of Agricultural Research*, vol. 8, n° 12, pp. 1100-1107, 2013.
- [13] E. A. Dar, S. A. Rather y A. S. Harika, "Growth and yield of baby corn (*Zea mays* L.) as affected by different crop geometry and level of nitrogen application," *International Journal of Scientific Research*, vol. 3, n° 8, pp. 7-9, 2014.
- [14] G. Singh, S. Kumar, R. Singh y S. S. Singh, "Growth and yield of baby corn (*Zea mays* L.) as influenced by varieties, spacings and dates of sowing," *Indian Journal of Agricultural Research*, vol. 49, n° 4, pp. 353-357, 2015.
- [15] V. B. Muthukumar, K. Velayudham y N. Thavaprakash, "Growth and yield of baby corn (*Zea mays* L.) as influenced by plant growth regulators and different time of nitrogen application," *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences*, vol. 1, n° 4, pp. 303-307, 2005.
- [16] M. Asaduzzaman, M. Biswas, M. N. Islam, M. M. Rahman, R. Begum, M. A. R. Sarkar y M. Asaduzzaman, "Variety and N-fertilizer rate influence the growth, yield and yield parameters of baby corn (*Zea mays* L.)," *Journal of Agricultural Science*, vol. 6, n° 3, pp. 118-131, 2014.
- [17] S. Najeeb, A. G. Rather, F. A. Sheikh, M. A. Ahanger y N. A. Teli, "Baby corn (*Zea mays* L.): a means of crop diversification under temperate conditions of Kashmir," *Maize Genetics Cooperation Newsletter*, vol. 85, pp. 1-5, 2011.
- [18] P. S. L. Silva, P. I. B. Silva, A. K. F. Sousa, K. M. Gurgel y I. A. P. Filho, "Green ear yield and grain yield of maize after harvest of the first ear as baby corn," *Horticultura Brasileira*, vol. 24, n° 2, pp. 151-155, 2006.
- [19] R. S. Castro, P. S. L. Silva y M. J. Cardoso, "Baby corn, green corn, and dry corn yield of corn cultivars," *Horticultura Brasileira*, vol. 31, n° 1, pp. 100-105, 2013.
- [20] T. M. M. Câmara, "Rendimento de grãos verdes e secos de cultivares de milho," *Revista Ceres*, vol. 54, n° 311, pp. 87-92, 2007.
- [21] I. P. C. Almeida, P. S. L. Silva, M. Z. Negreiros y Z. Barbosa, "Baby corn, green ear, and grain yield of corn cultivars," *Horticultura Brasileira*, vol. 23, n° 4, pp. 960-964, 2005.
- [22] S. Rathika, K. Velayudham, P. Muthukrishnan y N. Thavaprakash, "Effect of crop geometry and topping practices on the productivity of baby corn (*Zea mays* L.) based intercropping systems," *Madras Agricultural Journal*, vol. 95, n° 7-12, pp. 380-385, 2008.
- [23] P. Oreamuno-Fonseca y J. E. Monge-Pérez, "Maíces nativos de Guanacaste, Costa Rica: caracterización de los granos," *Cuadernos de Investigación UNED*, vol. 10, n° 2, pp. 353-361, 2018.
- [24] F. Bertsch, Manual para interpretar la fertilidad de los suelos de Costa Rica, San José, Costa Rica: Oficina de Publicaciones de la Universidad de Costa Rica, 1986, p. 82.
- [25] V. Otahola-Gómez y Z. Rodríguez, "Comportamiento agronómico de maíz (*Zea mays* L.) tipo dulce bajo diferentes densidades de siembra en condiciones de sabana," *Revista UDO Agrícola*, vol. 1, n° 1, pp. 18-24, 2001.
- [26] M. J. Cardoso, F. F. Teixeira, E. A. Bastos y V. Q. Ribeiro, "Productividade de espigas verdes e eficiência do uso da água do milho BRS Vivi sob espaçamento reduzido," em *XLIII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola*, Campo Grande, Mato Grosso do Sul, Brasil, 2014.
- [27] E. B. P. Junior, O. M. Hafle, F. T. Oliveira, F. H. T. Oliveira y E. M. Gomes, "Produção e qualidade de milho-verde com diferentes fontes e doses de adubos orgânicos," *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, vol. 7, n° 2, pp. 277-282, 2012.
- [28] N. C. B. Santos, S. A. Carmo, G. P. Mateus, L. K. Komuro, L. B. Pereira y L. C. D. Souza, "Características agronômicas e de desempenho produtivo de cultivares de milho-verde em sistema orgânico e convencional," *Semina: Ciências Agrárias*, vol. 36, n° 3, suplemento 1, pp. 1807-1822, 2015.
- [29] P. I. B. Silva, P. S. L. Silva, O. F. Oliveira y R. P. Sousa, "Planting times of cowpea intercropped with corn in the weed control," *Revista Caatinga*, vol. 21, n° 1, pp. 113-119, 2008.
- [30] P. S. L. Silva, M. X. Santos, P. I. B. Silva, R. J. S. Gonçalves y H. R. Costa, "Green ear yield in corn grown after cowpea incorporation," *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, vol. 4, n° 2, pp. 215-223, 2005.
- [31] P. S. L. Silva, J. Silva, F. H. T. Oliveira, A. K. F. Sousa y G. P. Duda, "Residual effect of cattle manure application on green ear yield and corn grain yield," *Horticultura Brasileira*, vol. 24, n° 2, pp. 166-169, 2006.
- [32] P. S. L. Silva, K. M. B. Silva, P. I. B. Silva, V. R. Oliveira y J. L. B. Ferreira, "Green ear yield and grain yield of maize cultivars in competition with weeds," *Planta Daninha*, vol. 28, n° 1, pp. 77-85, 2010.

- [33] F. C. C. Oliveira, A. Pedrotti, A. G. S. Felix, J. L. S. Souza, F. S. R. Holanda y A. V. M. Junior, "Características químicas de um Argissolo e a produção de milho verde nos Tabuleiros Costeiros sergipanos," *Agrária*, vol. 12, nº 3, pp. 354-360, 2017.
- [34] P. S. L. Silva, P. I. B. Silva, V. R. Oliveira, F. H. T. Oliveira y L. R. Costa, "Vermicompost application improving semiarid-grown corn green ear and grain yields," *Revista Caatinga*, vol. 30, nº 3, pp. 551-558, 2017.
- [35] P. S. L. Silva, E. S. Silva y S. S. X. Mesquita, "Weed control and green ear yield in maize," *Planta Daninha*, vol. 22, nº 1, pp. 137-144, 2004.
- [36] W. P. Carvalho, J. V. Malaquias y A. L. Wanderley, "Supressão de plantas espontâneas na cultura do milho (*Zea mays* L.) verde utilizando duas espécies de crotalaria em sistema orgânico de produção," *Revista Brasileira de Agroecologia*, vol. 16, nº 4, pp. 293-304, 2021.
- [37] T. Chamroy, V. S. Kale y S. R. Wankhade, "Performance of babycorn (*Zea mays* L.) under different crop geometry," *Agriculture Update*, vol. 12, nº Techsear-8, pp. 2329-2332, 2017.
- [38] S. K. Sarker, S. K. Paul, M. A. R. Sarkar y S. K. Sarkar, "Impacts of planting spacing and nitrogen level on growth, yield and quality of baby corn and green fodder from the same crop," *Journal of Bangladesh Agricultural University*, vol. 18, nº 1, pp. 55-60, 2020.
- [39] M. N. K. Kheibari, S. K. Khorasani y G. Taheri, "Effects of plant density and variety on some of morphological traits, yield and yield components of baby corn (*Zea mays* L.)," *International Research Journal of Applied and Basic Sciences*, vol. 3, nº 10, pp. 2009-2014, 2012.
- [40] S. Das y S. Kumari, "Yield and nutrient uptake of baby corn (*Zea mays* L.) genotypes as influenced by crop geometry and fertility levels," *International Journal of Chemical Studies*, vol. 8, nº 2, pp. 1807-1812, 2020.
- [41] N. Thavaprakash, K. Velayudham y L. Gurusamy, "Influence of herbicides as growth regulators on growth and yield of baby corn (*Zea mays* L.)," *International Journal of Agricultural Research*, vol. 2, nº 8, pp. 731-735, 2007.
- [42] M. R. Nascimento, P. R. Santos, F. C. Coelho, K. D. S. Costa, T. R. A. Oliveira y A. F. Costa, "Genótipos de milho para produção de minimilho em sistema de cultivo orgânico," *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, vol. 13, nº 4, pp. 412-418, 2018.
- [43] I. Kar y V. Ram, "Performance of baby corn (*Zea mays* L.) under the influence of in situ green manuring and phosphorus in acid soil of Meghalaya," *Journal of Crop and Weed*, vol. 10, nº 2, pp. 488-491, 2014.
- [44] J. K. Ranjan, N. Ahmed, B. Das, P. Ranjan y B. K. Mishra, "Green technology for production of baby corn (*Zea mays* L.) under north-west himalayan conditions," *International Journal of ChemTech Research*, vol. 5, nº 2, pp. 880-885, 2013.
- [45] V. B. Reddy, G. B. Madhavi, V. C. Reddy, K. G. Reddy y M. C. S. Reddy, "Intercropping of baby corn (*Zea mays* L.) with legumes and cover crops," *Agricultural Science Digest*, vol. 29, nº 4, pp. 260-263, 2009.
- [46] H. K. Shivakumar, B. K. Ramachandrappa, H. V. Nanjappa y N. Mudalagiriappa, "Effect of phenophase based irrigation schedules on growth, yield and quality of baby corn (*Zea mays* L.)," *Agricultural Science*, vol. 2, nº 3, pp. 267-272, 2011.
- [47] R. Kumar, J. S. Bohra, N. Kumawat, A. Kumar, A. Kumari y A. K. Singh, "Root growth, productivity and profitability of baby corn (*Zea mays* L.) as influenced by nutrition levels under irrigated ecosystem," *Research on Crops*, vol. 17, nº 1, pp. 41-46, 2016.
- [48] T. K. Kumar y B. Venkateswarlu, "Baby corn (*Zea mays* L.) performance as vegetable-cum-fodder in intercropping with legume fodders under different planting patterns," *Range Management and Agroforestry*, vol. 34, nº 1, pp. 137-141, 2013.
- [49] R. Kumar, B. C. Deka, M. Kumar y N. Hansing, "Fodder yield of baby corn (*Zea mays* L.) as influenced by mulching, liming and integrated nutrition management under foot hill condition of Nagaland," em *XXIII International Grassland Congress*, New Delhi, India, 2015.
- [50] P. Stalin, K. Suseendiran, G. Murugan, A. Balasubramanian y M. Saravanaperumal, "Growth and yield maximisation of baby corn (*Zea mays* L.) as influenced by integrated nutrient management practices and foliar nutrition," *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, vol. 8, nº 3, pp. 2812-2814, 2019.
- [51] A. Snehaa, C. Ravikumar, M. Ganapathy, S. Manimaran, G. B. S. Rao y A. Karthikeyan, "Effect of organic manures on growth, yield attributes and yield of babycorn (*Zea mays* L.)," *International Journal of Current Research and Review*, vol. 11, nº 13, pp. 7-12, 2019.
- [52] J. Naveen, M. Saikia, N. Borah, K. Pathak y R. Das, "Organic baby corn (*Zea mays* L.) production as influenced by nutrient management and moisture conservation practices in sandy loam soils of Assam," *Plant Archives*, vol. 20, nº 2, pp. 3417-3420, 2020.

- [53] S. Ruangsanka, S. Sanfan y U. Chaiwong, "Does intercropping of baby corn (*Zea mays* L.) with pulse legumes improve soil fertility, crop productivity and profitability?," *The Journal of Agricultural Sciences*, vol. 16, n° 1, pp. 19-27, 2021.
- [54] J. L. Peña, "Evaluación de la producción de chilote en el cultivo de maíz (*Zea mays* L.) variedad HS-5G utilizando sustratos mejorados y determinación de los coeficientes "Kc" y "Ky", bajo riego. Finca Las Mercedes, Managua, 2009," Departamento de Ingeniería Agrícola, Facultad de Agronomía, Universidad Nacional Agraria, Managua, Nicaragua, 2011.
- [55] B. B. Tithi, M. Biswas, P. Mandal, M. N. H. Miah y A. P. Chowdhury, "Performance of baby corn (*Zea mays* L.) in integration of organic and inorganic nitrogen," *Universal Journal of Plant Science*, vol. 7, n° 1, pp. 9-17, 2019.
- [56] G. Singh, N. Singh y R. Kaur, "Effect of integrated nutrient management on yield and quality parameters of baby corn (*Zea mays* L.)," *International Journal of Applied and Pure Science and Agriculture*, vol. 2, n° 2, pp. 161-166, 2016.
- [57] S. Subedi, B. Kc, D. Regmi, A. Bhattarai, K. Chhetri y A. Gnawali, "Study of performance of baby corn at different combination organic and inorganic fertilizers in mid hills of Nepal," *Agricultural Research and Technology*, vol. 17, n° 3, pp. 96-100, 2018.
- [58] T. Chamroy, V. S. Kale, P. K. Nagre, V. N. Dod, S. S. Wanjari y S. W. Jahagirdar, "Growth and yield response of baby corn (*Zea mays* L.) to sowing time and crop geometry," *Chemical Science Review and Letters*, vol. 6, n° 22, pp. 978-981, 2017.

Diseño de un sistema embebido para el control y regulación del proceso dinámico de carga y descarga de celdas electroquímicas y su posterior validación para satélites CubeSat 1U

Design of an embedded system for the control and regulation of the dynamic process of charging and discharging of electrochemical cells and its subsequent validation for 1U CubeSat satellites

Kevin Gómez-Villagra¹, Juan José Rojas-Hernández²

Fecha de recepción: 1 de agosto, 2023
Fecha de aprobación: 14 de diciembre, 2023

Gómez-Villagra, K; Rojas, J.J. Diseño de un sistema embebido para el control y regulación del proceso dinámico de carga y descarga de celdas electroquímicas y su posterior validación para satélites cubesat 1u. *Tecnología en Marcha*. Vol. 37, N° 3. Julio-Setiembre, 2024. Pág. 129-140.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v37i2.6833>

1 Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica.

 kevin191199@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0000-5499-7393>

2 Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica.

 juan.rojas@itcr.ac.cr
<https://orcid.org/0000-0002-3261-5005>

Palabras clave

Célula electroquímica; ión-litio; control digital de tensión y corriente; máquina de estados; eficiencia energética.

Resumen

Las interfaces de conversión de potencia han evolucionado con el tiempo para optimizar sistemas y obtener ahorro de energía en muchas industrias, incluida la aeroespacial. El sistema eléctrico de potencia (EPS) ha sido la falla más común en las misiones espaciales, por lo que se diseñó una plataforma de pruebas para celdas electroquímicas para prevenir futuras fallas. Este proyecto creó una plataforma que incluye controladores digitales de corriente y voltaje, implementados con un compensador PID basado en software diseñado con MATLAB y Simulink. El compensador se programó en un PIC para controlar la interfaz de conversión de potencia. Finalmente, se desarrolló la PCB y una representación en 3D de la plataforma para probar celdas electroquímicas y validar su funcionamiento.

Keywords

Electrochemical cell; lithium-ion; digital voltage and current control; state machine; energy efficiency.

Abstract

Power conversion interfaces have evolved over time to optimize systems and obtain energy savings in many industries, including aerospace. The electrical power system (EPS) has been the most common failure in space missions, so a test platform for electrochemical cells was designed to prevent future failures. This project created a platform that includes digital current and voltage controllers, implemented with a software-based PID compensator designed with MATLAB and Simulink. The compensator was programmed on a PIC to control the power conversion interface. Finally, the PCB and a 3D representation of the silver-form were developed to test electrochemical cells and validate their operation.

Introducción

La industria espacial ha experimentado un progreso notable en el uso de satélites CubeSat [1], que se han convertido en una innovación crucial para el desarrollo de diversas aplicaciones espaciales, como educación, teledetección, ciencia y defensa [2]. Con la creciente demanda de estas plataformas [3], la necesidad de fuentes de energía confiables y dinámicas, capaces de mantener el suministro de energía incluso en momentos críticos, se ha intensificado. Aquí es donde las celdas electroquímicas han ganado protagonismo en los últimos años, gracias a su capacidad para ser recargadas y su comportamiento dinámico en general [4]. Sin embargo, para su implementación correcta, es esencial caracterizar su comportamiento dinámico durante el proceso de pruebas en tierra para generar rutinas de respaldo y proteger el sistema contra cualquier escenario crítico [5]. En este sentido, el estado de carga (SoC) es un parámetro fundamental, que debe estimarse con precisión [6], por lo que se han propuesto varios métodos, incluido el método de recuento de Coulomb [7][8][9]. Además, el sistema de distribución de energía debe tener un módulo de control y regulación eficiente, capaz de mantener el proceso dinámico de carga y descarga de las baterías bajo parámetros que mantengan el estado de salud óptimo (SOH) durante toda la misión [10]. En este contexto, el presente trabajo

tiene como objetivo diseñar un sistema de control y regulación eficiente para el prototipo de cargador de batería desarrollado en el Laboratorio SETEC, con miras a su implementación en futuras misiones espaciales.

Máquina de estados

El desarrollo de una máquina de estados finitos fue esencial para ejecutar ciclos de carga y descarga en celdas electroquímicas y monitorear sus parámetros como corriente, voltaje, carga y estado de carga [11] [12]. La máquina consta de cinco estados fundamentales y se implementa mediante dos microcontroladores: *MCU_M*, que contiene el programa de la máquina de estados, y *MCU_S1*, que contiene los algoritmos de control de conversión de energía. Los cinco estados son Inicialización, Carga, Espera, Descarga y Fin. Inicialización es responsable de inicializar el proceso y obtener la entrada del usuario sobre el número de ciclos a aplicar a la celda especificada. Carga realiza el proceso de carga hasta que el voltaje y la corriente de la batería alcanzan valores predeterminados. Espera garantiza que la celda tenga un período de descanso entre cada ciclo de carga y descarga para estabilizarse. El estado de Descarga descarga la celda hasta que su voltaje alcanza un valor predeterminado. Finalmente, el estado de Fin termina el ciclo y devuelve el sistema al estado inicial para el siguiente ciclo.

Diseño de controladores digitales

Para esta parte, el enfoque se centra en el microcontrolador *MCU_S1* mencionado anteriormente, donde se desarrollaron controladores de voltaje y corriente para cada proceso dinámico. Con este propósito, se presentan los criterios de diseño seguidos para dicho desarrollo, que se pueden ver en el cuadro 1.

Cuadro 1. Parámetros de operación para la plataforma de pruebas.

Parámetro	Magnitud
Frecuencia de conmutación f_s	125kHz
Voltaje de entrada V_g	12V
Voltaje de referencia V_{ref}	4,2V
Corriente de referencia I_{ref}	1A

Estos parámetros de funcionamiento se definieron en función de los requisitos del sistema establecidos por las necesidades del cliente. Se presenta el diseño e implementación de los controladores de voltaje y corriente en forma abstracta a continuación. Para este propósito, se consideró inicialmente un convertidor Buck bidireccional con configuración síncrona como planta e interfaz de conversión de energía [13]. Ha sido optimizado de acuerdo con los requisitos de eficiencia energética propuestos para este proyecto, como se muestra en la Fig. 1.

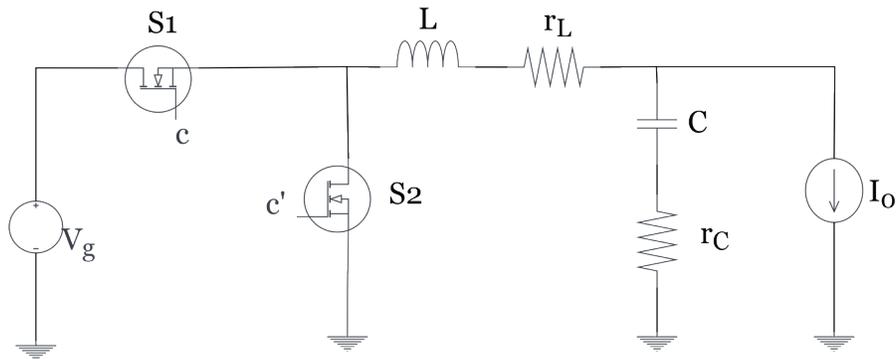


Figura 1. Convertidor Buck síncrono.

Como se puede ver, se ha utilizado un Mosfet de doble canal N para el conmutador síncrono requerido [13]. En el caso de los elementos reactivos seleccionados para el filtro, tenemos una configuración de filtro paso bajo, como lo requiere esta topología, también se han seleccionado parámetros para mantener una corriente $i_{ripple}(t)$ inferior al 10 %, y un voltaje $v_{ripple}(t)$ inferior al 1 %. A partir de un estudio de mercado, se obtuvieron componentes comerciales con los parámetros mostrados en el cuadro 2.

