

MOLEQLA

n°
3
6

Revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide

ISSN 2173-0903

Portada

Julio Ezequiel Pérez Carbajo

Logotipo y Título de la revista

Juan Manuel García Arcos, Rafael Hoyos Manchado y Rafael Iigo

Roció Escudero Ávila, Inés Maldonado Lasunción y Javier Revello Sánchez

Plantilla de la revista

Norberto Díaz Díaz

Editores de las secciones que aparecen en este número

MoleQla Informática: Norberto Díaz Díaz

MoleQla Celular: Guillermo López Lluch

MoleQla Patrimonio: María Pilar Ortiz Calderón

MoleQla Forense: Antonio Aguilar García

Responsable de Maquetación

Francisco Araque Frías

Información sobre todas las secciones de MoleQla en <http://www.upo.es/MoleQla>

Editores

Sofía Calero Díaz

Ana Paula Zaderenko Partida

Juan Antonio Anta Montalvo

Patrick J. Merklings



ISSN 2173-0903

Editado el 29 de enero de 2020

Universidad Pablo de Olavide, Sevilla, España

Sacamos hoy el número 36 de MoleQla, número de invierno y primero del 2020 con la misma ilusión de siempre y con energías renovadas. Este número viene fuerte con artículos muy interesantes en las secciones de informática, celular, patrimonio y forense. Veremos por ejemplo lo que es el luminol y cómo este compuesto puede ayudar a resolver un crimen... y también cómo los cosméticos se pueden utilizar como evidencia forense.

También tenéis artículos muy interesantes en técnicas de análisis para identificar aglutinantes en pinturas, desarrollos de aplicaciones móviles y videojuegos e incluso un par de artículos en inglés, en la sección de MoleQla Celular. Esperamos que disfrutéis leyendo este número y os emplazamos para el siguiente, el 37 que saldrá ya en primavera

El equipo editorial de MoleQla os desea una placentera lectura y un agradable, aunque parece que fresquito invierno.



Sofía Calero
Editor de la Revista MoleQla

ÍNDICE

1. Moleq̃a Informática

- 1.1. El Internet de las cosas
- 1.2. Evolución del desarrollo de videojuegos
- 1.3. Desarrollo de aplicaciones móviles
- 1.4. Frameworks de desarrollo web back-end
- 1.5. Frameworks y lenguajes de desarrollo para frontend

2. Moleq̃a Celular

- 2.1. Thermodynamics of ATP synthesis in mitochondria
- 2.2. Ibuprofen versus prostaglandins synthesis

3. Moleq̃a Patrimonio

- 3.1. PIXE para el estudio de elementos sustentados en patrimonio gráfico y documental
- 3.2. Técnicas de análisis para la identificación de aglutinantes en la pintura de caballete

4. Moleq̃a Forense

- 4.1. Luminol, El Compuesto Químico que arroja luz sobre la escena del Crimen
- 4.2. El proceso de Eutrofización
- 4.3. El uso de cosméticos como evidencia forense
- 4.4. Falsos positivos al volante
- 4.5. Plaguicidas: Un Riesgo latente
- 4.6. Análisis de drogas de abuso en el humor vítreo

El internet de las cosas

Adrián Vázquez Barrera

Resumen— En este artículo se hace un análisis de las ventajas e inconvenientes del internet de las cosas.

Palabras Claves— Internet, Comunicación, Digitalización, Instrucciones, Salud, Seguridad informática, Ciudad, Transporte, Hogar, Optimización.

1. INTRODUCCIÓN

Internet es, sin duda uno de los inventos más importantes en la vida contemporánea, su uso masivo ha marcado una transición clara entre generaciones y cambiado para siempre nuestra forma de comunicar, trabajar e incluso enseñar. De algún u otro modo, todo se ha digitalizado.

Hasta hace bien poco, nuestra relación con internet era y (en muchos casos) sigue siendo bastante imperativa. Para enviar un mensaje, subir algún archivo o reproducir un vídeo necesitamos indicarle expresamente al dispositivo a que servicio o aplicación web queremos acceder. Evidentemente, a medida que pasa el tiempo, nuestros aparatos se han ido integrando cada vez más, a tal punto que muchos de ellos no pueden siquiera funcionar sin conexión. Esta brutal integración con internet está llegando a objetos y servicios de nuestra vida cotidiana, lo que se conoce como “El Internet de las cosas” (IoT por sus siglas en inglés) [1].

2. BENEFICIOS DEL IOT.

Los ejemplos más claros, actuales y realistas del uso de IoT son los siguientes:

2.1. Hogar y ciudad.

Probablemente la cara más “visible” de este sector [2]. Es muy común hoy en día ver robots aspiradora y de cocina, cámaras de vigilancia, bombillas y televisores conectados. Este tipo de aplicaciones han servido para mejorar notablemente la eficiencia energética, comodidad y accesibilidad en el hogar. Siempre será más fácil poner a calentar la comida, activar el aire acondicionado y aspirar el salón a golpe de dedo y a distancia desde tu teléfono que hacer dicha configuración con cada electrodoméstico manualmente. Una completa odisea en caso de tener alguna discapacidad que afecte a su movilidad. A demás, una casa conectada permite automatizar todos estos procesos para que se hagan simultáneamente y con un poco de ingenio es posible programar dichos comportamientos para que se hagan a una hora o cuando se den una serie de variables determinadas. Por ejemplo, cuando no haya nadie en

casa o en un horario donde el kW/h sea más barato.

En la misma línea, una ciudad entera [3] puede beneficiarse a gran escala de los mismos beneficios como: automatización del alumbrado, gestión óptima del tráfico y transporte público que hoy están sincronizados solo por franjas horarias determinadas. La iluminación debería adaptarse a las situaciones de niebla y no solo a intervalos noche/día. En muchas ocasiones hay oleadas de peatones que no pueden cruzar cuando no hay vehículos cerca y viceversa, aquí los semáforos actuales son tremendamente ineficientes. El transporte público necesita adaptarse mejor a las necesidades actuales de los ciudadanos, es habitual subirse en un autobús con un aforo para el que no estaba preparado, la demanda en este sector es muy variable y podría adaptarse mejor si los ciudadanos pueden (a través de una aplicación) pagar y confirmar plaza por adelantado, de ese modo, si el vehículo alcanza su máximo aforo permitido, es más fácil tomar medidas a tiempo y enviar refuerzos.

2.2. Wearables y salud.

Está claro que, nosotros como especie, siempre estamos tratando de mejorar nuestra calidad de vida. En el último lustro, han aparecido numerosas noticias relacionadas con relojes o pulseras inteligentes y la detección precoz de patologías, sobre todo ligadas al corazón [4]. Estos aparatos “vestibles” se han hecho muy populares en EE. UU. ya que permite hacer un seguimiento de los pacientes a partir de los datos recopilados por el dispositivo [5]. Los wearables no sólo monitorizan nuestra salud, también tienen su nicho en la ingeniería. Algunas empresas están empezando a utilizar gafas de realidad aumentada conectadas a internet para hacer mucho más visual proyectos grandes y altamente complejos de forma cómoda. Así como también supone un gran avance en la forma en la que entenderemos el entretenimiento en un futuro no muy lejano.

2.3. Transporte y logística.

Monitorizar el tráfico para evitar congestiones en tiempo real es algo con lo que ya contamos hoy. La mayoría de los coches modernos con mapas y conexión a internet, así como todos los que utilizamos el móvil como GPS, tienden a compartir con un servidor los datos de su geoposicionamiento y destino para evitar los atascos y guiar a sus clientes en el menor tiempo posible [6].

3. SEGURIDAD Y USABILIDAD.

Aunque son incontables los beneficios que aporta. El internet de las cosas es una tecnología que necesita madurar sobre todo en materia de seguridad y usabilidad.

El viernes 21 de octubre de 2016, se llevó a cabo un ataque masivo que dejó gran parte de internet inutilizable [7]. Para lograrlo, el atacante tomó el control de miles de dispositivos conectados a internet y redirigió su tráfico para que hicieran peticiones masivamente a Dyn, uno de los proveedores de DNS más importantes del mundo. Al registrar tal cantidad de peticiones, el servicio colapsó. Esto significa que al intentar acceder a una página web no pudiera cargarse, debido a que nuestros aparatos no eran capaces de traducir la dirección introducida a una dirección IP entendible por los mismos. Quiere decir que al teclear "www.google.es" nos arrojaba un error de DNS, mientras que al usar "216.58.213.163", nos abría la página del buscador sin problema.

Según el Instituto nacional de ciberseguridad [8], en 2018 la mayoría de las vulnerabilidades en dispositivos IoT fueron:

- Uso de contraseñas por defecto, cortas, comunes y/o fácilmente descifrables
- Servicios conectados en red superfluos que se ejecutan en segundo plano y realmente no necesitamos. Se debe restringir el uso de estos servicios a aquellos que realmente demos uso. Cuantos más se utilicen, más oportunidades tiene un posible atacante de entrar en nuestra red y más difícil será de mantenerlos todos actualizados.
- Nulo control, filtro y/o encriptación de la información.
- Accesos a la nube sin proteger.

A menos que seas una persona hábil con la tecnología, para el resto de las personas es todo un desafío tener varias aplicaciones de diferentes marcas para controlar objetos que se encuentren en la misma habitación. No existe una estándar al que atenerse, lo que genera en muchos casos, confusión e irritación a partes iguales. Ante esta situación algunas empresas como Apple o Google crearon sus propias aplicaciones para sus sistemas operativos. No obstante, esto obliga a los fabricantes de IoT a programar implementaciones específicas para iOS y/o Android respectivamente. Esta medida no solo no culmina con la eliminación de aplicaciones específicas para cada aparato, sino que además refuerza la dependencia de los usuarios hacia sendos sistemas y permite a estas compañías perpetuar su duopolio.

REFERENCIAS

- [1] Web de SAP. www.sap.com/spain/trends/internet-of-things.html (Enlace web)
- [2] Web de THREEPOINTS. www.threepoints.com/es/actualidad/ejemplos-de-aplicaciones-iot-reales-y-actuales (Enlace web)
- [3] Web de SIEMENS. www.ciudadesdelfuturo.es/5-aplicaciones-del-internet-las-cosas-vida-cotidiana.php (Enlace web)
- [4] Web del periódico "ABC". www.abc.es/tecnologia/informatica/soluciones/abci-apple-watch-salva-vida-hombre-avisarle-fuera-urgencias-201805042114_noticia.html (Enlace web)
- [5] Web del periódico "El Mundo". www.elmundo.es/tecnologia/2018/05/04/5aeb29c0468aeb664a8b45a6.html (Enlace web)
- [6] Web de Microsoft fracttal. www.fracttal.com/2018/10/10/9-aplicaciones-importantes-iot/ (Enlace web)
- [7] Web de Gizmodo. es.gizmodo.com/el-ataque-ddos-que-hoy-tumbo-internet-es-el-inicio-de-u-1788089613 (Enlace web)
- [8] Web de INCIBE. www.incibe.es/protege-tu-empresa/blog/equipamiento-oficinas-inteligentes (Enlace web)



Adrián Vázquez Barrera. Estudiante de Ingeniería informática en sistemas de información en la Universidad Pablo de Olavide. Desde su etapa en la ESO, se interesó por la programación y cómo esta disciplina es capaz de darle vida a las matemáticas y controlar aquellas maquinas que tanto nos facilitan la vida.

Evolución del desarrollo de videojuegos

Jose Joaquín Barneto del Río

Resumen— Desde hace 10 años a la actualidad ha habido un cambio significativo en el paradigma de desarrollo de los videojuegos, los juegos físicos limitados a las consolas, con un modelo de negocio de juego como producto, han dado paso al juego como servicio: en constante evolución, multiplataforma y online.

Palabras Claves— Desarrollo, Videojuegos, *ESports*, Online, Multiplataforma.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, rara es la persona que no haya probado alguna vez en su vida, si tiene acceso a ellos, un videojuego. Los hay para los más pequeños para ver cómo reaccionan a estímulos, para los más mayores para que no dejen de ejercitar la mente con versiones virtuales de juegos clásicos. También se están comenzando a introducir en las aulas en algunos métodos de educación innovadores, para ayudar con enfermedades como el autismo y, cómo no, para simplemente divertirnos.

La variedad de usos y usuarios que existe en los videojuegos provoca cambios constantes y hace que los desarrolladores de videojuegos tengan que superarse e innovar continuamente ante un público cada vez más exigente.

2. PASADO, 10 AÑOS ATRÁS.

2.1. Consolas y juegos físicos

Si miramos hacia un pasado cercano, el desarrollo de videojuegos se centraba en el concepto de juego como producto. Cuando un título salía a la venta, estaba totalmente completo. Prácticamente sólo probadores profesionales de juego tenían acceso a ellos antes de que salieran a la venta.

La financiación del videojuego se centraba en el desarrollo y el marketing de lanzamiento, y los ingresos eran casi exclusivamente las ventas realizadas.

En 2009 en Estados Unidos, el 80% de las ventas de videojuegos y contenido extra eran ventas físicas.[1]

La mayor parte de los videojuegos en estos años se desarrollaban para videoconsolas y ordenadores, y comenzaron a crecer fuertemente las videoconsolas portátiles (PSP, Nintendo DS).

Empezaban a distribuirse entonces los primeros contenidos descargables, extras de los nuevos juegos y remasterizaciones de juegos antiguos para las nuevas consolas a precios más económicos.

2.2. Quiénes juegan a videojuegos

El número de personas que juega no ha parado de crecer desde principios de siglo. En 2008 se jugaba a videojuegos en un 65% de los hogares de Estados Unidos [2]. Y no

solo niños, porque la edad media del jugador era de 35 años. Sorprende también que encontramos un número similar de jugadores menores de 18 años que mayores de 50, como vemos en la figura 1.

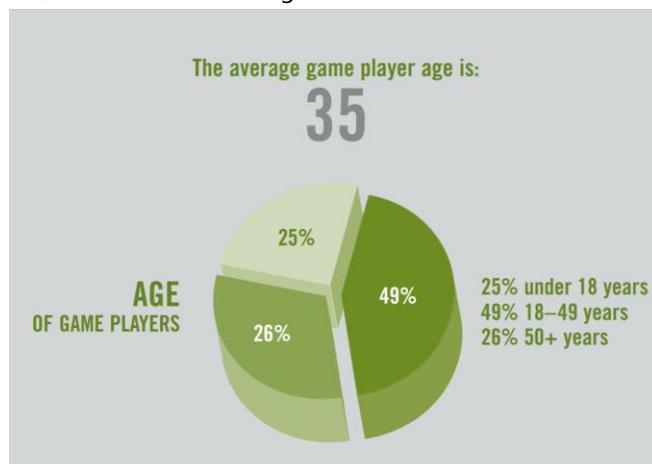


Fig. 1. Distribución de jugadores por edades en EE. UU. en 2008 [2]

Este dato es bastante relevante a la hora de desarrollar, ya que nos enfrentamos a un público muy variado y con exigencias totalmente diferentes a la hora de encontrarse con un juego por primera vez.

2.3. “Juego como servicio”

Con la llegada y consolidación de los smartphones, en torno a 2012-2013 comienza un cambio en el paradigma del desarrollo de los videojuegos, ya no hace falta comprar un dispositivo expresamente para jugar, usamos nuestro propio teléfono.

Esto, junto con el crecimiento de internet y los juegos online, va a provocar dos cambios fundamentales a la hora de desarrollar videojuegos: la compatibilidad con una gran cantidad de dispositivos y el impulso definitivo al nuevo modelo de negocio de “juego como servicio” [3].

El concepto de juego clásico comienza a cambiar, ahora se oferta un juego en constante evolución, lanzado “incompleto”, lo que provoca que sean muy baratos e incluso comiencen a predominar los juegos gratuitos.

El desarrollo deja de tener un fin conocido a priori, desde la primera versión del juego hay contacto directo con el consumidor y esto va a marcar la evolución del juego. El juego como servicio se adapta perfectamente a

una metodología SCRUM ya que periódicamente se van a realizar nuevas versiones del juego tanto por mantenimiento, ya que los juegos pasan a estar a disposición de los jugadores desde la versión beta, como por creación de nuevo contenido.

El ascenso de los móviles va a provocar también una drástica caída del desarrollo de videojuegos para consolas portátiles como podemos ver en la figura 2, ya que ¿por qué comprar un dispositivo cuando puedo acceder a contenido similar en el móvil?

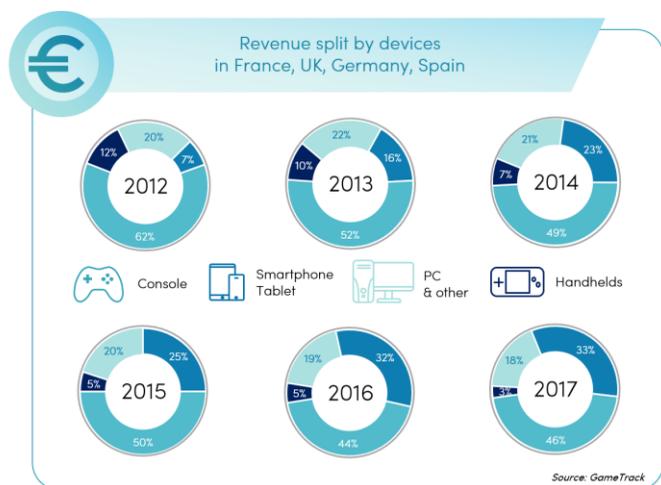


Fig. 2. Ingresos por dispositivos en Francia, Reino Unido, Alemania y España [4]

El juego como servicio provoca, además, que las ventas predominantes de videojuegos y contenido comience a ser de tipo digital.

3. PRESENTE

3.1. Demografía

El último informe anual de la ESA (asociación comercial de la industria de los videojuegos de Estados Unidos) [5] nos muestra que sigue aumentando el número de jugadores, mientras que el porcentaje de hogares sigue siendo similar (un 65%) ahora la media es de 2 personas que juegan a videojuegos por hogar, y un 60% lo hace diariamente.

El 56% de estos *gamers* prefieren los juegos multijugador, predominando el juego online. El crecimiento de los modos y juegos online hace que el desarrollo actual se centre en gran parte en esta faceta. El prototipo más común de juego hoy en día es: un juego online, multijugador, y con contenido extra y compras dentro del propio juego. Estas compras no suelen ser claves para el éxito en el juego, lo que se critica comúnmente como *pay-to-win* si no contenido estético o mejoras para poder acceder al mismo contenido que un jugador que no haga compras, pero en menos tiempo.

El gasto en juegos y contenido digital le ha dado la vuelta total al físico en 10 años, como vemos en la figura 3.

RECENT DIGITAL* AND PHYSICAL SALES INFORMATION

*Digital format sales include subscriptions, digital full games, digital add-on content, mobile apps, and social network games.

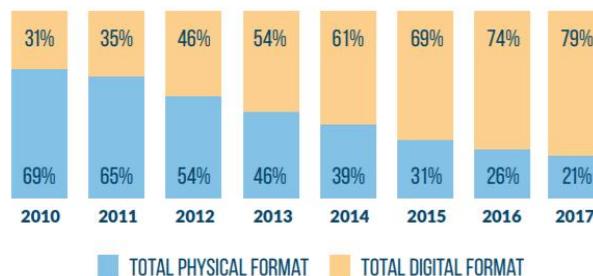


Fig. 3. Comparativa del gasto físico y digital de videojuegos [5]

3.2. Dispositivos

En cuanto a dispositivos, el 41% juega en ordenador, un 36% en smartphones, otro 36% en videoconsolas y un 24% en tablets. Lo que provoca que muchos juegos tengan que sacar a la venta versiones para todos los dispositivos, algo que ha incrementado la importancia de desarrolladores multiplataforma, y hace más complejo el desarrollo.

3.3. Competiciones de videojuegos, eSports

Las competiciones de videojuegos también están provocando cambios en el proceso de desarrollo, muchos juegos, además de la propia jugabilidad, están implementando modos "espectador" para que el usuario no juegue directamente, si no que vea a otros jugar. Cada vez están dedicando más utilidades a estos modos para facilitar las retransmisiones, permitir las repeticiones de las jugadas más impactantes y poder acceder a las pantallas de un jugador en concreto, a gusto del espectador.

Las competiciones están cobrando cada vez más relevancia, en los últimos juegos asiáticos (Yakarta 2018) hubo torneos de algunos de los principales videojuegos del momento a modo de exhibición [6] y los juegos olímpicos están comenzando a estudiar la posibilidad de incluirlos en futuras ediciones. Algo que provoca que el desarrollo del videojuego tenga que estar pulido al máximo, porque llama mucho la atención cuando en una partida que están viendo millones de espectadores se detecte un defecto visual, de jugabilidad o de sonido.

4. FUTURO

Si hay algo que está claro, es que el uso del smartphone para jugar ha venido para quedarse, cada vez salen a la venta menos cantidad de videojuegos para las grandes consolas; aunque las grandes empresas siguen dándole provecho a las grandes sagas de videojuegos de toda la vida y sorprendiendo con nuevos títulos de juegos completos.

Un sector que está cogiendo mucha fuerza es el de la realidad virtual, un 24% de los desarrolladores se estaba dedicando a este sector en 2018 [7], aunque los primeros resultados estuvieron bastante lejos de las estimaciones de las grandes compañías, el desarrollo para la realidad virtual sigue en evolución y será probablemente una de

las claves de diferenciación de los desarrolladores en el futuro.

Además de la realidad virtual, la realidad aumentada, las Smart TV y los nuevos dispositivos como los relojes inteligentes marcarán la línea de desarrollo.

5. CONCLUSIONES

El mundo de los videojuegos está más vivo que nunca y con expectativas de seguir creciendo año tras año, y no sólo en cantidad, si no en variedad: más dispositivos, más jugadores de todas las edades, nuevas formas de juego, usuarios que disfrutan viendo a otros jugar como si se tratase de cualquier deporte clásico. El desarrollo tiene que estar preparado para los cambios que puedan venir, sin descuidar nunca a los usuarios que quieren seguir disfrutando del tipo de contenido que les atrae, el tiempo que quieran y sea cual sea.

REFERENCIAS

- [1] Entertainment Software Association. (2012). *Essential Facts About the Computer and Video Game Industry 2012*, p. 11. Recuperado de: <https://library.princeton.edu/sites/default/files/2012.pdf>
- [2] Entertainment Software Association. (2008). *Essential Facts About the Computer and Video Game Industry 2008*, p. 2. Recuperado de: <https://library.princeton.edu/sites/default/files/2008.pdf>
- [3] Bagga, Atul (October 10–13, 2011). *Emerging Trends in Games-as-a-Service. Game Developers Conference*. <https://www.gdcvault.com/play/1015035/Emerging-Trends-In-Games-as>
- [4] Web de la ISFE (Europe's Video Games Industry) <https://www.isfe.eu/isfe-key-facts/>
- [5] Entertainment Software Association. (2018). *Essential Facts About the Computer and Video Game Industry 2018*. Recuperado de: http://www.theesa.com/wp-content/uploads/2018/05/EF2018_FINAL.pdf
- [6] Web de la ESAHK (Esports Association Hong Kong) <http://www.esahk.org/en/asiangames2018>
- [7] 2019 Video Game Industry Statistics, Trends & Data <https://www.wepc.com/news/video-game-statistics>



Jose Joaquín Barneto del Rio estudiante del Grado en Ingeniería Informática en Sistemas de Información en la Universidad Pablo de Olavide, además de Técnico Superior en Desarrollo de Aplicaciones Multiplataforma, cursado en el centro Nuevas Profesionales de la Cámara de Comercio de Sevilla. También es programador web en Green Slope SL una pequeña empresa sevillana, que proporciona a la Federación Andaluza de Golf soporte informático y la herramienta de gestión de competiciones *Nextcaddy* a la propia federación y a todos los clubes de Andalucía. Además, es un apasionado de los videojuegos y de los emergentes eSports (deportes electrónicos).