Cuadro 2. Parámetros de los componentes comerciales de los reactantes seleccionados.

Parámetro	Inductor	Capacitor
Inductancia H	470 μH	-
Capacitancia C	-	470 μF
Resistencia serie equivalente ESR	91,8 $m\Omega$	20 $m\Omega$

A continuación, se definieron 2 configuraciones del sistema, para el control de voltaje se ha definido $G_{vu}(z)$ donde la entrada corresponde a V_g de la fuente y la salida a v_c del capacitor. Para el control de corriente se ha definido $G_{iu}(z)$ donde la entrada corresponde a la corriente de carga I_o y la salida corresponde a la corriente en la bobina i_L . Ambos sistemas se han definido en el dominio de frecuencia Z , ya que los controladores corresponden a un esquema digital, como se puede ver en la figura 2.

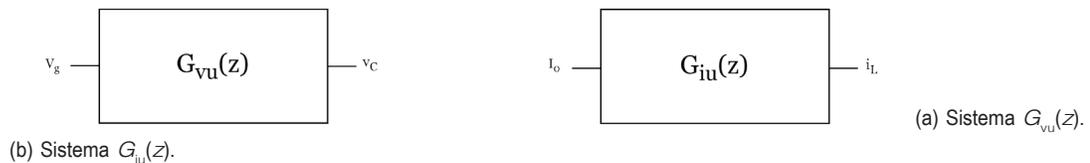


Figura 2. Sistemas SISO a modelar para el control CC-CV de la planta.

Ahora, una vez obtenida la estructura de los sistemas, el siguiente paso es obtener las funciones de transferencia de cada sistema necesarias para el diseño de los controladores.

Inicialmente, se plantean las ecuaciones diferenciales de la corriente y el voltaje de la planta optimizada de la figura 1 utilizando mallas [14].

La suma de todos los voltajes presentes en el circuito se puede ver en la ecuación 1.

$$\frac{di_L}{dt}L = -iL(t)(r_C + r_L) - V_C(t) + V_g - I_0r_C \quad (1)$$

Y despejando la variable de la inductancia, se obtiene la ecuación:

$$\frac{di_L}{dt} = -iL(t)\frac{(r_C + r_L)}{L} - \frac{V_C(t)}{L} + \frac{V_g}{L} - \frac{I_0r_C}{L} \quad (2)$$

Ahora, con respecto a la corriente, en la ecuación 1 se puede ver la suma de todas las corrientes presentes en el circuito.

$$C\frac{dV_C}{dt} = iL(t) - I_0 \quad (3)$$

Y despejando la variable de la capacitancia, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{dV_C}{dt} = \frac{iL(t)}{C} - \frac{I_0}{C} \quad (4)$$

Ahora, una vez obtenidas las ecuaciones diferenciales que describen la corriente y el voltaje en el circuito, se ha procedido a obtener las ecuaciones de espacio de estados. Para los fines de este circuito, es necesario obtener las ecuaciones para el estado activado y para el estado desactivado. En las ecuaciones 5 y 6 se presentan las ecuaciones de espacio de estados en su forma matricial para el convertidor *Buck* [15].

$$\begin{bmatrix} \frac{di_L}{dt} \\ \frac{dV_C}{dt} \end{bmatrix} = A_C \begin{bmatrix} i_L(t) \\ V_C(t) \end{bmatrix} + B_C \begin{bmatrix} V_g \\ I_0 \end{bmatrix} \quad (5)$$

$$\begin{bmatrix} \frac{di_L}{dt} \\ \frac{dV_C}{dt} \end{bmatrix} = A_C \begin{bmatrix} i_L(t) \\ V_C(t) \end{bmatrix} + B_C \begin{bmatrix} V_g \\ I_0 \end{bmatrix} \quad (6)$$

Para la representación de las matrices en el estado desactivado se utiliza un subíndice 0 para cada matriz y en el estado activado un 1. Desarrollando las matrices con las ecuaciones 2 y 4, obtenemos las matrices A_1 y A_0 que son iguales:

$$A_0 = A_1 = \begin{bmatrix} -\frac{r_C + r_L}{L} & -\frac{1}{L} \\ \frac{1}{C} & 0 \end{bmatrix}$$

En el caso de las matrices B_0 y B_1 , se presenta una pequeña variación, como se puede observar con respecto al valor de V_g ya que está directamente afectado por el voltaje de la fuente, como se observa en la ecuación 5, por lo que cuando el MOSFET está apagado, este valor es igual a 0, como se muestra a continuación:

$$B_0 = \begin{bmatrix} 0 & \frac{r_c}{L} \\ 0 & -\frac{1}{C} \end{bmatrix}$$

$$B_1 = \begin{bmatrix} \frac{1}{L} & \frac{r_c}{L} \\ 0 & -\frac{1}{C} \end{bmatrix}$$

Finalmente, las matrices de salida C_c y D_c :

$$C_1 = C_0 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ r_c & 1 \end{bmatrix}$$

$$D_c = 0$$

Dado que tenemos un sistema discreto para la representación del sistema y su implementación se llevó a cabo en un entorno digital, definimos tiempos de ejecución y muestreo relevantes para el desarrollo de los controladores, que se pueden ver en el cuadro 3.

Cuadro 3. Parámetros de tiempo para el controlador digital.

Parámetro	Magnitud
Tiempo de ejecución del algoritmo de control t_{ctrl}	8 μs
Período de conmutación T_s	8 μs
Tiempo de retardo t_{DPWM}	4 μs
Tiempo de retardo t_d	12 μs

Posteriormente, siguiendo el método de modulación Trailing-Edge, se obtuvieron las funciones de transferencia para el voltaje y la corriente, que se pueden ver en las ecuaciones 7 y 8 [15].

$$G_{vU}(z) = \frac{0,00235z + 0,001124}{z^2 - 1,998z + 0,9981} \quad (7)$$

$$G_{iU}(z) = \frac{0,00235z + 0,001124}{z^2 - 1,998z + 0,9981} \quad (8)$$

La figura 3 muestra la estructura del diagrama de bloques para el controlador CC-CV, que es básicamente un sistema de doble retroalimentación, uno para la corriente y otro para el voltaje.

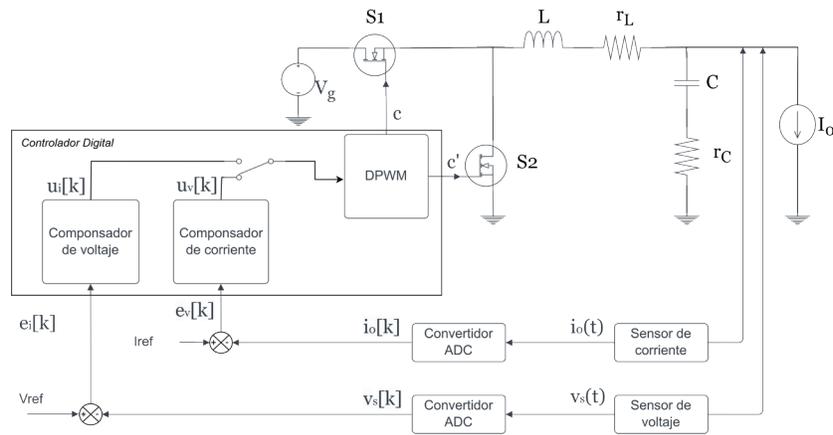


Figura 3: Estructura del controlador CC-CV para el convertidor Buck.

En términos de requisitos de control, se seleccionaron valores aceptables para este proyecto, que se muestran en el cuadro 4 para el modo de voltaje y en la tabla para el modo de corriente siguiendo estos requisitos, los controladores PID fueron diseñados mediante un análisis basado en los diagramas de Bode proyectados por las funciones de transferencia, dicho análisis se realizó utilizando MATLAB para los cálculos e iteraciones necesarias para optimizar las constantes a través del proceso de verificación de los controladores.

Cuadro 4. Requisitos de control del modo de voltaje.

Parámetro	Magnitud
Tiempo de estabilización $t_{2\%}$	$< 100 \text{ ms}$
Porcentaje de sobreimpulso %SI	$< 5\%$
Porcentaje de $v_{\text{ripple}}(t)$	$< 1\%$
Error en estado estacionario e_{ss}	$< 3\%$

Cuadro 5. Requisitos de control del modo de corriente.

Parámetro	Magnitud
Tiempo de estabilización $t_{2\%}$	$< 50 \text{ ms}$
Porcentaje de sobreimpulso %SI	$< 15\%$
Porcentaje de $i_{\text{ripple}}(t)$	$< 10\%$
Error en estado estacionario e_{ss}	$< 3\%$

Las constantes obtenidas para el PID de voltaje son las siguientes:

$$K_p = 3,0620$$

$$K_i = 0,0030$$

$$K_d = 129,1296$$

Y para el controlador PI de corriente:

$$K_p i = 1,7127$$

$$K_i i = 0,1552$$

Es importante destacar que estos controladores PID y PI se han desarrollado bajo el algoritmo de Euler. Siguiendo dicha estructura, se realizó una simulación en MATLAB para determinar los resultados de sus características dinámicas y estáticas.

Estas simulaciones cumplieron satisfactoriamente con los requisitos de control propuestos previamente, por lo que hemos continuado con las pruebas experimentales, utilizando una plataforma de pruebas que ha sido modificada a nivel de hardware con los componentes de la planta optimizada, que se ha presentado anteriormente. Para ello, se ha desarrollado el programa de control en el entorno MPLAB en lenguaje C, además, se ha programado en un PIC de la plataforma de pruebas que representa *MCU_S1*.

Resultados

Como prueba experimental inicial, se verificaron las características dinámicas de la respuesta de cada controlador.

Se utilizó el software de comunicación serial RealTerm y un cable de comunicación UART FTDI para las pruebas. La respuesta al escalón de ambos controladores se obtuvo de forma independiente para verificar las características dinámicas y estáticas del sistema. La respuesta del sistema para controlar el voltaje y la corriente de salida se obtuvo configurando la función de disparo en el osciloscopio.



Figura 4. Respuesta al escalón del sistema al controlar el voltaje constante.

Para el controlador CV, se utilizó un voltaje de suministro constante de 12V y una corriente de suministro de 2A, y se conectó una carga resistiva de 100 Ω en lugar de una celda electroquímica para el control óptimo. La respuesta al escalón obtenida tuvo un tiempo de establecimiento de 20 ms y un sobrepico del 4,76 %.

Para el controlador CC, se utilizó un voltaje de suministro constante de 12V y una corriente de suministro de 2A, y se conectó una resistencia de carga de 6 Ω para controlar la corriente de 0,5A. La respuesta al escalón obtenida tuvo un tiempo de establecimiento de 4,6ms y un sobrepico del 0,16 %.



Figura 5. Respuesta al escalón del sistema al controlar la corriente constante.

Así, se verificaron los parámetros dinámicos tanto de los controladores de voltaje como de corriente para cumplir con los requisitos de diseño.

Consecuentemente, se presentan los resultados de las pruebas de carga utilizando los dos controladores CC y CV para diferentes corrientes de carga, así como el comportamiento del ciclo de trabajo durante el proceso. Los resultados se obtuvieron utilizando un script de Python que decodificó la señal hexadecimal enviada por el PIC a través de la comunicación UART a la PC y guardó los datos en un archivo CSV.

En primer lugar, se realizó una prueba de carga completa en una celda electroquímica Sanyo 18650. La celda se descargó inicialmente a un valor cercano a 3,1 V a 1 A antes de la prueba. Se seleccionó una corriente de referencia de 1 A para la prueba, y se utilizaron los controladores CC y CV. La Fig. 6 muestra el resultado de la prueba, que duró aproximadamente 4 horas y 1 minuto, una duración razonable para este tipo de celda y corriente en la etapa CC. La transición de CC a CV se ejecutó de manera efectiva, ya que el control constante de corriente se cambió al control constante de voltaje a 4,2 V. Durante la etapa CV, se permitió que la corriente bajara por debajo de 100 mA para completar la carga, como se automatizaría mediante la máquina de estados. Las características estáticas del sistema durante la etapa CC se midieron, arrojando $i_{ripple}(t)$ 1,1 % y un error de estado estacionario promedio de e_{ss} 0,7836 %. Estos valores cumplen con los requisitos.

Para verificar el funcionamiento del ciclo de trabajo, se tomó una señal de uno de los terminales de los Mosfet utilizando un osciloscopio. La forma de onda del ciclo de trabajo justo antes del final de la prueba se muestra en la Fig. 8.

El valor promedio del ciclo de trabajo durante la etapa CV fue de 179, que corresponde a 34,96 %. Esto significa que para obtener el voltaje de referencia en la salida, el control debe proporcionar el 34,96 % del voltaje de entrada, que es 4,195 V en este caso.

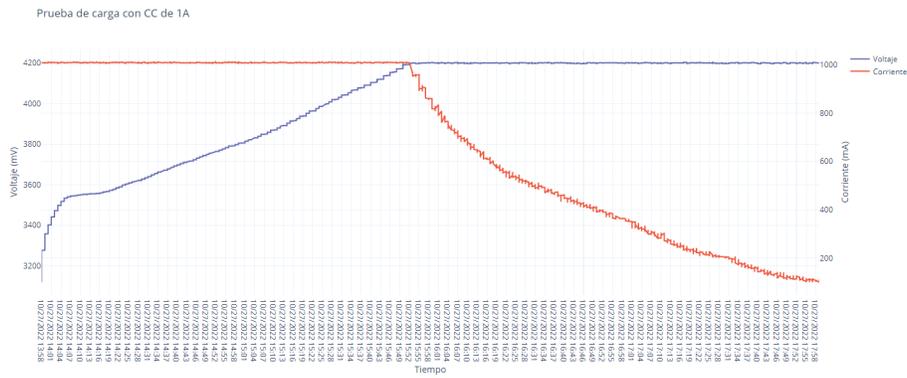


Figura 6. Gráfica resultante de la prueba de carga con 1 A DC.

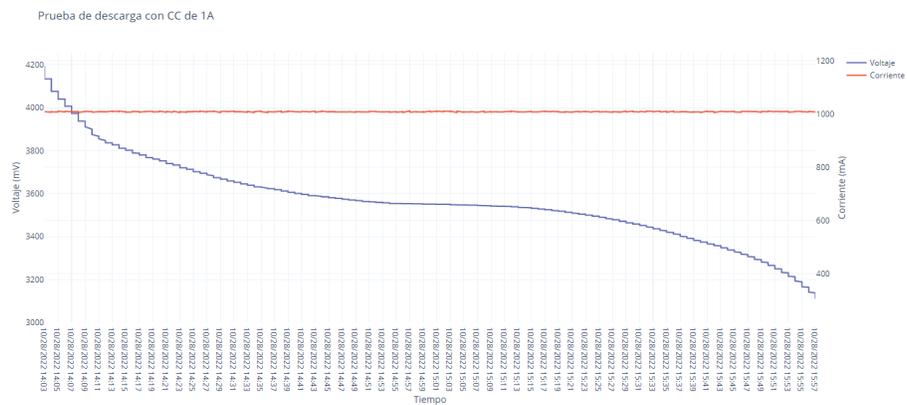


Figura 7. Gráfica resultante de la prueba de descarga con 1 A DC.

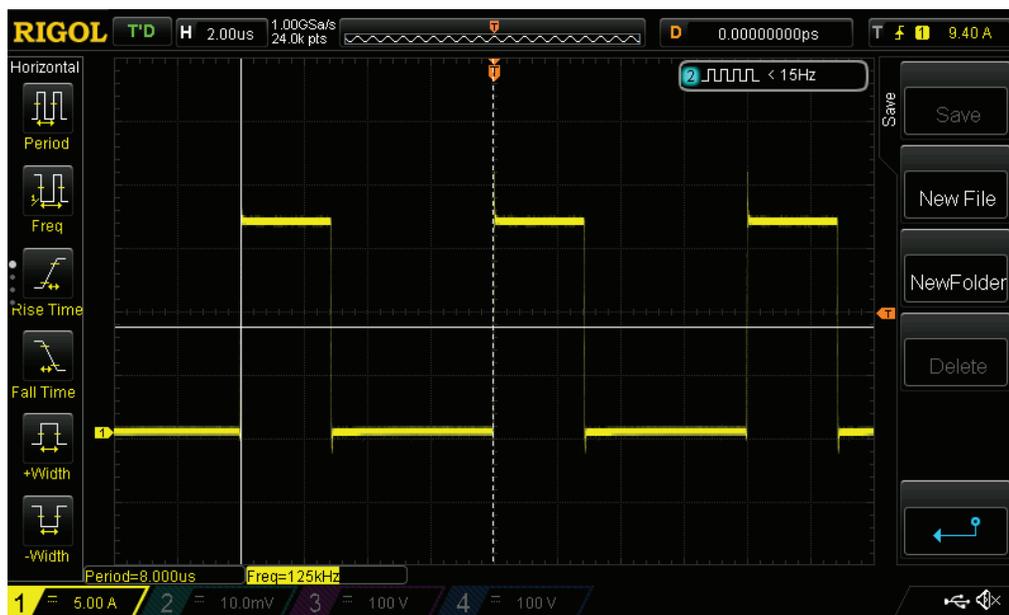


Figura 8. Ciclo de trabajo visto desde el osciloscopio durante el control CV para la prueba de carga de 1 A.

La forma de onda capturada también muestra que la frecuencia y el período coinciden con las especificaciones propuestas en las Tablas 1 y 3. La frecuencia propuesta f_s era de 125 kHz con un período T_s de 8 μ s, y la forma de onda capturada mostró una duración del Mosfet de aproximadamente 2,8 μ s o 35 % del período, lo que está cerca del valor promedio obtenido de los valores numéricos enviados a la PC durante el experimento de control CV.

Finalmente, se presentan los resultados de la prueba de descarga. La celda se descargó a una corriente constante de 2 A hasta que el voltaje cayó a 2,7 V,

y los resultados se obtuvieron utilizando el controlador CC. Las características estáticas del sistema se midieron, arrojando $i_{\text{ripple}}(t) \approx 0,63 \%$ y un error promedio en estado estacionario de $e_{\text{ss}} \approx 1,551$.

Conclusiones

Se diseñó un sistema basado en los requisitos propuestos para el proyecto, con características específicas que hacen que el producto sea innovador. La selección de topologías es importante para la eficiencia del convertidor y la selección de componentes para el diseño.

Los controles digitales o controles basados en software tienen limitaciones estrictas con respecto a la frecuencia de conmutación debido a la falta de integración de filtros paso bajo para eliminar armónicos producidos en frecuencias externas.

Se diseñó una máquina de estados para ejecutar los procesos descritos para la carga y descarga adecuadas de las celdas electroquímicas, así como su posible implementación junto con los compensadores digitales desarrollados.

Se obtuvieron de manera efectiva parámetros dinámicos y estáticos bajo los valores establecidos al comienzo del proyecto, y su correcta implementación en el sistema garantizó procesos de carga y descarga efectivos. Además, el correcto funcionamiento del ciclo de trabajo se demostró mediante el osciloscopio.

Cada segmento de la plataforma se integró con éxito, incluido el desarrollo de la PCB y la representación 3D del sistema físico integrado en una carcasa de acrílico.

Agradecimientos

Agradecemos a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión por financiar el proyecto principal de esta investigación, titulado “Desarrollo de un sistema integrado para la prueba de sistemas de potencia CubeSat (1341022)”.

Referencias

- [1] C. A. C. Thyro Villela, «Towards the Thousandth CubeSat: A Statistical Overview,» *Hindaw International Journal of Aerospace Engineering*, vol. 2019, marzo de 2019.
- [2] ACAE, *Proyecto Irazú*, Agosto de 2018. dirección: <http://irazu.acae-ca.org/>.
- [3] Z. Gao, D. Chen, W. Peng, Y. Liu y T. Zhang, «A smart battery charger based on state machine with temperature compensation,» *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 9, pp. 1989-1997, 2014.
- [4] Nanosats.eu, *Power Systems (EPS), Batteries, Solar Panels on CubeSats*, Enero de 2022. dirección: <https://www.nanosats.eu/ecosystem#eps>.
- [5] N. Mohan y G. Bhuvaneshwari, «Design and implementation of a novel high-efficiency, high-power density lithium-ion battery charger,» *Journal of Energy Storage*, vol. 25, p. 100 851, 2019.



- [6] X. Li, X. Liu, B. Zhang, X. Yang y X. Zhang, «Real-time state-of-charge and power capability estimation for lithium-ion battery based on an adaptive hybrid modeling approach,» *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 66, n.o 3, pp. 2217-2226, 2018.
- [7] G. L. Plett, *Battery Management Systems. Equivalent-Circuit Methods*. Artech House.
- [8] C. Valdivia Miranda, «Diseño de un BMS para baterías de tecnología Li-ion,» Tesis de Máster, Ingeniería de Telecomunicación, Universitat Oberta de Catalunya, junio de 2018.
- [9] D. Quintana Bea, «Diseño de celdas y BMS para una batería de ion-litio integrada en un prototipo de moto de competición totalmente eléctrica,» Tesis de grado, Escuela de Ingeniería en Tecnologías Industriales de la Universidad Politécnica de Valencia, 2020.
- [10] Y. Liu, W. Li, Y. Li y J. Li, «A review of battery management systems for electric vehicles: Challenges and opportunities,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 127, p. 109 883, 2020.
- [11] A. S. Abdel-Khalik, A. M. Massoud, S. M. Ahmed y A. Al-Durra, «Design of an Automatic Battery Charge-Discharge Machine for EV Applications,» *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 30, n.o 3, pp. 1337-1350, 2015.
- [12] J. Campbell y K. Furuta, «Characterization of Li-ion battery performance using a charge-discharge rate test,» *Journal of Power Sources*, vol. 113, pp. 390-394, 2 2003.
- [13] R. W. Erickson y D. Maksimovic, *Fundamentals of Power Electronics*, Enero de 2001.
- [14] E. Setiawan, T. Hirata y I. Hodaka, «Steady state symbolic analysis of buck converter using fourier series,» en *2017 2nd International Conference on Frontiers of Sensors Technologies (ICFST)*, 2017, pp. 299-303. doi: 10.1109/ICFST.2017.8210523.
- [15] L. Corradini, D. Maksimovic, P. Mattavelli y R. Zane, *Digital Control of High-Frequency Switched-Mode Power Converters* (IEEE Press Series on Power and Energy Systems). Wiley, 2015, isbn: 9781118935101. dirección: <https://books.google.co.cr/books?id=FMlCCQAAQBAJ>.

Evaluación de la exposición laboral a compuestos orgánicos volátiles (COV). Caso de estudio en una empresa química

Occupational exposure assessment to volatile organic compounds (VOC). A case study in a chemical company

Josué A. Villalobos-Morales¹, Jose Carlos Mora-Barrantes², José Pablo Sibaja-Brenes³, Germán Zárate-Montero⁴, Rosa Alfaro-Solís⁵, Henry Borbón-Alpizar⁶, Alexa Retana-Díaz⁷

Fecha de recepción: 10 de agosto, 2023
Fecha de aprobación: 11 de diciembre, 2023

Villalobos-Morales, J.A; Mora-Barrantes, J.C; Sibaja-Brenes, J.P; Zárate-Montero, G; Alfaro-Solís, R; Borbón-Alpizar, H; Retana-Díaz, A. Evaluación de la exposición laboral a compuestos orgánicos volátiles (COV). Caso de estudio en una empresa química . *Tecnología en Marcha*. Vol. 37, Nº 3. Julio-Setiembre, 2024. Pág. 141-155.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v37i2.6837>

- 1 Laboratorio de Química de la Atmósfera, Escuela de Química, Universidad Nacional (LATAQ-UNA). Costa Rica.
- 2 Laboratorio de Química de la Atmósfera, Escuela de Química, Universidad Nacional (LATAQ-UNA). Costa Rica.
- 3 Laboratorio de Química de la Atmósfera, Escuela de Química, Universidad Nacional (LATAQ-UNA). Costa Rica.
 jose.sibaja.brenes@una.ac.cr
- 4 Laboratorio de Química Orgánica SIUA, Escuela de Química, Universidad Nacional. Costa Rica.
- 5 Laboratorio de Química Orgánica SIUA, Escuela de Química, Universidad Nacional. Costa Rica.
- 6 Laboratorio de Química Orgánica SIUA, Escuela de Química, Universidad Nacional. Costa Rica.
 henry.borbon.alpizar@una.ac.cr
- 7 Laboratorio de Química de la Atmósfera, Escuela de Química, Universidad Nacional (LATAQ-UNA). Costa Rica.

Palabras claves

Exposición laboral; compuestos orgánicos volátiles (VOC); cromatografía de gases-detector ionización (GC-FID); riesgo químico.

Resumen

El sitio de estudio es una empresa dedicada a la fabricación y la comercialización de productos para pinturas y productos cosméticos. Se determinó la exposición laboral mediante la cuantificación de las concentraciones ambientales y análisis de factores de riesgo laboral, mediante la aplicación de la metodología del Instituto Nacional de Investigación de Seguridad de Francia (INRS) denominada "Riesgo químico: sistemática para la evaluación higiénica". La metodología implementa un análisis global de las condiciones de uso y almacenamiento de los productos químicos por medio de listas de chequeo y encuestas, tomando en cuenta factores como: proceso productivo, condiciones de infraestructura, además de la determinación y la cuantificación de contaminantes atmosféricos internos mediante la técnica de cromatografía de gases (GC). Se detectaron y cuantificaron 22 contaminantes atmosféricos mediante GC; el isocianato de *N*-butilo sobrepasó los valores límites ambientales de exposición diaria (VLA-ED) del Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar en el Trabajo (INSSBT) de España. Este contaminante se asocia con afectaciones a la salud tales como: padecimientos de síntomas de alergia o asma. La determinación de la exposición laboral a disolventes orgánicos volátiles en el proceso productivo demostró niveles de riesgo químico muy elevados en 4 compuestos analizados, lo que implica modificar las condiciones de trabajo con el fin de prevenir afectaciones a la salud de los trabajadores. Finalmente, se incluyó un plan con medidas correctivas para el adecuado uso y almacenamiento de sustancias químicas.

Keywords

Occupational exposure; volatile organic compounds (VOCs); gas chromatography-ionization detector (GC-FID); chemical risk.

Abstract

The present investigation project was developed in a chemical company which develops, manufactures and trade resins for paints and cosmetic products. The occupational exposure of workers assessment (OEWA) to volatile organic compounds (VOC) was determined by using a methodology named "Chemical risk: systematic for hygienic evaluation", develop by the French National Institute for Security Research (INRS). The assessment analysed general aspects such VOC environmental concentrations and the evaluation of occupational risk factors chemical products handling and their storage conditions. To gather the necessary data, *in situ* instrumental tools as site inspections, checklists, and surveys, among others were used. The global evaluation chemical risk assessment also included the following: production process analysis, infrastructure conditions inspection and quantification of internal atmospheric pollutants through the gas chromatography technique (GC). Related with the experimental VOC determination, a total of 22 chemical pollutants were quantified (GC Technique). The N-Butyl was the only compound that exceeded the Threshold Limit Value (TLA) recommended by the Spain National Institute for Safety and Health (INSSBT). The N-butyl is related to health effects such skin allergies and asthma. The results gathered from the OEWA to VOC shows high chemical risk level for 4 chemical compounds. These results indicate the need to prevent worker health

effects by modification of some labour conditions. As part of the research and to correct and to prevent future chemical risks an action plan was developed, especially focused on the handling, exposure, and use of chemical volatile organic compounds.

Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son un parámetro para la determinación de la calidad del aire en interiores y exteriores, debido a que participan en reacciones atmosféricas como la formación de smog fotoquímico. Las emisiones de los COV permanecen en la atmósfera, generando un aumento de la capacidad de oxidación de esta, produciendo afectaciones negativas a la salud humana [1], [2]. Además de los efectos en el ambiente, los COV también generan impactos directos negativos sobre la fisiología humana debido a su toxicidad. Se han realizado estudios que comprueban que la exposición directa a los COV puede provocar efectos crónicos o agudos en los sistemas; respiratorio, hematopoyético y nervioso central, además de otros efectos como irritación sensorial, alergias y asma [3]. Los efectos sobre la salud de las personas de los COV pueden ser crónicos y agudos, dependiendo del nivel de toxicidad de la sustancia y del tiempo de exposición. Los efectos tóxicos con toxicidad aguda son: la irritación y la corrosión sobre la piel y ojos [4], [5]. En cuanto a los efectos crónicos se pueden mencionar: neurotoxicidad, genotoxicidad, carcinogenicidad y efectos reproductivos [4].

Otros parámetros utilizados para definir la toxicidad de los compuestos químicos y principalmente para evaluar los efectos de la exposición a los productos químicos en ambientes laborales internos, son los valores límites ambientales (VLA), los cuales son valores de referencia para las concentraciones de los agentes químicos presentes en el aire, y representan las condiciones laborales de la mayoría de los trabajadores, a factores de exposición día tras día, durante toda su vida laboral, sin sufrir efectos adversos para su salud [6]. Paralelo al conocimiento de los valores límites ambientales y de los niveles de exposición laboral de los trabajadores a determinadas sustancias químicas, la gestión del riesgo químico y su evaluación implica el uso de metodologías para la evaluación de la exposición a sustancias químicas [7].

Algunas metodologías se basan en la medición de variables que permiten cuantificar la magnitud del contaminante en el ambiente laboral y el grado de incidencia en los trabajadores. Generalmente, solo se cuantifica la exposición por vía inhalatoria y el resultado de la evaluación es comparado con los valores límites ambientales (VLA), según la duración de exposición del trabajador a la sustancia química [7] - [10]. Debido a la diversidad de actividades donde se utilizan sustancias químicas es necesaria la aplicación de una metodología para la evaluación del riesgo que sea inherente con las condiciones específicas de almacenamiento, uso y exposición a sustancias químicas. Se requiere, por lo tanto, una metodología que contemple la cantidad manipulada de sustancia peligrosa, las condiciones de ventilación del laboratorio, la presencia de capillas de extracción de gases, las condiciones de almacenamiento, el grado de protección respiratoria y la protección dérmica de los trabajadores, entre otros factores de riesgo [9], [11].

Actualmente se destacan dos metodologías para la evaluación de riesgo químico, la del modelo británico COSHH Essentials, desarrollado por el Ejecutivo de Salud y Seguridad (HSE, por sus siglas en inglés) y el modelo francés del Instituto Nacional de Investigación en Seguridad (INRS, por sus siglas en inglés). El modelo británico proporciona un diagnóstico inicial del nivel de riesgo, comprende la etapa de estimación del riesgo (potencial) y utiliza un procedimiento para determinar las medidas de control adecuadas a la operación que se está evaluando [12], [13]. El método del INRS es el mayormente aplicado, debido a que realiza una estimación más

ajustada a la realidad del ambiente laboral objeto de estudio, considerando una mayor cantidad de variables. Este método es adaptado y utilizado por el Instituto de Higiene en el trabajo de España para la evaluación de riesgos laborales (INSHT) [14].

Existen diferentes estudios, tanto a nivel nacional e internacional respecto al riesgo químico producto de la exposición laboral a sustancias químicas y sus efectos en la salud de los trabajadores [15] - [19]. El Departamento de Ingeniería de Salud Ocupacional de la Universidad de Ciencias Médicas, evaluaron la exposición ocupacional de trabajadores a disolventes orgánicos mixtos, en una industria automotriz en Irán. Se realizaron diferentes evaluaciones del ambiente laboral de los trabajadores con contacto directo a los disolventes. Los resultados indicaron concentraciones superiores a los límites de exposición recomendados por el NIOSH. La exposición de los trabajadores a estas concentraciones se puede relacionar con cambios neuroconductuales en los dominios de memoria y de reacción de estos [15].

Por su parte expertos en el campo de la salud ocupacional como Yuichi Miyake, Masahiro Tokumura y Takashi Amagai, han liderado proyectos de investigación en Japón, con relación a la concentración de disolventes orgánicos volátiles en ambientes laborales en fábricas de automóviles. Estos investigadores evaluaron la concentración ambiental-laboral de compuestos como tolueno, acetona, ciclohexanona y acetato de etilo. Una elevada concentración de tolueno por encima de los límites permisibles en la zona de trabajo fueron los resultados más relevantes, la cual se puede asociar a un alto riesgo de padecer hipertensión cuando se sobrepasan los límites permisibles recomendados por la Asociación Japonesa de Seguridad y Salud Industrial (JISHA) [16].

En Costa Rica también se ha realizado estudios sobre exposición laboral y efectos sobre la salud de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) en ambientes externos de trabajo. En el 2013 se realizó una propuesta por parte del Instituto Tecnológico de Costa Rica (ITCR) para el tratamiento de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles en una planta de refinería de Petróleo [18]. Para el 2007, se realizó un inventario de compuestos tóxicos peligrosos en el aire de la Gran Área Metropolitana (GAM), estimándose que las emisiones de compuestos tóxicos como tolueno, metano, xileno, formaldehído y benceno son de 6,974 ton/año, representando el 80 % de las emisiones antropogénicas [19]. Estas investigaciones han utilizado procedimientos analíticos para la determinación de los COV basados principalmente en el método de cromatografía de gases (GC), el cual permite una fácil y rápida identificación y cuantificación de los compuestos presentes en el ambiente laboral [20].

No obstante, es importante indicar que la evaluación a la exposición de disolventes orgánicos no se debe fundamentar solamente en la medición de su concentración ambiental en el medio laboral y su posterior comparación con los límites ambientales permitidos. Según diferentes organismos y normativas, se hace además necesario un análisis del proceso productivo, del diseño de la infraestructura, de las condiciones de uso y del almacenamiento de los productos químicos, así como la disponibilidad de los materiales y equipos de seguridad, entre otros factores de riesgo [21], [22].

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la exposición laboral a compuestos orgánicos volátiles de trabajadores de un proceso productivo de fabricación de plaguicidas y otros productos químicos de uso agropecuario, mediante la cuantificación de las concentraciones ambientales y el análisis de factores de riesgo laboral para la definición del nivel de afectación en la salud de los trabajadores.

Materiales y métodos

Análisis de las condiciones de uso y almacenamiento de productos químicos

Durante el 2022, se estudió el proceso productivo de la empresa con el fin de identificar los principales peligros y riesgos químicos presentes en el ambiente interno. Se recopiló la información mediante visitas de campo y entrevistas, generando un inventario de las propiedades físicas, químicas y toxicológicas de los productos químicos almacenados y utilizados en la empresa. La lista de chequeo y/o entrevista realizada y aplicada, así como las visitas de campo se llevaron a cabo bajo el análisis de aspectos y criterios indicados en instrumentos de organizaciones como INSHT, OSHA, EPA, NIOSH. Los instrumentos de campo evaluaron situaciones del sitio de estudio como: (1) las condiciones, medidas y equipos de seguridad y protección personal utilizados durante el uso y el almacenamiento de los productos químicos; (2) las condiciones infraestructurales de la empresa en términos de seguridad industrial y salud ocupacional; (3) los procesos de formación y capacitación de trabajadores en temas relacionados con exposición a sustancias químicas; (4) la gestión administrativa y operativa de productos químicos por parte de la gerencia de la empresa.

Los instrumentos para la evaluación de campo se validaron mediante un grupo focal conformado por tres profesionales relacionados con el tema de exposición laboral a sustancias químicas. Las entrevistas sobre condiciones y uso de sustancias químicas se aplicaron a los funcionarios relacionados directa e indirectamente con la gestión de productos químicos. Los funcionarios y los sitios evaluados se definieron según los principales factores de riesgos identificados en la empresa.

Cuantificación de la concentración ambiental de los compuestos orgánicos volátiles

Se definieron tres puntos de muestreo para cuantificar la concentración de compuestos orgánicos volátiles. Los puntos de muestreo se identificaron una vez realizado el análisis completo del proceso productivo y de los principales factores de riesgo, así como las principales fuentes de generación de compuestos orgánicos volátiles. Se definieron 2 puntos en el área administrativa y dos zonas de muestreo en el área de formulaciones químicas de productos comerciales, así como 3 puntos en el área de almacenamiento de los productos químicos.

En cada punto de muestreo se realizó la cuantificación de compuestos orgánicos volátiles durante 4 días laborales diferentes (Jornada laboral de 8 horas). Para esto se utilizó un automuestreador de campo CHEM-ID. Mediante este equipo se detectó y cuantificó *in situ* la concentración de COV por medio la técnica de cromatografía de gases: el equipo se estabilizó durante 15 minutos antes de iniciar el proceso de muestreo, luego se realizó la recolección de la muestra que fue almacenada en un preconcentrador. En este punto el equipo se calentó a una temperatura inicial de 40 °C y gradualmente alcanzó los 150 °C, temperatura a la cual los compuestos orgánicos volátiles se detectaron.

Nivel de riesgo químico producto de la exposición a los compuestos orgánicos volátiles

La evaluación del nivel del riesgo químico vía inhalación se realizó mediante el método de la INRS descrito en la Guía del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España (INSHT) [14]. Se evaluaron aspectos relacionados con las sustancias químicas y condiciones del sitio de estudio como: la clase de peligro según frases de seguridad de las sustancias en sus hojas MSDS, cantidad de sustancia química utilizada, la frecuencia de exposición a la sustancia química, la exposición potencial, la volatilidad, el procedimiento de uso, la protección colectiva y los valores límites ambientales.

Resultados y discusión

Condiciones de uso y almacenamiento de productos químicos

El proceso productivo del sitio de estudio comprende las etapas de: recepción y almacenamiento de compuestos químicos, formulación, empaquetado y almacenamiento de producto terminado. En promedio se reciben mensualmente 2000 kg de productos químicos, en la bodega principal se almacenan un total de 30200 kg. Entre la principal materia prima almacenada se encuentran el lauril sulfato de sodio (8330 kg, 27,51 %), tolueno (960 kg, 3,17 %), acetato de etilo (180 kg, 0,59 %) y policuart CC7 (200 kg, 0,66 %). Durante la etapa de formulación se realiza el proceso de mezclado de la materia prima para la elaboración de los productos a comercializar. En la siguiente etapa (empaquetado), se envasa el producto terminado en presentaciones comerciales de 1,0 L y 3,785 L, y se identifican con sus respectivas etiquetas para su distribución.

La etapa final es el almacenamiento de producto en la bodega de transición para su respectiva comercialización; su periodo de almacenaje es menor a 15 días.

La figura 1 muestra la percepción de los operarios y los administrativos con respecto a las condiciones básicas de uso, almacenamiento y seguridad en el manejo de productos químicos. Un 66,6 % de los trabajadores desconoce la forma correcta de interpretar la información presente en las etiquetas en relación con la identificación de peligros a la salud, reactividad e inflamabilidad propia de cada sustancia química.

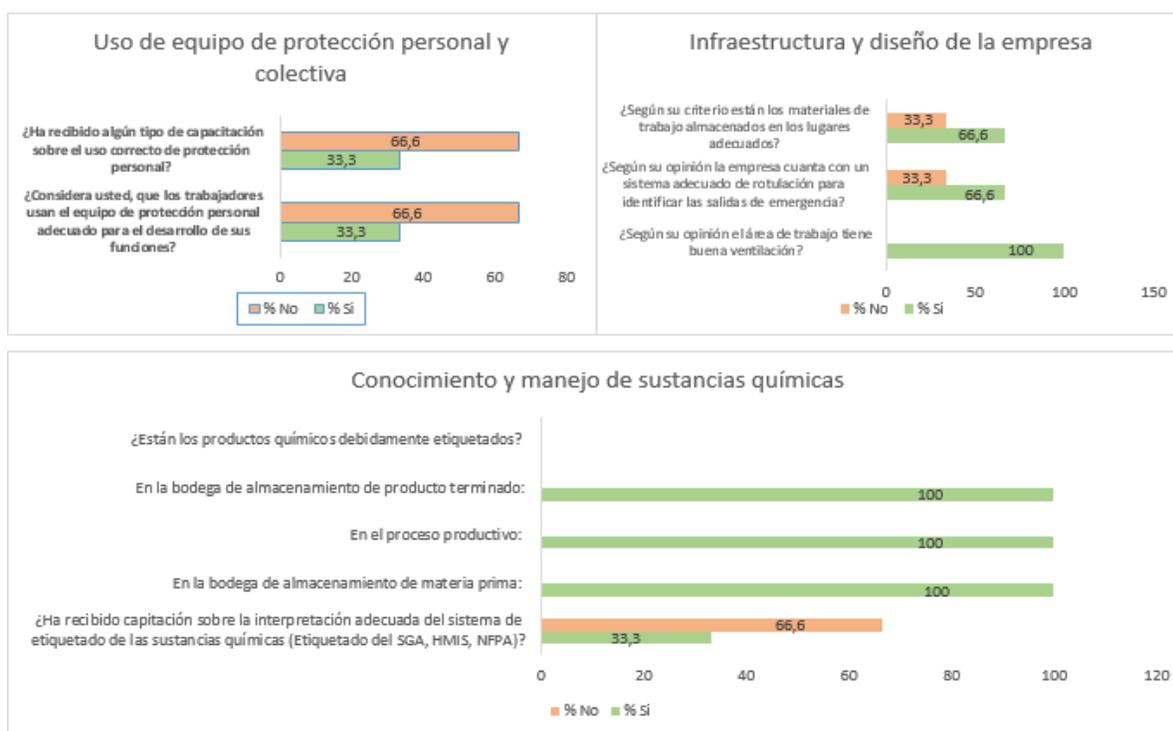


Figura 1. Percepción de los trabajadores sobre las condiciones básicas de uso, almacenamiento y seguridad en el manejo de productos químicos.