Desarrollo de aplicaciones móviles

Ana Bautista Sánchez

Resumen—Estas instrucciones aportan unas nociones básicas a la hora de desarrollar una aplicación móvil.

Palabras Claves— Desarrollo, Software, Aplicación, Móvil.

1. INTRODUCCIÓN

En este artículo se tratará el mercado y las necesidades específicas del desarrollo de aplicaciones móviles, así como su planificación.

Actualmente, millones de aplicaciones están disponibles en diferentes tiendas en línea para los usuarios de teléfonos inteligentes. Las aplicaciones móviles más exitosas se han descargado más de cien millones de veces y cada día se lanzan nuevas aplicaciones al mercado móvil. Es tal el alcance de las apps móviles, que hoy en día, emprendedores, consultores independientes, organizaciones y empresas de todo tipo, integran en su plan estratégico la implementación de aplicaciones, conscientes de que gran parte del acceso a las mismas se hace a través de dispositivos móviles.

El crecimiento de las apps móviles ha dado lugar a que sus desarrolladores adapten metodologías de desarrollo o surjan nuevas propuestas que permitan cumplir con las particularidades que implica el desarrollo de apps móviles.

2. NECESIDADES Y PROBLEMAS DEL MERCADO

2.1. Identificación del Problema a resolver

Es necesario buscar un problema que pueda tener el usuario para darle una solución a través de la aplicación. Es importante tener una idea que pueda satisfacer una necesidad, definir los objetivos que se persiguen y las ventajas competitivas que tiene tu aplicación frente a las demás.

2.2. ¿Qué Aplicación Queremos Desarrollar?

Se pueden dar dos alternativas a la hora de desarrollar una aplicación, elegir entre una app que estaría bien tener o una app que necesitamos.

2.3. Identificación del Nicho de Mercado

No es fácil crear una aplicación que use todo el mundo, por este motivo, a veces es mejor apuntar a grupos de usuarios restringidos, a los cuales sea fácil llegar para que usen la aplicación. Hay que pensar en los usuarios y en cómo usarán la aplicación.

2.4. Identificación de Necesidades

Empieza por ti mismo. ¿Qué les falta a las aplicaciones que tienes?, ¿qué te gustaría tener?, ¿existen aplicaciones que lleven a cabo tus intereses?...

Además, puedes continuar preguntando a familiares o amigos, quizás ellos tengan la idea que haga que tu aplicación triunfe.

2.5. Analiza la Competencia

Por su puesto, antes de empezar a desarrollar la idea hay que tener en cuenta si esa aplicación o una similar ya existe en el mercado. Sabiendo cómo funciona y cuál es su coste podría interesar mejorarla o cambiar de idea.

Existen muchas formas de analizar la competencia, pero la más rápida y sencilla es a través de las tiendas de aplicaciones. Busca las más populares, pruébalas, lee las críticas y pregunta a tus allegados [1], [3].

3. NECESIDADES ESPECÍFICAS DEL DESARROLLO DE APLICACIONES MÓVILES

Unas de las medidas a tener en cuenta es la plataforma en la que queremos desarrollar nuestra aplicación. No es sencillo desarrollar para varias plataformas y requiere tener recursos para todas.

También tendremos que tener en cuenta el tamaño de la pantalla, la resolución, los sensores, la limitación del hardware y otras limitaciones como pueden ser la batería, la conectividad y el posicionamiento.

3.1. Desarrollo de Aplicaciones Móviles Nativas

Una aplicación nativa es diseñada específicamente para un sistema operativo. Las aplicaciones nativas están disponibles en las principales tiendas. Una vez descargada la aplicación, ésta se instala en el dispositivo móvil. Tras la instalación y primera ejecución realizada por el usuario, sin necesidad de contenedor o intermediario alguno, la aplicación se conecta con el sistema operativo del dispositivo móvil.

El desarrollo de aplicaciones nativas implica que sus desarrolladores, tras la escritura del código fuente, crean el ejecutable en formato binario que se pueda empaquetar junto con el resto de los recursos, como audio, imágenes, videos, y diferentes tipos de archivos declarados para el OS. Para todo esto, se requiere de herramientas, archivos y suministros específicos provistos por el distribuidor del OS. (Tabla1).

Además, con las aplicaciones nativas y su desarrollo es esencial señalar que este tipo de apps acceden libremente a las APIs, interfaz para un componente de software que

puede ser invocado a una distancia a través de una red de comunicaciones utilizando tecnologías basadas en estándares, disponibles por parte del OS, logrando hacer uso de funciones propias del SO.

3.2. Desarrollo de Aplicaciones Móviles Web

Las aplicaciones móviles web se ejecutan dentro de un navegador del dispositivo móvil y se construyen en base a tres tecnologías esenciales: HTML, que permite visualizar el contenido, tanto imágenes como texto; CSS, que permite definir el estilo con el que contará la primera tecnología mencionada, y finalmente JavaScript, que se encarga de lograr realizar y presentar animaciones y la interacción misma del usuario con la aplicación móvil web.

Al ingresar a sitios web que cuenta con una versión web, el sitio reconoce que el acceso se realiza desde un dispositivo, por lo que presentan páginas HTML diseñadas para una mejor experiencia en pantallas de varios tamaños, que generalmente hoy en día son táctiles. Y es gracias a herramientas JavaScript como Sencha Touch o jQuery Mobile, que los desarrolladores logran construir interfaces de usuario similares a las aplicaciones nativas.

Por otra parte, las aplicaciones web permiten el soporte para múltiples plataformas, hecho que se refleja en el bajo coste del desarrollo, convirtiéndose éste en su punto de robustez. Sin embargo, este punto se ve algo opacado si nos referimos a APIs. Las APIs libres y disponibles para las aplicaciones web son escasas, por lo que varias de sus funcionalidades son parciales o no accesibles para las apps web. Esto podría cambiar a futuro gracias a los avances que presente HTML.

3.2. Desarrollo de Aplicaciones Móviles Híbridas

La combinación de las apps web y apps nativas, da como resultado las aplicaciones híbridas, que presentan código nativo y web, y hacen uso de APIs propios del dispositivo. Para los desarrolladores esto implica menos trabajo, puesto que no necesitan escribir una aplicación para cada plataforma móvil. Y todo esto sin que el usuario note la diferencia con una aplicación nativa, puesto que una app híbrida está disponible en tiendas de aplicaciones para su posterior descarga y almacenamiento en el dispositivo móvil.

Una app híbrida presenta en su totalidad o gran porcentaje la interfaz de usuario en el navegador, complementándose con código nativo que proporcione acceso a las APIs del dispositivo. Las APIs de los sistemas operativos a las cuales accede la parte nativa de una app híbrida, permite conectar al navegador y las APIs del dispositivo móvil a través de un motor de búsqueda HTML.

La aplicación híbrida cuenta con una página web, conjunto de archivos HTML, JavaScript, CSS y recursos audiovisuales; ya sea que resida en un servidor o incorporados en el código de la aplicación.

Debido a las grandes ventajas de este tipo de aplicaciones, los desarrolladores de apps híbridas pueden optar por codificar su puente, entre la parte web y nativa; o bien aprovechar soluciones ya construidas, conocidas como frameworks.

Existen varios marcos de trabajo para el desarrollo de aplicaciones móviles híbridas, y es importante identificar que tecnologías se usarán, si este es de código abierto, si se desea que la apariencia de la app se asemeje a una app nativa o más bien a una página web, el rendimiento que brinde o la plataforma en la que se desea desplegar la app; y a partir de las necesidades identificadas, discernir entre los frameworks existentes.

4. PLANIFICACIÓN DEL DESARROLLO DE APLICACIONES

Para llevar a cabo la realización de un sistema, es indispensable contar con una serie de pasos, que permita obtener un excelente producto o el mejor, si fuera posible. Estos pasos en conjunto ordenados son denominados proceso de software. Un proceso de software se ajusta según las necesidades y características del proyecto a llevarse a cabo, por los ingenieros de software o líderes de proyecto. Al final, este proceso amoldado será la referencia de todo el equipo de trabajo, incluyendo a quienes han solicitado el sistema.

4.1. Modelos y Metodologías No Ágiles de Desarrollo de Aplicaciones Móviles

Los métodos no ágiles se enfocan en la planificación global del proyecto, y una vez que se ha especificado, inicia el ciclo de desarrollo del software. Estos métodos se centran en el control del proceso mediante el establecimiento de roles, actividades, herramientas, y artefactos como modelado y documentación. Estos esquemas "tradicionales" han demostrado abordar correctamente el desarrollo de software que requiere amplia cantidad de tiempo y recursos.

Sin embargo, estos métodos no resultan adecuados a proyectos que, deseando mantener un proceso de alta calidad, cuentan con entornos volubles y limitaciones drásticas para los tiempos de desarrollo. Esta falta de flexibilidad y restricción de recursos que presentan las metodologías no ágiles conllevan dificultades a los equipos de desarrollo.

4.2. Modelos y Metodologías Ágiles de Desarrollo de Aplicaciones Móviles

Los métodos ágiles nacen como respuesta a potenciar el desarrollo de software, en lugar de su planificación. Estos métodos dan mayor importancia a la capacidad de respuesta, en lugar del seguimiento estricto de un plan. Estas propuestas nacieron puesto que se requiere en muchos proyectos de mayor flexibilidad, de permitir cambios sin que implique un costo excesivo.

Las metodologías ágiles ofrecen un desarrollo más ligero y rápido. Han logrado un alto nivel de popularidad y el éxito en la industria de software reconociendo que una buena relación cliente / desarrollador es crucial para el éxito en el desarrollo de software [2].

5. CONCLUSIONES

Seleccionar un tipo de desarrollo de aplicación móvil requiere del previo análisis de los objetivos de la aplicación, del escenario en el que se desarrollará y desarrollará, e incluso el tipo de usuarios finales a los cuales se desea llegar; todo esto a fin de que se elija un tipo de aplicación acorde a los recursos con los que se cuenta y con la funcionalidad requerida.

REFERENCIAS

- [1] <https://www.cooperativaonline.com/pasos-para-diseñar-una-app-movil/>
- [2] https://iconline.ipleiria.pt/bitstream/10400.8/3171/1/disertaciondoc_lizzchandiargoti.pdf
- [3] Rubén Fuentes Fernández. Facultad de Informática, Universidad Complutense de Madrid. <http://www.ucm.es>



Ana Bautista Sánchez estudiante de segundo curso de Ingeniería Informática en Sistemas de Información en la Universidad Pablo de Olavide. Ha recibido los certificados de los cursos “Apps móviles” por la Universidad Complutense de Madrid e “Introducción al desarrollo web: HTML y CSS” por el Instituto de Economía Internacional de la Universidad de Alicante.

Frameworks de desarrollo web back-end

Nerea Márquez Egea

Resumen— Este artículo constará de una introducción a los diferentes frameworks de desarrollo web back-end junto con las ventajas y desventajas de usarlo y con el lenguaje de programación en el que se apoya.

Palabras Claves—Aplicaciones web, Aprendizaje, Documentación, Framework, Lenguaje de programación.

1. INTRODUCCIÓN

En el desarrollo web actual intervienen muchos roles en el desarrollo de aplicaciones. Lo más escuchados son “desarrollador front-end” y “desarrollador back-end”. Nos centraremos en la parte más cercana al funcionamiento de la página web, es decir, back-end. Por tanto, cada vez que alguien haga una petición a la página, el servidor actuará y proporcionará la información solicitada, de eso se encarga el desarrollador back-end. Con otras palabras, el desarrollador se encarga de interactuar con las bases de datos y verificar el manejo de sesiones de usuarios. [1]



Fig. 1. Frontend vs Backend.

La tecnología empleada como back-end se encargará de elaborar una respuesta al usuario. A continuación, un listado de las tecnologías más representativas del desarrollo back-end:

1. Java (Spring)
2. Ruby (Ruby on Rails)
3. PHP (Laravel)
4. Python (Django)
5. JavaScript (Node.js)

Lo que primero se menciona es el lenguaje de programación en el que está, posteriormente, el framework seleccionado para hablar de él a continuación.

2. JAVA

2.1. Java como lenguaje de programación

Se trata de un lenguaje de programación orientado a objetos, por lo que su principal intención es poder “escribir” aplicaciones que se ejecuten en cualquier dispositivo. A partir del 2012 es uno de los lenguajes más populares

para el desarrollo de aplicaciones web con aproximadamente 10 millones de usuarios. [2]



Fig. 2. Framework más usado de Java.

2.2. Spring como framework

Spring proporciona un modelo de programación y configuración completa para las aplicaciones empresariales modernas basadas en Java. [3]

2.3. Ventajas de Spring

- **Uso de POJO (Plain Old Java Object):** usar POJO para desarrollar aplicaciones tiene el beneficio de no necesitar un servidor para que funcione. Por ello, Spring es un framework bastante liviano.
- **No necesita ser reinventado:** al usar tecnologías conocidas como JDK timers o Java EE entre otros, los desarrolladores no necesitan aprender nuevas tecnologías ni frameworks para poder desarrollar en Spring.
- **Framework de desarrollo bien diseñado:** Spring está diseñado por un modelo MVC, el cual puede servir para que otro framework web lo use. [4]

2.4. Desventajas de Spring

- **Complejidad:** como tiene muchas clases y herramientas distintas, Spring puede llegar a ser un framework difícil de aprender.
- **Muchos mecanismos de paralelismo:** el paralelismo puede ser de gran ayuda si el desarrollador conoce a la perfección qué métodos y clases serían útiles para un caso en particular, sin embargo, si no tiene dominio de esto, la complejidad incre-

mentaría.

- **Gran cantidad de XML:** para trabajar con Spring, ha de tener soltura con XML, así que, si se quiere desarrollar una aplicación con dicho framework, hay que estar preparado para los XML.

3. RUBY

3.1. Ruby como lenguaje de programación

Combina una sintaxis inspirada de Python y Perl (Practical Extracting and Reporting Language). Al igual que Python, es un lenguaje de alto nivel, lo que hace más fácil y rápido de aprender. Ruby fue originalmente creado para hacer de la programación algo divertido. Se popularizó en el mundo del desarrollo web gracias al framework del que hablaremos a continuación.



Fig. 3. Framework más usado de Ruby.

3.2. Ruby on Rails como framework

Ruby on Rails (RoR) está enfocado en crear sitios y aplicaciones web. De hecho, combina Ruby con HTML, CSS y JavaScript, siendo las dos primeras frameworks de front-end. [5]

3.3. Ventajas de Ruby on Rails

- **Gran y activa comunidad:** según Builtwith, este framework está en el top 3 de herramientas de desarrollo web más usados, lo que significa que muchas personas en el mundo usan este framework para crear un software. Debido a esto, existen muchos fragmentos de código (“gemas”), que pueden ser usados para tu propio proyecto, y así poder centrarse en tareas más difíciles.
- **Tiempo de eficiencia:** hay miles de herramientas que pueden acelerar y simplificar tu experiencia frente al código, pudiendo invertir más tiempo en otras tareas.
- **Popularidad entre las grandes compañías:** muchas de las grandes compañías como Twitch, GitHub o Airbnb deciden usar RoR, ya que las herramientas que proporciona este framework son sólidas y fiables. [6]

3.4. Desventajas de Ruby on Rails

- **Está en continua evolución:** este framework al es-

tar cambiando en todo momento, puede llegar a ser difícil mantener tu código, por lo que habrá que estar al día de esas novedades.

- **Velocidad de arranque:** quien haya trabajado con este framework sabrá que, debido a las dependencias y librerías usadas, puede demorarse el arranque del sistema.
- **Escasez de documentación propia:** es difícil encontrar pautas sobre dicho framework, bien se puede pedir ayuda a la comunidad gracias a la experiencia de muchos o bien encontrar casos particulares e intentar entender su funcionalidad para adaptarlo a tu propio código. [7]

4. PHP

4.1. PHP como lenguaje de programación

El primero que consiguió que las páginas pasaran de ser estáticas a dinámicas fue PHP. Ha sido capaz de adaptarse a la actualidad, desde programación orientada a objetos como a gestión de imágenes. Lo utilizan grandes empresas como Wikipedia y Facebook. En estos momentos, está de moda desarrollar a través del siguiente framework. [8]



Fig. 4. Framework más usado de PHP.

4.2. Laravel como framework

Laravel tiene todo lo que puedas necesitar para hacer cualquier tipo de web. Además, tiene una comunidad enorme y excelente documentación, lo cual es una ventaja frente a los dos frameworks mencionado anteriormente.

4.3. Ventajas de Laravel

- **Fácil de entender:** ya que los documentos son muy legibles y están bien explicados, este framework es de fácil aprendizaje.
- **Uso de MVC framework:** evita las arquitecturas tradicionales donde los desarrolladores solían escribir todo en HTML y código PHP en el mismo fichero. [9]
- **Reducción en el ciclo de desarrollo de un producto:** minimiza considerablemente este ciclo gracias a que las integraciones son más rápidas.

4.4. Desventajas de Laravel

- **Desempeño lento:** necesita un gran número de consultas a la base de datos, lo cual ralentiza su

funcionamiento.

- ***No admite la función de pagos:*** debido a que tendría que seguir una regulación y cumplimiento del PCI (Payment Card Industry), es preferible diferir esta función a servicios como Paypal.
- ***A menudo no proporciona riqueza a aplicaciones móviles:*** al tener que regargar páginas completamente, en aplicaciones no es lo más recomendable, pero para páginas web no sería tan pesado.[10]

5. PHYTON

5.1. Python como lenguaje de programación

Como se ha mencionado en Ruby, Python es un lenguaje de programación de alto nivel. Debido a esto, es fácil de usar y leer bajo su filosofía de DRY (Don't Repeat Yourself), fomentando la reutilización de código. Usado comúnmente para análisis de datos y machine learning.



Fig. 5. Framework más usado de Python.

5.2. Django como framework

Django sería lo más cercano a Laravel en PHP o Ruby on Rails para Ruby. Se trata de un marco de trabajo completo y eficiente para desarrollar aplicaciones web de una gran complejidad con un esfuerzo mínimo. Casi cualquier cosa que necesites posiblemente estará integrada. [11]

5.3. Ventajas de Django

- ***Rápido:*** ha sido desarrollado para ayudar a los desarrolladores a hacer una aplicación lo más rápido posible. Django ayuda tanto a que tenga un coste más efectivo como eficiente, por lo que se ahorra tiempo y aumenta la efectividad del desarrollador.
- ***Herramientas para todo:*** funciona de tal manera que incluye docenas de extras para ayudar al desarrollador con varias funcionalidades como la autenticación del usuario, mapas de situaciones, contenido para la administración, etc.
- ***Segura:*** el desarrollador no tiene que preocuparse de cometer errores relacionados con la seguridad, ya que, por ejemplo, para garantizar el manejo de usuarios y contraseñas está la autenticación del usuario mencionado anteriormente.[12]

5.4. Desventajas de Django

- ***Excesivamente rígido:*** tiene una estructura muy fija, te direcciona hacia patrones que vienen dados por el framework, por lo que no da soltura a la creatividad del desarrollador.
- ***Capacidad de manejar más de una solicitud a la vez:*** para páginas web, suele ser la tarea más necesaria y Django no está diseñado para ello.

- ***Incompatibilidad para actualizar versiones frente a la velocidad:*** tiene tendencia a ser cada vez más grande y pesada, por lo que la velocidad es importante, pero Django está más enfocado en la compatibilidad de versiones anteriores y no tanto en la velocidad.[13]

6. JAVASCRIPT

6.1. JavaScript como lenguaje de programación

JavaScript es un lenguaje de programación que te permite realizar actividades complejas en una página web, como mostrar actualizaciones de contenido en el momento, interactuar con mapas, etc. Es la tercera capa de los estándares en las tecnologías para la web, dos de las cuales son HTML y CSS (front-end). [14]

6.2. Node.js como framework

Node.js cuenta con frameworks para la creación rápida de APIs, servidores, aplicaciones de escritorio y tiene una vasta comunidad. [15]

6.3. Ventajas de Node.js

- ***Fácil de aprender:*** requiere menos esfuerzo y tiempo para aprender y trabajar con él, incluso para un programador Junior de JavaScript.
- ***Libertad de crear aplicaciones:*** da mucha más libertad y espacio de desarrollar tu software a tu manera, ya que es completamente tolerante, lo que significa el poder hacer todo desde un simple boceto.
- ***Comunidad activa:*** gracias a la cooperación de programadores en JavaScript y su aportación al colectivo, podemos tener acceso a millones de soluciones, código en GitHub y muchas más posibilidades. La comunidad está en constante cambio y sus miembros ayudan a otros con soluciones mejores y fiables.

6.4. Desventajas de Node.js

- ***Escasez de consistencia:*** la API de Node.js cambia frecuentemente y esos cambios suelen hacer que no sea compatible con sus versiones anteriores, por lo que los desarrolladores se ven forzados a realizar cambios en el código para que esté acorde con la última versión de la API.
- ***Más tiempo de desarrollo:*** que sea tolerante puede tener su desventaja, puesto que puede disminuir la productividad, ralentizar el trabajo, etc.
- ***Herramientas "inmaduras":*** aunque este framework sea estable, muchos de los paquetes de registro NPM (manejador de paquetes) son aún de baja calidad o no han sido propiamente documentados. Como cualquier persona puede acceder a ello, muchas de las herramientas no han sido supervisadas, por lo que puede ser pobre en calidad y puede no ajustarse a la normativa de código. [16]

CONCLUSIONES

Cada framework tiene sus pros y contras, dependiendo de lo que busques o puedas sacrificar de tu desarrollo web, elegirás uno u otro.