Con respecto al almacenamiento de la materia prima un 33,6 % (figura 1) de los trabajadores consideran que el almacenamiento no se realiza de forma correcta. Este criterio se fundamenta en la existencia actual de obstáculos físicos ubicados en las salidas de emergencia en las diferentes áreas de la empresa y del potencial riesgo de caída de los productos almacenados en los estantes utilizados.

En el cuadro 1 se presentan los aspectos negativos y positivos más relevantes, obtenidos mediante la aplicación de la lista de chequeo al sitio de estudio. El documento original de evaluación valoró un total de 240 aspectos, de los cuales un 48,33 % (116 aspectos) fueron respuestas positivas por parte de los entrevistados. Se considera positiva la gestión administrativa y operativa de la empresa en aspectos relacionados con: la ventilación de los sitios de almacenamiento de productos químicos, el uso de MSDS y la disposición de salidas de emergencia. Por su parte un total de 71 aspectos (29,58 %) se consideran como situaciones negativas o aspectos para los cuales se debe mejorar la gestión actual de los mismos, entre estos se indican: la elaboración y puesta en acción de planes de emergencia, de seguridad, de contingencia y la capacitación; la inversión en capillas de extracción de gases y el mejoramiento en áreas para disposición de residuos.

Cuadro 1. Gestión de productos químicos (aspectos negativos y positivos).

Ítem	Aspectos positivos	Si	No
32	El área de almacenamiento está correctamente ventilada, sea por ventilación natural o forzada	x	
53	Los líquidos volátiles se mantienen alejados de las fuentes de calor, luz e interruptores eléctricos	x	
55	Existen fichas de datos de seguridad (FDSs) o MSDS impresas para cada reactivo utilizado en el laboratorio.	x	
98	El laboratorio tiene al menos 2 salidas	x	
39	Se evita trasvasar productos químicos por vertido libre	x	
168	Hay presencia de luz natural	x	
193	En el área de trabajo hay drenajes (en caso de derrames)	x	
	Aspectos negativos	Si	No
47	Se lee siempre la información sobre manipulación y almacenamiento de productos nuevos o no habituales antes de proceder a su manipulación		
95	Se dispone de una alarma para evacuar el laboratorio		X
117	Existen planes específicos de seguridad disponibles en el laboratorio		X
121	Se exige formación y/o capacitación en temas de seguridad química para el personal nuevo o que labora en el laboratorio		X
127	Existen instrucciones escritas para la atención de cualquier tipo de derrame o fuga de productos químicos.		X
132	Se dispone y se controla el uso eficaz de los equipos de protección individual (EPI) necesarios en las distintas tareas con riesgos de exposición o contacto con productos químicos		X
142	Se dispone de al menos una capilla de extracción de gases		X
208	Existe un área de residuos designada para los residuos químicos o biológicos		X

Con respecto a las propiedades de los productos químicos del sitio de estudio se almacenan y utilizan un total de 32 sustancias químicas que generan compuestos orgánicos volátiles (VOCs), los cuales presentan diferentes propiedades físico-químicas y toxicológicas. En total se almacenan y manipulan 30280 kg de productos químicos, entre los productos mayormente empleados están el lauril sulfato de sodio (8830 kg, 27,51 %), lauril sulfato de amonio (1620 kg, 5,35 %) y formox L-75 (900 kg, 2,97 %).

Los principales peligros y riesgos químicos de las sustancias químicas presentes en el sitio corresponden a: que son compuestos mortales en caso de inhalación (Frase H330), provocan lesiones oculares graves (Frase H318) y provocan irritación cutánea (Frase H319). Un total

de 7 compuestos (21,88 %) presentan el riesgo de generar afectaciones de tipo inhalatoria, entre estas sustancias están el locanit S, formaldehído al 35 % y poliuar CC7. Un 18,75 % (6 compuestos) presentan el riesgo de generar afectaciones a la salud de tipo ocular y cutánea, entre estas sustancias están el spreitan E 154, floranit 4028 y quartamin 60.

Con respecto a los datos toxicológicos, los valores límites ambientales teóricos, para las sustancias oscilan en un rango de 0,001 ppm a 1000 ppm. Los valores VLA_{teo} de los productos químicos mayormente utilizados son 200 ppm, 20 ppm y 50 ppm, que corresponden respectivamente al alcohol isopropílico, etilenglicol monobutil éter y tolueno. Estos productos se utilizan en la elaboración de shampoo y de resinas para pinturas. Indicar, que un 47 % de los compuestos analizados no contienen información sobre VLA teóricos. Esto hace necesario una medición "*in situ*" de la exposición laboral de los trabajadores que permita diagnosticar posibles efectos en la salud de las personas producto de la materia prima utilizada.

Nivel de riesgo de inhalación de productos químicos

En el Cuadro 2 se muestra el valor del nivel de riesgo químico por inhalación (P_{inh}) para algunas (22 de 32) de las sustancias químicas del sitio de estudio, así como los valores obtenidos para cada variable evaluada. De acuerdo con los datos del cuadro, los productos con menores valores de P_{inh} son: eutanol G (50), hipoclorito de sodio (50), acetato de butilo (5), alcohol isopropílico (5), etilenglicol monobutil éter (5), foryl 100 (0,5) y foryl NE (0,5). Los bajos valores obtenidos en las diferentes variables evaluadas justifican los menores niveles de riesgo de inhalación. El alcohol isopropílico y el acetato de butilo, presentan valores de cantidad almacenada de 2, que obedecen a volúmenes de almacenamiento de 204,06 L y 203,56 L. Por el foryl 100 y foryl NE se almacenan en cantidades de 320 kg y 160 kg (valor de 2 para la clase de cantidad almacenada).

Por su parte, los productos químicos (cuadro 2) que presentan los mayores valores de P_{inh} son: cocoamidopropyl betaine (50000), poliuar CC7 (50000), quartamin 60 (50000), locanit 60 (5000) y floranit 4028 (5000). Las puntuaciones más altas son congruentes con los elevados valores individuales obtenidos en las diferentes variables evaluadas. Para el caso de productos como cocoamidopropyl betaine y floranit 4028 los valores para la variable de cantidad almacenada son 5 y 3 respectivamente, que obedecen a sus altos volúmenes de almacenamiento (2962,96 L y 960,00 L respectivamente). Productos como el policuart CC7 y locanit S presentan valores de 5 para la clase de peligro, presentando estos productos afectaciones en la salud como: ser mortales si se inhalan y que pueden provocar cáncer según su vía de exposición. La frecuencia de uso y exposición diaria de los trabajadores a estos productos es alta, presentando valores en la clase de frecuencia de 3 para productos como quartamin 60 y cocoamidopropyl betaine.

Una variable significativa en los altos valores del nivel de riesgo químico por inhalación (P_{inh}) es la volatilidad (cuadro 2). El floranit 4028 y el quartamin 60 poseen puntos de ebullición de 100 °C a una presión de vapor de 1 atm, lo que implica un valor 10 en la variable volatilidad. Productos como locanit S y el poliuar CC7 presentan VLA de 0,0001 ppm, valor de 100 en volatilidad.

Cuadro 2. Determinación del nivel de riesgo químico por inhalación de los productos químicos.

Nombre comercial		Cantidad almacenada	Clase de peligro	Frecuencia	Clase de exposición potencial	Clase de riesgo potencial	Riesgo Potencial	Clase de Volatilidad	Procedimiento de uso	Protección colectiva	VLA ¹	P _{inh} ²
1	Cocoamidopropyl betaine	5	2	3	5	3	100	10	0,5	1	100	50000
2	Poliquar CC7	2	5	3	2	3	100	10	0,5	1	100	50000
3	Quartamin 60	2	4	3	2	3	100	10	0,5	1	100	50000
4	Locanit S	2	5	3	2	3	100	1	0,5	1	100	5000
5	Floranit 4028	3	4	3	3	4	1000	10	0,5	1	1	5000
6	Kaosoft	4	2	1	3	2	10	100	0,5	1	1	500
7	Cetiol CC	2	1	3	2	1	1	10	0,5	1	100	500
8	Sulfato de n-dodecilo de sodio	5	3	3	5	4	1000	1	0,5	1	1	500
9	Spreitan E 154	2	4	3	2	3	100	10	0,5	1	1	500
10	Salicilato de metilo	5	1	2	5	2	10	1	0,5	1	100	500
11	Calfix	3	2	3	3	2	10	1	0,5	1	100	500
12	Lauril sulfato de amonio	4	2	2	4	2	10	1	0,5	1	100	500
13	Formaldehido al 35 %	2	5	1	2	3	100	10	0,5	1	1	500
14	Tolueno	3	3	3	3	3	100	10	0,5	1	1	500
15	Acetato de etilo	2	2	1	2	1	1	100	0,5	1	1	50
16	Acetona	2	2	1	2	1	1	100	0,5	1	1	50
17	Propilenglicol	3	1	3	3	1	1	1	0,5	1	100	50
18	Cetiol OE	3	1	2	3	1	1	1	0,5	1	100	50
19	Cetiol HE	2	1	3	2	1	1	1	0,5	1	100	50
20	Xiameter 1411	2	1	3	2	1	1	1	0,5	1	100	50
21	Foryl NEC	3	1	2	3	1	1	1	0,5	1	100	50
22	Cetiol V	3	1	2	3	1	1	1	0,5	1	100	50

Notas: VLA¹: Valor Limite Ambiental; P_{inh}²: Puntuación del riesgo por inhalación

Priorización del riesgo por inhalación

En el cuadro 3 se caracteriza el riesgo de acuerdo con el nivel de riesgo químico por inhalación obtenido para los productos químicos utilizados. Del total de 32 (no se muestran todos en el cuadro 3) productos químicos analizados el 15 % presentan un nivel de riesgo muy elevado (prioridad de acción 1); entre estos productos están cocoamidopropyl betaine (50000), quartamin 60 (50000) y locanit S (5000). Esta caracterización del nivel de riesgo implica la ejecución de medidas correctoras inmediatas por parte de la administración. Entre las medidas recomendadas se indican: realización de capacitaciones sobre el correcto uso de equipo de protección personal (EPP), implementación de sistemas de extracción dentro del área de formulaciones, vertido correcto de sustancias químicas y elaboración de un plan de gestión para los residuos químicos generados.

Cuadro 3. Caracterización del nivel de riesgo químico por inhalación de las sustancias químicas utilizadas en el sitio de estudio.

Nombre comercial		Valor	Prioridad de acción	Rango	Caracterización del riesgo
1	Cocoamidopropyl betaine	50000	1	> 1000	Riesgo muy elevado (medidas correctoras inmediatas).
2	Poliquar CC7	50000			
3	Quartamin 60	50000			
4	Locanit S	5000			
5	Floranit 4028	5000			
6	Kaosoft	500	2	> 100 a ≤ 1000	Riesgo moderado. Necesita probablemente medidas correctoras y/o una evaluación más detallada (mediciones).
7	Cetiol CC	500			
8	Sulfato de n-dodecilo de sodio	500			
9	Spreitan E 154	500			
10	Salicilato de metilo	500			
11	Calfix	500			
12	Lauril sulfato de amonio	500			
13	Formaldehido al 35 %	500			
14	Tolueno	500	3	≤ 100	Riesgo bajo (sin necesidad de modificaciones).
15	Acetato de etilo	50			
16	Acetona	50			
17	Propilenglicol	50			
18	Cetiol OE	50			
19	Cetiol HE	50			
24	Lamesolf	50			
25	Tetranyl AT7590	50			
26	Eutanol G	50			

De acuerdo al cuadro anterior, un 28 % de los productos químicos se catalogan con un valor de nivel de riesgo moderado (prioridad de acción 2), que incluye productos como: cetiol CC (500), calfix (500), tolueno (500) y spreitan E 154 (500). Con el fin de mejorar la gestión actual del riesgo químico durante el uso de estos productos químicos se recomienda la ejecución

de acciones puntuales como: elaboración de proyecciones trimestrales para la compra de productos y evitar la permanencia de estos productos químicos en el área de formulaciones que no se estén empleando en el proceso productivo.

Finalmente, un 59 % (cuadro 3) se identifican con un nivel de riesgo bajo (prioridad de acción 3), entre estos; lamesolf (50), eutanol G (50), alcohol isopropilico (50) y foryl NE (0,5). Con el fin de mantener la adecuada gestión actual en temas de exposición a los peligros químicos asociados a estos productos, se recomienda monitorear periódicamente parámetros fisicoquímicos y toxicológicos como la cantidad almacenada, la temperatura de trabajo, el tipo de protección colectiva y los valores límites ambientales, esto con el fin de mantener su bajo nivel de riesgo químico por inhalación.

Compuestos orgánicos volátiles presentes en el ambiente laboral

El cuadro 4 muestra los 22 COV_s detectados y cuantificados durante las campañas de muestreo. En el área de recepción se detectaron 10 COV_s (45,45 %), un total de 17 COV_s (77,27 %) en el área de formulaciones y una cantidad de 16 COV_s (72,72 %) en la bodega principal de productos químicos. La importancia de la cuantificación de los COVs radica principalmente a su relación directa con la generación de malos olores, efectos en la salud y en la calidad de aire interior [3].

Los COV con los menores valores de VLA experimentales corresponde a la alilamina (0,0187 ppm), la epiclorhidrina (0,0439 ppm) y el tetracloruro de carbono (0,0386 ppm), detectados en el área de formulaciones. El tetracloruro de carbono también se detectó en la bodega principal y área de recepción. Para estos compuestos los VLA teóricos corresponden a 1,00 ppm (alilamina), 6,7 ppm (epiclorhidrina) y 1,2 ppm (tetracloruro de carbono). Estas sustancias químicas presentan menores valores de exposición diaria con respecto a los VLA teóricos, lo cual permite descartar las posibles afectaciones a la salud a corto y largo plazo, brindando un ambiente laboral seguro con respecto a la calidad de aire interno.

Los valores más altos de VLA experimental obtenidos corresponden al tolueno (5,1693 ppm), el cloroformo (1,1394 ppm) y el acetato de isobutilo (0,6092 ppm), detectados en el área de recepción, la bodega principal y área de formulaciones respectivamente. Entre sus principales efectos a la salud están la afectación a órganos diana como consecuencia de exposiciones prolongadas, la provocación de somnolencia o vértigo, siendo además catalogadas como cancerígenas. Para estos compuestos los VLA teóricos corresponden a: 50 ppm (tolueno), 2 ppm (cloroformo) y 200 ppm (acetato de isobutilo). En el caso del tolueno sus altos valores de VLA experimentales se asocian a su frecuencia de uso semanal en procesos productivos como la fabricación de resinas para pinturas, en el cual se utilizan sistemas de mezclado abierto. Este tipo de sistemas permite una mayor facilidad para la presencia de los COV_s en el ambiente laboral interno, debido a que no existe una barrera física que impida el paso de los compuestos del sistema de mezclado hacia el aire y sus alrededores.

Cuadro 4. Compuestos orgánicos volátiles presentes en el ambiente laboral.

Compuesto detectado		Número CAS	Punto de muestreo	VLA experimental ppm	VIA teórico ppm	Producto físicamente en el sitio de estudio Si/No
1	Tetracloruro de carbon	56-23-5	Área de recepción (2), Área de formulaciones (3), Bodega principal (2)	0,5346	1	No
2	Acrilato de etilo	140-88-5	Área de recepción (1), Área de formulaciones (1), Bodega principal (0)	0,1148	5	No
3	isocianato de <i>N</i> -butyl	111-36-4	Área de recepción (2), Área de formulaciones (1), Bodega principal (2)	0,1998	0,0026	No
4	Acetato de isobutilo	110-19-0	Área de recepción (2), Área de formulaciones (0), Bodega principal (2)	0,6092	50	No
5	Tolueno	108-88-3	Área de recepción (4), Área de formulaciones (4), Bodega principal (3)	5,1693	50	Si
6	Tetracloruro de etileno	127-18-4	Área de recepción (1), Área de formulaciones (1), Bodega principal (1)	0,0386	20	No
7	Cloruro de tricloroacetilo	76-02-8	Área de recepción (1), Área de formulaciones (1), Bodega principal (1)	0,2219	ND	No
8	Cloroformo	67-66-3	Área de recepción (0), Área de formulaciones (1), Bodega principal (1)	1,1394	2	No
9	2-Cloro-1,3-butadieno	126-99-8	Área de recepción (0), Área de formulaciones (3), Bodega principal (2)	0,2972	10	No
10	Acetato de etilo	141-78-6	Área de recepción (0), Área de formulaciones (3), Bodega principal (2)	0,2000	200	Si
11	Tetrahidrofurano	109-99-9	Área de recepción (0), Área de formulaciones (3), Bodega principal (2)	0,2587	50	No
12	Cloroformiato de isobutilo	543-27-1	Área de recepción (0), Área de formulaciones (1), Bodega principal (0)	0,4000	0,28	No
13	1,2 (±) oxido de butileno	106-88-7	Área de recepción (0), Área de formulaciones (3), Bodega principal (2)	0,4264	140	No
14	1,1,1-tricloroetano	71-55-6	Área de recepción (2), Área de formulaciones (2), Bodega principal (4)	0,5041	100	No
15	Isobutanol	78-83-1	Área de recepción (0), Área de formulaciones (0), Bodega principal (1)	0,0553	50	No
16	Alilamina	107-11-9	Área de recepción (0), Área de formulaciones (1), Bodega principal (0)	0,0187	1,2	No
17	Epiclorhidrina	106-89-8	Área de recepción (0), Área de formulaciones (1), Bodega principal (0)	0,0439	6,7	No
18	1,2 Dicloroetano	107-06-2	Área de recepción (1), Área de formulaciones (0), Bodega principal (0)	0,4250	2	No
19	Metacrilato de metilo	80-62-6	Área de recepción (1), Área de formulaciones (0), Bodega principal (0)	0,1594	50	No
20	Tricloroetileno	79-01-6	Área de recepción (0), Área de formulaciones (0), Bodega principal (1)	0,1594	10	No
21	2-butanona	78-93-3	Area de recepción (0), Area de formulaciones (1), Bodega principal (1)	0,0619	200	No
22	Acetato de Vinilo	108-05-4	Área de recepción (0), Área de formulaciones (1), Bodega principal (1)	0,0619	5	No

Fuentes: Hojas de seguridad de las sustancias obtenidas de la casa matriz Sigma Aldrich, 2021 y valores individuales de los niveles de referencia de exposición aguda (AEGL) de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. (EPA). (69-71). Medición “*in situ*” realizada durante las campañas de muestreo del 16 julio del 2021 al 5 agosto del 2021.

Es importante señalar que no todos los productos (Cuadro 4) detectados experimentalmente están presentes físicamente como materia prima o producto terminado en el sitio de estudio. Aproximadamente el 10 % de las sustancias detectadas corresponden a las existentes en el sitio de estudio, entre estas el tolueno y el acetato de etilo. Estos productos presentan VLA experimentales de 5,1693 ppm y 0,2000 ppm respectivamente, no superando los valores teóricos recomendados de exposición diaria que son 50,00 ppm y 200 ppm para el tolueno y acetato de etilo, respectivamente.

De acuerdo con el cuadro 4, un 90% de los contaminantes atmosféricos internos detectados no se encuentra dentro del inventario físico de la empresa, entre estos: tetracloruro de etileno ($VLA_{exp} = 0,0386$ ppm), 1,2 (\pm)-óxido de butileno ($VLA_{exp} = 0,4264$ ppm) e isobutanol ($VLA_{exp} = 0,0553$ ppm) cuyos VLA teóricos son: 20 ppm, 140 ppm y 50 ppm, respectivamente. La presencia de estos contaminantes detectados experimentalmente y que no están presentes físicamente en el sitio de estudio se puede deber a factores como reacciones de ozono/alqueno en ambientes internos que generan la producción del radical hidroxilo y da la formación de contaminantes secundarios [23], la interacción de otros oxidantes fuertes con compuestos orgánicos volátiles, generando contaminantes internos secundarios y/o la presencia de amoníaco debido al lauril sulfato de amonio, el cual brinda un efecto de sinergia con el ozono que influye directamente en la formación de otros contaminantes [24].

Al comparar los VLA teóricos de los productos químicos cuantificados con los valores experimentales obtenidos, se tiene que un 95 % de los productos presentan un valor experimental menor al valor de referencia teórico recomendado por diferentes entes (NIOHS, OSHA y EPA). Esto implica que los trabajadores presentes en el sitio de estudio no están expuestos a niveles de concentración de productos químicos que les pueda generar afectaciones a la salud a corto o mediano plazo, siempre y cuando laboren jornadas de exposición de 8 horas diarias.

El único contaminante interno detectado por encima del valor VLA teórico corresponde al isocianato de *N*-butilo con un valor experimental de 0,1998 ppm ($VLA_{teo} = 0,0026$ ppm). Este contaminante se detectó en las áreas de formulación de productos químicos, bodega de almacenamiento principal y recepción. La presencia de este compuesto puede deberse a la interacción entre los productos de limpieza y los productos empleados en los procesos productivos (poliquar CC7 y eutanol G), los cuales pueden generar la formación de contaminantes secundarios como el isocianato de *N*-butilo [23]. La exposición a los VLA-ED al isocianato de *N*-butilo puede generar afectaciones a la salud tales como: alergia o asma, efectos en las vías respiratorias y su mortalidad en caso de una prolongada inhalación de concentraciones mayores a 0.0026 ppm. Con el objetivo de minimizar los efectos a la salud de los trabajadores por la exposición a este compuesto, se recomienda la implementación inmediata de sistemas extractores de aire.

Conclusiones

Con respecto a las condiciones de seguridad en el uso y el almacenamiento de los productos químicos es fundamental implementar programas de capacitación y formación sobre el uso correcto de protección personal. Por su parte los aspectos con una mejor gestión del riesgo químico corresponden a: disposición de ventilación adecuada a lo largo de sus instalaciones y adecuado estado de los recipientes de productos químicos.

Los mayores valores de nivel de riesgo de inhalación de los productos químicos (P_{inh}) corresponden a la cocoamidopropyl betaine, poliquar CC7 y quartamin 60, los cuales presentan valores de riesgo de 50000.

El isocianato de *N*-butil es el único contaminante atmosférico que supera el valor teórico permitido (VLA_{teo} , 0,0026 ppm) reportándose un valor experimental de 0,1998 ppm. sus posibles efectos sobre la salud pueden ser la generación de alergia o asma y afectar.

Un 90 % de los COVs detectados no se encuentran dentro del inventario físico de la empresa, su origen podría deberse a factores como: la formación de subproductos generados de manera “*in situ*” en procesos secundarios y contaminantes provenientes de fuentes externas a la empresa.

Un total de 95 % de los productos presentan un valor experimental menor al valor de referencia teórico recomendado por diferentes entes (NIOSH, OSHA y EPA). Esto implica que los trabajadores presentes en el sitio de estudio no están expuestos a niveles de concentración de productos químicos que les pueda generar afectaciones a la salud a corto o mediano plazo, siempre y cuando laboren jornadas de exposición de 8 horas diarias.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Química de la Atmósfera (LAQAT-UNA) de la Universidad Nacional de Costa Rica, por todo el soporte instrumental para la elaboración del presente trabajo.

Referencias

- [1] R. Gonzalo, “Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) en la industria de pinturas y sus disolventes en Perú, análisis de caso y estrategias de gestión ambiental y salud ocupacional”. Tesis de Maestría, Pontificia Universidad Católica del Perú, Perú, 2017.
- [2] D. Grosjean, “*In situ* organic aerosol formation during a smog episode: Estimated production and chemical functionality”. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 26, no 6, pp. 953-963. 1992. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90027-1](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90027-1)
- [3] R. Tong, L. Zhang, X. Yang, J. Liu, P. Zhou, and J. Li, “Emission characteristics and probabilistic health risk of volatile organic compounds from solvents in wooden furniture manufacturing”. *Journal of Cleaner Production*, vol. 208, pp. 1096-1108. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.195>
- [4] C. H. Halios, C. Landeg-Cox, S. D. Lowther, A. Middleton, T. Marczylo, and S. Dimitroulopoulou, “Chemical in European residences – Part I: A review of emissions, concentrations and health effects of volatile organic compounds (VOCs)”. *Science of the Total Environment*, vol. 839, 156201. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156201>
- [5] Y. Ren, Z. Qu, Y. Du, R. Xu, D. Ma, G. Yang, Y. Shi, X. Fan, A. Tani, P. Guo, Y. Ge, and J. Chang, “Air quality and health effects of biogenic volatile organic compounds emission from urban green spaces and the mitigation strategies”. *Environmental Pollution*, vol. 230, pp. 849-861. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.049>
- [6] Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST). Límites de exposición profesional para agentes químicos en España. 2022. Madrid. 2022. Recuperado de <https://www.insst.es/el-instituto-al-dia/limites-de-exposicion-profesional-para-agentes-quimicos-2022>
- [7] J. C. Mora Barrantes, J. P. Sibaja Brenes, W. Umaña Herrera, y R. Zamora Sequeira, “Sistemas de información para la identificación y clasificación de peligros y riesgos de productos químicos”; EUNA: Heredia, Costa Rica, 2015.
- [8] M. Feszterová, “Education for future teachers to OHS principles - Safety in Chemical Laboratory”. *Procedia – Social and Behavioral Sciences*, vol. 191, no 2, pp. 890-895. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.04.698>
- [9] S. N. H. Husin, A. B. Mohamad, S. R. S. Abdullah, and N. Anuar, “Chemical health risk assessment at the chemical and biochemical engineering laboratory”. *Procedia – Social and Behavioral Sciences*, vol. 60, pp. 300-307. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2012.09.383>
- [10] E. Tjoe-Nij, C. Rochin, N. Berne, A. Sassi, and A. Leplay, “Chemical risk assessment screening tool of a global chemical company”. *Safety and Health at Work*, vol. 9, no 1, pp. 84-94. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.shaw.2017.06.012>
- [11] F. Sicilia-Gutiérrez, “La peligrosidad en laboratorios químicos: Método para su evaluación y clasificación”. Tesis de Maestría, Universidad de Granada, España, 2013

- [12] D. Marín-Sánchez, O. M. de Oca-Abella, y Y. González-Díaz, "Evaluación de riesgos químicos en un laboratorio de química analítica por el método Cossh Essential". *Ciencia en su PC*, no 13, pp. 91-106. 2017. Recuperado de <https://www.redalyc.org/journal/1813/181353026008/>
- [13] A. Segura-López, y A. R. Mauri-Aucejo, "Comparación de dos métodos de evaluación simplificada del riesgo químico por inhalación en un laboratorio universitario (COSHH Essential y método basado en el INRS)". *Archivos de Prevención de Riesgos Laborales*, vol. 19, no 2, pp. 107-109. 2016. <https://dx.doi.org/10.12961/aprl.2016.19.02.5>
- [14] J. L. Saá-Loor, y A. L. León-Villón, "Evaluación de riesgo químico mediante los métodos INRS y COSHH Essentials en empresa minera Produmin S. A. Camilo Ponce Enríquez 2019" Tesis de Maestría, Universidad del Azuay, Ecuador, 2020
- [15] F. Golbabaie, F. Dehghani, M. Saatchi, and S. A. Zakerian, "Evaluation of occupational exposure to different levels of mixed organic solvents and cognitive function in the painting unit of an automotive industry". *Health Promotion Perspectives*, vol. 8, no 4, pp. 296-302. 2018. [10.15171/hpp.2018.42](https://doi.org/10.15171/hpp.2018.42)
- [16] Y. Miyake, M. Tokumura, Q. Wang, Z. Wang, and T. Amagai, "Comparison of the volatile organic compound recovery rates of commercial active samplers for evaluation of indoor air quality in work environments". *Air Quality, Atmosphere and Health*, vol. 10, no 6, pp. 737-746. 2017. [10.1007/s11869-017-0465-0](https://doi.org/10.1007/s11869-017-0465-0)
- [17] P. Monge, C. Wesseling, J. Guardado, I. Lundberg, A. Ahlbom, K. P. Cantor, E. Weiderpass, and T. Partanen, "Parental occupational exposure to pesticides and the risk of childhood leukemia in Costa Rica". *Scandinavian Journal of Work, Environmental and Health*, vol. 33, no 4, pp. 293-303. 2007. [10.5271/sjweh.1146](https://doi.org/10.5271/sjweh.1146)
- [18] L. Quesada, "Propuesta del sistema de tratamiento de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV's), en el plantel de RECOPE ubicado en el Alto de Ochomogo". Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Costa Rica, 2013.
- [19] J. Rodríguez, "Inventario de compuestos tóxicos peligrosos del aire en el Gran Área Metropolitana para el año 2007". Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Costa Rica, Costa Rica, 2012.
- [20] Y. Zhang, D. Wu, X. Yan, K. Ding, and Y. Guan, "Integrated gas chromatography for ultrafast analysis of volatile organic compounds in air". *Talanta*, vol. 154, no 1, pp. 548-554. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.004>
- [21] S. M. Dutton, M. J. Mendell, W. R. Chan, M. Barrios, M. A. Sidheswaran, D. P. Sullivan, E. A. Eliseeva, and W. J. Fisk, "Evaluation of the indoor air quality minimum ventilation rate procedure for use in California retail buildings". *Indoor Air*, vol. 25, no 1, pp. 93-104. 2015. [10.1111/ina.12125](https://doi.org/10.1111/ina.12125)
- [22] A. T. Fidler, E. L. Baker, and R. E. Letz, "Neurobehavioural effects of occupational exposure to organic solvents among construction painters". *British Journal of Industrial Medicine*, vol. 44, no 5, pp. 292-308. 1987.
- [23] Y. Elshorbany, I. Barnes, K. H. Becker, J. Kleffmann, and P. Wiesen, "Sources and cycling of tropospheric hydroxyl radical – An overview". *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 224, pp. 7 – 8. 2010. <https://doi.org/10.1524/zpch.2010.6136>
- [24] Y. Huang, S. C. Lee, K. F. Ho, S. S. Hang Ho, N. Cao, Y. Cheng, and Y. Gao, "Effect of ammonia on ozone-initiated formation of indoor secondary products with emissions from cleaning products". *Atmospheric Environment*, vol. 59, pp. 224-231. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.059>

Design and implementation of a controlled low-cost ventilator for emergency use on ICU patients

Diseño e implementación de un ventilador de bajo costo controlado para uso de emergencia en pacientes en UCI (Unidades de Cuidados intensivos)

Anibal Ruiz-Barquero¹, Adrian Quesada-Martinez², Randall Chacon-Cerdas³, Anny Alfaro-Lopez⁴, Wilson Bermudez-Campos⁵, Hamlet Loria-Mesen⁶, Fabio Rojas-Fernandez⁷

Fecha de recepción: 11 de agosto, 2023

Fecha de aprobación: 30 de noviembre, 2023

Ruiz-Barquero, A; Quesada-Martinez, A; Chacon-Cerdas, R; Alfaro-Lopez, A; Bermudez-Campos, W; Loria-Mesen, H; Rojas-Fernandez, F. Design and implementation of a controlled low-cost ventilator for emergency use on ICU patients. *Tecnología en Marcha*. Vol. 37, Nº 3. Julio-Setiembre, 2024. Pág. 156-169.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v37i2.6838>

1 Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica.

 aniruiz@itcr.ac.cr

 <https://orcid.org/0000-0003-1300-3887>

2 Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica.

 adquesada@itcr.ac.cr

 <https://orcid.org/0000-0002-5975-4195>

3 Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica.

 rchacon@itcr.ac.cr

 <https://orcid.org/0000-0002-5364-4649>

4 Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica.

5 Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica.

6 Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica.

7 Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica.

Keywords

Breathing frequency; pandemic; SARS-Cov-2; tidal volume; ventilator.

Abstract

The worldwide outbreak of the SARS-CoV-2 virus led to a shortage of hospital ventilators worldwide. During recovery, these devices were crucial for patients in Intensive Care Units (ICUs). However, countries like Costa Rica faced difficulties acquiring these devices due to high demand in the world. To address this issue, professionals and students from the Costa Rica Institute of Technology have developed a prototype of a mechanical ventilator. This ventilator incorporates PIDs and Fuzzy Logic algorithms and features a user-friendly graphic interface based on PyQt5/GraphicsView, designed with input from medical experts. The ventilator is easy to assemble and highly portable. Initially, the ventilator successfully underwent testing using advanced patient simulators, namely Gaumard HAL S3201 and Gaumard NOELLE S574.100. Subsequently, it underwent a successful real-world test using animals. The tests involved varying the breathing rate from 10 to 30 breaths per minute, adjusting the tidal volume from 250 to 800 mL with automatic control of a 50 mL increase, and manipulating the I: E ratio from 1:1 to 1:5.

Palabras clave

Frecuencia respiratoria; Pandemia; SARS-Cov-2; Volumen tidal; ventilador.

Resumen

El brote mundial del virus SARS-CoV-2 provocó una escasez de ventiladores hospitalarios en todo el mundo. Durante la recuperación, estos dispositivos fueron cruciales para los pacientes en las Unidades de Cuidados Intensivos (UCI). Sin embargo, países como Costa Rica enfrentaron dificultades para adquirir estos dispositivos debido a la alta demanda en el mundo. Para abordar este tema, profesionales y estudiantes del Instituto Tecnológico de Costa Rica han desarrollado un prototipo de ventilador mecánico. Este ventilador incorpora algoritmos *PID* y *Fuzzy Logic* y presenta una interfaz gráfica fácil de usar basada en *PyQt5/GraphicsView*, diseñada con aportes de expertos médicos. El ventilador es fácil de ensamblar y es portátil. Inicialmente, el ventilador se probó con éxito utilizando simuladores de pacientes avanzados, concretamente Gaumard HAL S3201 y Gaumard NOELLE S574.100. Posteriormente, se sometió con éxito a una prueba en el mundo real utilizando animales. Las pruebas implicaron variar la frecuencia respiratoria de 10 a 30 respiraciones por minuto, ajustar el volumen tidal de 250 a 800 ml con control automático con aumentos de 50 ml y manipular la relación I:E de 1:1 a 1:5.

Introduction

The coronavirus disease (COVID-19) generally causes mild symptoms only; however, people with underlying medical problems such as cardiovascular disease, diabetes, chronic respiratory disease, or cancer are most likely to develop serious illnesses [1]; those cases require hospitalization. According to The National Institutes of Health (NIH) in some hospitals in the United States, more than 25% of hospitalized patients require ICU care, mostly due to acute respiratory failure. In adults with COVID-19 and acute hypoxemic respiratory failure, conventional oxygen therapy may be insufficient to meet the oxygen needs of the patient [2].

Mechanical ventilation is a form of life support. A mechanical ventilator is a machine that takes over the work of breathing when a person is not able to breathe enough on their own. When a person is not able to breathe on their own or has difficulties doing it, a mechanical ventilator is required. Mechanical ventilation has been used in ICUs care and the need for mechanical ventilation in those who are critically ill is high ranging from 30 to 100 percent [3] [4]. With the rapid increase in COVID-19 cases, hospitals around the world have experienced shortages of resources, including mechanical ventilators. In the particular case of Costa Rica, while sanitary measures were taken to cut down the infection rate when the pandemic status was declared in 2020, the number of cases nationwide reached at some point at a rapid pace, and with them, the ICU occupation. As a response to a possible saturation of the health system, universities and companies worldwide have designed and manufactured low-cost ventilators, easy to assemble and with accessible materials.

This work presents the validation process and control detailing for variables for the low-cost mechanical ventilator designed at the Costa Rica Institute of Technology. Designing and assembly of the respirator have been performed by the Materials and Electronics engineering departments together. Classic PDIs control the volume of air provided to patients and a Fuzzy Logic algorithm controls the mixing of medical components, e.g. oxygen and air.

Work basics

The construction and development of the ventilator have been engineered to ensure its efficacy in critical medical emergencies, aiming to save as many lives as possible.

Main Structure

The basic structure of mechanical ventilator is where the electronic circuits and mechanical pneumatic circuits are contained. The electronic circuits and mechanical pneumatic circuits distribution inside the box were made based on the British model from Gtech [5]

Operation verification

The crucial parameters of mechanical ventilation, such as respiratory rate (breaths per minute), inspiratory airflow, and pressure, which are regulated by the ventilator, adhere to the requirements set by the Ministry of Health (MINSA). To ensure safety and efficacy, the ventilators used in clinics and hospitals undergo regular validation and calibration using lung simulators. These validations are conducted to meet the safety and efficacy standards set by the U.S. Food and Drug Administration (FDA). The work described in [6] explains the optimal operation of a cost-effective mechanical ventilator.

Automatic Digital Controller

An automatic digital controller that could control the use of the BVM described by [7], empowered with the implementation of stability and precise control, a digital controller, and a feedback system according to the work done by [8] to have a portable high-frequency ventilator. A screen is needed to show the patient's oxygen saturation and heart rates in the same way as the work done by [9], considering the layout of the data on the screen and the provision of natural and fundamental requirements for a respirator were made in the same way as [10].

Methodology

This section describes the procedure to create all stages and parts of the controlled low-cost ventilator for the device shown in Fig. 1. The modular setup on Fig. is assembled to run the test for the purpose of this work.

Design Strategy and Materials for the construction of an emergency mechanical ventilator

As mentioned earlier, the design approach prioritized the creation of an affordable and easily constructed mechanical ventilator. The design was derived from an existing model [5] but underwent several modifications to create a functional prototype, and readily available parts were utilized. It was essential for these parts to withstand prolonged and continuous usage since patients typically spend extended periods in the ICU, necessitating uninterrupted operation of the ventilators. Additionally, any failure of the primary ventilator components would be deemed critical.

The components and materials employed in the mechanical ventilator can be categorized into two sections: pneumatic (Table I) and electrical (Table II). Let's begin with the pneumatic section: the prototype utilizes a manual resuscitator, commonly referred to as an Ambu bag, as the ventilation mechanism. A plastic syringe equipped with a header is connected to two metallic springs, which, in turn, actuate the movement of the Ambu bag, replicating the breathing process. Additionally, various tubes facilitate the transportation of oxygen throughout the system and allow for the patient's intubation.

Table 1. Pneumatic parts of the respirator.

Equipment	Description	Quantity
Ambu Bag	Ambu 1.5L	1
Springs	Metalic	2
Syringe	60 CC	1
Header	3D printed	1
Lower syringe holder	3D printed	1
Upper syringe holder	3D printed	1
One-way flow control valve	FESTO GR-M5-B (151213)	1
Push-in elbow connector for solenoid valve	FESTO QSL-G 1/8 (186117)	6
Push-In fitting for solenoid valve	FESTO QS-G1/8-6-I (186107)	3
Push-In fitting for solenoid and flow valves	FESTO QSM-M5-6-I-R (133005)	4
Push-in elbow connector for solenoid valve	FESTO QSML-M5-6 (153335)	3
Push-in fitting for proportional valve	FESTO QSM-1/8-6 (153307)	4
Push-In fitting for flow sensor	FESTO QS-G1/8-6 (186096)	2
Push-In Elbow Connector	FESTO QSL-6 (153071)	As required
Push-in T-connector	FESTO QST-6 (153129)	As required
Cross Push-In Connector	FESTO QSMX-6 (153380)	As required
Tubes	FESTO PUN-6X1-BL (159664)	As required

Regarding the electrical part, the equipment description and quantity are detailed in table 2.

Table 2. Electrical Parts of the respirator.

Equipment	Description	Quantity
Touch Screen	FESTO CDPX-X-A-W-7 (574411)	1
Power Source	FESTO CACN-3A-1-5 (2247681)	1
Solenoid valve	FESTO MFH-3-1/8-S (7958)	3
Valve coil	FESTO MSFG-24/42-50/60 (4527)	3
Proportional pressure control valve	FESTO VPPE-3-1-1/8-6-010-E1 (557772)	2
Flow sensor	FESTO SFAH-50U-G18FS-PNLK-PNVBA-M8 (8058473)	1
Cables	22 AWG	As required

Finally, all parts are assembled in a 3 mm thick stainless-steel case as shown in Fig. 1.



Figura 1. Lateral view of the respirator with metal case.

Volume control for achieving Tidal parameter

The volume control part for this respirator; is made up of flow and pressure sensors, a proportional differential valve, a solenoid valve, and a PWM PCA9685 module. The proportional valves used are the VPPE-3-1-1/8-6-010-E1 from FESTO, which are pressure-controlled valves. This is shown in Figure 2 and is used to regulate the pressure in the pneumatic circuit. The solenoid valve MFH-3-1/8 Festo is a mechanical device for regulating and controlling air. These devices control the flow of compressed air that feeds the syringes. Quick Exhaust valve G1/4, 1100L/min, .5-10 bar allows air to be immediately ejected through the exhaust port.



Figura 2. proportional valves used are the VPPE-3-1-1/8-6-010-E1, FESTO.

Pneumatic arrangement for valves management

The physical interface for controlling the blending of medical air and oxygen consists of two pressure regulators, each linked to a proportional flow control valve. This configuration effectively regulates the fraction of inspired oxygen (FiO_2) value by controlling the mixture composition.