REFERENCIAS

- [1] Web de diferencias entre front-end y back-end: <https://programacionymas.com/frontend-vs-backend> (Enlace web)
- [2] Web sobre las definiciones de los lenguajes de programación: <https://platzi.com/blog/lenguajes-frameworks-librerias-backend-2019/> (Enlace web)
- [3] Web sobre Spring: <https://www.springla.io/spring/spring-framework/> (Enlace web)
- [4] Web sobre las ventajas y desventajas de Spring: <https://data-flair.training/blogs/advantages-of-spring/> (Enlace web)
- [5] Web sobre Ruby on Rails: <http://blog.desafiolatam.com/11-respuestas-a-ruby-on-rails/> (Enlace web)
- [6] Web sobre las ventajas de Ruby on Rails: <https://sloboda-studio.com/blog/pros-and-cons-of-ruby-on-rails/> (Enlace web)
- [7] Web sobre las desventajas de Ruby on Rails: <https://www.madetech.com/blog/pros-and-cons-of-ruby-on-rails> (Enlace Web)
- [8] Web sobre PHP: <https://programadorwebvalencia.com/php-vs-python-en-desarrollo-web/> (Enlace web)
- [9] Web sobre las ventajas de Laravel: <https://lavalite.org/blog/laravel-pros-and-cons> (Enlace web)
- [10] Web sobre las desventajas de Laravel: <https://www.software-developer-india.com/advantages-and-disadvantages-of-laravel/> (Enlace web)
- [11] Web sobre Django: <https://programadorwebvalencia.com/que-aporta-python-para-el-desarrollo-web/> (Enlace web)
- [12] Web sobre las ventajas de Django: <https://hackernoon.com/advantages-and-disadvantages-of-django-499b1e20a2c5> (Enlace web)
- [13] Web sobre las desventajas sobre Django: <https://www.probytes.net/blog/advantages-disadvantages-django/> (Enlace web)
- [14] Web sobre JavaScript:: https://developer.mozilla.org/es/docs/Learn/JavaScript/First_steps/Qu%C3%A9_es_JavaScript (Enlace web)
- [15] Web sobre Node.js: https://programacion.net/articulo/lo_que_debes_aprender_en_2017_backend_y_frontend_1687 (Enlace web)
- [16] Web sobre las ventajas y desventajas de Node.js: <https://www.netguru.com/blog/pros-cons-use-node.js-backend> (Enlace web)



Nerea Márquez Egea, actualmente estudiante de de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Pablo de Olavide, el grado de Ingeniería Informática en Sistemas de Información.

FRAMEWORKS Y LENGUAJES DE DESARROLLO PARA FRONTEND

Patricia Vázquez del Cerro

Resumen — A la hora de desarrollar una aplicación o una página web hay que tener en cuenta algunos elementos que forman parte del mismo desarrollo, en este caso de los frameworks que pueden ser utilizados en la parte “interfaz” a la que se dedica el frontend, al contrario que el backend que se basa en el interior del código.

Palabras Claves — Desarrollo, framework, lenguajes, informática, front-end, tecnología, back-end, programación.



1. INTRODUCCIÓN

Este documento es un artículo de investigación en el que se explican las bases fundamentales para conocer el entorno de los Frameworks, que son, para que se utilizan en el ámbito informático y las claves fundamentales para llevar a cabo un buen desarrollo de una aplicación o de una página web, así como la relación que tienen con el Front-end, es decir los lenguajes con los que se programa el diseño que el usuario ve al acceder a estos lugares. Asimismo se realiza una pequeña comparación entre el Backend y el Frontend y se comentaran las diferencias principales.

2. FRAMEWORK

2.1. ¿Qué es?

La palabra Framework, se puede traducir como “marco de trabajo”, a partir de esta mera traducción podemos decir que el framework es un esquema o patrón tecnológico que se usa en el entorno informático y contiene herramientas y librerías para el desarrollo o la implementación de una nueva aplicación o web, además también nos permite mantener un orden concreto y preciso en el desarrollo de estas.

2.2. ¿Por qué se utiliza?

Los programadores de aplicaciones necesitaban de alguna forma realizar con más rapidez su tarea, y para ello se usan los frameworks. Existen cuatro puntos fundamentales por lo que utilizar un framework para programar:

1. Evita que los desarrolladores escriban código repetitivo: en la mayoría de las aplicaciones, existen partes que son comunes para el buen funcionamiento, como podría ser por ejemplo el acceso a la base de datos o la seguridad de la aplicación, por ello un framework evita que haya que programar este código y así hace que los desarrolladores se centren en lo importante.

2. Hace que utilicemos buenas prácticas: al estar basados en patrones software, como por ejemplo el MVC (Modelo-Vista-Controlador), ayuda a que todo esté mucho más ordenado, separa los datos y además mejora la interfaz del usuario con la lógica de negocio.
3. Permite realizar cosas más avanzadas: aunque el desarrollador tenga muchos conocimientos de programación, un framework siempre va a permitir realizar el desarrollo de una manera más fácil y segura, e incluso a aprender cosas que no se sabían anteriormente.
4. Desarrolla más rápido la aplicación: teniendo en cuenta todos los puntos anteriores, el punto fundamental del framework es que a la hora de empezar a desarrollar una aplicación, si adquieres uno de ellos será bastante más sencillo, limpio y rápido.

3. FRONTEND

Tanto el frontend como el backend buscan la satisfacción del usuario a la hora de navegar por la Web.

El frontend hace uso de las tecnologías del lado del cliente, trabaja como su propio nombre indica, sobre la “fachada” o la “interfaz”, es decir se enfoca en todo lo que el usuario puede ver o con lo que puede interactuar durante la navegación por internet. Como todo desarrollador de tecnología sabe, el usuario es atraído por dicha interfaz, lo que todos buscan es intentar dar una buena impresión y agradar al usuario una vez que acceda a la Web.

Algunos de sus objetivos son:

1. Buena experiencia de usuario.
2. Diseño de interacción: saber colocar los elementos de tal forma que el usuario las pueda encontrar de forma rápida.
3. Gran usabilidad: si el usuario se encuentra con una Web que no tiene funcionalidad, procederá a buscar otra.

3.1. ¿Qué diferencia existe con el Backend?

A diferencia del frontend el backend se encuentra en el lado del servidor, se enfoca en lo que existe detrás de esa interfaz, es decir, en que el funcionamiento de la web o aplicación sea el correcto. Interactúa con la base de datos, verifica los inicios de sesión...etc. Además los lenguajes y herramientas utilizados para el desarrollo son diferentes entre sí, para el backend los más usados son lenguajes con una buena capacidad de respuesta, en los que la información se encuentra en constante cambio como:

1. Java.
2. PHP.
3. Python
4. Ruby, Javascript, C...etc.

Por último, cabe destacar que uno no funciona sin el otro, de manera que aunque haya desarrolladores que se especialicen en una de los dos, deben conocer como se debe programar el otro, ya que pueden aparecer problemas a lo largo del desarrollo de un sistema que deban solucionar.

En la imagen inferior podemos ver el funcionamiento y la relación entre estos dos mientras interactúa el usuario.

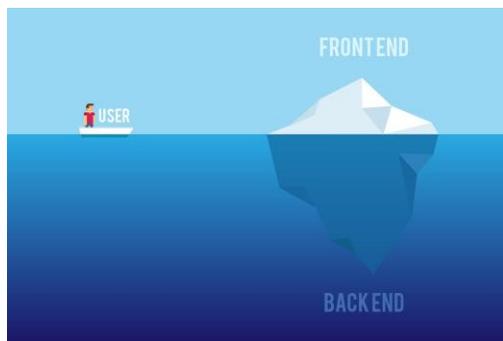


Fig 1. Representación de la relación entre frontend y back end. [1].

4. LENGUAJES DE DESARROLLO PARA FRONTEND

Los lenguajes más utilizados para el desarrollo de Frontend son:

1. HTML: es el componente principal de la estructura de todas las páginas webs.
2. CSS: es lo que le proporciona estilo al HTML.
3. Javascript: con él hacemos que las páginas web sean interactivas y no estáticas.

La principal relación que tiene un framework con el Frontend es, que para proceder a desarrollar el frontend de una web, disponemos y necesitamos de la ayuda de frameworks, los cuales contienen librerías y preprocesadores que serán de gran ayuda para el desarrollo de la interfaz de una web.

Para un programador, el momento de decidir que framework usar puede ser determinante para el desarrollo de su aplicación, ya que escoger uno llamativo pero del cual no se tienen conocimientos puede acabar en un fracaso.

Los frameworks más usados para el desarrollo de frontend son los de Javascript, y hay que tener en cuenta estos puntos a la hora de escoger uno:

1. Disponibilidad de recursos de aprendizaje: es importante que un framework ofrezca al usuario la posibilidad de aprender sobre él, es decir, poder adquirir manuales, tener cursos...
2. Usabilidad: si es la primera vez que se utiliza este framework, lo mejor para familiarizarse con él es crear un "mini proyecto" y probar en él si facilita el trabajo o por el contrario, lo empeora.
3. Popularidad: este punto tiene bastante que ver con el primero, ya que cuanto más popular sea el framework escogido, más información se podrá obtener para su desarrollo.
4. Facilidad de integración con otras bibliotecas.
5. Funciones principales.

Los trabajadores de *The State of JavaScript* hicieron una encuesta anual a desarrolladores de todo el mundo y los resultados fueron estos:

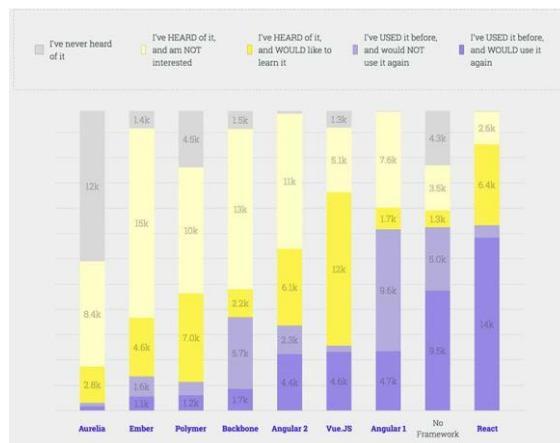


Fig 2. Representación de una gráfica de los frameworks más utilizados por desarrolladores [2].

Actualmente, como podemos visualizar en la gráfica los tres frameworks más usados son React, Angular y Vue.

React, fue creado por Facebook en 2013, el lenguaje que utiliza es Javascript y posee una comunidad muy extensa ya que es una librería muy popular, al igual que Vue es utilizado para la creación de interfaces, y tienen en común que son simples y fáciles de utilizar; en cambio, posee muchas extensiones de terceros y eso complica la tarea de

elegir una u otra ya que no siempre puede que lo elegido sea lo más eficiente.

Vue surgió de un ex-trabajador de Google y se centra en la creación de interfaces de usuario de fácil integración entre librerías y proyectos diferentes. Posee la curva de aprendizaje más pequeña de los tres y también utiliza Javascript; lo malo, al ser un lenguaje nuevo no tiene demasiada comunidad por tanto puede llegar a dificultar el momento de buscar soluciones a un problema.

Por último, Google en 2016 creó la versión definitiva de su framework Angular 2 que actualmente ha renombrado a Angular, cuya característica principal es que está basado en módulos y utiliza un lenguaje de programación diferente a lo que suelen usar la mayoría de desarrolladores, como es TypeScript, un conjunto de Javascript y ECMAScript que facilita bastante la velocidad del desarrollo. Asimismo, cuenta con una gran y consistente documentación ya que toda la sintaxis y la manera de realizar el código es la misma, al contrario que si se utiliza Javascript.

A diferencia de React y Veu, es bastante complejo y su curva de aprendizaje es larga; a parte almacena el código de interfaz y el de la lógica de negocio por separado, lo que nos aporta muchas ventajas a la hora de editar esos componentes del sistema. También, es una solución a largo plazo y con futuro ya que está pensado para que el desarrollador solo se tenga que preocupar de Angular y no de librerías de terceros como ocurriría con React.

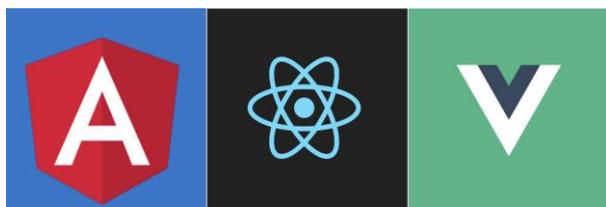


Fig 3. Logos de los tres frameworks (Angular, React y Vue) [3].

5. CONCLUSIONES

Finalmente, cabe destacar que a pesar de que el Frontend no conlleve la mayor carga de trabajo en código de un sistema, tiene gran importancia debido a que la mayoría de los proyectos se basan en la interacción con el usuario. Por lo que hacer una interfaz totalmente correcta y atractiva visualmente puede ser la clave a la hora de que el usuario escoja un sistema u otro, para ello nos ofrecen los frameworks un sistema que puede ayudar a desarrollar más rápidamente y con mayor orden nuestra aplicación o web.

AGRADECIMIENTOS

La autora agradece a Norberto Díaz-Díaz que le ha dado la oportunidad de escribir este artículo, así como a los docentes que le han enseñado durante estos años en el grado.

REFERENCIAS

- [1] <https://www.designquote.net/wp/back-end-versus-front-end-great-ui/>
- [2] <https://openwebinars.net/blog/los-5-frameworks-de-javascript-para-frontend-mas-usados-en-2018/>
- [3] <https://medium.com/zerotomastery/react-vs-angular-vs-vue-who-wins-in-2019-5d9acd0843e8>



Patricia Vázquez del Cerro estudia el segundo año del grado de Ingeniería Informática en Sistemas de la información en la Universidad Pablo de Olavide.

Thermodynamics of ATP synthesis in mitochondria

M^a de los Reyes Becerra Pérez

Summary— In 1978, Peter D. Mitchell described, for the first time, the way in which energy is used within mitochondria to synthesize ATP. His discovery would soon be named the *chemiosmotic theory*, and it proves that there is a connection between the electron flow of the respiratory chain in mitochondria and the activity of the well-known ATP-synthase, situated in mitochondrial inner membranes. In this article, we analyse this concept from the thermodynamic point of view, going through the definition of proton motive force and the chemical potential and voltages associated to proton-specific channels within the mitochondrial inner membrane.

Keywords - Chemical potential, voltage, free energy, mitochondria, membrane, respiration.



1. INTRODUCTION

Mitochondria is the powerhouse of the cell, people say. This statement would make allusion to the ability of mitochondria to produce energy, which is stored in highly-energetic bonds within the molecular structure of ATP (adenosine triphosphate). However, how does this happen?

In the mitochondrial matrix, respiratory chain reactions are given. There, an electron transport chain takes place through the permanent reduction and oxidation of molecules. A donor molecule will first donate an electron to an acceptor, later becoming a second donor by giving up its electron to a second acceptor, and so on. It is important to notice that this chain occurs thanks to each molecule being more electronegative than the previous one: the initial electron donors are reducing power molecules such as NADH and FADH₂, whereas the final electron acceptor is a molecule of oxygen, which ends up being reduced to a water molecule. All this process occurs between different complexes that are anchored to

the mitochondrial inner membrane, a barrier that mediates the transport of ions and substances between the mitochondrial intermembrane space and the matrix. In these complexes, we can highlight molecules like coenzyme Q and cytochrome c as electron acceptor/donors.

2. THE CHEMIOSMOTIC THEORY

This theory, introduced by Peter D. Mitchell in 1978, aims to detail the relationship between the

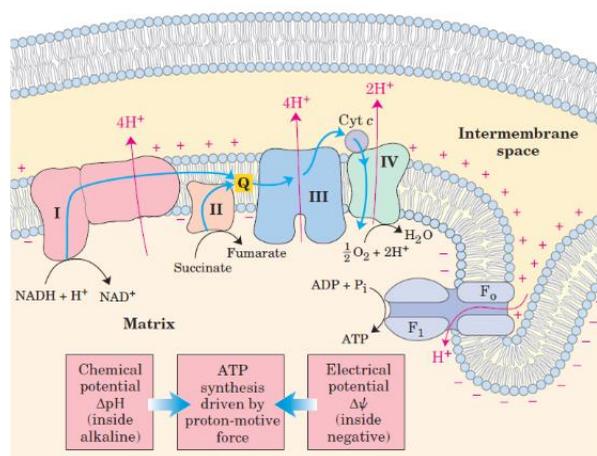


Fig. 1. Diagram of the electron transport chain in the mitochondria inner membrane. Image extracted from Reference [2].

electron transport chain and the ability of mitochondria to produce ATP (adenosine triphosphate), a molecule that is known to be the “energy storage” unit in cells, since it contains a high-energy bond that can be broken down in different cellular processes to release energy for metabolic needs.

In complexes I, III and IV from the electron transport chain, the oxidation of NADH and other substances lead to the introduction of protons by the complexes into the intermembrane space. This occurrence ends up generating what is known as the *proton-motive force*, an energy that arises from the electrochemical gradient across the inner mitochondrial membrane and that induces the transport of protons back into the matrix. In addition, there exists only one pathway for the protons to return, which is through a proton-specific channel cleaved to the membrane named F₀, also commonly referred to as an *ATP-synthase*. This channel is coupled to an F₁ proteic complex, that is able to catalyse the formation of ATP from ADP (adenosine di-phosphate) and free phosphate. For this reason, the electron flow from the electron transport chain is inevitably related to the synthesis of this energetic molecule.

Furthermore, experiments were carried out so as to prove the relationship between the electron flow and the ATP synthesis. When blocking the F₀ channel for protons to go back into the matrix (using toxic substances that bind to this complex, such as oligomycin or venturicidin), the electron flow was observed to stop. As protons get pumped into the intermembrane space by the different complexes of the electron transport chain, the proton-motive force keeps increasing as the gradient generated across the inner mitochondrial membrane becomes higher. Then, a point is reached where the energy released by the electron

transport chain is compensated or exceeded thermodynamically by the free energy that is needed so as to pump protons into the intermembrane space against its gradient. Once here, the system is at thermodynamic equilibrium, as the change in free energy turns into zero. Hence, the electron flow stops.

3. EXAMPLE EXERCISE

To better explain the concepts mentioned in this article, we proceed to solve a thermodynamic exercise:

The synthesis of ATP under standard conditions requires 7.7 kcal·mol⁻¹, and this is coupled to the movement of two protons across a mitochondrial membrane. What should be the pH difference across the inner mitochondrial membrane needed to drive ATP synthesis at 25 °C?

3.1. DATA AND UNITS

We will start by organizing all the data given in their proper units.

- The energy given by the problem constitutes the *chemical potential* ($\Delta\mu$), which is the free energy released or absorbed per mole of ion due to a change in its particle number or absorbed per mole of ion due to a change in its particle number or state. In this problem, this energy is associated to the transport of ions through the inner mitochondrial membrane. We change its units to joules:

$$\Delta\mu = 7.7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{4184 \text{ J}}{1 \text{ kcal}} = 32216.8 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

- Given that the problem asks for the calculations in the movement of two protons, the charge (z) with which we will work will be +2.
- We will also need *Faraday's* (F) and the *ideal gas* (R) constants: $F = 96500 \text{ C}$; $R = 8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- The *temperature* (T) at which the process takes place is $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$.
- Finally, we will make use of research data. In liver mitochondria, the inner membrane voltage (ΔV) was measured to be 0.17 V when the convention is ($V_{inter.space.} - V_{matrix}$) (Data extracted from Reference [2]). This membrane voltage arises from the fact that there are different concentrations of ions at each side of the membrane, generated by the free passing of these through ion channels as well as their active transport by transmembrane proteins. Each side of the membrane is charged with an electric potential, and the voltage represents the difference in these. We also know that $1 \text{ V} = 1 \text{ J}\cdot\text{C}^{-1}$.

3.2. FORMULAE

Once we have all our data in the corresponding units, we find a formula that relates them between each other. It will be the following:

$$\Delta\mu = R \cdot T \cdot \text{Ln} \left(\frac{[Ion]_{in}}{[Ion]_{out}} \right) + z \cdot F \cdot \Delta V (V_{out} - V_{in}) \quad (\text{Eq. 1})$$

In our case, instead of just any ion, we will treat protons. We can write:

$$\text{Ln} \left(\frac{[Ion]_{in}}{[Ion]_{out}} \right) = \text{Ln} \left(\frac{[H^+]_{matrix}}{[H^+]_{inter.space}} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

If we take into consideration that $\text{pH} = -\log [H^+]$ and that $\text{Ln} (x) = 2.3 \log (x)$, we can express the right side of Eq. 2 as:

$$-2.3 \cdot \text{Ln} \left(\frac{[H^+]_{matrix}}{[H^+]_{inter.space}} \right) = -2.3 \cdot (\text{pH}_{matrix} - \text{pH}_{inter.space}) = 2.3 \cdot (\text{pH}_{inter.space} - \text{pH}_{matrix}) \quad (\text{Eq. 3})$$

Combining the result obtained in Eq. 3 with Eq. 1, we arrive to:

$$\Delta\mu_{H^+} = R \cdot T \cdot 2.3 \cdot \Delta\text{pH} + z \cdot F \cdot \Delta V \quad (\text{Eq. 4})$$

Where the convention we use is $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_{inter.space} - \text{pH}_{matrix})$ and $\Delta V = (V_{inter.space.} - V_{matrix})$.

3.3. RESULTS AND CONCLUSIONS

We will introduce our data for the chemical potential needed to produce one ATP molecule into Eq. 4 and solve for ΔpH :

$$32216.8 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 298 \text{ K} \cdot 2.3 \cdot \Delta\text{pH} + (+2) \cdot 96500 \text{ C} \cdot 0.17 \frac{\text{J}}{\text{C}}$$

$$\Delta\text{pH} = -0.10$$

Looking at our final result and the convention used for the change in pH, we arrive to the conclusion that in order to have two protons pumped to produce one molecule of ATP, the intermembrane space must be 0.10 units of pH more acid than the mitochondrial matrix.

Contrasting this result with experimental data extracted from different text books (Reference 1 and 2), we found out that the real pH change in the mitochondrial matrix is approximately 8, whereas the real pH of the intermembrane space is 7. This supports the idea that there exists an

active transport of protons between the mitochondrial matrix and the intermembrane space, whereas on the other hand there is no active transport between the intermembrane space and the cell's cytosol (across the outer mitochondrial membrane), as there exists no gradient since both compartments are at the same concentration of protons (both at pH 7).

The result obtained in our exercise implies that the slightest change in pH across the inner mitochondrial membrane would thrive the transport of two protons. As explained previously, the proton-motive force generated by the gradient in the concentration of protons across the inner membrane drives the protons back into the matrix. Since this is a process thermodynamically favoured due to the system aiming to reach an equilibrium across the membrane, even the smallest change in pH will favour this transport of protons. The crossing of protons through the ATP-synthase will keep on going as long as the electron transport chain keeps pumping protons into the intermembrane space and the proton-motive force is kept generated.

REFERENCES

[1] Haynie, D. (2008). *Biological Thermodynamics* (2nd ed.). New York: Cambridge University Press.

[2] Nelson, D., Cox, M., & Lehninger, A. (2006). *Lehninger principles of biochemistry* (4th ed., p. 705).

[3] Alberts, B., Johnson, A., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K., & Walter, P. (2019). The Mitochondrion. Retrieved from <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK26894/>

M^a Reyes Becerra Pérez is currently enrolled in the 2nd year of the Degree in Biotechnology in the Universidad Pablo de Olavide. She is also member of AsBAn (Andalusian Biotechnologists Association).

Ibuprofen versus prostaglandins synthesis

Alejandro Cuenca Martagón

Summary—Enzymes are special proteins that catalyse most of biological processes in our body. Their activity is governed by Michaelis-Menten mechanism which defines different parameters. Some of the enzymes can increase or decrease their activity in presence of specific molecules, as inhibitors. This article discusses, in particular, the characterization of prostaglandins formation enzymes and the effect of ibuprofen as an inhibitor of enzymes related to prostaglandins synthesis as cyclooxygenases (COX).