The outputs of the flow control valves are connected to the SFAH (static flow accuracy and humidity) sensor, which measures and displays the flow rate supplied to the patient in liters per minute (l/min). The volume control has a proportional pressure regulator linked to a solenoid valve. The solenoid valve, in turn, is connected to the exhaust valve, allowing the release of the gas from the pneumatic cylinders or syringes.

The monitoring system comprises a pressure sensor that continuously monitors the airway pressure and a flow sensor that measures airflow during the inspiration cycle. The flow data is then inputted into the control unit and undergoes processing to calculate the volume for the volume control algorithm. Additionally, an oxygen sensor measures the oxygen level in the mixture and provides feedback to the control unit from which the mixture control algorithm regulates the oxygen concentration.

PID control to keep Tidal Volume at the setpoint

Utilized within closed-loop systems, a PID controller serves to stabilize and reach the desired output state. Comprising three distinct elements - Proportional, Integral, and Derivative - this controller derives its name from their collective contribution. This control method is widely applicable across a range of diverse control systems [11]. In this specific project segment, a PI controller is employed due to its simplicity, enabling the achievement of functional outcomes using this type of control strategy.

The mathematical model for tidal volume is not established within the designed system and proves challenging to ascertain through analytical design approaches. Thus, it is determined by collecting data from the proximal flow sensor (SFM3300-AW) when the input is activated. Subsequently, this data is used to formulate the model using the Ident function in Matlab, then computed by an empirical experiment instead of mechanical models such as Lagrangian or Newtonian.

The model estimation is directed towards the inspiratory phase, as during the expiratory phase, the ventilator mainly awaits the release of gases from the lungs. The tidal volume is treated as a Single Input-Single Output (SISO) system. Although pressure and flow exhibit a close relationship, in this scenario, pressure is predominantly regarded as a variable for monitoring. This is attributed to the existence of pressure-regulating valves within the system, which

contribute to its consistent maintenance with minimal notable fluctuations. On the other hand, flow assumes the role of the control variable when integrated, enabling the determination of volume.

Fuzzy logic control for medical air and oxygen mixture

The Fuzzy Logic Control is based on a system that allows the introduction of analog values in terms of logic variables that are going to take continuous values in a range of 0 to 1, contrary to the classical controls [12]. This control technique allows for acceptance of the contribution for the entrances, which allows to give an optimal response according to its implementation.

Due to the complexity of the mathematical model of the system, the Fuzzy Logic control has a perfect fit and becomes highly efficient since it represents the expert knowledge about the problem. Also, it allows to have continuous variables, which are usually easy to implement and modify, since they are no longer numerical values and have a qualitative value. Because of the nature of the problem, this needs to be accurate in the percentages of oxygen provided to the patient so as Fuzzy logic control is less susceptible to noise and changes in the parameters this allows to have a robust control.

Logic Control It has three main blocks [12], shown in Figure 3:

- Fuzzification Interface: Block where a membership level is assigned to the input, by means of characteristic functions of fuzzy sets. The input to this block is concrete information and the output of this is the degree of belonging as appropriate.
- Fuzzy Rule base & Interference Mechanism: Block where the rules that relate the fuzzy sets. As output, it has a fuzzy set that in this case is associated to the output variable.
- Defuzzification Interface: Block that allows, through mathematical methods, to obtain again a specific value from the fuzzy set obtained from the Mechanism block.

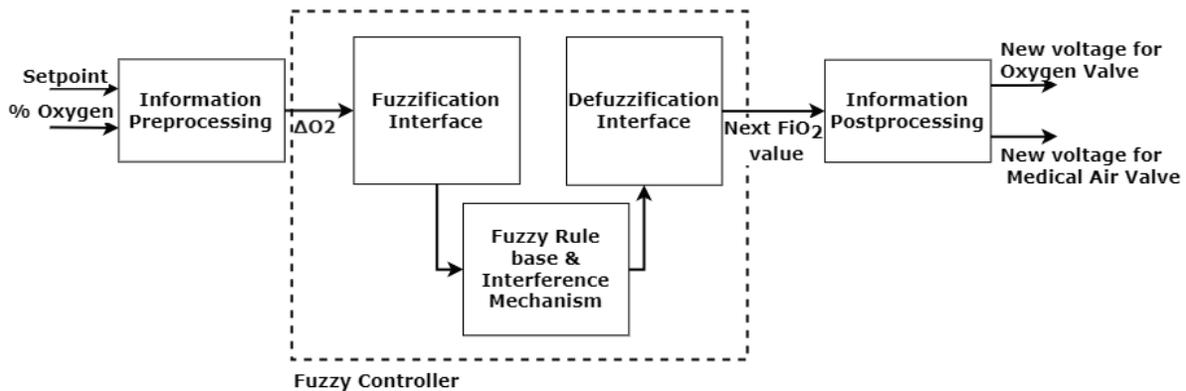


Figura 3. Fuzzy Logic controller architecture.

Control Design

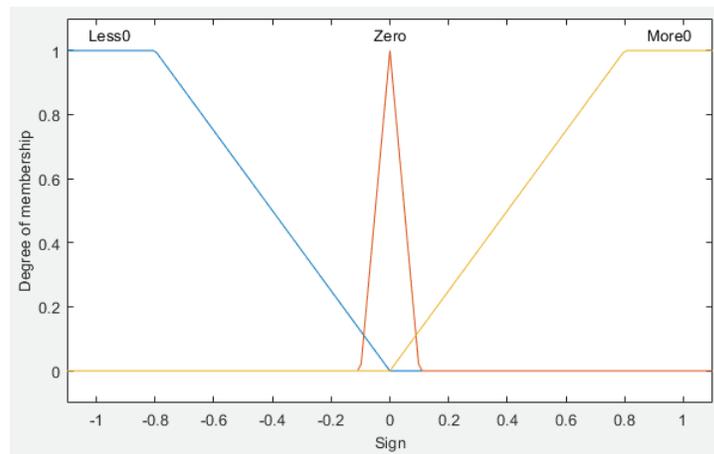
The input of the control is defined by triangular signals, representing the different values according to the input value of the Fuzzification Interface block. The preprocessing of the information refers to obtaining the difference between the measurement and the adjustment point (setpoint), adjusting it to a value between -1 and 1. This according to the equation:

$$\Delta O_2 = \frac{\text{Measurement} - \text{Setpoint}}{100} \quad (1)$$

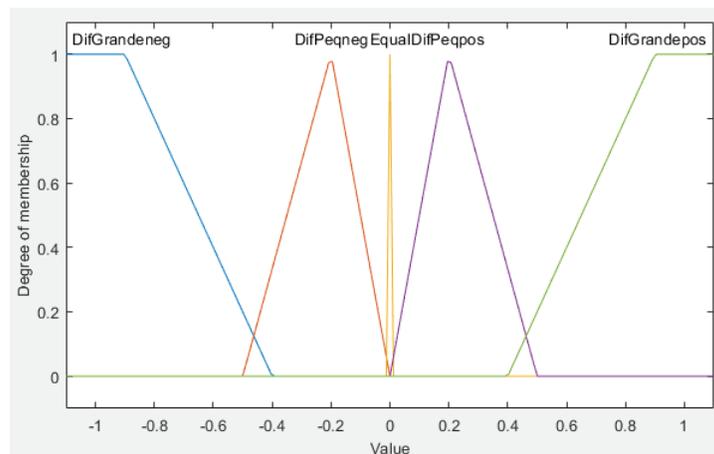
On the Fuzzification Interface block, the value is taken from the equation (1). The condition 1 refers to the sign of the input value. If this is negative, the valve opens; if it is positive, the valve closes and if it is within the Zero value, the voltage value remains stable.

The condition 2, refers to the difference between the values that are compared in the input. You can have big differences or small differences, either positive or negative. In the event that condition 2 has a value between ± 0.01 , a non-significant difference is considered, so the voltage value remains stable.

These conditions are composed of triangular and trapezoidal functions as presented on figure 4, which represent the membership according to the type in each condition.



(a) Condition 1: Sign



(b) Condition 2: Value

Figura 4. Conditions for the Fuzzy Rules.

Having defined the inputs, the consequences that it can have when fulfilling the iterations between the inputs are defined. For this case, there are 5 classifications (see table III notes), each one represented by a constant depending on the case. The values of ΔO_2 from 0% to ± 1 must be covered to include the different changes that the control handles in its slope and to be able to generate an opening curve of the valves corresponding to said changes in ΔO_2 . The control has 15 different rules that allow covering the spectrum of possibilities, these are shown in the Table III.

Table 3. IF-THEN Rules used in Fuzzy Logic Controller.

Less than 0		Cond. 1		
		Zero	More than 0	
Cond. 2	Big Diff. Positive	OF	S	CF
	Small Diff. Positive	OS	S	CS
	Equal	OS	S	CS
	Small Diff. Negative	OS	S	CS
	Big Diff. Negative	OF	S	CF

CF: CloseFast, CS: CloseSlow, S: Steady, OS: OpenSlow, OF:OpenFast

All the rules are evaluated, and their results are added in order to obtain the fuzzy set that would be the input to the Defuzzification Interface block. This is where the value desired to adjust FiO2 appears. Then the model that allows to control the voltage provided to each valve is modeled on the Information Postprocessing block, allowing the control of the voltage provided to each valve.

The model in the Information Postprocessing block is based in the behavior of the VPPE-3-1-1/8-6-010-E1 valve, shown with the following equations:

$$\begin{cases} FiO_2 = \frac{100}{F} V_{O_2} + \frac{21}{F} V_{AM} \\ F = V_{O_2} + V_{AM} \end{cases} \quad (2)$$

Where FiO₂ is the desired oxygen value (coming from the control), F is the flow of the mixture (defined from the interface), VO₂ is the voltage of the Valve of Oxygen and VAM is the pressure of the Medical Air Valve.

Necessary parameters for equipment validation

To properly validate this mechanical ventilator, it needs to meet criteria given by the Ministry of Health, to ensure the developed equipment has the capabilities wanted for an optimal operation in ICU.

The parameters will be briefly explained, and their wanted values are given in Table IV.

Tidal volume: Volume of air entering the lungs on a normal breath. Breathing frequency: Breathing cycles per minute.

I:E ratio: Inspiration to expiration ratio.

FiO₂: Fraction of inspired oxygen, determines the percentage of oxygen in the gas supplied to the patient.

Table 4. Wanted values for the mechanical ventilator.

Parameter	Wanted value
Tidal volume	Ranging from 250 to 800 mL, with 50 mL increases controlled automatically
Breathing frequency	10 to 30 breaths per minute
FiO ₂	Between 21 % and 70%, variable
I:E ratio	Variable from 1:1 to 1:5

Safety and Effectiveness Preclinic Evaluation

As part of an animal model eight domestic pigs (*Sus scrofa domesticus*) were used as animal models for *in vivo* testing of the device. The weight ranged between 50-60 kg, and the same proportion of females and males was maintained. The sample size was calculated using the maximum estimation error of the upper limits of the risk values III and IV of the Physical Status Scale of the American Society of Anesthesiologists (ASA) (Portier and Ida, 2018) as a parameter and considering variations implicit in previous studies (Daabiss, 2011), assuming a confidence level of 95% for estimating the proportion with binary variables. The animals were kept in quarantine in the Equine and Major Species Hospital of the School of Veterinary Medicine facilities at the National University of Costa Rica, where the preclinical study was carried out. The care, handling, and preclinical procedure were carried out with the approval of the Institutional Committee for the Care and Use of Animals (CICUA for its acronym in Spanish) of this same University. Descriptive statistics for the proportions of pigs suffering device-related complications (safety evaluation) and the proportion of pigs properly ventilated (effectiveness) by the designed device after lung injury were recorded. [13, 14]

Results and analysis

The data acquisition and display subsystem for the Mix Control system are developed on the Raspberry Pi 4. The required measurements are sent via I₂C protocol from the ADC and also transmit information to the PWM module for the correct adjustment of the tensions of the proportional valves. In addition, the Raspberry Pi 4 allows the processing of the graphical interface developed in Python Qt. Feedback data acquisition is obtained by the MU24903 oxygen sensor.

Figure 5 shows the response of the control in simulation when entering a set point of 100% and an initial measurement of 50% in the fraction of inspired oxygen (FiO₂). In addition, an error factor of ±2% is added in the measurement to simulate the real system, defined only by the oxygen sensor. The control response in simulation has a rise time of 9.1s, a settling time of 21.42s shows no overshoot and has a steady state error of 0.0644%.

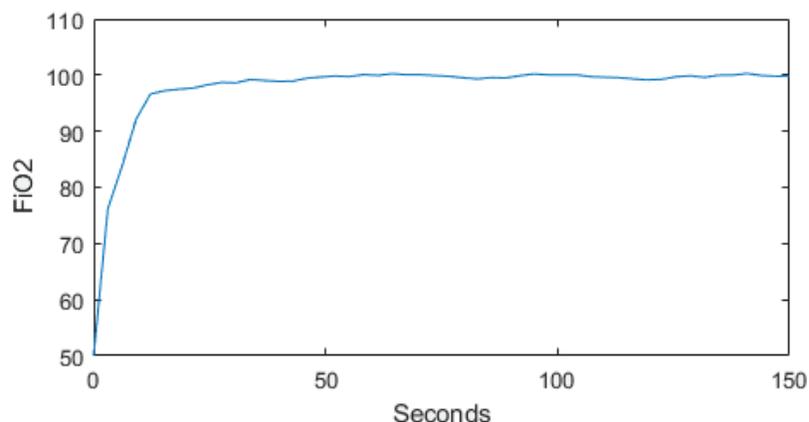


Figura 5. Response of the simulation - fuzzy logic controller.

For the results in the implementation of the control with feedback from the oxygen sensor MU24903, the conditions needed are listed as:

- The inputs of both valves must have a constant value of pressure, for the first results 50 psi was used.

- The concentration of the oxygen tank used is 95%.
- A flow of 25 l/min.

Table V shows the physical parameters of the implementation of the fuzzy logic controller in the Mix Control. It should be noted that the setpoint values were varied consecutively.

Table 5. Results of physical parameters in the implementation.

Setpoint	FiO2 (%O ₂)	
	Actual Value	Next value
30	41,03	38,77
60	60,89	59,99
100	103,87	99,99
30	42,33	37,43

The control parameters are shown in Table VI. It has an average steady-state error of 0.2%, an overshoot of 0%, a maximum rise time of 7s, and a maximum settling time of 23s.

Table 6. Results of control parameters in the implementation.

Parameters	FiO2 (%)			
	30	60	100	30
Ess (%)	0,367	0,0148	0,0387	0,411
Mp (%)	0	0	0	0
T _r (s)	7	3	4	5
T _s (s)	23	18	8	21

These parameters allow the Mix Control system to have a fast and robust adjustment, ensuring an accurate value of the feedback of oxygen. This guarantees that patients with respiratory insufficiency receive the correct amount of breathing gas and the correct mixing ratio.

In order to verify the proper functioning of the designed prototype, the ventilator was put under testing using two advanced patient simulators, Gaumard HAL S3201 and Gaumard NOELLE S574.100, as preliminary tests. The tests were conducted at the Universidad de Ciencias Médicas (UCIMED) in Costa Rica on June 18th, 2020. The FiO2 was set as a variable input parameter from 21%-100%.

Apart from testing the ventilator using patient simulators, a Vernier Spirometer was used to make preliminary measures of the volume of air supplied to the lungs by the ventilator, also known as tidal volume, as well as the flow rate.

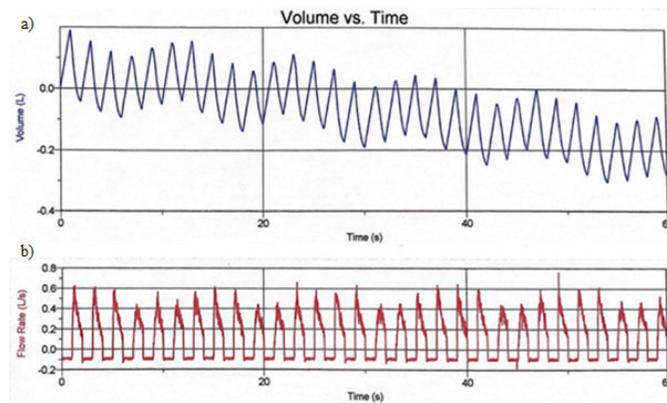


Figura 6. Lung Volume Measurements variable. a) Tidal Volume, b) Flow rate and 1:1 I:E ratio.

The figure 6a shows the variation of the tidal volume in a range of 600 mL. Figure 6b shows the results of the flow rate of oxygen in the simulator, this value starts in -0.1 L/s and reaches the maximum pike in 0.6 L/s., with a frequency of 30 breaths per minute, but with a longer time between inhalation and exhalation cycles, resulting in a 1:1 I:E ratio.

The tidal volume, breathing frequency, as well as I:E ratio observed in figure 6 are compliant with the parameters established by the Ministry of Health and detailed in the experimental section. For a preliminary test of the prototype, this is remarkably good as it means the proposed configuration is working as intended. while the design might need fine tuning to achieve the level of parameter customization required by the Ministry of Health to be fully compliant, it shows that the project is on a good track.

Regarding the evaluation of the safety and effectiveness, the device caused no complications (0% incidence for non-fatal or fatal events) to the evaluated pigs. All the cases resulted in a successfully ventilation by the device when subjects presented previous respiratory failure (lung injury).

Expanding access to life-saving respiratory assistance is largely dependent on the affordability of low-cost ventilators, especially in areas with limited resources or insufficient availability of mechanical ventilators. The goal of developing and manufacturing this affordable ventilator is to remove the financial obstacles related to conventional, more costly ones. This article explores the several elements that lead to cost reduction, including streamlined production processes, easily available material usage, and simpler design. It also looks at the trade-offs between functionality and cost-effectiveness, highlighting how crucial it is to keep the characteristics that are necessary for efficient ventilation while keeping costs as low as possible. The final price of this prototype is around 8500 USD.

Conclusions

This low-cost prototype designed to counteract an eventual shortage of ICU in Costa Rica worked remarkably well for a first prototype, giving a much needed breath to the public healthcare system in the fight against COVID-19.

The Mix Control system designed for the mechanical respirator allows the control of the oxygen concentration in the mixture through feedback with a sensor. This is tested by varying the setpoint and the results suggest the functionality of the system. This contemplates the different

variations and ensures an error of less than 0.5%, which defines the gas mixing system as one with high precision. And the response of the control is optimal to the changes in the value of the oxygen because of its adaptability to minimal changes.

Preliminary tests results showed that the device could give a tidal volume ranging from 250 mL to 800 mL, a breathing rate between 11 and 30 breaths per minute, as well I:E ratios from 1:1 to 1:5. All these ranges fall in between the required values by the Ministry of Health for the ventilator to operate. It is worth mentioning that the equipment used to make the preliminary tests is used for educational purposes, so these tests only were made in order to verify the ventilator was working properly and should not be used for calibration purposes.

The next step in the development of this mechanical ventilator is to perform preclinical development alongside fine tuning of the equipment, to ensure the needed parameter customization and correct automatic operation. Once completed, the ventilator would be submitted for clinical trials.

The device under evaluation proved to be safe as it did not cause harm to the pigs; the percentage of fatal and non-fatal complications caused by the ventilator was 0% in both cases.

The device was shown to be effective in covering respiratory failure in 100% of cases with induced lung injury and ventilated with the TEC device.

References

- [1] World Health Organization, "Coronavirus symptoms." [Online]. Available: https://www.who.int/health-topics/coronavirus#tab=tab_3
- [2] National Institutes of Health. (2020) Oxygenation and ventilation. [Online]. Available: <https://www.covid-19treatmentguidelines.nih.gov/critical-care/oxygenation-and-ventilation/>
- [3] American Thoracic Society, Mechanical Ventilation: Patient Education, Information Series. Am J Respir Crit Care Med, 2017, vol. 196.
- [4] G. Anesi. (2019) Coronavirus disease 2019 (covid-19): Critical care and airway management issues. [Online]. Available: <https://www.uptodate.com/contents/coronavirus-disease-2019-covid-19-critical-care-and-airway-management-issues/print>
- [5] G-TECH. (2020) Medical ventilator design details. [Online]. Available: <https://www.gtech.co.uk/ventilators>
- [6] A. Vasan, R. Weekes, W. Connacher, J. Sieker, M. Stambaugh, P. Suresh, D. E. Lee, W. Mazzei, E. Schlaepfer, T. Vallejos, and et al., "Madvent: A low-cost ventilator for patients with covid-19," MEDICAL DEVICES & SENSORS, vol. 3, no. 4, 2020.
- [7] R. R. Vicerra, E. Calilung, J. Espanola, E. Dadios, A. Culaba, E. Sybingco, A. Bandala, A. B. Madrazo, L. G. Lim, R. K. Billones, and et al., "Implementation of a programmable logic controller (plc)-based control system for a bag-valve-mask-based emergency ventilator," 2020 IEEE 12th International Conference on Humanoid, Nanotechnology, Information Technology, Communication and Control, Environment, and Management (HNICEM), 2020.
- [8] S.-Y. Lu, H. Lin, H.-T. Kuo, C.-L. Wu, W.-J. Wu, C.-H. Chen, and Y.-T. Liao, "Design and study of a portable high-frequency ventilator for clinical applications," 2019 41st Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC), 2019.
- [9] M. Bhujade, "Design and implementation of arduino based low cost ventilator using self inflating bag," International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology, vol. 9, no. 5, p. 544–549, 2021.
- [10] A. Pandey, A. Juhi, A. Pratap, A. Pratap Singh, A. Pal, and M. Shahid, "An introduction to low-cost portable ventilator design," 2021 International Conference on Advance Computing and Innovative Technologies in Engineering (ICACITE), 2021.
- [11] K. Ogata, Modern Control Engineering, 5th ed. Pearson, 2010.
- [12] G. Chen and T. Pham, Introduction to fuzzy sets, fuzzy logic, and fuzzy control systems. CRC Press, 2001.

- [13] Portier, K., & Ida, K. K. (2018). The ASA Physical Status Classification: What Is the Evidence for Recommending Its Use in Veterinary Anesthesia?—A Systematic Review. *Frontiers in Veterinary Science*, 5(AUG). <https://doi.org/10.3389/FVETS.2018.00204>.
- [14] Daabiss, M. (2011). American Society of anaesthesiologists physical status classification. In *Indian Journal of Anaesthesia* (Vol. 55, Issue 2, pp. 111–115). <https://doi.org/10.4103/0019-5049.79879>

Desarrollo de prototipos de ortesis protectoras pasivas mediante manufactura aditiva

Development of prototypes of passive protective orthoses through additive manufacturing

Fabián José Marín-Brenes¹, Guadalupe Villalta-Pérez², María Natalia Vargas-Hidalgo³, Melinna Oses-Soto⁴, Félix Badilla-Murillo⁵

Fecha de recepción: 7 de setiembre, 2023

Fecha de aprobación: 23 de enero, 2024

Marín-Brenes, F.J; Villalta-Pérez, G; Vargas-Hidalgo, M.N; Oses-Soto, M; Badilla-Murillo, F. Desarrollo de prototipos de ortesis protectoras pasivas mediante manufactura aditiva . *Tecnología en Marcha*. Vol. 37, Nº 3. Julio-Setiembre, 2024. Pág. 170-183.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v37i2.6839>

1 Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica.

 marinfabian001@estudiantec.cr

2 Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica.

 lupitavillalta03@estudiantec.cr

3 Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica.

 nataliavargas213@estudiantec.cr

4 Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica.

 melinna@estudiantec.cr

5 Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica.

 fbadilla@itcr.ac.cr

 <https://orcid.org/0000-0002-7632-594X>

Palabras clave

Ortesis; impresión 3D; férulas; miembros inferiores; escaneo 3D.

Resumen

La manufactura aditiva ha revolucionado la producción al permitir la creación de objetos a partir de modelos digitales, sin requerir moldes. En el ámbito médico, la personalización adquiere una relevancia crucial, siendo la impresión 3D un vehículo efectivo para la creación de órtesis. La importancia de la personalización radica en la limitación de dispositivos genéricos, los cuales pueden resultar inadecuados para ciertos pacientes y carecer de atractivo estético. Los hallazgos del estudio revelan que la impresión y escaneo 3D desempeñan un papel fundamental en la optimización de los procesos de producción de ortesis, generando estructuras altamente personalizadas y ergonómicas. Los profesionales médicos consultados para validar los prototipos consideran su viabilidad. No obstante, se plantea la necesidad de mejorar la seguridad y funcionalidad de los dispositivos, especialmente al considerar posibles cambios de volumen de las lesiones durante el tratamiento. Un análisis de costos detallado revela que la mano de obra constituye la mayor parte del costo de fabricación, representando un 73,87%. Le sigue el filamento utilizado con un 23,14%, el velcro con un 1,4% y, finalmente, la electricidad consumida con un 1,59%.

Keywords

Orthosis; 3D printing; splints; lower limbs; 3D scanning.

Abstract

Additive manufacturing has revolutionized production by enabling the creation of objects from digital models, without requiring molds. In the medical field, customization takes on crucial importance, with 3D printing serving as an effective vehicle for orthosis creation. The significance of customization lies in the limitation of generic devices, which may prove inadequate for certain patients and lack aesthetic appeal. The findings of the study reveal that 3D printing and scanning play a fundamental role in optimizing orthosis production processes, generating highly personalized and ergonomic structures. Medical professionals consulted to validate the prototypes deem them viable. However, there arises a need to enhance device safety and functionality, particularly when considering potential volume changes in injuries during treatment. A detailed cost analysis uncovers that labor constitutes most of the manufacturing cost, accounting for 73.87%. It is followed by the filament used, at 23.14%, Velcro at 1.4%, and finally, consumed electricity at 1.59%.

Introducción

Antecedentes

La manufactura aditiva, conocida también como impresión 3D, ha redefinido la producción al permitir la creación de objetos tridimensionales a través de la acumulación de capas sucesivas de material. La manufactura aditiva es una técnica prometedora para prototipado rápido y fabricación de componentes funcionales [1]. Sus procesos incluyen estereolitografía, deposición de material fundido, sinterización selectiva por láser y otros [2]. A medida que la industria evoluciona, nuevos materiales como polímeros, cerámicas y metales se incorporan [3].

La manufactura aditiva ha impactado ampliamente la medicina, permitiendo la creación de prótesis personalizadas y modelos anatómicos precisos [4]. Además, se ha aplicado en la producción de implantes dentales y dispositivos biomédicos [5] [6].

Esta tecnología presenta beneficios como reducción de desperdicio de material, menor tiempo de producción y personalización asequible [7]. Su potencial en sectores que van desde la aeroespacial hasta la manufactura de alimentos continúa expandiéndose [8].

Las ortesis encuentran aplicaciones en fisioterapia, ortopedia, fisioterapia, podología y terapia ocupacional, y se definen como dispositivos externos que modifican aspectos estructurales y funcionales del sistema neuromusculo-esquelético, mejorando el funcionamiento del aparato locomotor y corrigiendo deformidades. Aunque las universidades estatales de Costa Rica, como el Tecnológico de Costa Rica y la Universidad de Costa Rica, han centrado esfuerzos en la construcción de prótesis, como ErgoTEC que desarrolla prótesis de piernas mediante impresión 3D, la investigación académica sobre ortesis fabricadas con manufactura aditiva ha sido escasa. En este sentido, la empresa local Pritonic se ha destacado en la creación de prótesis y ortesis de miembro superior utilizando esta técnica, aunque no ha incursionado en la producción de ortesis para miembros inferiores.

La necesidad de crear un enfoque personalizado en la fabricación de ortesis protectoras pasivas a través de tecnologías de manufactura aditiva (utilizando escáneres 3D e impresoras de resinas) para restaurar la movilidad en miembros inferiores (tobillo, rodilla, cadera, muslo y pie) es innegable. Si bien el estudio se enfocará principalmente en el tobillo y la rodilla debido a las limitaciones temporales y a la disponibilidad de equipos, es crucial destacar la importancia de la personalización. A pesar de que las ortesis tienen como objetivo ofrecer funcionalidad, comodidad y estética, a menudo carecen de una apariencia personalizada [9].

Los enfoques tradicionales de manufactura presentan restricciones en cuanto a la precisión de los detalles, en gran medida debido a preocupaciones relacionadas con costos y adaptabilidad. Mediante la implementación de escáneres 3D, es posible obtener modelos digitales altamente precisos de las áreas afectadas. A su vez, las herramientas de diseño y modelado 3D permiten perfeccionar el diseño hasta su versión definitiva. La materialización de estas ortesis se lleva a cabo mediante impresoras de polímeros y resinas, logrando como resultado una ortesis ergonómica y perfectamente ajustada a las necesidades de cada individuo. Además, se brinda la oportunidad de incorporar detalles estéticos de acuerdo con las preferencias del usuario durante la fase de diseño [10].

La manufactura aditiva, también conocida como impresión 3D, ha transformado la industria al permitir la creación de objetos tridimensionales mediante la deposición capa por capa de materiales. Su versatilidad y aplicaciones abarcan diversos sectores, la manufactura aditiva es un enfoque prometedor para la creación rápida de prototipos y componentes funcionales [11]. Su utilización en la fabricación de piezas personalizadas, prototipos y componentes complejos ha revolucionado la producción [7].

La manufactura aditiva se divide en procesos como la estereolitografía (SLA), la deposición de material fundido (FDM), la sinterización selectiva por láser (SLS) y la impresión de polvo con chorro de aglutinante [12] [13]. Estos procesos han evolucionado con el desarrollo de nuevos materiales, como polímeros, cerámicas y metales [3].

En la industria médica, la manufactura aditiva ha habilitado la creación de prótesis personalizadas y modelos anatómicos precisos [4]. Además, se ha aplicado en la producción de implantes dentales [5] y dispositivos biomédicos [6].

Esta iniciativa abre las puertas a una revolucionaria oportunidad de innovación en el campo de las ortesis para miembros inferiores en Costa Rica, al aprovechar tecnologías vanguardistas para elevar la calidad de vida de los ciudadanos. Al abordar las lesiones de manera más precisa y efectiva, se contribuye significativamente al bienestar general y a una recuperación óptima [14]. Mediante este enfoque, se busca potenciar tanto la investigación como la aplicación práctica, con el objetivo final de proporcionar soluciones médicas avanzadas y adaptadas a las necesidades individuales [15].

La estereolitografía (SLA) fue la primera técnica existente de fabricación aditiva, como material se utiliza una resina líquida solidificada bajo el efecto de la luz ultravioleta; a finales de los años 80 se inventó la Sinterización selectiva por láser (SLS), la cual emplea para la creación de objetos un láser con polvo plástico [16]. También existe la técnica con modelado por deposición fundida (FDM), se caracteriza por dejar modelar prototipos y producir a pequeña escala, es un sistema de manejo fácil y económico; la inyección de aglutinantes es otra técnica de manufactura aditiva, la cual se basa en pulverizar un aglutinante líquido sobre polvo permitiendo que luego se solidifique; PolyJet es la última técnica de la cual se hablará, pero es importante tener presente que existen muchas otras, esta consiste en un láser dirigido a un polvo metálico, se utiliza para la creación de prototipos y piezas de metal, las cuales podrían estar funcionando en unos cuantos días [14] [17].

Actualmente la fabricación aditiva es utilizada principalmente en productos personalizados o que requiera precisión, además se sabe que está en constante evolución y existen varias técnicas para llevarlo a cabo [18].

En la actualidad la manufactura aditiva permite tener mayor precisión en la producción, ya que el modelado 3D reduce errores, este nuevo método es flexible, y adaptable, esto gracias a que solamente se ocupa una computadora, un software y el equipo de fabricación por adición, también permite que exista una reducción en los costos logísticos y de manufactura, además de personalizar los productos [19]. Sin embargo, es importante considerar lo mencionado por Tovar (2019) el cual señala que dicha tecnología también presenta algunos retos y uno de estos es el elevado costo inicial que posee la máquina que se debe de encargarse de modificar el objeto, otro inconveniente que se tiene es la limitación en los materiales y la porosidad en la superficie de la pieza terminada, lo cual puede ocasionar fallos [20].

Entonces se puede decir que la fabricación por adición es útil tanto para producir en serie los objetos que deben de ser personalizados, según las necesidades de los clientes [21].

Materiales y métodos

Investigar (Revisión de literatura)

En esta etapa, se llevó a cabo una investigación en las bases de datos suscritas a la biblioteca del TEC donde se consultaron revistas indexadas y en entrevistas a personal médico especializado en el área de la ortopedia, sobre los diversos modelos de ortesis de miembro inferior que se elaboran y emplean en Costa Rica, así como de las propiedades que se requieren para que estos cumplan sus funciones y los métodos que se utilizan para desarrollarlos; del mismo modo se recopilará información de los tipos de inmovilización de miembro inferior que se realizan tradicionalmente en el país. Esto con el fin de elaborar un resumen que abarque los aspectos más relevantes.

Diseñar los prototipos de ortesis

Con base en la información recolectada se empezó con el escaneo de miembros inferiores en estudio; para lo cual se contó con cinco voluntarios conforman el equipo de trabajo y el escáner GoScan de CreaForm Academia, disponible en Laboratorio de Sistemas Integrados de Manufactura (SIMTEC) del Instituto Tecnológico de Costa Rica, Campus Tecnológico Local San Carlos. Una vez escaneada cada zona, se aplicará un proceso de optimización del modelo haciendo uso del software Meshmixer, el cual es de uso gratuito, que permita elaborar una carcasa base, corregir defectos de escaneo y perfeccionar las superficies del diseño; luego, haciendo uso de SolidWorks se harán los cambios necesarios para mejorar la estética del prototipo y añadir aspectos que faciliten su funcionamiento como lo son los cierres y agujeros; todo esto mediante Diseño Asistido por Computadora (CAD).

Posteriormente, haciendo uso de Ingeniería Asistida por Computadora (CAE), mediante SolidWorks se llevará a cabo un análisis del diseño que permita evaluar si el mismo cumple con un buen desempeño de acuerdo con las necesidades requeridas, de lo cual se obtendrán parámetros como la resistencia y la flexibilidad de la pieza.

Una vez listo el prototipo de ortesis en digital, con Manufactura Asistida por Computadora (CAM) se procederá a fabricarlo en las impresoras 3D de resina y polímeros disponibles en el SIMTEC; para lo cual se estará empleando plástico PLA. Luego, se hará la limpieza de los soportes de impresión y los ensamblajes necesarios.

Como parte final de esta etapa, se verificará mediante pruebas y mediciones, si el prototipo tiene las dimensiones adecuadas y cumple con un buen funcionamiento; de lo contrario, se harán los ajustes y las modificaciones requeridas.

Evaluación final económico y funcional del producto

En esta última etapa, se tomará en cuenta la cantidad de material utilizado y los precios a los cuales fueron comprados, para realizar un cálculo del costo final del modelo fabricado; así como el tiempo promedio de la duración de la impresión de cada pieza que se tenga que fabricar para el uso adecuado de la ortesis, el cual será brindado por el software controlador de la máquina empleada; y ya con toda la información y datos recopilados, se reflejarán las ventajas y desventajas del prototipo (en cuanto a tiempo, costo y funcionalidad) en comparación con los modelos utilizados tradicionalmente en el país para analizar su viabilidad en la recuperación de miembros inferiores ante diversas situaciones a las que se pueda enfrentar el paciente.

Elección del material

Para la posterior fabricación del prototipo es de principal importancia considerar el equipo disponible y sus capacidades y limitaciones. El laboratorio SIMTEC San Carlos cuenta con impresoras Prusa MK3S (polímeros) y Form3B (resina). Inicialmente se presenta una comparación entre las características de las impresoras y posteriormente la comparación entre las propiedades mecánicas entre los polímeros soportados y resinas que son capaces de procesarse en el laboratorio para la fabricación de los prototipos.

Cuadro 1. Comparación de las características principales de las impresoras disponibles.

Característica	MK3S	Form 3B
Dimensiones de impresión	210 × 210 × 250 mm	141 × 141 × 181 mm
Materiales soportados	Polímeros: (PETG, ASA, TPE, PLA, ABS, PC, nylon, PVB, materiales compuestos)	Fotopolímeros: [resinas estándar (ej: Draft, color V), resinas resistentes y durables (ej: Durable V2, Tough V5), resinas rígidas (ej: Rigid 10k V1, Rigid 4000 V1), resinas de ingeniería (ej: ESD V1, High temp V2), resinas flexibles y elásticas (ej: Elastic 50A, Flexible 80A), resinas de poliuretano (ej: PU rigid), resinas para joyería (ej: Castable wax), resinas dentales (ej: Soft Tissue, IBT, Custom Tray), resinas médicas (ej: BioMed V1)]
Tecnología	Modelado por deposición fundida (FFF)	Fotopolimerización (SLA, DLP, LCD)

Las propiedades estructurales requeridas pueden resumirse en una estructura con una resistencia capaz de inmovilizar articulaciones y que al mismo tiempo sea ergonómica. Profundizando en eso, se enmarca una estructura capaz de soportar esfuerzos de magnitudes relativamente grandes sin deformarse o romperse, liviana, sin deformaciones que impliquen un daño a la piel del usuario (como picos, filos, etc.) y hecha a la medida para el usuario.

En todo el conjunto de materiales procesables que son candidatos para ser utilizados en la elaboración del prototipo se debe elegir el que resulte más adecuado en términos de disponibilidad, economía y mecánicamente aptos.

El material con el mejor precio es el PLA, el cual a su vez cuenta con la mejor tensión de rotura. Por otro lado, se observa como el PETG también presenta un precio bajo y una tensión de rotura similar al PLA, además siendo mejor en resistencias a impactos.

Para la fabricación de los prototipos se utiliza PLA Max, el cual es una versión mejorada del PLA convencional y el PLA Pro. A continuación, se muestra un resumen de las ventajas del PLA Max frente al PLA convencional:

Cuadro 2. Comparación de las propiedades del material PLA convencional y PLA Max.

Propiedad	PLA convencional	PLA Max
Fuerza y tenacidad	Menor fuerza y tenacidad que el PLA Max	Mayor fuerza y tenacidad que el PLA convencional
Temperatura de fusión	Rango de fusión típico de 170-230°C	Rango de fusión típico de 190-220°C
Resistencia al calor	Baja resistencia al calor, se ablanda y deforma a temperaturas superiores a 60°C	Mayor resistencia al calor, se mantiene estable hasta temperaturas de 80-90°C
Velocidad de impresión	Mayor velocidad de impresión que el PLA Max debido a una menor viscosidad	Velocidad de impresión más lenta que el PLA convencional debido a una mayor viscosidad
Facilidad de impresión	Fácil de imprimir, no requiere una cama caliente o un recubrimiento de adhesión especial	Requiere una cama caliente y/o un recubrimiento de adhesión especial para imprimir sin problemas
Aspecto	Brillo suave y acabado liso	Brillo suave y acabado liso, pero ligeramente más mate que el PLA convencional

Resultados

El proceso de escaneo 3D de una pierna mediante el escáner Academia 3D de Creaform se asemeja al de otros objetos, pero debido a la complejidad de su forma y tamaño, presenta desafíos adicionales. A continuación, se resume el proceso general para escanear una pierna con este dispositivo:

- Preparación: La pierna se debe limpiar y secar antes del escaneo. Marcas de referencia se colocan en su superficie para alinear los escaneos y lograr un modelo 3D preciso.
- Configuración: Conecta el escáner a una computadora y abre el software VX Elements. Ajusta los parámetros, como resolución y precisión, según el proyecto.
- Escaneo: Mueve el escáner alrededor de la pierna desde varios ángulos para capturar la superficie completa.
- Fusión de datos: Los datos de los diferentes ángulos se fusionan usando software de fusión 3D.
- Procesamiento: Se procesa y edita el modelo 3D para corregir errores o imperfecciones, eliminando partes innecesarias o ajustando la resolución.
- Exportación: El modelo 3D se exporta en formatos como STL, OBJ o PLY, siendo útil para ingeniería inversa, producción de prótesis, animación e impresión 3D.

El aislamiento preciso de la pierna es crucial para evitar capturar estructuras no deseadas en el modelo final. El procesamiento y edición posteriores al escaneo son laboriosos debido a este desafío.

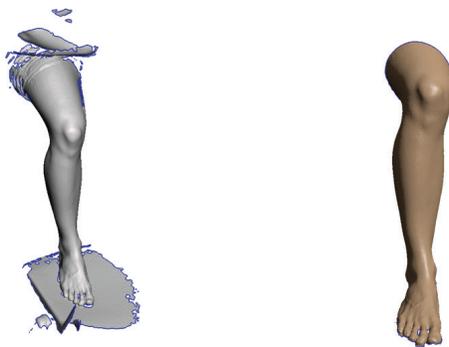


Figura 1. Modelo 3D de la pierna para diseñar el prototipo de ortesis del tobillo 1.

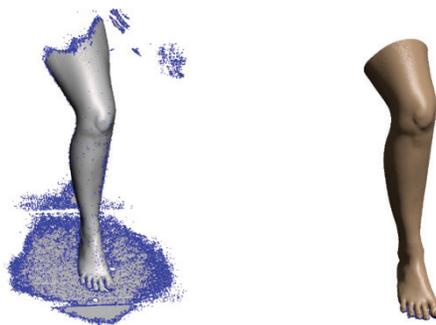


Figura 2. Modelo 3D de la pierna para diseñar el prototipo de ortesis del hallux.