Key words— Ibuprofen, COX, Michaelis-Menten, Inhibitors, Prostaglandins, Kmax, Vmax



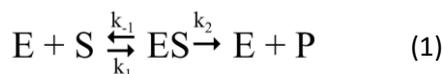
1. INTRODUCTION

Enzymes are the foundations of most of the reactions in our body. Only inside of a human cell, there exists more than 1300 different types of enzymes. Hence, they play an important role in our metabolism. In most cases, their activity rate is governed by Michaelis-Menten mechanism [1]. This model is valid when the substrate concentration is larger than the enzyme concentration and assuming steady-state conditions or pre-equilibrium.

One mechanism to regulate the enzyme activity is using inhibitors. They are molecules that decrease the enzymatic activity. Therefore, they are used as models to fabricate drugs to treat diseases or decreasing the pain. Ibuprofen and the synthesis of prostaglandins are a good example of this model.

2. MICHAELIS-MENTEN MECHANISM

This mechanism describes how most of enzymes work. A substrate S combines with a molecule of enzyme E, forming the enzyme-substrate complex ES. After the catalytic process takes place, this complex breaks down into enzyme and reaction products [2].



In 1913, Maud Menten and Leonor Michaelis developed their theory and proposed an equation that explains the kinetic behaviour of enzymes. They explained that the reaction rate of enzymes (v) depends on:

- V_{max} which it is the maximum rate achieved by the system when all the enzymes are bound to a substrate
- $[S]$ substrate concentration
- K_m or Michaelis constant which represents the substrate concentrations at which the reaction rate is half the maximum rate.

$$v = \frac{V_{max} [S]}{[S] + K_m} \quad (2)$$

3. TYPES OF INHIBITORS

Enzyme inhibitors are molecules that interfere with catalysis, slowing or halting enzymatic reactions. There are two main classes of enzymatic inhibitions: irreversible and reversible. In this article, we will focus on the latter one. Depending on the structure at which this molecule binds to, we can distinguish among three different types of reversible inhibitors:

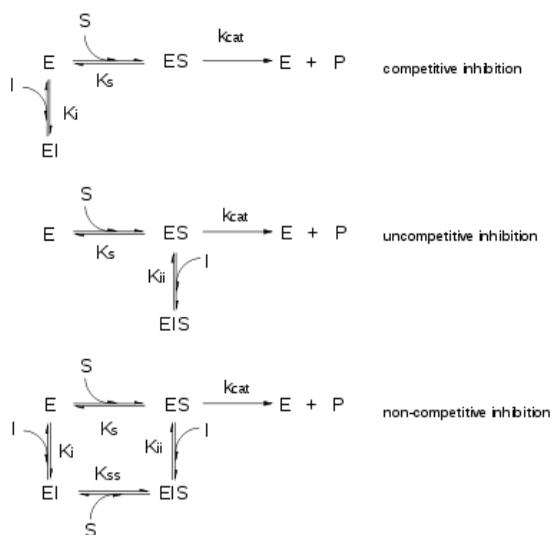


Fig. 1. Scheme of the different types of reversible inhibitions [4]

3.1 How to distinguish the type of inhibition?

To distinguish among these three types of inhibition, we use an analytical method using the double-reciprocal plot (Lineweaver-Burk plot) supported by its graphical representation.

Analytically, we use the apparent V_{max} and apparent K_m as parameters to distinguish among the three types comparing them with a non-inhibited enzyme.

To obtain Lineweaver-Burk equation, we calculate the reciprocal of the Michaelis Menten equation where the variables are the reciprocal of the substrate ($1/[S]$) and the reciprocal of the rate ($1/v$).

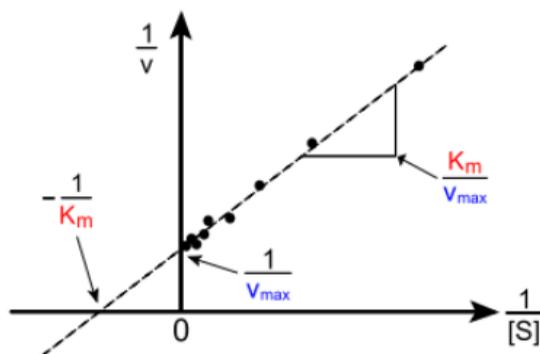


Fig. 2. Lineweaver-Burk plot [5]

4.1. Calculate V_{max} and K_m of the enzyme

TABLE 1
EXPERIMENTAL DATA OF THE ENZYME [6]

| [Arachodonic acid] (mM) | Rate of formation of PGG (mM/min) | Rate of formation of PGG with 10mg/ml ibuprofen (mM/min) |
|-------------------------|-----------------------------------|--|
| 0.5 | 23.5 | 16.67 |
| 1.0 | 32.2 | 25.25 |
| 1.5 | 36.9 | 30.49 |
| 2.5 | 41.8 | 37.04 |
| 3.5 | 44.0 | 38.91 |

To calculate this parameter, we use the Lineweaver-Burk plot properties. It exists several ways to calculate these parameters, yet we will use the slope to determine K_m and the y-intercept to obtain V_{max} .

First, we calculate the reciprocal of all data that we have been given.

TABLE 2
RECIPROCAL OF THE EXPERIMENTAL DATA OF THE ENZYME

| 1/[Arachodonic acid] (mM) | 1/Rate of formation of PGG (mM/min) | 1/Rate of formation of PGG with 10mg/ml ibuprofen (mM/min) |
|---------------------------|-------------------------------------|--|
| 2.000 | 0.042 | 0.059 |
| 1.000 | 0.031 | 0.039 |
| 0.667 | 0.027 | 0.032 |
| 0.400 | 0.023 | 0.026 |
| 0.286 | 0.022 | 0.025 |

After that, we plot it using a plotting software, such as Excel, and we obtain the graphic equation.

$$y = 0.0117x + 0.0188 \quad (3)$$

The slope of the line corresponds to K_m/V_{max} and the y-intercept to $1/V_{max}$.

Hence, we solve for V_{max} and K_m :

$$\frac{1}{V_{max}} = 0.0188 \frac{\text{min}}{\text{mM}} \quad (4)$$

$$V_{max} = 53.19 \frac{\text{mM}}{\text{min}} \quad (5)$$

4. IBUPROFEN, SYNTHESIS OF PROSTAGLANDINS AND PAIN

Prostaglandins are a class of fatty acid derivatives with a variety of extremely potent actions on vertebrate tissues. Prostaglandins are responsible for producing fever and inflammation and its associated pain. They are derived from the 20-carbon fatty acid arachidonic acid in a reaction catalysed by the enzyme COX. This enzyme uses oxygen to convert arachidonic acid to PGG₂, the immediate precursor of many different prostaglandins.

Ibuprofen is a reversible inhibitor of COX. By inhibiting the synthesis of prostaglandins, ibuprofen reduces inflammation and pain.

$$\frac{K_m}{V_{max}} = 0.0117 \text{ min} \quad (6)$$

$$K_m = 0.0177 \text{ min} * 53.19 \frac{\text{mM}}{\text{min}} = 0.622 \text{ mM} \quad (7)$$

4.2. Determination of the type of reversible inhibition

Depending on the relation between the apparent K_m and V_{max} of the inhibited enzyme with respect to the non-inhibited enzyme, we can distinguish the type of inhibition. Firstly, we plot using the data obtained in both cases.

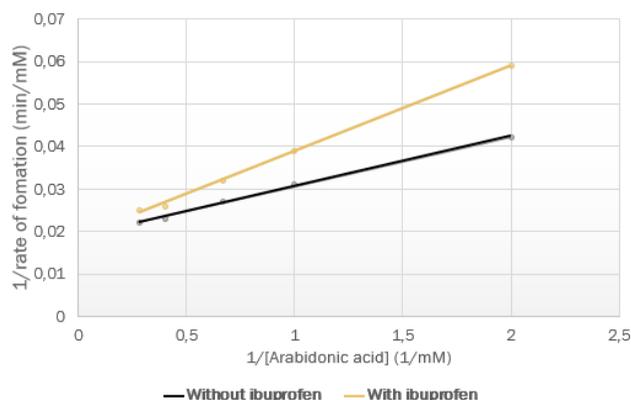


Fig. 3. Lineweaver-Burk plot of the enzyme in the presence and in the absence of ibuprofen

Linear equations:

With ibuprofen: $y = 0.0202x + 0.0188$

Without ibuprofen: $y = 0.0117x + 0.0188$

As we can observe, in both cases the y-intercept remains constant, however, the slope changes. Hence, since the first parameter depends on the V_{max} , the maximum rate in both cases remains constant. Regarding K_m , as the slope changes and V_{max} remains constant, we can conclude that Ibuprofen exerts a competitive inhibition on prostaglandin endoperoxide synthase.

This is due to the fact that the binding site of the inhibitor to the enzyme is the same as the substrate: the active site; causing a competition between the inhibitor and the substrate. Hence, the maximum rate will be reached, but it will take more time to achieve it, provoking a rise of K_m (concentration of substrate which permits the enzyme to achieve half V_{max})

5. CONCLUSIONS

Enzymatic reactions are complex processes that occur inside of living beings. Due to their difficulties to be studied in a very precise way, scientists need general models to predict their behaviour. Michaelis Menten equation provides a very accurate model which is fulfilled by most of enzymatic reactions. Hence, it is considered one of the main pillars of the enzymatic study.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to thank Juan Antonio Anta for his help in editing and correcting this article.

REFERENCES

- [1] Enzyme Science. <https://enzyscience.com/pages/enzyme-faq>
- [2] Michaelis-Menten Mechanism and schemes. [https:// goldbo ok.iu-pac.org/plain/M03893-plain.html](https://goldbo ok.iu-pac.org/plain/M03893-plain.html)
- [3] Michaelis Menten equation. <https://calistry.org/calculat e/michaelis-menten-Equation>
- [4] Inhibition scheme https://en.wikipedia.org/wiki/Enzyme_inhibitor#/media/File:Types_of_inhibition_en.svg
- [5] Lineweaver-Burk plot. https://en.wikipedia.org/wiki/Lineweaver%E2%80%93Burk_plot#/media/File:Lineweaver-Burke_plot.svg
- [6] David L. Nelson and Michael M. Cox, *Lehninger, Principles of Biochemistry*. Macmillan, pp. 239, 2013.



Alejandro Cuenca Martagón estudiante de Biotecnología de segundo curso en la Universidad Pablo de Olavide.

PIXE para el estudio de elementos sustentados en patrimonio gráfico y documental

Elena De La Rosa Regot

Resumen—Las técnicas de origen nuclear están ganando terreno en el análisis del patrimonio. En el caso de los documentos, su principal uso se encuentra en el estudio de elementos sustentados, en especial de tintas metaloácidas. Su aplicación, aunque con limitaciones, resulta de gran utilidad para conocer los elementos que componen estos materiales.

Palabras Claves— IBA, Patrimonio documental, PIXE, Técnicas de origen nuclear, Tintas metaloácidas.

1. INTRODUCCIÓN

En el diagnóstico del Patrimonio Cultural, es de vital importancia el conocimiento de los materiales que lo conforman para poder adecuar los tratamientos y métodos de conservación a cada objeto. Actualmente, las técnicas más utilizadas son aquellas que permiten un análisis no destructivo de las obras de arte [1].

Las técnicas de origen nuclear o IBA (*Ion Beam Analysis*) [2] se han aplicado al conocimiento de materiales patrimoniales desde los años 90 del siglo XX [2], [3]. Actualmente, se trata de técnicas bastante usadas a causa de su gran potencial [3], pese a sus limitaciones. Normalmente se aplican de forma conjunta, ya que se complementan fácilmente, incluso con otras técnicas de análisis no nucleares, como la Fluorescencia de Rayos X (FRX) [2].

2. TÉCNICAS DE ORIGEN NUCLEAR

Existen diferentes técnicas de origen nuclear. Todas ellas se basan en la interacción de un haz producido por un acelerador de iones con la materia a analizar [3]. Dicho haz está compuesto de iones ligeros —protones o helio— que pueden generar, con más facilidad que otras partículas, diferentes tipos de reacciones en el interior de los átomos que forman la materia [2], [3].

Según los fenómenos que se produzcan, se pueden obtener cuatro tipos de emisión, o radiación secundaria, por parte del material analizado y que son la base de diferentes técnicas analíticas [2], [3], como muestra la Figura 1:

- Rayos X: Particle Induced X-ray Emission (PIXE)
- Rayos γ : Particle Induced Gamma-ray Emission (PIGE)
- Partículas: Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS); Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA); Nuclear Reaction Analysis (NRA)
- Radiaciones ultravioleta (UV), infrarroja (IR) y visible: ionoluminiscencia (IOL)

El hecho de que con un mismo haz de iones se puedan producir todas estas emisiones de forma simultánea con una sola exposición facilita el uso conjunto de estas técnicas [3]. Para ello, serán necesarios diferentes detectores para cada radiación [2], [3]. Además, cada técnica proporciona diferentes datos, como la composición elemental, tanto de elementos pesados como ligeros, o su distribución hacia el interior del material [2].

Sin embargo, entre las técnicas de origen nuclear, el uso de PIXE destaca por encima de las demás en el análisis de documentos [4], en especial de sus elementos sustentados [3], [5]. Ello se debe a que el fenómeno en el que se basa esta técnica es el que presenta una mayor probabilidad de ocurrir: la emisión de rayos X [3], [6].

3. PARTICLE INDUCED X-RAY EMISSION (PIXE)

3.1. Fundamentos

La excitación de los átomos se produce con la irradiación de iones con una energía entre 0,5 y 10 MeV. En patrimonio, la más empleada se suele situar entre 2 y 5 MeV [2], [3], si bien se han usado algunas más elevadas [1]. Así se consigue la expulsión de los electrones de las capas internas [7], lo que produce la ionización del átomo [3]. La transición de los electrones de las capas superiores a las inferiores para ocupar esas vacantes genera rayos X característicos de cada elemento [7]. El uso de protones, en lugar de electrones, para producir rayos X genera menos

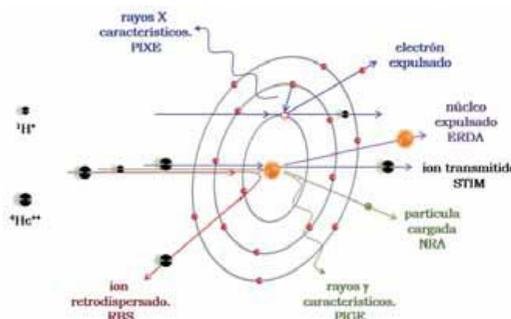


Fig. 1. Representación de los diferentes fenómenos y técnicas de origen nuclear. [2]

ruido que pueda alterar la lectura de los espectros [6], [7].

La irradiación puede llevarse a cabo en una cámara de vacío o con un haz externo [5]. Este segundo método es el más utilizado en patrimonio, ya que permite el análisis no destructivo de obras de cualquier forma y dimensión [2].

Para captar y discriminar los rayos X emitidos y sus intensidades [2] existen diferentes detectores, como los de germanio de alta pureza, de estado sólido de Si(Li) y de estado sólido enfriados por nitrógeno o efecto Peltier [2], [3]. Estos están compuestos por una ventana, un semiconductor y una resistencia, que captan y transforman los rayos X en señales de voltaje. Estas se procesan de forma electrónica y se genera un espectro de rayos X [3].

3.2. Características

PIXE es una técnica de carácter multielemental [8], [9], no destructiva [4], [9] y, en principio, no invasiva [10]. Sin embargo, existen casos donde la exposición a PIXE ha originado cambios a nivel elemental, aunque han podido ser revertidos con luz UV [2], [6]. Así pues, debe minimizarse en lo posible la zona a analizar y la energía aplicada para su análisis [4], [8], [9].

Es una técnica muy precisa [4], [8] y sensible [7], [9], ya que permite el análisis de elementos traza de varias partes por millón (ppm) [3], [7]. Además, ofrece resultados tanto cualitativos como cuantitativos [2], [11]. Está considerada una técnica rápida, ya que sus tiempos se encuentran entre 3 y 15 minutos [3]. Además, PIXE permite su aplicación en análisis puntual, mapeado o escaneado en superficie [3], [6], [12] y en perfiles de concentración elemental –profundidad o alcance– [1], [3].

Por el contrario, su uso está limitado a elementos más pesados que el sodio [9] y por ello es ideal para el estudio de materiales inorgánicos [3], si bien su combinación con RBS o PIGE permite el análisis de materiales orgánicos [1], [3]. PIXE tampoco ofrece información molecular [9].

Sin embargo, el principal inconveniente de la técnica es el alto costo de su equipamiento, aunque si se dispone del mismo, el costo de los análisis puede ser parecido al de otras técnicas de uso más común [3]. Otro de sus inconvenientes es la necesidad de trasladar el objeto al laboratorio [3]. No obstante, su uso combinado con otras técnicas que pueden usarse *in situ* –FRX, Raman, IR– permite elegir zonas de muestreo para su posterior traslado a las dependencias de PIXE [8].

3.3. Centros de investigación

Pese a su alto coste, muchos centros cuentan ya con un acelerador de iones que les permite realizar estos análisis. En Europa, por nombrar algunos, encontramos el Centro de Micro-Análisis de Materiales (CMAM) de la Universidad Autónoma de Madrid [2], [11], en España; el centro de investigación ENEA Frascati [1] o el Laboratorio di tecniche nucleari per i beni culturali (LABEC) [12], ambos en Italia; el Vienna Environmental Research Accelerator (VERA), en Austria [13]; el Microanalytical Centre del Jožef Stefan Institute, en Eslovenia [9], [10], [14]; el Campus tecnológico e nuclear del Instituto Superior Técnico de Portugal [6] o el Accélérateur Grand Louvre d'Analyses Élémentaires (AGLAE), en Francia [15].

4. APLICACIONES EN EL PATRIMONIO GRÁFICO Y DOCUMENTAL

Al tratarse de una técnica en superficie [4], [10], el uso de PIXE se ha extendido en el análisis de documento, ya sea en soporte papel [6], [16], pergamino [3] o papiro [17]. Aunque no permite el análisis de dichos soportes, ya que se trata de materiales orgánicos, sí que permite conocer la presencia de impurezas en estos [9] o la composición de sus elementos sustentados [18], así como comprobar la eficacia de los tratamientos de restauración aplicados [3], [8]. Por ejemplo, en la Figura 2 se observan los cambios producidos después del tratamiento de estabilización de tintas metaloácidas en soporte papel mediante el tratamiento con fitato cálcico/bicarbonato cálcico [8]: el lavado preliminar por inmersión en agua reduce el contenido en azufre, ya que retira los sulfatos solubles presentes en las tintas; posteriormente se introduce en un baño de fitato cálcico, que tiene un efecto quelante; y por último se sumerge en una disolución de bicarbonato de calcio, cuyo residuo neutralizador produce el aumento de calcio.

Ello permite recabar información sobre el objeto para elaborar el diagnóstico y la propuesta de restauración, así como ampliar nuestros conocimientos sobre su historia y técnica [9] e, incluso, de su autoría [19] y cronología [20] mediante la identificación de los elementos presentes en su composición.

4.1. Elementos sustentados analizados

PIXE ha sido ampliamente utilizado para el estudio de los elementos sustentados aplicados en patrimonio gráfico y documental: tintas caligráficas [6], [19], iluminaciones [17], [21], técnicas pictóricas diversas [12], [13], [18], etc.

De todos ellos, las *tintas metaloácidas* han sido las más analizadas y las investigaciones que se han llevado a cabo han respondido a diferentes inquietudes. Como es bien sabido, las tintas metaloácidas pueden contener diferentes elementos en su composición [6], [7], [19] –se calcula que solamente en el ámbito europeo existen más de 250 recetas diferentes [8]– y, por tanto, su composición química diferirá de unos documentos a otros [6]. Estas diferencias, que PIXE es capaz de detectar [8], [22], permiten conocer aquellos elementos que han podido contribuir al mal (o buen) estado de los documentos [6], [8] –por ejemplo, el hierro y el cobre aceleran el deterioro [4] mientras que el zinc lo ralentiza [8]–; comparar las mezclas usadas en distintos documentos para establecer la autoría y crono-

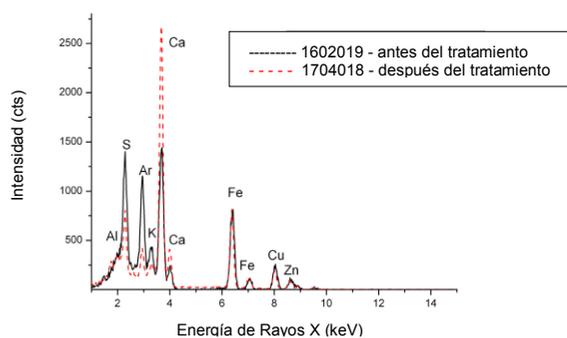


Fig. 2. Espectro PIXE antes y después del tratamiento de las tintas metaloácidas. El tratamiento obtuvo resultados satisfactorios, tal y como muestra la disminución de azufre (S) y el aumento de calcio (Ca). [8]

logía de los mismos [3], [19]; comprobar la eficacia de los tratamientos de desacidificación [8], etc.

El análisis PIXE se ha aplicado principalmente a los pigmentos de las iluminaciones para conocer su composición química elemental [5], [21]. Este conocimiento es muy útil para evitar tratamientos que puedan degradar algunos pigmentos concretos. En algunos casos, también ha servido para comprobar si existía alguna relación entre los fragmentos de una colección [17]. Por otro lado, las tintas negras de carbón no pueden ser identificadas mediante esta técnica, ya que están formadas por carbono, que es un elemento ligero [9], [19].

Finalmente, de entre todas las técnicas pictóricas analizadas, cabe destacar los dibujos de punta metálica, ya que solamente hay dos técnicas de análisis no destructivas con la sensibilidad suficiente para caracterizarlas: PIXE y FRX por radiación sincrotrón (SFRX) [13]. Con ellas se puede diferenciar el material que componía el instrumento usado para la obra (cobre, zinc, plata, plomo, etc.) [12], [13].

5. CONCLUSIONES

Las técnicas nucleares, y en especial PIXE, están mostrando el gran potencial que poseen para la caracterización de materiales. A pesar de algunas limitaciones —el elevado coste del equipamiento—, cada vez más centros poseen laboratorios capaces de llevar a cabo estas analíticas.

Por otro lado, las ventajas que presenta permiten un análisis multielemental, no destructivo, no invasivo y con una alta sensibilidad. Además, aunque no permite el análisis de elementos más pesados que el sodio, es fácilmente acoplable a otras técnicas nucleares que sí permiten el análisis de materiales orgánicos, como PIGE.

No obstante, debe reducirse el área de análisis y la energía aplicada para evitar posibles cambios en el material analizado.