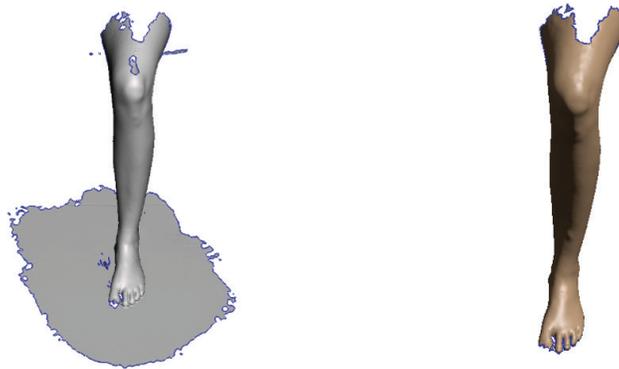


Figura 3. Modelo 3D de la pierna para diseñar el prototipo de ortesis de la rodilla.

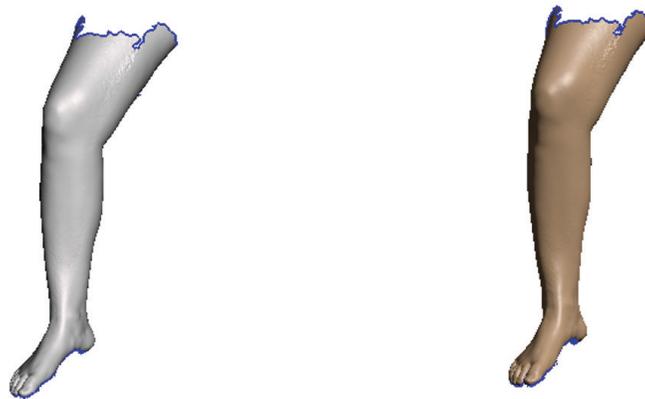


Figura 4. Modelo 3D de la pierna para diseñar el prototipo de ortesis del tobillo 2.

Como se observa en las figuras anteriores existe una gran diferencia en calidad antes y después del procesamiento y la edición del modelo digital. A pesar de que el escáner tiene una gran capacidad de capturar texturas con alta calidad existen posibles errores que en caso de aparecer deben ser solucionados:

1. Ruido en la captura de datos: el escáner puede recoger datos erróneos debido a ruido ambiental o a una mala alineación del escáner con respecto al objeto.
2. Pérdida de datos: es posible que algunos datos no se hayan capturado adecuadamente debido a un problema técnico en el escáner o en la configuración de la escena de escaneo.
3. Fallos de calibración: una mala calibración del escáner puede resultar en mediciones incorrectas de las dimensiones y formas de la pierna escaneada.
4. Artefactos de escaneo: pueden aparecer objetos fantasmas o sombras en la imagen escaneada debido a la presencia de objetos cercanos que interfieren con el escaneo.
5. Desalineación: la pierna puede haberse movido durante el escaneo, lo que resulta en una falta de alineación entre diferentes escaneos, lo que afecta negativamente a la calidad de la imagen final.
6. Problemas de resolución: el escáner puede no haber capturado suficiente información para producir una imagen precisa y detallada de la pierna escaneada.

7. Fallos en el software: pueden surgir problemas con el software de procesamiento que se utiliza para crear el modelo 3D a partir de los datos escaneados, lo que podría resultar en errores en el modelo final.

Creación de los prototipos de ortesis

En este apartado se detallan las características de diseño de los prototipos de ortesis inmovilizadoras pasivas planteados. El mismo se subdivide en tres secciones: prototipo para rodilla, prototipo para tobillo y prototipo para hallux.

Prototipo para rodilla



Figura 5. Prototipo de ortesis para la rodilla.

Mediante el software Meshmixer, se ha ideado una estructura dividida en dos partes para facilitar su acoplamiento e impresión. Cada una de estas partes está construida con múltiples filamentos de 3 mm, entrelazados en una disposición triangular que forma una malla. La elección de conexiones triangulares se basa en las propiedades matemáticas y estructurales de esta forma geométrica, que la hacen ideal para resistir cargas y tensiones. La rigidez inherente del triángulo evita deformaciones bajo esfuerzos, ya que puede equilibrar fuerzas en todas las direcciones. Su estabilidad permite soportar cargas con eficiencia, reduciendo el peso total y ahorrando recursos.

En este diseño, se incorporan seis pares de soportes diseñados en SolidWorks para la colocación de velcro, que asegura ambas caras de la estructura y limita la movilidad de la rodilla. El velcro se selecciona por su facilidad y rapidez de uso, su ligereza en comparación con otras opciones de sujeción, su disponibilidad y bajo costo. Esto permite reemplazarlo fácilmente en caso de desgaste. La combinación de la estructura triangular y el velcro demuestra su aplicabilidad en ingeniería civil y arquitectura, proporcionando una solución sólida y eficaz.

Prototipos para tobillo



Figura 6. Prototipo de ortesis para el tobillo 1.

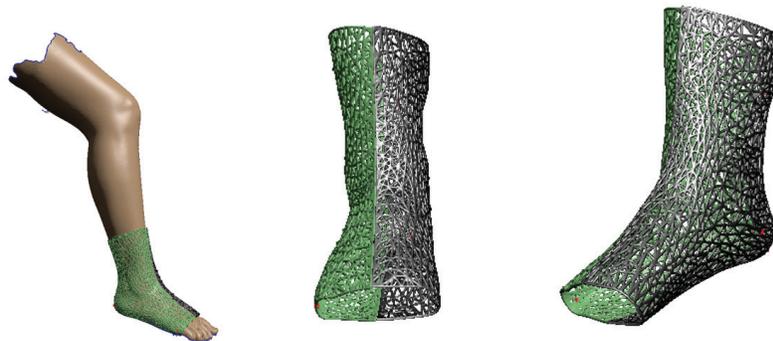


Figura 7. Prototipo de ortesis para el tobillo 2.

Al igual que en el prototipo para rodilla, se plantea la estructura dividida en dos partes, con una malla conformada por triángulos de 3 mm de espesor en cada filamento. Sin embargo, a diferencia que en el prototipo anterior no se colocan soportes para el velcro ya que se determina que es posible adherir este con el uso de pegamento y cumplir con la misma función.

Prototipo para primer dedo del pie (Hallux)

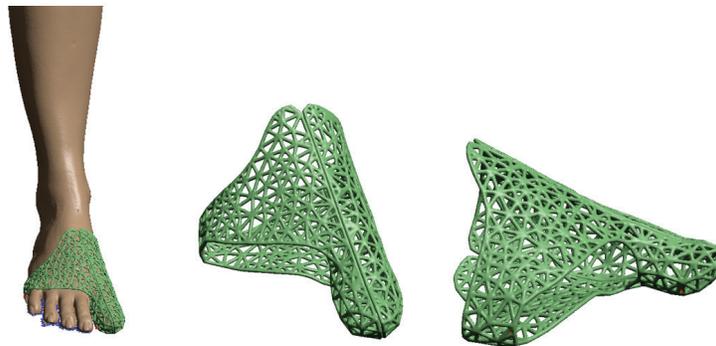


Figura 8. Prototipo de ortesis para el hallux.

En este diseño se plantea la misma estructura, con la diferencia de que cada filamento tiene un diámetro de 2 mm. La razón de la disminución es que el esfuerzo realizado por el hallux es menor que el realizado por el tobillo o la rodilla, por lo que no se requiere de una estructura tan gruesa para cumplir con la función de inmovilización.

Análisis de tiempos de impresión y consumo de materiales

En primer lugar, por medio del software controlador de la impresora, se obtuvo el tiempo de impresión de cada una de las piezas, así como el consumo de filamento PLA Max tanto en gramos como en metros. Además, se estimó, mediante mediciones, el velcro utilizado en metros por cada una de las partes. Asimismo, según las características técnicas, por cada hora la máquina requiere un consumo de energía de 80 W en el caso del PLA (para otros materiales se requieren otras temperaturas y velocidades, lo cual hace que el consumo varíe), por lo que se utilizó este valor para determinar la electricidad que se empleó en la fabricación de las ortesis (*Prusa Original i3 MK3S+*, 2023). Los datos se resumen en el Cuadro 3, donde se puede observar que la media del tiempo de impresión es de 38,42 horas y se utilizó en promedio 251,80 g de filamento (es decir, 84,45 m), 0,76 metros de velcro y 3073,33 Wh de electricidad.

Cuadro 3. Tiempo de impresión y consumo de materiales de los prototipos de ortesis.

Parte	Tiempo de impresión (h)	Filamento utilizado (g)	Filamento utilizado (m)	Velcro utilizado (m)	Electricidad (Wh)
Rodilla	48,38	349,72	117,25	1,10	3870,67
Tobillo 1	54,83	349,18	117,07	0,78	4386,67
Tobillo 2	39,47	243,07	81,60	0,78	3157,33
Hallux	10,98	65,24	21,88	0,39	878,67
TOTAL	153,67	1007,21	337,80	3,05	12293,33
PROMEDIO	38,42	251,80	84,45	0,76	3073,33

A partir de los resultados obtenidos en la cuadro 3 se calculó las horas que se duran en promedio imprimiendo cada gramo y cada metro de filamento, consiguiendo un valor de 0,15 h/g y 0,45 h/m respectivamente.

Como se puede observar, en la mayoría de los casos se requiere más de un día para elaborar uno de los prototipos, por lo que esta alternativa no resultaría adecuada para atender pacientes en emergencia.

Análisis de costos

Para el análisis de costos se incluyó la mano de obra, el cual contiene los siguientes rubros:

- Escanear: Incluye la preparación de la pierna, la configuración del escáner, escaneo, la fusión de datos, el procesamiento y edición y la exportación del modelo 3D de la pierna.
- Diseñar: Abarca todas las actividades que permitan pasar del modelo exportado en el escaneo a uno listo para imprimir, como la elaboración de la carcasa base, la corrección de defectos de escaneo, el perfeccionamiento de superficies, mejoras estéticas, creación de soportes para el velcro, etc.
- Enviar a imprimir: Implica importar el modelo diseñado y exportado en formato STL, además de generar los soportes, configurar aspectos relacionados con la impresión, exportar el código G, pasarlo a la tarjeta SD, preparar la impresora, imprimir el prototipo y realizar supervisiones.
- Quitar soportes: Contempla el tiempo destinado a retirar con un alicate los soportes.
- Ensamblar y dar últimos detalles: En este rubro se considera la revisión de las piezas, la corrección de detalles como la presencia de restos de soportes; el ensamblaje y la colocación del velcro.

Cuadro 4. Tiempo de mano de obra empleado para producir los prototipos de ortesis.

Parte	Escanear	Diseñar	Enviar a imprimir	Quitar soportes	Ensamblar y dar últimos detalles	Total
Rodilla	0,50	1,08	0,25	1,92	0,15	3,90
Tobillo 1	0,58	1,25	0,27	1,75	0,10	3,95
Tobillo 2	0,65	1,17	0,22	1,67	0,13	3,83
Hallux	0,75	1,38	0,17	1,60	0,08	3,98

Para calcular el costo de mano de obra se empleó un salario de aproximadamente \$6,70 por hora, tomando en consideración el salario mínimo de un Licenciado Universitario en una jornada laboral, publicado en la lista de salarios mínimos del sector privado en Costa Rica para el 2023. Mientras que para el costo de electricidad se utilizó la tarifa de Comercios y Servicios e Industrias, la cual es aproximadamente \$ 0,0002 por cada Watt-hora; sin embargo, cabe resaltar que Coopelesca cobra un mínimo de 30000 Wh (ARESEP, 2023). En el caso del filamento PLA, se compra en carruchas de 1 kg con un precio de \$31,95, es decir que cada gramo tiene un costo de aproximadamente \$0,03. Y el velcro se adquiere por metros con un precio de \$0,65 cada uno.

Teniendo el precio de cada uno de los recursos empleados para la producción de los prototipos de ortesis y la cantidad empleada en cada uno, se realizó el análisis de costos, el cual se muestra en la Figura 9.

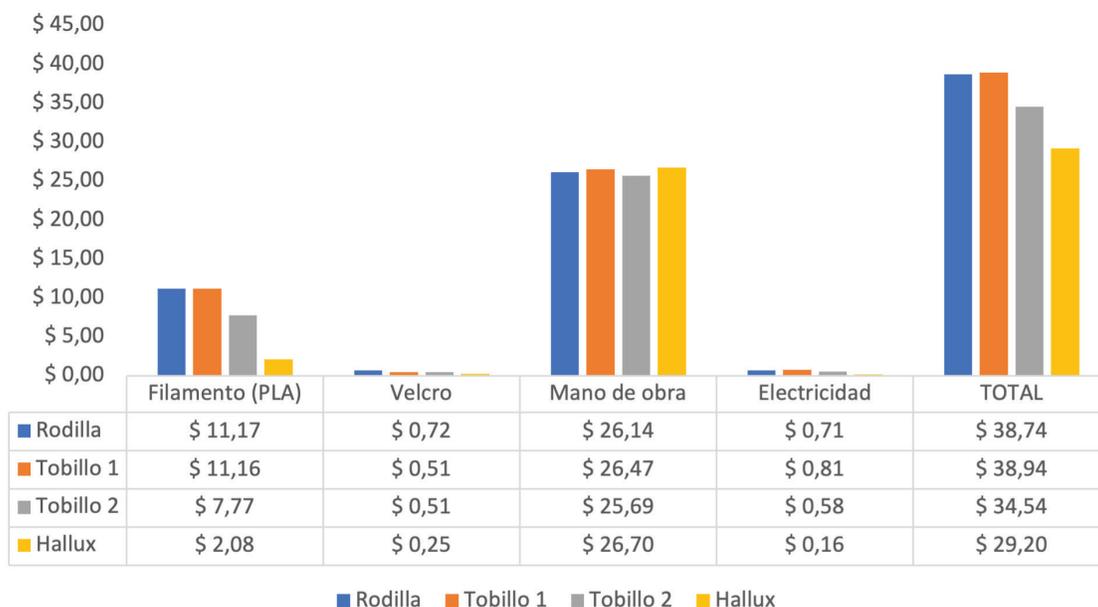


Figura 9. Costo de fabricación de los prototipos de ortesis.

Como se puede apreciar en la Figura 9, la mano de obra es la que implica un mayor costo, con un monto total de aproximadamente \$105,00 dólares, seguido del filamento (\$ 32,18). Además, de los modelos elaborados, el que implicó mayor costo fue el tobillo 1, siendo la mano de obra la que tuvo más influencia en este resultado.

Por otro lado, pese a que se hicieron dos prototipos para tobillos, el segundo costó aproximadamente \$4,40 menos, donde la mayor diferencia es por la cantidad de filamento utilizado, esto debido a la variación en las dimensiones y a que en el segundo caso la cara externa del modelo se colocó hacia abajo a la hora de imprimir por lo que se generan menos soportes.

Conclusiones

En resumen, al fabricar ortesis de miembros inferiores, se debe considerar la capacidad y limitación tanto de las impresoras como del escáner disponibles. En términos de propiedades mecánicas, es esencial buscar materiales resistentes, ligeros y ergonómicos que se adapten al usuario sin dañar la piel. El PLA Max, una opción mejorada del PLA convencional y PLA Pro,

es una alternativa viable. Aunque la impresión 3D es adecuada para ortesis personalizadas, su tiempo de impresión y costos pueden limitar su uso en emergencias, resultando más conveniente en casos de precisión y baja cantidad.

El diseño debe considerar cambios en el volumen del miembro durante la recuperación, evitar agujeros que causen edema y garantizar suavidad para prevenir irritación. El análisis de costos para los prototipos revela que la mano de obra representa el mayor gasto (73.87%), seguida por el filamento (23.14%), mientras que la electricidad (1.59%) y el velcro (1.4%) son menores.

Aunque el prototipo más costoso fue el tobillo 1, los costos de los tres modelos son comparables. Aunque relativamente bajos en relación con los precios de mercado, estos costos indican potencial de rentabilidad a gran escala. Es relevante mencionar que los costos se basan en este proyecto y pueden variar según los precios del mercado y la producción.

En conjunto, la impresión 3D muestra gran potencial en ortesis personalizadas, mejorando la calidad de vida en lesiones de rodilla, tobillo y pie. Sin embargo, se necesita mayor investigación para optimizar la tecnología, reducir costos y tiempos, permitiendo una aplicación más amplia en atención médica.

Recomendaciones

Establecer estándares y protocolos para diseñar y fabricar ortesis con impresión 3D, asegurando su seguridad y efectividad. Emplear soportes para prevenir deformaciones durante la impresión. Analizar minuciosamente los modelos a imprimir para segmentar solo lo necesario. Explorar impresoras con mayor volumen de impresión para evitar limitaciones de tamaño. Investigar terapias y tratamientos 3D para mejorar la postura y movilidad en problemas neurológicos.

Promover la capacitación de profesionales en impresión 3D para ofrecer ortesis avanzadas y personalizadas. Mejorar la viabilidad y eficacia corrigiendo ajustes personalizados, inmovilización en fracturas, materiales, edema y fricción. Asegurar rigidez y suavidad en los prototipos. Considerar alergias en materiales. Adaptar longitud y diseño a la recuperación del paciente. Explorar la aplicación nocturna para corrección de deformidades.

Agradecimientos

Le agradecemos al Dr. Félix Badilla Murillo por todo el apoyo y acompañamiento brindado como tutor y coordinador de la Comunidad Industria 4.0. A los asistentes del Laboratorio de Sistemas Integrados de Manufactura que nos colaboraron con el manejo de los equipos. Y a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión por la oportunidad y el financiamiento que permitió el desarrollo del proyecto.

Referencias

- [1] Kruth, J. P., Leu, M. C., & Nakagawa, T. (2010). Progress in additive manufacturing and rapid prototyping. *CIRP Annals*, 59(2), 671-691.
- [2] Gibson, I., Rosen, D., & Stucker, B. (2015). *Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing*. Springer.
- [3] Vaezi, M., & Seitz, H. (2013). Material jetting: A review of process, materials, and applications. *Engineering*, 6(9), 1115-1129.
- [4] Mazzoli, A., Maida, L., Iasilli, G., & Aversa, A. (2020). 3D printing processes for materials and devices: Some major examples and trends in the medical field and related applications. *Materials*, 13(3), 575.
- [5] Sun, C., Fang, N., Wu, D. M., & Zhang, X. (2012). Projection micro-stereolithography using digital micro-mirror dynamic mask. *Sensors and Actuators A: Physical*, 121(1), 113-120.

- [6] Kaspar, C., Mollendorf, J. C., & Rentsch, C. (2016). Additive manufacturing of biomedical instruments. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 230(11), 1041-1050.
- [7] Wohlers, T. (2019). *Wohlers Report 2019: 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry Annual Worldwide Progress Report*.
- [8] Gibson, I., Rosen, D., & Stucker, B. (2015). *Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing*. Springer.
- [9] Bibb, R., & Eggbeer, D. (2014). The integration of scanning and printing techniques to produce patient-specific devices for head and neck surgery. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 228(9), 904-909.
- [10] Alves, A., & Pina, H. (2017). Additive Manufacturing of Custom Orthopedic Implants—A Review. *Materials*, 10(9), 987.
- [11] Kruth, J. P., Leu, M. C., & Nakagawa, T. (2010). Progress in additive manufacturing and rapid prototyping. *CIRP Annals*, 59(2), 671-691.
- [12] FDA. (2017). *Technical Considerations for Additive Manufactured Medical Devices: Guidance for Industry and Food and Drug Administration Staff*.
- [13] Wohlers, T. T., & Caffrey, T. (2016). *Wohlers Report 2016: 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry Annual Worldwide Progress Report*. Wohlers Associates, Inc.
- [14] Gibson, I., Rosen, D. W., & Stucker, B. (2010). *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. Springer Science & Business Media.
- [15] Kruth, J. P., Wang, X., Laoui, T., & Froyen, L. (2003). Lasers and materials in selective laser sintering. *Assembling with adhesives*, 300-315.
- [16] Gibson, I., & Shi, D. (1997). Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering. *Rapid Prototyping Journal*, 3(3), 129-136.
- [17] Wong, K. V., & Hernandez, A. (2012). A review of additive manufacturing. *ISRN Mechanical Engineering*, 2012.
- [18] Huang, Y., Leu, M. C., & Mazumder, J. (2001). Selective laser sintering process optimization for layered manufacturing. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 123(4), 617-624.
- [19] Mani, M., Lane, B. M., & Donmez, M. A. (2015). Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 137(4), 040909.
- [20] Gu, P., & Dai, K. (2013). A state-of-the-art review on the integration of process planning and scheduling. *International Journal of Production Research*, 51(22), 6669-6689.
- [21] Campbell, I., & Bourell, D. (2010). Material properties of additive manufacturing: an overview. *MRS bulletin*, 35(3), 204-209.