REFERENCIAS

- [1] M. Vadrucchi, G. Bazzano, F. Borgognoni, M. Chiari, A. Mazzinghi, L. Picardi, C. Ronsivalle, C. Ruberto, y F. Taccetti, "A new small-footprint external-beam PIXE facility for cultural heritage applications using pulsed proton beams," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 406, pp. 314–317, Sep. 2017.
- [2] C. Gutiérrez, "Ventajas y limitaciones del análisis de los bienes culturales con PIXE: el caso de los vidrios romanos y de los pigmentos blancos en la pintura," in *La Ciencia y el Arte III*, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, 2015, pp. 269–279.
- [3] J.L. Ruvalcaba Sil, "Las Técnicas de Origen Nuclear: PIXE y RBS," in *La Ciencia y el Arte*, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, 2008, pp. 151–172.
- [4] M. Budnar, J. Simčič, Z. Rupnik, M. Uršič, P. Pelicon, J. Kolar, y M. Strlič, "In-air PIXE set-up for automatic analysis of historical document inks," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 219–220, pp. 41–47, Jun. 2004.
- [5] T. Calderón, "La escritura como elemento artístico de interés científico," in *La Ciencia y el Arte*, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, 2008, pp. 212–222.
- [6] R. Viegas, V. Corregidor, M.T. Peña, E. Alves, y L.C. Alves, "Preliminary studies on iron gall inks composition using an external ion beam," *Int. J. Conserv. Sci.*, vol. 4, no. Special, pp. 593–602, 2013.
- [7] D. M. Goltz, "A Review of Instrumental Approaches for Studying Historical Inks," *Anal. Lett.*, vol. 45, no. 4, pp. 314–329, Mar. 2012.
- [8] J. Duh, D. Krstić, V. Desnica, y S. Fazinić, "Non-destructive study of iron gall inks in manuscripts," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 417, pp. 96–99, Feb. 2018.
- [9] J. Vodopivec, M. Budnar, y P. Pelicon, "Application of the PIXE method to organic objects," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 239, no. 1–2, pp. 85–93, Sep. 2005.
- [10] M. Budnar, M. Uršič, J. Simčič, P. Pelicon, J. Kolar, V. S. Šelih, y M. Strlič, "Analysis of iron gall inks by PIXE," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 243, no. 2, pp. 407–416, Feb. 2006.
- [11] A. Zucchiatti, A. Climent-Font, O. Enguita, M.T. Fernandez-Jimenez, G. Finaldi, C. Garrido, y J.M. Matillas, "PIXE analysis of Italian ink drawings of the XVI century," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 240, no. 1–2, pp. 520–526, Oct. 2005.
- [12] N. Grassi, L. Giuntini, P. A. Mandò, y M. Massi, "Advantages of scanning-mode ion beam analysis for the study of Cultural Heritage," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 256, no. 2, pp. 712–718, Mar. 2007.
- [13] P. Milota, I. Reiche, A. Duval, O. Forstner, H. Guicharnaud, W. Kutschera, S. Merchel, A. Priller, M. Schreiner, P. Steier, E. Thobois, A. Wallner, B. Wünschek, y R. Golser, "PIXE measurements of Renaissance silverpoint drawings at VERA," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 266, no. 10, pp. 2279–2285, May 2008.
- [14] M. Uršič, M. Budnar, J. Simčič, y P. Pelicon, "The influence of matrix composition and ink layer thickness on iron gall ink determination by the PIXE method," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 247, no. 2, pp. 342–348, Jun. 2006.
- [15] M. Morelle, Y. El Masri, Ch. Heitz, R. Prieels, J. Van Mol, J.C. Dran, J. Salomon, T. Calligaro, y M. Dubus, "PIXE and RBS applied to cultural heritage objects: Complementarity and limitations," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 240, no. 1–2, pp. 600–605, Oct. 2005.
- [16] M. Manso, M. A. Reis, J. Candeias, y M. L. Carvalho, "Portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry and PIXE for elemental quantification of historical paper documents," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 298, pp. 66–69, Mar. 2013.
- [17] T. Christiansen, D. Buti, K. N. Dalby, P. E. Lindelof, K. Ryholt, y A. Vila, "Chemical characterization of black and red inks inscribed on ancient Egyptian papyri: The Tebtunis temple library," *J. Archaeol. Sci. Reports*, vol. 14, pp. 208–219, Aug. 2017.
- [18] A. Zucchiatti, A. Climent-Font, J. Gómez-Tejedor, S. Martina, C. Muro García, E. Gimeno, P. Hernández, y N. Canelo, "Building a fingerprint database for modern art materials: PIXE analysis of commercial painting and drawing media," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 363, pp. 150–155, Nov. 2015.
- [19] A. Zucchiatti, A. C. Font, y M. C. Galassi, "PIXE and IRR analysis of sixteenth-century ink drawings by Luca Cambiaso and his school," *Stud. Conserv.*, vol. 57, no. 3, pp. 131–141, Jul. 2012.
- [20] P. Del Carmine, L. Giuntini, W. Hooper, F. Lucarelli, y P. A. Mandò, "Further results from PIXE analysis of inks in Galileo's notes on motion," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 113, no. 1–4, pp. 354–358, Jun. 1996.
- [21] O. Kakuee, V. Fathollahi, P. Oliayi, M. Laméhi-Rachti, R. Taheri, y H. A. Jafarian, "External PIXE analysis of an Iranian 15th century poetry book," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 273, pp. 178–181, Feb. 2012.
- [22] M. Aceto y E. Calà, "Analytical evidences of the use of iron-gall ink as a pigment on miniature paintings," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 187, pp. 1–8, Dec. 2017.



Elena De La Rosa Regot Licenciada en Bellas Artes y graduada en Conservación y Restauración por la Universidad de Barcelona. Se ha especializado en materiales celulósicos y objetos fotográficos. Ha colaborado en instituciones como el Museo Nacional de Arte de Cataluña, el Archivo Nacional de Cataluña y el Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, entre otros. Actualmente es jefa del equipo de restauración en el Taller de Restauración de Documento Gráfico del monasterio de Sant Pere de les Puel·les, en Barcelona, y cursa el Máster en Diagnóstico del Estado de Conservación del Patrimonio Histórico en la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla.

Técnicas de análisis para la identificación de aglutinantes en la pintura de caballete

Daniel Morales Martín

Resumen— Los aglutinantes pictóricos en pintura de caballete presentan una compleja composición estructural. A pesar de los tratados artísticos y de otras fuentes documentales, algunos de los componentes del medio pictórico siguen siendo materiales desconocidos. Las técnicas analíticas permiten identificar gran parte de estas sustancias filmógenas, aportando la información necesaria para abordar la metodología de conservación-restauración más apropiada a cada obra en particular de acuerdo a su naturaleza.

Palabras Claves— Aglutinantes, Cromatografía, Ensayo de tinción, FTIR, Pintura de caballete.

1. INTRODUCCIÓN

La pintura de caballete es el resultado de una compleja y delicada estructura heterogénea que da lugar a una experiencia figurativa en dos dimensiones [1]. Bajo esta definición se incluye toda aquella pintura ejecutada sobre un soporte de carácter móvil como madera, tela, vidrio, planchas metálicas, piel y marfil, entre otros. La *Pintura* nace como un medio de representación y expresión gráfica que queda sujeto a la experimentación creativa de los artistas, hecho que va a permanecer ligado a su propia naturaleza desde su inicio hasta la actualidad con el Arte Contemporáneo. La constante búsqueda expresiva a través de la plasticidad de los materiales lleva a los artistas a recurrir a múltiples medios que van a determinar las características estéticas de su trabajo. Junto a los diferentes soportes y sus acabados, los aglutinantes son uno de los principales factores que intervienen en este juego y, a su vez, estos últimos van a determinar la técnica pictórica utilizada [2], [3]. Gracias a los diferentes tratados, manuales y a los catálogos de materiales para bellas artes se tiene constancia de este desarrollo técnico. No obstante, dichas fuentes siguen generando incógnitas en el ámbito práctico, ya que estos escritos no son estándares fijos, sino que las fórmulas para preparar los aglutinantes y otros medios pictóricos varían en función del artista, la época y el entorno en el que se inscribe cada obra. Este hecho constituye un punto de inflexión en la identidad, estabilidad y comportamiento de las pinturas [2]. Aquí, las técnicas de análisis adquieren un papel primordial al permitir identificar la naturaleza y composición de los ligantes empleados.

En este artículo se presentan los principales exámenes que permiten abordar de forma científica el estudio y la caracterización de los aglutinantes utilizados en pintura de caballete a lo largo de la historia. De este modo, se proporciona al lector una útil herramienta con la que obtener la información necesaria para desarrollar un criterio

y una metodología de estudio e intervención apropiados a las características técnicas de las obras; un hecho que permite minimizar el riesgo de tratamientos de restauración como la limpieza de la superficie pictórica, intervención irreversible y de alto riesgo debido al fenómeno de lixiviación, ligado a la naturaleza del aglutinante [4].

2. AGLUTINANTES Y MEDIOS PICTÓRICOS

El aglutinante, definido como «sustancia que mantiene las partículas tanto de los pigmentos como de las cargas inertes, unidas entre sí, cohesionadas; y con el soporte o la capa anterior» [5], es el responsable de las propiedades físicas, químicas y estéticas de los estratos pictóricos [6]. Estos aspectos varían en función de la naturaleza del ligante, lo que a su vez deriva en alteraciones características que se pueden ver acentuadas por la metodología de aplicación del medio filmógeno [2], [7].

La composición de los aglutinantes es muy compleja, teniendo en cuenta que se les puede incorporar aditivos como secativos (pigmentos secantes), retardantes (aceites esenciales) o estabilizantes (ceras y resinas), entre otros [2], [3].

De forma general, se clasifican en función de su naturaleza, diferenciando entre dos grandes grupos: aglutinantes naturales y sintéticos. Dentro del primero se cuenta con una subdivisión según su origen, que puede ser animal, vegetal o mineral. Entre los aglutinantes naturales de procedencia animal se encuentran las colas (proteínas), el huevo entero o sus partes por separado (proteínas, aceites y grasas), la caseína (proteínas), algunas ceras (ésteres de ácidos grasos saturados) tales como la china o la de abeja y ciertas resinas como la goma laca (ácido sesquiterpénico). Las gomas (polisacáridos), las dextrinas y el almidón (polisacáridos), los aceites secantes (ácidos grasos) y las resinas (compuestos terpénicos) son los principales medios pictóricos de origen vegetal. Un aglutinante de naturaleza mineral es la cera de parafina (hidrocarburos alcanos) [2], [7], [8]. Todos estos materiales pueden mezclarse formando emulsiones conocidas como temple

graso o magro, dependiendo de la fase dispersante [2]. Entre los aglutinantes sintéticos más utilizados se encuentran las resinas alquídicas (poliésteres saturados modificados con ácidos grasos), vinílicas (polivinilacetato), acrílicas (derivados del ácido acrílico o metacrílico), el látex (natural o vinílico), el esmalte nitrocelulósico (éster de celulosa) y los denominados óleos al agua (aceite secante emulsionado en agua por la acción de un tensoactivo a base de ácido graso) [2], [9]. La gran mayoría de los ligantes sintéticos se presentan en dispersión, lo que implica la incorporación de aditivos de diversa índole, en parte desconocidos, para estabilizar las emulsiones [9].

Al igual que los aglutinantes tradicionales, los contemporáneos no son sustancias puras, lo que dificulta en ambas categorías el conocimiento exacto de sus componentes [7].

3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE AGLUTINANTES PICTÓRICOS

La caracterización de los materiales filmógenos que componen los estratos pictóricos es fundamental para abordar tratamientos de conservación-restauración tales como la limpieza y/o la eliminación de barnices y repintes, o la consolidación. Este hecho permite seleccionar, de acuerdo a los criterios de intervención actuales, los productos de restauración más adecuados en función de su afinidad con el material original garantizando al mismo tiempo la inocuidad y la reversibilidad o la retratabilidad del proceso efectuado [10]. De igual modo, la identificación de los aglutinantes permite interpretar parte de las alteraciones sufridas en las obras y con ello buscar el criterio y ajustar la metodología de intervención más apropiados [1]. Para esta tarea contamos con varias técnicas analíticas basadas en unos fundamentos fisicoquímicos determinados. Por un lado, no todos los métodos de examen tienen un carácter versátil y universal que permita reconocer los materiales por igual, siendo algunos imperceptibles para los equipos de medida. Por otro lado, los analitos no son muestras frescas, sino envejecidas, lo que conlleva cambios en su estructura química que se han de tener en cuenta para la identificación [7] (Tabla 1).

TABLA 1
TÉCNICAS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE AGLUTINANTES

| Técnicas de análisis | Tipo | Aplicación |
|---|--------------------------|--|
| Cromatografía de gases* | Cualitativo/Cuantitativo | Universal |
| Cromatografía líquida* | Cualitativo/Cuantitativo | Universal |
| Electroforesis capilar | Cualitativo/Cuantitativo | Proteínas y ácidos grasos |
| Espectroscopía infrarroja transformada de Fourier | Cualitativo | Universal |
| Espectroscopía Raman | Cualitativo | Proteínas y ácidos grasos |
| Ensayo de tinción | Cualitativo | Proteínas, polisacáridos y ácidos grasos |
| Análisis microquímico | Cualitativo | Ácidos grasos |

* Las cualidades que se presentan en las columnas contiguas dependen del tipo de detectores y de la preparación del analito.

3.1. Cromatografía

Las técnicas instrumentales de separación por cromatografía permiten conocer la compleja estructura de los aglutinantes a partir de una pequeña muestra de donde se liberan y separan los distintos componentes de la misma. Estos análisis se basan en las diferencias entre las propiedades de los distintos componentes del analito. En función de estas, se define el tipo de examen a realizar [11].

La cromatografía de gases (GC) es una de las metodologías de carácter universal ya que puede identificar una gran variedad de compuestos naturales y sintéticos en función de su volatilidad. El acoplamiento del espectrómetro de masas (EM) al equipo permite la cuantificación del resultado y su identificación sin necesidad de recurrir a patrones modelo. El método de preparación de la muestra puede ser la vaporización o la pirólisis, separando los componentes por la acción de un disolvente o por ruptura térmica, respectivamente [7], [11]. La siliación, método de derivación para la vaporización por inyección, proporciona de forma simultánea información sobre proteínas y grasas mezcladas en una misma muestra. Si bien la reproducibilidad del método se ve en cierta medida cuestionada por algunos aspectos derivados del proceso de siliación [12]. La GC por vaporización permite identificar lípidos, proteínas, resinas, ceras y polisacáridos, mientras que la GC pirólítica detecta macromoléculas de alto peso molecular como los aglutinantes oleosos y los de origen sintético, entre ellos los alquídicos, polivinílicos, poliacrílicos y el nitrato de celulosa [7].

La cromatografía líquida (LC) presenta diversas variantes en función de la afinidad del analito con la fase estacionaria. La cromatografía líquida en columna o de alta resolución (HPLC) es la técnica más utilizada para la caracterización de aminoácidos (colas proteicas) y ácidos grasos (aceites secantes). El uso de detectores ultravioleta-visible (derivatización de la muestra con agentes cromóforos) o de fluorescencia (modificación del analito con compuestos fluorógenos) permite realizar un análisis cuantitativo. Sin embargo, la HPLC-Fluorescencia tiene mayor sensibilidad, proporcionando una mejor resolución [7], [11]. Otros detectores como la espectroscopía de masas ofrecen un examen cuantitativo y cualitativo, además de identificar directamente, sin previa derivatización, los aminoácidos [7]. Yendo más allá, una nueva tecnología denominada nanocromatografía líquida o nanoionización por electrospray (nanoLC o nanoESI) permite identificar la especie animal de la que proceden las colas proteicas al reconocer secuencias individuales de enlaces péptidos [11]. La cromatografía de exclusión (SEC) separa los compuestos de la mezcla en función del tamaño de sus moléculas, que se filtran al pasar por la fase estacionaria. Este método permite identificar resinas acrílicas y sustancias derivadas del envejecimiento de los aceites. La cromatografía líquida en capa fina (TLC) detecta los compuestos en base al factor o índice de retención, lo que permite un análisis cualitativo de lípidos, resinas naturales, polisacáridos y proteínas, siendo necesaria la hidrólisis previa de los dos últimos [7], [11].

3.2. Electroseparación

La electroforesis capilar (EC), basada en un principio electroquímico (diferencia en el comportamiento de las especies iónicas ante el suministro de una corriente eléctrica), permite identificar la sustancia aglutinante de acuerdo a la separación de los iones según su relación carga-tamaño. Esta técnica de análisis instrumental requiere una reducida cantidad de muestra que ha de ser hidrolizada, salvo en el caso de las resinas. Con el previo calibrado del equipo mediante patrones se obtiene la caracterización de proteínas, gomas vegetales, ceras, resinas y aceites secantes. Los electroforegramas muestran una cuantificación de los componentes [7], [11].

3.3. Espectroscopía FTIR y RAMAN

Estas técnicas de análisis permiten la caracterización de los aglutinantes en base a la determinación de los grupos funcionales [11]. Ambos métodos permiten identificar el medio pictórico a través de su comparación con espectros patrón recogidos en una base de datos y que deben realizarse con los equipos utilizados para el estudio de la pintura (Fig. 1). Las bandas características de cada compuesto pueden variar en función de las propiedades del instrumento [13].

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es un método de alta sensibilidad que permite realizar el análisis cualitativo de la muestra a partir de una cantidad mínima de la misma. Según las características del analito se puede recurrir a la reflectancia difusa (DRIFT), cuando se trata de muestras sólidas o pulverizadas (requieren una mínima preparación previa), o a la reflectancia total atenuada (ATR) para cualquier material (sin necesidad de preparación). Además, el modo ATR permite realizar el análisis sin proceder a la toma de muestra [14]. Cuando se trata de sustancias muy complejas la resolución del espectro resulta difícil de interpretar. No obstante, el método FTIR permite identificar cualquier tipo de aglutinante [7], [11], [14].

La espectroscopía Raman se caracteriza por ser una técnica no destructiva, acercándose más a los principios éticos actuales que rigen el análisis de las obras de arte que aquellas otras técnicas que requieren toma de muestras del material original [15], [16]. Permite obtener un análisis cualitativo de los componentes del aglutinante, siendo aplicado en la identificación de ceras naturales, proteínas, resinas y aceites secantes. Si bien los espectros pueden presentar baja resolución debido a la fluorescencia emitida por los biomateriales, aspecto que dificulta la interpretación de los resultados [7], [11] (Fig. 2).

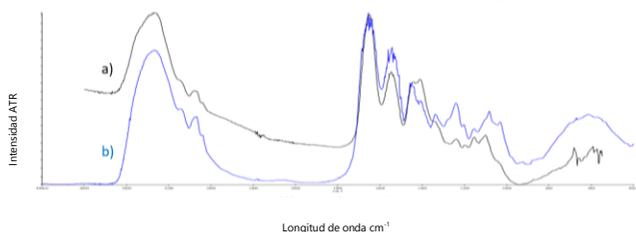


Fig. 1. Espectro FTIR-ATR de un temple magro del siglo XVI. En color negro (a) se presenta el espectro de la muestra pictórica analizada y en azul (b) el patrón de un aglutinante proteico (cola animal) (fuente propia).

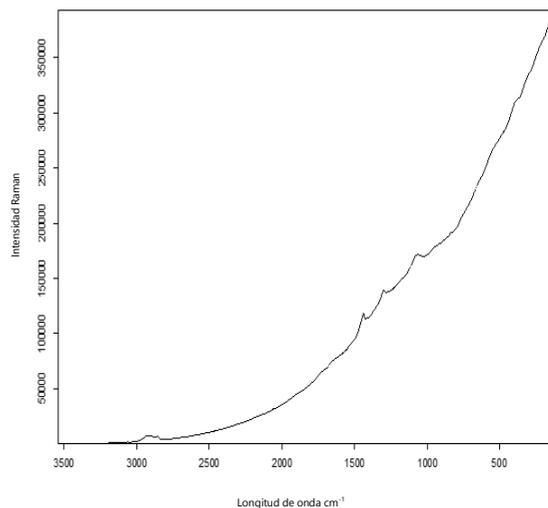


Fig. 2. Espectro Raman de una pintura al óleo del siglo XIX que presenta una baja resolución debido a la interferencia de la fluorescencia emitida por parte de los componentes de la muestra analizada (fuente propia).

3.4. Ensayos de Tinción

Esta técnica se basa en la interacción del aglutinante con una sustancia colorante diluida en un medio de pH ácido o básico. El ensayo, que se realiza sobre una muestra de corte transversal, cuenta con una serie de condicionantes. Estos son la pureza y la concentración del reactivo, el pH de la disolución, el tiempo de tinción y la temperatura [17].

De forma general, los principales tipos de tinción permiten identificar ligantes protéicos, lípidos y amiláceos. La determinación de los compuestos filmógenos se realiza, bajo luz visible o ultravioleta, de acuerdo a la coloración obtenida tras la aplicación del reactivo [18] (Tabla 2). La mayor o menor intensidad de la tinción es considerada como un factor para distinguir entre varios aglutinantes de un mismo grupo. Según este parámetro con la Fucsina ácida se puede diferenciar entre cola animal (color de tinción rosa intenso) y caseína o huevo (color de tinción rosa claro), y con el reactivo Aceite rojo O entre aceite (color de tinción rojo intenso) y yema o huevo entero (color de tinción rojo claro) [17]. Sin embargo, esta valoración queda sujeta a un principio subjetivo.

TABLA 2

RELACIÓN ENTRE LOS REACTIVOS DE TINCIÓN, LA COLORACIÓN RESULTANTE Y LA NATURALEZA DEL AGLUTINANTE

| Reactivo de tinción | Coloración | Agglutinante |
|---------------------|---------------------|--------------|
| Fucsina ácida | Rosa | Proteico |
| Rojo Ponceau S | Naranja, rojo, rosa | Proteico |
| Negro de Amido AB2 | Azul claro/oscur | Proteico |
| Rodamina B | Rojo, naranja* | Lípido |
| Diclorofluoresceína | Amarillo, rosa* | Lípido |
| Negro Sudán B | Azul claro/oscur | Lípido |
| Aceite rojo O | Rojo | Lípido |
| Lugol | Azul/violeta | Amiláceo |

* Color bajo iluminación ultravioleta.

Los ensayos de tinción son un método muy limitado, si bien permiten caracterizar la superposición de estratos cuyo material ligante es diferente, como sucede en las técnicas mixtas [17], [2] (Fig. 3).

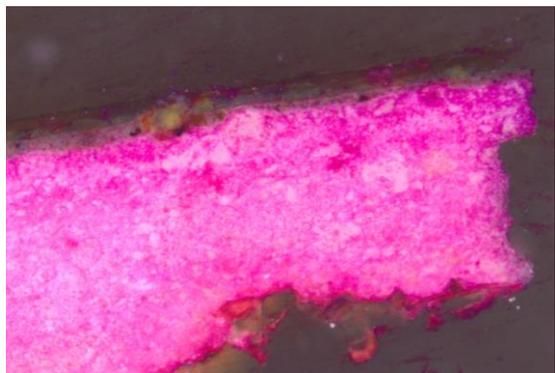


Fig. 3. Ensayo de tinción con Fucsina ácida para determinar la naturaleza del medio pictórico de una obra del siglo XX. Tras la observación (20x) se descarta la presencia de un aglutinante proteico como medio cohesivo en las capas de color (fuente propia).

3.5. Análisis microquímico

Este último método, prácticamente desplazado por los anteriores, identifica fundamentalmente aglutinantes grasos. La caracterización se hace en base a la reactividad de la muestra, previamente hidrolizada con una disolución de amoníaco, ante un agente oxidante (peróxido de hidrógeno). Este procedimiento genera un fenómeno efervescente al liberar oxígeno que permite determinar la presencia de un aglutinante oleoso (Fig. 4). Otros procesos metodológicos más complejos posibilitan el estudio de algunos ligantes específicos como la resina de colofonia [17].

Los principales inconvenientes de estos análisis radican en el tamaño de la muestra, la cantidad del aglutinante presente en la misma y la modificación de los parámetros de reactividad de las sustancias filmógenas a causa de su envejecimiento natural [11], [17], [19].



Fig. 4. En la imagen se muestra la caracterización de un aglutinante pictórico mediante análisis microquímico. En un recipiente se ha colocado la muestra pulverizada, se le ha añadido el agente saponificante (NH_3 al 30%) y seguidamente el oxidante (H_2O_2 al 30%). Al incorporar este último se ha generado una efervescencia más o menos prolongada (señalada en la fotografía con un círculo amarillo) que revela la presencia de un ligante graso (fuente propia).

4. CONCLUSIONES

La caracterización de los aglutinantes pictóricos es una ardua tarea debido a su compleja estructura y mezcla. Se cuenta con múltiples métodos de análisis cuantitativo y cualitativo que permiten identificar los principales componentes del medio filmógeno. Sin embargo, la completa determinación de las sustancias aglutinantes sigue siendo en parte una incertidumbre. De entre los métodos de examen analizados en el presente artículo, las técnicas cromatográficas son las que tienen mayor precisión además de tener un carácter universal. Por el contrario, las muestras han de ser previamente sometidas a un complejo proceso de preparación para conseguir su disolución y/o derivatización. La espectroscopía FTIR acoplada a un microscopio tiene, igualmente, una aplicación universal sin necesidad de preparar demasiado las muestras pictóricas, aunque la interpretación de los resultados puede verse obstaculizada cuando se trata de materiales complejos. El resto de técnicas tienen más limitaciones en cuanto a su aplicación y precisión, por lo que son utilizadas en menor medida para este tipo de ensayos.

REFERENCIAS

- [1] C. Salas y M. Porras, *Proyecto COREMANS. Criterios de intervención en pintura de caballete*. España: Ministerio de Cultura y Deporte, 2018.
- [2] A. Villarquide, *La pintura sobre tela I. Historiografía, técnicas y materiales*. San Sebastián: Nerea, 2004.
- [3] M. Doerner. *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*. Barcelona: Editorial Reverté, 6ª edición, 1998, (traducción de la 18ª edición alemana).
- [4] A. Sánchez, C. Muro y M. D. Gayo, "Protocolo para la evaluación del riesgo de sistemas de limpieza con disolventes orgánicos en superficies pintadas al óleo", en *13ª Jornadas de Conservación de Arte Contemporáneo*, Madrid, pp. 317-328, 2012.
- [5] A. Calvo, *Materiales, técnicas y procedimientos. De la A a la Z*. Barcelona: Serbal, pp. 16, 1997.
- [6] J. Rodríguez, M. P. Saéz, y J. A. Durán, "Evaluación experimental del comportamiento cromático de pigmentos inorgánicos en diversos aglutinantes pictóricos", *PH investigación*, nº 1, pp. 41-53, 2013. [En línea]. Disponible en: <http://www.iaph.es/revistaph/index.php/revistaph/article/view/4018>
- [7] J. Peris, "Estudio analítico de materiales empleados en barnices, aglutinantes y consolidantes en obras de arte mediante métodos cromatográficos y espectrométricos", Tesis Doctoral, Dpto. de Química analítica, Universidad de Valencia, Valencia, España, 2007. [En línea]. Disponible en: <http://roderic.uv.es/handle/10550/15821>
- [8] I. Garófano, "Materiales orgánicos naturales presentes en pinturas y policromías. Naturaleza, usos y composición química", *Revista pH*, nº 80, pp. 56-71, 2011.
- [9] V. E. Selva, *Dall'olio all'acrilico, dall'impressionismo all'arte contemporanea*. Italia: il Prato, 2015.
- [10] A. Macarrón, A. Calvo y R. Gil, *Criterios y normativas en la conservación y restauración del Patrimonio Cultural y Natural*. Madrid: Síntesis, 2018.
- [11] M. T. Doménech, *Análisis químico y examen científico de patrimonio cultural*. Madrid: Síntesis, 2018.

- [12] E. Parra y B. García, "Derivación con MTBSTFA de aminoácidos y ácidos grasos. Una determinación simultánea de aglutinantes protéicos en capas de pintura" en *Investigación en Conservación y Restauración: Segundo congreso del Grupo Español del IIC*. Barcelona: Museu Nacional d'Art de Catalunya, pp. 5-14, 2005.
- [13] P. Vandennebeele, M. Ortega, D. Tenorio y L. Moens, "Raman spectroscopic analysis of Mexican natural artists' materials", *Spectrochimica Acta Part A*, nº 68, pp. 1085-1088, ene. 2007.
- [14] A. Poliszuk and G. Ybarra, "Analysis of cultural heritage materials by infrared spectroscopy", in *Infrared Spectroscopy: Theory, Developments and Applications*, New York: Nova Science Publishers, pp. 519-536, 2014.
- [15] S. Ruiz et al, "Identificación con metodologías fotónicas no destructivas de una obra inédita de Theodor Gaspar Smitz (1635-1707)", *Unicum*, nº 10, pp. 202-204, 2011.
- [16] N. Salvadó, S. Butí y N. Oriols. *Presa de mostres de policromies, metodologia*. Barcelona: Generalitat de Catalunya Departament de Cultura i Mitjans de Comunicació, 2008.
- [17] D. J. Yusá, "Ensayos de tinción o histoquímicos. Identificación de aglutinantes tradicionales y adhesivos naturales" en *Estudio químico analítico de obras de arte. Un enfoque práctico*. Valencia: Universitat Politècnica de València, pp. 55-60, 2015.
- [18] A. Rodríguez y F. Bazeta, "Del microanálisis al macroanálisis en el bien cultural". *Estudios sobre arte actual*, nº 1, 2013.
- [19] M. Matteini y A. Moles, *Ciencia y Restauración*. San Sebastián: Nerea, 2001.



Daniel Morales Martín recibió el título de Graduado en Conservación y Restauración de Bienes Culturales por la Universidad de Granada en 2018. Máster en Diagnóstico del Estado de Conservación del Patrimonio Histórico por la Universidad Pablo de Olavide.

Luminol, El Compuesto Químico que arroja luz sobre la escena del Crimen

Tania Asencio Bermúdez

Resumen— Este artículo presenta qué es el Luminol, así como su uso en la escena del crimen, el proceso para que se logre la luminiscencia y las ventajas y desventajas que este método ofrece.

Palabras Claves— Luminol, luminiscencia, sangre, escena del crimen.

1. INTRODUCCIÓN

Quién no ha visto alguna vez una serie o película policíaca en la que todo se resuelve y consiguen dar con el asesino gracias al hallazgo de sangre en una escena, a simple vista, impecable, debido a un líquido fluorescente esparcido en la oscuridad.

Este líquido fluorescente es lo que llamamos Luminol, pero, ¿qué es realmente el Luminol?

El Luminol ($C_8H_7N_3O_2$) es un derivado del ácido ftálico, sólido a temperatura ambiente, de color amarillo pálido, soluble en la mayoría de solventes orgánicos y ligeramente soluble en agua. Es una molécula sencilla sin centros asimétricos, que se prepara comercialmente a partir del ácido 3-nitroftálico mediante la condensación de este ácido con hidracina (N_2H_4). La reducción del grupo nitro a la amina primaria correspondiente permite la síntesis del Luminol (figura 1) [1].

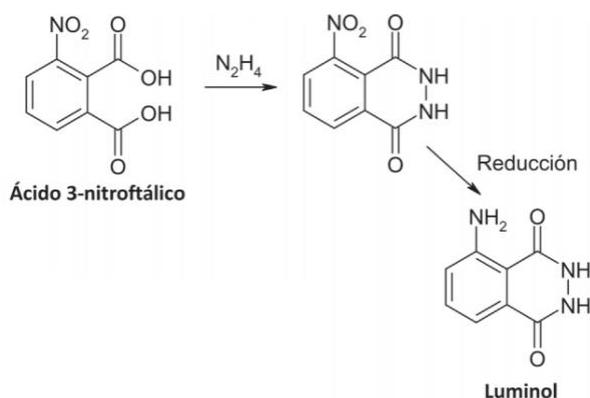


Fig. 1. Síntesis de Luminol a partir del ácido 3-nitroftálico

2. HISTORIA DEL LUMINOL

2.1. Curiosidades relacionadas con el Luminol

El Luminol fue sintetizado por primera vez en 1853 como 5-amino-2, 3-dihidro-1, 4-ftalazinadiona. Posteriormente,

en 1928, el científico alemán H. Albrecht, publica "La Quimioluminiscencia del Luminol", en una revista alemana. Es a partir de este momento cuando comienzan los estudios del Luminol en áreas como la Biología o la Medicina.

En 1934, E. Huntress, propone el nombre de "Luminol", el cual significa "productor de luz", en un artículo publicado en el "Journal of the American Chemical Society". Pero, no fue hasta unos años más tarde, en 1937, cuando Walter Specht, científico del Instituto Universitario de Medicina Legal de Jena (Alemania), propuso el uso del Luminol para detectar sangre en escenas de crímenes. Anteriormente, solo se había utilizado para encontrar cobre en la minería [2].

3. QUIMIOLUMINISCENCIA

Inicialmente, el Luminol no tenía uso en Medicina Forense, de hecho, la aplicación directa de este no produce la luminiscencia.

Para que esta ocurra, es necesario "excitar" al Luminol. Esto sucede preparando una solución acuosa del Luminol junto con un agente oxidante, como puede ser el agua oxigenada (H_2O_2), y un hidróxido que proporcione un medio básico.

En presencia de estas sustancias, la oxidación del Luminol ocurre lentamente, mediante la secuencia de reacciones que se pueden observar en la figura 2.

En el primer paso, se observa como la base atrapa los hidrógenos unidos a los átomos de nitrógeno. Posteriormente, en el segundo paso, la reacción del dianión resultante con oxígeno molecular, permite el intercambio de las amidas por los correspondientes ésteres, mediante una adición cíclica. Este paso está muy favorecido, debido a que se forma nitrógeno molecular, el cual es un grupo saliente muy bueno gracias a su mínima reactividad.

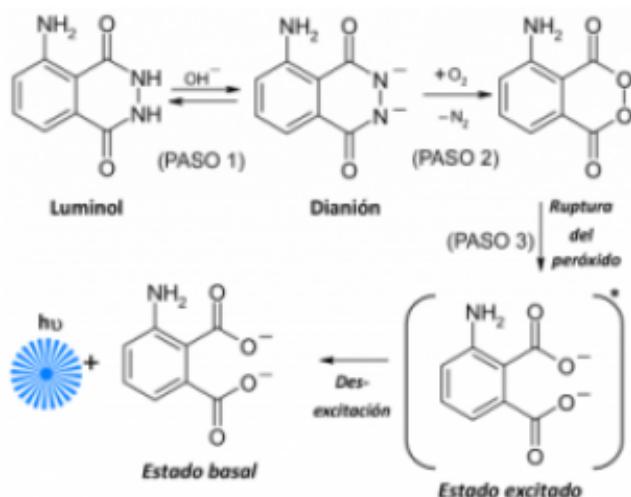


Fig. 2. Mecanismo propuesto para la quimioluminiscencia del Luminol

En cuanto al tercer paso, el peróxido formado es muy inestable, provocando su ruptura y dando lugar al anión 3-aminofalato. Sin embargo, tal ruptura del peróxido produce esta molécula en estado excitado. Esto origina que, cuando la molécula alcanza su estado basal, libere energía en forma de luz, de una coloración azul. La reacción aquí mostrada es lenta, pero se acelera en presencia de hierro (Fe). En el caso de la sangre, el hierro presente en la hemoglobina origina que el proceso sea más rápido, y es por ello que la luz se produce de manera casi inmediata al contacto con esta [1].

4. VENTAJAS E INCONVENIENTES DEL LUMINOL

4.1. Ventajas

La primera ventaja a tener en cuenta es que los reactivos son fáciles de adquirir y la preparación de la solución del Luminol es rápida. Otra de las ventajas es que, el Luminol, permite analizar pequeñas trazas de sangre, incluso si estas no son fáciles de visualizar.

También encontramos una ventaja si la sangre es seca y degradada, puesto que, el Luminol reacciona frente a esta de forma más intensa y duradera que con la sangre fresca. Además, se ha demostrado que puede extraerse ADN de muestras tratadas con Luminol.

Por último, también es ventajoso si la luminiscencia desaparece, ya que puede volver a reproducirse añadiendo una nueva disolución de luminol-peróxido de hidrógeno [1], [3].

4.2. Inconvenientes

El principal inconveniente del Luminol reside en que es una técnica destructiva y puede dañar la muestra que se analiza. Es por ello, que debe usarse solo después de haber tomado muestras para otros análisis que sean necesarios.

Otro inconveniente es que puede dar falsos positivos en presencia de otras sustancias como el cobre o

compuestos que lo contengan, además de ciertos productos blanqueantes, como puede ser la lejía (NaOCl), produciéndose la oxidación del Luminol, más rápidamente con esta. Por este motivo, si el lugar del crimen ha sido limpiado con lejía u otro producto blanqueante, puede dar lugar a que los residuos hagan que toda la escena emita un brillo uniforme, ocultando los posibles restos de sangre.

Otros falsos positivos pueden producirse por productos alimenticios derivados del rábano o por partículas de humos residuales (humo de tabaco).

El Luminol puede detectar pequeñas cantidades de sangre encontradas en la orina, por lo que el resultado podría verse distorsionado. También reacciona con la materia fecal, causando el mismo brillo que si se tratase de sangre.

Por último, la presencia de Luminol, puede dificultar la realización de otras pruebas [1], [3].

5. CONCLUSIONES

El Luminol posee la habilidad de detectar sangre incluso varios años después de su descomposición, teniendo así un valor práctico importante en investigaciones de casos que han sido cerrados y en reconstrucciones de escenas del crimen.

Gracias a este método, los investigadores pueden incluso distinguir la posición inicial de un cadáver cuando este ha sido movido por un sospechoso o algún animal.

Por tanto, a pesar de que puede dar lugar a falsos positivos, es posible concluir que el Luminol tiene una gran importancia en el área criminalística, ya que es una de las herramientas principales para la resolución de casos en los que aparecen sangre, además de ser un método de fácil obtención y preparación.

REFERENCIAS

- [1] Revista de Química PUCP, "El Luminol", vol.25, no-1-2, Cedrón, J.C. (2011).
- [2] Cristian López, "Investigación en Escenas del Crimen: Uso del Luminol", https://www.academia.edu/24608154/How_luminol_works.
- [3] Página Web Wikipedia. <https://es.wikipedia.org/wiki/Luminol>.



Tania Asencio Bermúdez-
Estudiante de cuarto año del Grado en Criminología de la Universidad Pablo de Olavide.

El Proceso de Eutrofización: otra de las múltiples caras de la contaminación.

Marta Romero Gallardo

Resumen— El proceso de Eutrofización es otra forma, poco conocida, de contaminación química que se produce por un aporte excesivo de nitratos y fosfatos a un medio acuático como puede ser un río, un lago o un estanque de la mano del hombre. En el presente artículo se hará una descripción de dicho proceso, adentrándonos en las causas que lo producen y las consecuencias posteriores del mismo. Además, se tratarán casos específicos del proceso de eutrofización que se han dado en nuestro país así como los tratamientos que se le han dado para paliarlo y medidas para evitarlo.

Palabras Claves— Contaminación, Eutrofización, Fitoplactón, Fosfatos, Nitratos.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación es uno de los grandes problemas que no afecta a una región en concreto del mundo sino a todas las personas por igual.

Una de las contaminaciones que más daño causa en los distintos medios es la contaminación química. Esta puede ser definida como la presencia de un factor ajeno a un medio concreto que puede alterar nocivamente el estado natural de este, causándole inestabilidad, desorden y daño a su ecosistema, al medio físico en el que se haya producido la contaminación y a los seres vivos que allí habiten.

Los contaminantes químicos son aquellos compuestos, naturales o sintéticos, que pueden llegar a lesionar con su presencia cualquier tipo de medio, así como la salud de las personas. [1]

Uno de los medios que más sufre de contaminación, es el medio acuoso, cuyos principales contaminantes son: gases que generan dentro del medio acuático (H_2S , N_2O , Sulfuro de dimetilo y CO), productos orgánicos arrojados al agua (petróleo, aceites y grasas, detergentes, pesticidas) y materiales radiactivos.

¿Qué es el Proceso de Eutrofización?

Una masa de agua, ya sea río, lago, embalse, se considera eutrofizada cuando contiene unos niveles muy elevados de nutrientes con respecto a lo habitual en el ecosistema.

Este incremento de nutrientes puede producirse de manera natural por el propio transporte de nutrientes en las corrientes que da lugar al envejecimiento de la propia masa de agua.

Sin embargo, el máximo culpable de esta forma de contaminación del agua es el hombre ya que constantemente se arrojan vertidos de origen agrícola y doméstico ricos en Nitrógeno y Fósforo que rompen con el equilibrio biológico entre la fauna y la flora de dicho ecosistema.

En un primer momento, el ecosistema es oligotrófico, lo que significa que es un sistema que recibe una entrada

normal en nutrientes, se encuentra en equilibrio. Estas aguas se caracterizan por ser claras, lo que permite una óptima entrada de luz. Las especies tanto animales como vegetales que se encuentran en este ecosistema son los propios de aguas bien oxigenadas.

A medida que se van vertiendo contaminantes, se produce una entrada en exceso de Nitrógeno y Fósforo que producen la proliferación de algas unicelulares (principalmente verdes) que empiezan a crecer excesivamente. Esta masa de algas hace que el agua se vaya volviendo cada vez más turbia, impidiendo la penetración de la luz, y vaya perdiendo el oxígeno disuelto por la disminución del efecto de la fotosíntesis.

Debido a la disminución de la fotosíntesis las plantas van muriendo y los restos de materia vegetal y la propia materia orgánica que va arrastrando las corrientes de agua, se van depositando en el fondo produciendo una masa de sedimento orgánicos.

En condiciones de anoxia (falta de oxígeno), las bacterias empiezan a transformar dichos sedimentos orgánicos, desprendiendo en este proceso sustancias tales como metano, amonio y sulfuro de hidrógeno, que como ya hemos comentado, contaminan en abundancia el agua. [2], [3], [4], [5].

¿Cuáles son las causas que lo producen?

Las causas de eutrofización, como se ha indicado en el apartado anterior, pueden tener origen natural, ya que todos los medios líquidos van recibiendo nutrientes constantemente por las corrientes y el clima; o de la mano del hombre, que es la más común. Este tipo de contaminación se debe a:

- La Agricultura, constantemente se emplean fertilizantes y plaguicidas en los cultivos altos en nitrógeno que penetran en la tierra, pudiendo llegar a ríos o estanques cercanos, así como a aguas subterráneas.
- La Ganadería, la mala gestión de recogida de los excrementos de los animales, altos en nitrógeno, pueden llegar a contaminar las aguas más cercanas.

- Residuos Urbanos, constantemente se vierten contaminantes químicos al medio acuoso resultado de la actividad diaria del hombre como lo son los detergentes, ricos en fosfatos.
- Residuos procedentes de la actividad industrial, son los vertidos más tóxicos formados productos nitrogenados y fosfatados como lo son los fenoles y los clorofenoles.
- Residuos procedentes de la actividad forestal, cuando se realizan las deforestaciones masivas, todos los nutrientes de las plantas, entre los que se encuentra el Nitrógeno, pueden penetrar en la tierra.
- Contaminación atmosférica, todos los gases contaminantes emitidos por la actividad humana, llegan hasta la atmósfera produciendo el fenómeno conocido como lluvia ácida, que transporta consigo todos los componentes tóxicos desprendidos, como el Nitrógeno y el Azufre, a las masas de agua. [6]

¿Cuáles son las consecuencias de este proceso?

La principal consecuencia de este proceso es que el aporte excesivo de nutrientes ricos en Nitrógeno y Fósforo, hacen que también crezcan en abundancia las plantas y organismos que habitan en dicho ecosistema. Debido a ello se consume gran cantidad del oxígeno presente en el agua hasta llegar a su agotamiento.

Debido a este agotamiento de oxígeno, las aguas dejan detener su color natural para pasar a tener un color verde que desprende un olor desagradable, cuyo consumo puede ocasionar problemas de salud a las personas de la zona así como problemas respiratorios.

A medida que se va acabando el oxígeno, las especies vegetales y animales mueren ocasionando en el fondo del lago, río, estanque, etc; un sedimento, conocido como fango, que disminuirá la capacidad de agua.

El crecimiento abundante de algas puede llegar a cubrir toda la superficie acuática ocasionando que cauces que anteriormente eran navegables dejen de serlo.

Otro gran problema es la muerte de animales ya que no sólo puede llegar a afectar a la producción piscícola de la zona, sino también puede ocasionar la intoxicación de animales que frecuentemente consuman el agua de esa zona produciéndose la muerte de los mismos o afectando a otras especies y hasta incluso alcanzar a los humanos.

Las nuevas condiciones que adquiere el medio acuático eutrofizado, crea o atrae nuevas especies invasoras que se adaptan a estas condiciones, desplazando a los organismos de ese hábitat. [6]

En muchos casos los fangos que se forman en el fondo del embalse son absorbidos por los sistemas de riego, ocasionando el colapso de las bombas y provocando la muerte de las plantas que se abastecen del agua de ese riego ya que dichos fangos suelen contener metales pesados, bacterias y materia orgánica en descomposición.

Además, a menudo ocurre la proliferación de insectos como mosquitos que pueden causar numerosas enfermedades tanto a los animales como a las personas [7].

Casos de eutrofización en España

En España tenemos muchos casos de contaminación preocupantes que poco a poco está llegando al proceso de eutrofización.

La Ría del Nervión (Baracaldo) recibe constantemente numerosos residuos procedentes de la fabricación del pesticida lindano, que está siendo muy utilizado en los cultivos y es altamente cancerígeno. Por este mismo pesticida se encuentra altamente contaminado el Río Gallego (Huesca) en el que se han detectado metales pesados y dioxinas debido a una fábrica que vertía los residuos a vertederos conectados con este río.

También por el Norte, observamos que en un tramo del Río Ulla tiene afluentes muy próximos a una mina de cobre por lo que en las corrientes se transportan constantemente metales pesados procedentes de las minas que se van depositando a lo largo del río.

Otro caso a destacar es el del Río Llobregat que se encuentra altamente salinizado por las minas de sal del Cardona. Esto es un problema muy grave ya que de este río se abastece gran parte del área metropolitana de Barcelona.

Por la misma zona de Cataluña nos encontramos el embalse de Flix (Tarragona) que, tras una gran limpieza de más de 300.000 toneladas de lodos tóxicos y desechos contaminantes, aún siguen quedando casi el 20% de los residuos.

El Río Jarama (Aranjuez) se encuentra cada vez más contaminado, llegando a límites extremos ya que no es capaz de depurar la cantidad de contaminantes químicos, sobre todo de uso doméstico, que se vierten constantemente de toda el área metropolitana de Madrid.

En las mismas condiciones que se encuentra el Río Llobregat, encontramos el Río Segura, altamente contaminado por la salinidad procedente de regadíos y fertilizantes.

El Río Guadaletín (Lorca) es uno de los mayores problemas en cuanto a contaminación de la Región de Murcia ya que la industria del curtido vierte mensualmente grandes cantidades de metales pesados y sustancias muy nocivas para la salud.

También en el sur se encuentra el Río Guadalquivir, que al ser uno de los ríos más largos de España recibe muchos vertidos químicos en distintos puntos de su curso del que se puede hacer mención de la sosa cáustica invertida en el prensado de las aceitunas en Alcalá de Guadaíra, Sevilla [8].

El Lago de Sanabria está sufriendo del proceso de eutrofización desde hace largo tiempo debido al aporte excesivo de aguas fecales y residuales ya que las estaciones depuradoras que intervenían en el proceso de reducción de contaminantes no se encuentran en funcionamiento y la red de alcantarillado es poco eficiente.

El agua del Lago Enol (Picos de Europa) cada vez se está volviendo más turbia y las plantas características de este ecosistema han empezado a crecer en abundancia, dos de los ítems que más señalan al proceso de eutrofización. Según los estudios llevados a cabo, se ha constatado que los culpables de este desastre han sido el cambio

climático y la gran aportación de materia orgánica por las lluvias y el deshielo de las zonas cercanas al lago [9].

Debido al incremento de la temperatura y la falta de salida de agua, la Laguna Negra (Soria), se está volviendo cada vez más verde debido a la proliferación incontrolada de algas que está ocasionando la aparición de especies vegetales nuevas que antes no había en dicho ecosistema [10].

Pero, sin lugar a duda, el caso más grave de esta forma de contaminación es el que está teniendo lugar en el Mar Menor, del que se han visto afectadas 40 playas de la zona cuyas aguas se están volviendo cada vez más turbias debido a la presencia masiva de fitoplacton y algas tóxicas [11].

2. SOLUCIONES ANTE EL PROBLEMA

Cuando nos encontramos ante un embalse con aguas aparentemente eutrofizadas, es importante conocer cual es el nivel de contaminación. Para ello es necesario determinar la cantidad de clorofila que presentan las algas, el contenido en exceso de fosfatos y nitratos y el valor que alcanza la penetración de la luz.

Una vez que sabemos el nivel de eutrofización, el primer paso a seguir es corregir esa gran cantidad de entrada de nutrientes al ecosistema, aunque esto no es siempre posible ya que los medios a emplear son muy costosos.

Una de las técnicas más usadas es la biomanipulación, que consiste en manipular artificialmente las cadenas tróficas del ecosistema afectado. Esto puede realizarse, bien introduciendo nuevas especies que se alimenten de zooplacton para evitar la proliferación en abundancia de éste, o bien, si hubiera ya esta especie zooplanctívora, reducirla para permitir que haya más cantidad de zooplacton en el agua y que, por consiguiente, también aumente el consumo de fitoplacton. [6]

Otra técnica usada en estos casos es la aireación del fondo que se consigue con la introducción de ozono (Ozoaireación), ya que el ozono se auto descompone en oxígeno contribuyendo a la mayor oxigenación del agua que fortalece la proliferación de bacterias aerobias que se encargarán de la reducción de los nutrientes orgánicos y desechos. Con esta aireación también se consigue eliminar la estratificación producida en los fondos, disminuyendo así la temperatura de la superficie y llenando de oxígeno el fondo, donde antes se había agotado, reduciendo así la cantidad de fangos que se puedan acumular en años posteriores.

También podríamos intervenir antes de que se produzca la contaminación siguiendo los siguientes pasos:

- Las aguas residuales resultantes de la actividad humana, deberían pasar por un tratamiento en estaciones depuradoras de aguas residuales, donde se elimine el fósforo y el nitrógeno presente en las mismas.
- Evitar el uso incontrolado de estiércol en la ganadería utilizando solo el justo y necesario.
- Realizar prácticas de cultivo que sean menos contaminantes de las que se estén utilizando, tales

Tiene muchos nitratos procedentes de las prácticas agronómicas. Es el caldo de cultivo ideal para especies invasoras como el camalote



3. CONCLUSIONES

La eutrofización es un problema bastante grave, y poco conocido que debe ser más tenido en cuenta ya que afecta a la mayoría de las aguas superficiales y sus efectos son muy perjudiciales para la biodiversidad de los ecosistemas y el consumo humano, entre otros grandes perjuicios.

Hay que tener en cuenta que las aguas más ricas en biodiversidad son las más susceptibles de sufrir contaminación y puede generar grandes problemas económicos por la reducción de la producción piscícola, alteraciones en la construcción de embalses, subidas de nivel del agua, etc.

Algo bueno y necesario en todo ecosistema, como lo es el aporte de nutrientes, puede llegar a ser peligroso y dañino al convertirse en contaminante y, a veces, es muy difícil volver al equilibrio del mismo cuando se trata de masas abundantes.

Si ha estado en manos del hombre la contaminación, también sufre las consecuencias que puede generar. Cuidar el medio ambiente y regular constantemente la limpieza del agua es el primer gran paso para evitar este tipo de desastres.

REFERENCIAS

- [1] "Ecured", *Contaminación Química*. [Online]. Available: https://www.ecured.cu/Contaminacion:C3%B3n_qu%C3%ADmica
- [2] C. Borrás, "Ecología Verde", *¿Qué es la contaminación?* [Online]. Available: <https://www.ecologiaverde.com/que-es-la-eutrofizacion-34.html>
- [3] "Oxicom Aeration", *Problema de Eutrofización*. [Online]. Available: <http://aerationoxicom.com/eutrofizacion/>
- [4] A. Guillén, "lagua", *Lago de Sanabria: Situación actual y proceso de eutrofización*. [Online]. Available: <https://www.iagua.es/blogs/antonio-guillen/lago-de-sanabria-situacion-actual-y-proceso-de-eutrofizacion>
- [5] "lagua", *Eutrofización: Causas, consecuencias y soluciones*. [Online]. Available: <https://www.iagua.es/noticias/sewervac-iberica/eutrofizacion-causas-consecuencias-y-soluciones>
- [6] "Greenteach", *La Eutrofización*. [Online]. Available: <https://www.greenteach.es/eutrofizacion/>
- [7] J.A Gavira Vallejo, "Ambiente", *Eutrofización: Causas y Consecuencias*. [Online]. Available: <https://triplenlace.com/2012/09/27/eutrofizacion-causas-y-efectos/>

- [8] "ABC Sociedad", *La Contaminación silenciosa: cuatro de cada diez ríos en España suspenden en calidad de sus aguas*. [Online]. Available: https://www.abc.es/sociedad/abci-contaminacion-silenciosa-cuatro-cada-diez-rios-espana-suspenden-calidad-aguas-201710282023_noticia.html
- [9] V. Martín, "El Comercio", *La Contaminación de Lago Enol obliga a crear un plan para proteger sus aguas*. [Online]. Available: <https://www.elcomercio.es/asturias/oriente/201703/27/contaminacion-lago-enol-obliga-20170327014701-v.html>
- [10] J. C. San José, "Medio Ambiente", *La Laguna Negra se ha vuelto verde por un proceso de eutrofización*. [Online]. Available: https://cadenaser.com/emisora/2017/07/10/ser_soria/1499687867_897001.html
- [11] R. Limón, "Contaminación", *El Mar Menor, al borde de colapso*. [Online]. Available: https://elpais.com/politica/2016/06/15/actualidad/1466007368_066035.html

Marta Romero Gallardo estudiante en la Universidad Pablo de Olivide del cuarto curso del Grado en Criminología.

El uso de cosméticos como evidencia forense

Jesús Palomino Marchena

Resumen— Con este artículo se pretende mostrar al lector un recorrido por aquellos puntos neurálgicos que articulan este ámbito desconocido de la ciencia forense y de la literatura hispana, mostrando la realidad y potencial que hoy en día tienen estas técnicas en el transcurso de una investigación criminal y lo que se espera de su poder de análisis.

Palabras Claves— Cromatografía, Evidencia cosmética, Espectroscopía Raman, Pintalabios, TLC.

1. INTRODUCCIÓN

Por todos los lectores seguramente sea bien conocida aquella escena de la serie CSI (Cómo Sí Inculpar) donde unos atormentados investigadores se estancan en la investigación de un delito donde el presunto autor solamente ha dejado un pequeño vestigio que lo relacione con los hechos, como bien podría ser el contorno de unos labios impresos con pintalabios en el cuello de la víctima, maquillaje azarosamente colocado en algún recóndito objeto, un texto escrito en un espejo con el mismo pintalabios, etcétera. Pero ello no será óbice para que el culpable reciba su castigo, ya que, tras la extracción de una ínfima parte de ese vestigio, se dirigen a ese templo de la sabiduría y oscurantismo como es el laboratorio, habitado por un ser taciturno, con grave adicción a las bebidas estimulantes y vestimenta estafalaria. Tras un breve análisis ocular de la muestra, la persona al cargo del laboratorio mira a los investigadores por encima de sus anteojos y se pone manos a la obra, no sin antes asegurarles que la probabilidad de hallar alguna conclusión vehemente es baja.

Transcurrido un período de tiempo indeterminado entre 1 y 24 horas, el personaje a cargo del laboratorio sale extenuado de su cubículo y espera a dar las buenas noticias a nuestros protagonistas: es el momento en el que el monitor del ordenador muestra una tímida barra *in crescendo* hasta que de pronto aparecen unas grandes letras rotuladas a tamaño 140 con relleno verde centelleante que dice: MATCH. A partir de ese instante los investigadores tienen la marca, modelo, lote, fecha de venta, coordenadas geográficas y cliente al que se le dispensó dicho objeto y se procede a su detención.

Este relato aparente inverosímil ha sido utilizado en multitud de ocasiones por la industria del entretenimiento para mostrar un nada realista trabajo de los analistas forenses, los cuales tienen que lidiar con situaciones muy diferentes a las allí planteadas. A menudo se encuentran con muestras muy degradadas, muy similares unas de otras, mezcladas con otros compuestos, insuficientes para determinados tipos de análisis y en el dilema de si utilizar una técnica u otra en base a su ratio destructividad/eficacia.

El análisis de cosméticos como evidencia de una escena de un crimen no está exento de los problemas anterior-

mente mencionados, a los que hay añadir algunos más que se mencionaran más adelante. Huelga decir que se trata de un campo relativamente incipiente, donde la literatura en nuestro idioma patrio es inexistente (igual que ocurre con nuestros vecinos galos y germanos) y su utilización en nuestro país residual o nula (no habiendo sido posible encontrar en bases de datos ni una sola sentencia que recoja como prueba indiciaria o de cargo alguno de estos tipos de análisis o noticia que plasme el uso en un caso real), centrándose el grueso de los trabajos sobre esta aplicación concreta de los cosméticos en las cuatro décadas anteriores y siempre dentro de la literatura anglosajona [3].

2. EL VESTIGIO COSMÉTICO COMO PRUEBA

Primeramente, deberemos definir qué se entiende por cosmético. Pues bien, la palabra cosmético proviene del griego *kosmētikós*, que significa "todo aquello que tiene el poder o la habilidad de decorar", es decir, todos aquellos productos que son rociados, espolvoreados, frotados o aplicados para limpiar, embellecer, favorecer el atractivo o para alterar el aspecto.



Dicho esto, las evidencias cosméticas no son más que productos cosméticos hallados en la escena de un crimen (más frecuentes en casos de violaciones, asesinatos, abusos y agresiones sexuales, robos y cartas anónimas) y que se convierten, debido a su posible utilidad esclarecedora, en muestras dubitadas necesitadas de un análisis químico-forense para su posterior cotejo con una muestra indubitada que permita a los órganos judiciales establecer

inferencias inculpatorias. Pintalabios, *eyeliner*, sombra de ojos y esmalte de uñas son algunos de los cosméticos más utilizados en el día a día y que pueden ser fácilmente transferibles a la ropa, vasos, pañuelos, cigarrillos y las más variadas superficies de contacto en el transcurso de un crimen, incluso permanecer relativamente útiles durante algunos años [4], de ahí su utilidad en el análisis forense.

3. EL PRELUDIO DEL ANÁLISIS DE LA EVIDENCIA COSMÉTICA

El lector avezado no entenderá como podemos seguir hablando de ciencia forense sin antes mencionar el conocido principio de intercambio de Locard, que dice así: "*Es imposible que un criminal actúe, considerando la intensidad de un crimen, sin dejar rastros de esta presencia*" [8]. Teniendo en cuenta el principio enunciado por Locard debemos tener en cuenta que estamos ante un vestigio con potencial para ser analizado y mostrar ese lazo de unión entre criminal y crimen.

El primer caso documentado que utiliza el análisis de un cosmético para el esclarecimiento de un crimen es protagonizado por el mismo Edmund Locard en 1912 en el caso de Marie Latelle. Esta joven fue hallada muerta en el salón de la casa de sus padres en Lyon, Francia. La coartada del novio de Marie era perfecta, contando con el respaldo de sus amigos, pero un raspado de uñas rebeló que el tejido de piel acumulado bajo estas estaba cubierto de polvo. El polvo incluía estearato de magnesio, un polvo blanco comúnmente usado como agente aglutinante; óxido de zinc, un protector solar; bismuto, un mineral iridiscente usado para hacer polvos brillantes, y un óxido de hierro rojo. Estos componentes denotaban que se trataba de colorete, y según el químico de Lyon que lo fabricaba, sólo lo fabricó para Marie Latelle, lo cual proporcionaba el vínculo perfecto para unir al autor del crimen y los hechos, que resultó ser su novio [7].

Tras los primeros pasos dados en 1912, los estudios de este tipo de evidencias han sido muy escasos y descompensados en función del cosmético a analizar (dependiendo de la prevalencia de los mismos en los casos, su dificultad de extracción, aplicación masiva en la población y multitud de variables), encontrándonos al pintalabios como figura central en los trabajos hasta 2019 por su gran aceptación en todo el mundo y en clara desventaja el resto de los cosméticos, como puede observarse en la siguiente gráfica realizada por R. Chopi et al. [3] que muestra el número de estudios hasta 2019 en este ámbito.

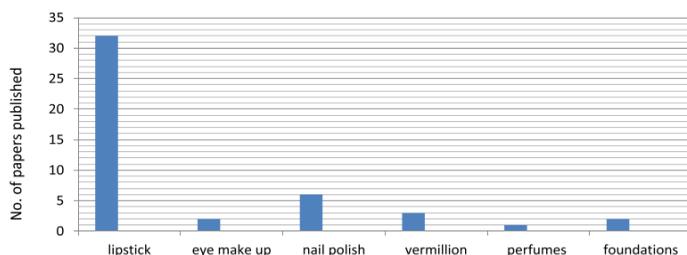


Fig. 1 Distribución de estudios (R. Chopi, et al)

4. TÉCNICAS EMPLEADAS PARA EL ANÁLISIS DE LA EVIDENCIA COSMÉTICA

En esta sección recogeremos las técnicas que a día de hoy, fruto del avance de la tecnología en este ámbito, los laboratorios utilizan para lograr lo más parecido a ese *match* que exponíamos al principio del artículo: unos resultados que permitan, en mayor o menor medida, calcular la probabilidad de que el cosmético dubitado sea el mismo que el indubitado con el que se compara.

Para la exposición de técnicas tomaremos como referencia los análisis reputados como más exitosos en este tipo de muestras, ya que la finalidad del artículo es conocer la realidad del análisis de los cosméticos y separar las técnicas empleadas para todos desbordaría los fines de este. A continuación, se muestra un diagrama que recoge las posibles vías de análisis cuando un laboratorio recibe una muestra cosmética dubitada.

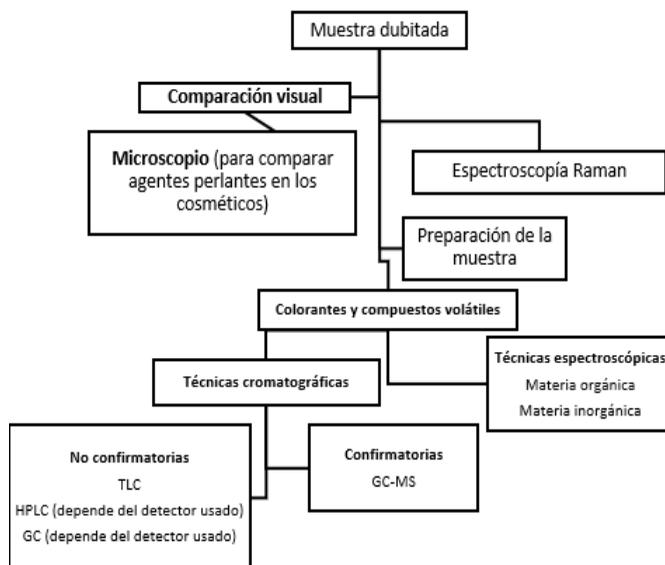


Fig. 2 Elaboración propia de vías de análisis

4.1. Comparación Visual

Se trata de que el analista compare la muestra dubitada con la muestra indubitada basándose en el tono de color principalmente. Esta técnica se muestra muy poco reveladora a la hora de formar posibles compatibilidades, pero su potencial reside en su poder de exclusión, ya que si una muestra difiere muy notablemente de color respecto a la otra (pensemos en pintalabios color marrón y otro color rojo cereza) podría asegurar con certeza que se trata de productos distintos (sin perjuicio de poder realizar más análisis). Por otro lado, el analista puede valerse de los distintos tipos de microscopios disponibles para observar aspectos como los agentes perlantes, lo cual ayudaría a dar mayor solidez a las posibles asociaciones y exclusiones entre muestras.

➤ TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

Debemos decir que las técnicas cromatográficas (del griego *chroma-graphia*, escritura en color) son las reinas en el campo del análisis de la evidencia cosmética por varios motivos: la gran mayoría de ellas son simples, rápi-

das, de bajo coste, versátiles y requieren una muestra relativamente pequeña. Su uso respecto del total de técnicas empleadas supera ampliamente al resto, copando en torno al 60% de los análisis empleados para estos fines [3].

Sus orígenes se remontan al año 1906, momento en que el biólogo ruso M.S Tsweet consiguió separar los distintos componentes coloreados de un extracto vegetal (aunque hoy en día pueden ser usadas para sustancias incoloras que posteriormente son nebulizadas con un compuesto - por ejemplo el yodo- que reacciona con la muestra y emite fluorescencia bajo determinadas longitudes de onda, como la UV) [9].

4.2 TLC (Thin Layer Chromatography)

Se trata de uno de los análisis más utilizados por los analistas forenses cuando de lo que se trata es de analizar una evidencia cosmética debido a que cumple en gran parte todos los postulados que forman el método ideal de análisis (rápido, reproducible, barato, necesidad de poca muestra o sin preparación de muestra y no destructivo). Consiste en la separación de los componentes de la muestra (habiendo retirado previamente ceras y grasas en el caso de pintalabios, ya que interfieren en los resultados) sobre una delgada capa de fase estacionaria (normalmente una placa de sílica gel). La muestra, en cantidades muy pequeñas (menos de 10 µg), se coloca en un extremo de la placa a unos 2 cm del borde inferior. La separación se efectúa en un espacio cerrado que contiene una fase móvil (los forenses utilizan varios disolventes para conseguir la separación deseada, desde cloruro de metileno para colores solubles en aceite hasta acetona, el cual ha demostrado ser uno de los mejores para separar los componentes de los pintalabios), la cual asciende por la placa gracias al efecto de capilaridad. Cuando la fase móvil asciende hasta 2-3 cm del borde superior de la placa la separación se detiene [10]. Posteriormente se comparan los factores de retención de cada muestra con la muestra a comparar (pero esta técnica adolece de que los resultados entre distintas muestras pueden ser muy similares debido a que los componentes utilizados por los fabricantes suelen ser muy parecidos - algunos autores como A. Srivastava [5] han encontrado el mismo factor de retención en 5 de las 10 muestras de pintalabios analizadas-, es por ello que debe utilizarse como una técnica no confirmatoria, sino presuntiva).

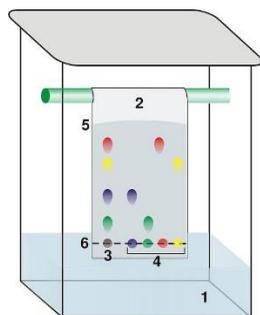


Fig.3 Reproducción de TLC

4.3. HPLC (High Performance Liquid Chromatography)

Esta técnica de separación se basa en la distinta distribución de los componentes de una muestra entre dos fases: una fase estacionaria, situada en el interior de un tubo estrecho o columna y una fase móvil líquida que se mueve a través de la primera, arrastrando en su movimiento a la muestra [10].

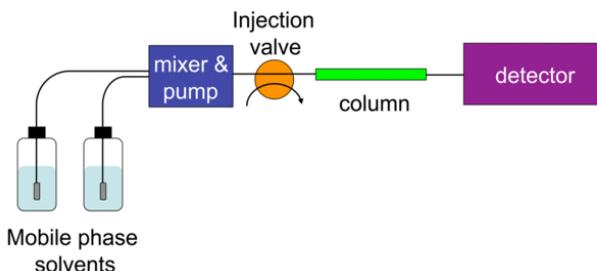


Fig. 4 Reproducción de HPLC

Es ampliamente utilizada en áreas como la farmacológica, la industria alimentaria y biotecnológica. En el caso que nos atañe, la HPLC es usada para la separación de muestras y para una determinación cualitativa (también cuantitativa) de sus componentes. Se emplea para discriminar distintos cosméticos basándose en el cromatograma característico generado para cada uno.

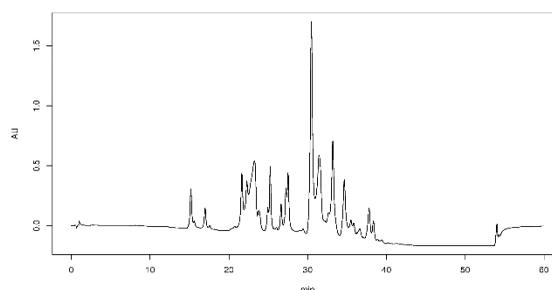


Fig. 5 Cromatograma ejemplificativo

Para el caso de cosméticos, es utilizado para detectar sustancias como filtros UV, antioxidantes, conservantes, agentes blanqueadores, etcétera. En contraposición a la TLC, mencionada en el apartado anterior, esta técnica requiere más muestra (entre 30-50 µg), más tiempo de análisis y el riesgo de que los materiales colorantes empleados interfieran en los resultados (es por ello que se recomienda utilizar papel de filtro blanco para mitigar esa interferencia) [6].

Respecto a la pregunta de si un pintalabios sin utilizar presentaría el mismo cromatograma que un pintalabios utilizado, Reuland y Trinler realizaron un estudio [11] para comprobarlo. Detectaron que tras una hora y media algunos picos del cromatograma desaparecían (debido a la evaporación de compuestos volátiles y aquellos mezclados parcialmente con agua) e incluso en otros aparecían nuevos picos. En conclusión, debe tomarse con mucha precaución el cromatograma resultante de esta técnica en

caso de un pintalabios ya usado.

4.4 GC (Gas Chromatography)

En cromatografía de gases la separación de los componentes de la muestra problema se lleva a cabo en base a su distinto reparto entre una fase gaseosa que fluye (fase móvil o gas portador) y una fase estacionaria (que suelen ser columnas de capilares o tubulares abiertas) [10].

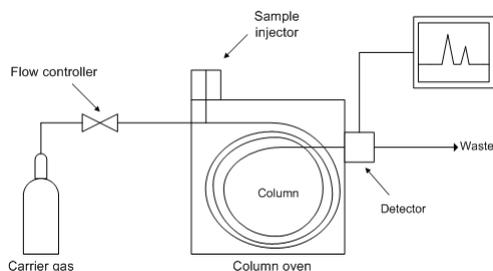


Fig. 6 Reproducción de Cromatógrafo de gases

Esta técnica es utilizada para analizar los componentes orgánicos volátiles de los productos cosméticos. Con la llegada de las columnas de capilares en conjunción con un horno que proporciona una temperatura estable, se ha permitido discriminar aquellas ceras con gran peso molecular (un pintalabios está formado hasta en un 15% por ceras). Este poder de discriminación resulta muy útil si tenemos en cuenta que los fabricantes utilizan diferentes combinaciones de ceras (de abeja, de carnauba) en proporciones variables, lo cual muestra distintos y complejos cromatogramas. El problema reside en que con el aumento del número de fabricantes algunos cromatogramas se vuelven indistinguibles, en especial aquellos que utilizan ceras similares en sus productos, lo cual limita el poder de discriminación de esta técnica. El potencial de esta técnica está muy limitado en función del detector usado y es más recomendable su uso combinado con otras técnicas que permitan una mayor discriminación entre muestras.

4.5. GC-MS (Gas Chromatography Mass Spectrometry)

Esta técnica no es más que un cromatógrafo de gases (GC) acoplado a un espectrómetro de masas (MS), mediante el cual se pueden separar, identificar y cuantificar mezclas complejas de sustancias químicas [12].

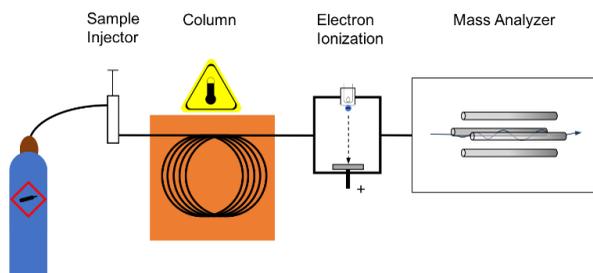


Fig. 7 reproducción de Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas acoplado

Ha sido satisfactoriamente empleada en el análisis de cremas y perfumes, pintalabios, eyeliners y esmalte de

uñas, pero su potencial de discriminación es limitado por aquellos productos que han sido fabricados con componentes muy similares. En algunos estudios [13] fueron analizados 21 brillos de labios y solo 6 mostraron un único patrón iónico; además, el coste de la instrumentación es alto.

➤ TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

Los métodos espectrométricos o técnicas espectroscópicas son aquellos empleados en química que se fundamentan en la interacción de la radiación electromagnética, u otras partículas, con un analito (nuestra muestra problema) para identificarlo o determinar su concentración. En estos casos, el instrumento que realiza tales medidas es un espectrómetro o espectrógrafo.

4.5. Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopia infrarroja (espectroscopia vibracional) implica una interacción de radiación infrarroja con la muestra que deseamos analizar. El método de la espectroscopia infrarroja se realiza con un instrumento llamado espectrómetro infrarrojo (o espectrofotómetro) que produce un espectro donde puede observarse la absorbancia de la luz infrarroja en función de la longitud de onda empleada en la muestra.

Se ha descrito esta técnica como útil por sus buenos resultados en este campo y la necesidad de una muestra de tamaño muy reducido. Produce un análisis rápido y los resultados de este son altamente reproducibles. El uso más importante descrito en el análisis de muestras cosméticas ha sido en la identificación de componentes orgánicos (grupos funcionales) debido a que su espectro es generalmente complejo y nos da muchos valores que pueden ser usados para discriminar entre muestras.

La aplicación de herramientas estadísticas como el Análisis de componentes principales, Análisis Clúster o el Coeficiente de Correlación a esta técnica ha permitido incrementar el poder de discriminación de este análisis, ya que espectros similares para el ojo humano pueden ser clasificados y agrupados con ayuda de estas herramientas, lo cual hace que los resultados y compatibilidades sean más objetivos.

4.6. Espectroscopía Raman

Nos encontramos ante una técnica analítica que permite la identificación molecular no destructiva de nuestra muestra dubitada, siendo altamente valiosa por ello. Permite incluso la identificación molecular de la muestra dubitada aun encontrándose ésta en un soporte de plástico transparente, como una bolsa de almacenamiento de pruebas.

La técnica consiste en hacer incidir una longitud de onda concreta sobre nuestra muestra. La luz atravesará las moléculas dando en su salida una longitud de onda igual que la que la incidió (recibe el nombre de *Rayleigh* y no aporta información sobre la composición de la muestra) y una pequeña porción de longitud de onda diferente (llamada *Raman*, que es la que nos aporta información sobre la composición molecular de nuestra muestra), mostrando

un espectro único que posteriormente será comparado con el de nuestra muestra indubitada.

Respecto a su aplicabilidad en lo que nos concierne, en un principio se probó excitar muestras de pintalabios con 632.8 nm, pero las ceras y aceites interferían con los resultados, mostrando solo 15 espectros únicos de las 62 muestras usadas [4]. Posteriormente se probó con 780 nm y resultó que el 95% de 80 pintalabios mostró diferencias, por lo que se ha mostrado esta longitud de onda como adecuada para analizar muestras de pintalabios, que unido a su rapidez, reproducibilidad y sensibilidad hace de ella una gran técnica para emplear en evidencias cosméticas.

Otros autores como J. Went et al. [4] han mostrado que esta técnica es capaz de analizar muestras con una degradación de dos años, mostrando 15 muestras de pintalabios de las 20 analizadas el mismo espectro pasado ese tiempo. También se ha rebelado muy útil para analizar una muestra sobre distintos soportes, mostrando también variaciones muy pequeñas, a excepción de las muestras de pintalabios sobre cigarrillos, ya que estos últimos han sido tratados con dióxido de titanio (un agente blanqueador) y algunos cosméticos también lo contienen, por lo que se debería descartar el uso de esta técnica cuando el soporte es un cigarrillo por aparecer sobrerrepresentado este elemento.

5. CONCLUSIONES

El mundo real dista mucho de ser un ordenador que arroja un resultado rápido, preciso y fiable, y aunque falta por descubrir la técnica analítica ideal, hay algunos firmes candidatos que se posicionan como tal, como la espectroscopía Raman o el ATR-FTIR.

Por otro lado, facilitaría mucho el trabajo de los analistas la creación de una librería de datos compartida donde los fabricantes vertieran sus documentos sobre la caracterización, composición y propiedades de sus distintos productos cosméticos; así como la posibilidad de que estos mismos fabricantes añadiesen componentes conocidos en cantidades también conocidas que sirvieran de identificador único para un producto concreto.

REFERENCIAS

- [1] Tying lipstick smears from crime scenes to specific brands, <https://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/newsreleases/2016/march/lipstick-forensics.html>
- [2] P. Romanowsky, Forensic science and cosmetics <https://chemistscorner.com/forensic-science-and-cosmetics/>
- [3] R. Chophi, S. Sharma, S. Sharma, R. Singh, "Trends in the forensic analysis of cosmetic evidence", *Forensic Chemistry*, no. 14, 2019.
- [4] M.J Went et al., "Application of Raman spectroscopy for the differentiation of lipstick traces", *Analytical Methods*, vol. 5, no. 20, 2013.
- [5] A. Srivastava, "Lipstick Stain: A Silent Clue for Criminal Identification", *International Journal of Humanities and Social Science Invention*, vol. 2, no. 12, 2013.
- [6] J. Andrasko, "Forensic analysis of lipsticks", *Forensic Science*

International, no. 17, 1891.

- [7] E. Bergslien, *An introduction to Forensic Geoscience*, pp. 11-12, 2012.
- [8] R. Morrish's, "The Police and Crime-Detection Today", *Oxford University Press*, 1940.
- [9] M.J Gismera, *Introducción a la cromatografía líquida de alta resolución*, 2012.
- [10] I. Sierra, et al., *Prácticas de análisis instrumental*, Dykinson, 2008.
- [11] D.J Reuland, W.A Trinler, "A comparison of lipstick smears by high performance liquid chromatography", *J. Forensic Sci. Soc.*, vol. 20, no. 2, 1980.
- [12] Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS), <http://www.bris.ac.uk/nerclmsf/techniques/gcms.html>
- [13] M. Zellner, L. Quarino, "Differentiation of twenty-one glitter lip-glosses by pyrolysis gas chromatography-mass spectroscopy", *J. Forensic Sci.*, vol. 54, 2009.
- [14] F. Salahioğlu, M.J. Went, "Differentiation of lipsticks by Raman Spectroscopy", *Forensic Sci. Int.*, no. 223, 2012.



Jesús Palomino Marchena cursa actualmente el quinto curso de Derecho y Criminología en la Universidad Pablo de Olavide (Sevilla).

Falsos positivos al volante

Ángela Rodríguez Carrera

Resumen—Los controles de drogas en la conducción son prácticas cada vez más frecuentes y generalizadas, y sus resultados tienen importante repercusión legal. Por ello, desarrollaremos la técnica en la que se basa la detección de drogas en el organismo de los conductores y con especial relevancia los falsos positivos.

Palabras Claves—Conductores, control, drogas, falsos positivos, fluido oral.

1. INTRODUCCIÓN

La Dirección General de Tráfico es la encargada de realizar los controles de drogas en los conductores en todo nuestro país. Todos los años, se lanzan campañas de control de drogas tóxicas, estupefacientes y sustancias psicotrópicas, pero ¿realmente sabemos en qué consisten? ¿Conlleva algún riesgo? ¿Podemos negarnos a realizar la prueba? Indagaremos sobre estas cuestiones e intentaremos resolver algunas incógnitas que aun en la actualidad no quedan muy clarificadas.

Pero ¿en qué consiste un control de drogas? La técnica en la que se basa esta comprobación científica se realiza mediante la utilización de un instrumento desarrollado para tal fin. El objetivo de este método es obtener conocimiento de si existe o no presencia de drogas en nuestro organismo. Se tomará como muestra la saliva de la persona requerida en el control ya que posee como ventaja que se trata de una técnica no invasiva. Aunque hemos de destacar que en algunas ocasiones también se realizan extracciones de sangre a pesar de ser éstas un método invasivo.

2. METODOLOGÍA Y SUSTANCIAS QUE SE ANALIZAN

Una vez que el/la conductor/a sea requerido por un agente de la autoridad, éste le informará sobre sus derechos y obligaciones. Entre ellos, que la prueba tiene carácter obligatorio, por lo que no nos podemos negar a su realización ya que conllevaría a la comisión de un delito tipificado como tal en el Código Penal (*SAP Murcia 274/2019 de 01/10/2019 [1]* o *SAP León 1033/2019 de 09/10/2019 [2]*).

El procedimiento que se lleva a cabo en los controles de drogas a los conductores por parte de los agentes de tráfico exige un proceso exhaustivo. Este minucioso procedimiento se muestra en la Figura 1.

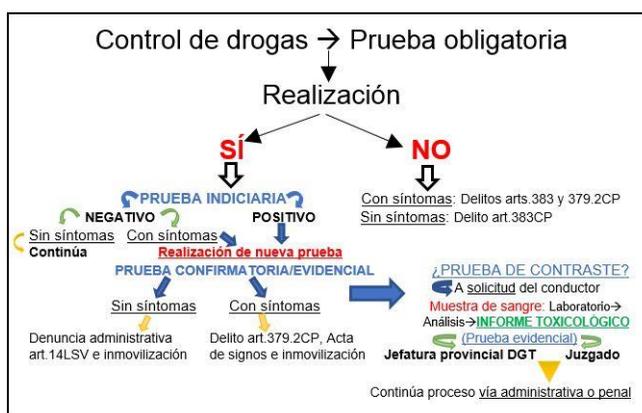


Figura 1. Esquema explicativo del proceso del control de drogas.

Si el/la conductor/a se niega a la realización de la prueba, se considerará un delito contra la Seguridad Vial tipificado en el artículo 383 del Código Penal que conlleva una “pena de prisión de seis meses a un año y privación del derecho a conducir vehículos a motor y ciclomotores de por tiempo superior a uno y hasta cuatro años” [3].

Simultáneamente a la realización de la prueba o a la negación de toma de ésta, siguiendo un protocolo previamente establecido, el agente de la autoridad valorará los signos aparentes o externos que presente el/la conductor/a en cuestión tales como habla incoherente, titubeante y repetitiva, temblor, nerviosismo, embriaguez aparente, etc. y que pudieran influir en la conducción.

Si el/la conductor/a se somete a la realización del control de drogas, se obtendrá la primera toma de muestra de saliva o fluido oral a la que se le denomina ‘indiciaria’ y detecta la posible presencia de sustancias ilegales. En esta prueba se puede detectar un consumo reciente de distintas sustancias psicotrópicas, estupefacientes o drogas tóxicas como son el cannabis, cocaína, opiáceos, anfetaminas y metanfetaminas. Si se da positivo en algún tipo de sustancia, se toma una segunda muestra de saliva a la que denominamos ‘confirmatoria’ cuyo objetivo es detectar el tipo concreto de sustancia y su cuantificación. Por último, se realiza una prueba de contraste si así lo solicita el/la conductor/a mediante una muestra de sangre extraída por personal sanitario en un centro hospitalario o de salud que, siempre manteniendo la cadena de custodia

(en tubos precintados, dentro de neveras precintadas, vehículos expresamente dedicados al transporte de muestras biológicas...), se transportará junto con las otras dos muestras de saliva hasta el laboratorio para su posterior análisis. Es de destacar que si esta última muestra resultase positiva el solicitante deberá pagar los gastos de su realización.

En el laboratorio se reciben las muestras con su correspondiente documentación adjunta, registrando la hora y fecha de llegada para cumplir con exhaustividad la cadena de custodia. A continuación, se procede a introducir los datos en el Sistema de Gestión de Laboratorio mediante el escaneo de muestras para que siempre se tenga un control preciso de cada una de ellas. Los equipos analíticos utilizados para la detección y cuantificación de estas sustancias son un cromatógrafo de masas y un espectrómetro de gases. Estos aparatos son capaces de *medir más de 40 tipos diferentes de sustancias y en cantidades tan pequeñas como un nanogramo* [4].

Los resultados del análisis son revisados uno a uno por personal facultativo especializado y se procede a la firma del informe final de toxicología para su envío tanto a la Jefatura provincial de la Dirección General de Tráfico como al Juzgado correspondiente. Dicho informe se incorpora al expediente y continúa su tramitación bien en vía administrativa (*sanción de 1.000€ y pérdida de 6 puntos* [5]) o bien en vía penal (dónde *el Código Penal en su artículo 379 párrafo segundo en relación con el párrafo primero establece para dicho delito contra la Seguridad Vial penas de prisión de 3 a 6 meses, o multa de 6 a 12 meses, o trabajos en beneficio de la comunidad de 30 a 90 días y privación del derecho a conducir de 1 a 4 años* [6]).

3. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA DETECCIÓN DE DROGAS DE ABUSO Y FALSOS POSITIVOS

Las drogas tóxicas que se detectan en las técnicas utilizadas por los agentes de la Dirección General de Tráfico en los controles a conductores son *principalmente el cannabis, cocaína, opiáceos, anfetaminas y metanfetaminas* [7]. Pero ¿con qué técnica se realiza la extracción y se demuestra la tipología de la sustancia?

En España, en los últimos años, el fluido oral ha sido considerado como un *medio biológico útil* para la realización de este tipo de controles. La determinación de drogas presentes en la saliva se basa en que estas sustancias tóxicas están presentes en la sangre y por el mecanismo de filtración pasan a la saliva que se excreta por las glándulas salivales [8].

La saliva posee numerosas *ventajas* [9] ya que es fácil su obtención ya que se trata de una técnica no invasiva y que, por lo tanto, al conductor no se le somete a situaciones de estrés ni de otro tipo de incomodidad en el caso de que se tenga que repetir la obtención. Por otro lado, también su almacenamiento y transporte de la muestra es sencillo y, en cuanto a su proceso, posee un

bajo coste. Con relación a su análisis en el laboratorio, la saliva es una óptima muestra para poder trabajar con ella ya que es sencillo realizar los procedimientos de diagnósticos con ella, no coagula y su manipulación es relativamente escasa.

En general, los dispositivos que coleccionan saliva se componen de un sistema colector de este fluido y un tubo de transporte. El algodón que se sitúa en el colector recoge, en las mejores condiciones de salivación, un máximo de un mililitro de fluido oral. Una vez que se ha recogido la muestra se deposita en el tubo de transporte el cual contiene una solución para preservar en perfectas condiciones la muestra tomada hasta su llegada al correspondiente laboratorio para su posterior análisis.

Nuestro país representado por la Dirección General de Tráfico ha participado en numerosos proyectos sobre esta área de trabajo. Especial relevancia posee el estudio desarrollado sobre *“Presencia de alcohol, drogas y medicamentos en conductores españoles”* en el cual se toman muestras de saliva para validar un equipo denominado *Dräger DrugTest 5000* [10]. Este estudio ha permitido descubrir un nuevo método de colección de fluido oral en los controles a conductores ya que, tal y como hemos explicado anteriormente, utiliza el procedimiento de toma de muestra de saliva no invasivo. Seguidamente a la obtención de la muestra se inserta el instrumento el cual posee un material esponjoso que se encuentra comprimido y por el que la saliva queda impregnada en el aparato lector. Esta herramienta nos permite que el resultado de la prueba pueda ser leído. Asimismo, el dispositivo contiene un mecanismo útil el cual se encarga de controlar que la prueba se haya realizado correctamente apareciendo si es así una línea confirmatoria de normalidad. Los resultados que puede arrojar se pueden clasificar en [11]: *Verdadero positivo (se define como el número de muestras positivas confirmadas dividido entre el número total de positivos obtenidos), Verdadero negativo (definido como el número de muestras que resultaron confirmadas negativamente dividido entre el número total de negativos obtenidos), Falso positivo (se define como el número de muestras confirmadas como negativas, pero que arrojaron ser positivas erróneamente dividido entre el número total de positivos obtenidos) o Falso negativo (definido como el número de negativos que fueron confirmados posteriormente como positivos dividido entre el número total de negativos obtenidos)*

Como podemos observar, hay veces en la que el detector mide una sustancia que en realidad no es o viceversa. Por ello, la sensibilidad del aparato utilizado en los dispositivos de la Dirección General de Tráfico tiene que ser muy patente y, más concretamente, en el caso de los falsos positivos, la especificidad. La especificidad se define como la proporción de casos que han resultado negativos y que, posteriormente, se han confirmado como tales. Por lo tanto, necesitamos que el equipo a utilizar en dichos asuntos sea muy preciso para poder detectar correctamente todo el conjunto de muestras obtenidas. Un re-

sultado denominado como falso positivo puede ocurrir en cualquier prueba realizada en un laboratorio que posea menos del cien por cien de especificidad. Esta característica se basa en la capacidad que posee el instrumento utilizado para diferenciar a los conductores que están bajo la influencia de las drogas y cuáles no.

Este instrumento posee algunas ventajas como la facilidad de obtención de la muestra y la manejabilidad de esta para su posterior análisis en el laboratorio puesto que no requiere de mayor preparación. Sin embargo, aun existen varios aspectos reprochables hoy en día a este instrumento. El tiempo (unos diez minutos) que necesita el lector para arrojar un resultado es aún cuestionable. A pesar de ello, tampoco podríamos intentar aminorar considerablemente ese 'tiempo de espera' ya que se podría afectar al procedimiento y podría emitir otros resultados no fiables.

Por lo expuesto, a parte de la primera prueba realizada para la detección de diversas sustancias tóxicas con el analizador legalmente válido (en la actualidad, el denominado Dräger DrugTest 5000) se realiza una segunda con carácter evidencial por un sistema de contra análisis autorizado.

La técnica en la que se basa el instrumento utilizado hoy en día por los agentes de la Guardia Civil de Tráfico en los controles de drogas a conductores es de enzimo-inmunoanálisis que es el fundamento químico-toxicológico del test en saliva. ELISA, como se le denomina a esta técnica por sus siglas en inglés (*Enzyme Linked Immunosorbent Assay*) es un método biomolecular que emplea la especificidad de un anticuerpo y la sensibilidad de los análisis de enzima para detectar antígenos. Además de descubrir si hay presencia de dicha sustancia tóxica sirve también para cuantificarla [12]. Esta técnica es muy selectiva ya que su base es la especificidad de la interacción del anticuerpo con su antígeno, por lo tanto, si el antígeno no se encuentra en la muestra el anticuerpo de detección no se fija. No obstante, a pesar de ser una técnica ultrasensible [13], existen varias limitaciones en dicho procedimiento debido a que pueden influir algunas sustancias que son interacciones no específicas y que pueden obtenerse por ello falsos positivos debido a reacciones cruzadas. Los anticuerpos del que se vale este análisis están diseñados precisamente para detectar sustancias estupefacientes, tóxicas y/o psicotrópicas. Sin embargo, cuando el anticuerpo reconoce de manera errónea como antígeno una molécula que posea una estructura química similar a este. Es lo que ocurre con algunos medicamentos [14] los cuales poseen estructuras químicas similares a estas drogas que pueden reaccionar a los reactivos contenidos en el instrumento y originar los falsos positivos. Por todo ello, al ser la especificidad del anticuerpo para el antígeno menor del cien por cien se producen las reacciones cruzadas y tememos que clasificar esta técnica como presuntiva.

4. ESTADÍSTICAS EN ESPAÑA

En nuestro país, la Fiscalía General del Estado anualmente publica una memoria abarcando diferentes áreas de tra-

bajo. En uno de estos ámbitos se encuentra la Fiscalía Antidroga la cual, en la última Memoria publicada en el año 2018, se arrojan unos valores espeluznantes en cuanto a los positivos en sustancias tóxicas en los conductores de nuestro país.

En 2017, que son los últimos datos que tenemos hasta que se publique la memoria del año 2019 que responderá a los datos del año 2018, ha crecido considerablemente el volumen de controles de detección de drogas, que "alcanzaron el número de 89.812, lo que supone un incremento del 37,8 % respecto del año 2016. Estamos ante las más altas cifras de controles de detección de drogas y de expedientes sancionadores correlativos desde que se generalizaron en nuestro país en el año 2012" [15].

En lo referente a las drogas, tal y como detallan los informes de la Dirección General de Tráfico, durante "el tres y el nueve de junio de 2019, de las 3.826 pruebas de detección de drogas que se realizaron a conductores, 1.360 resultaron positivas en los test indiciarios, de ellos, 1.166 detectados en controles preventivos, 139 tras haber cometido una infracción y 55 por estar implicado en un accidente".

"De los 1.360 conductores que dieron positivo a drogas, a 14 de ellos se les instruyó diligencias para su posterior traslado a la autoridad judicial, a 10 por conducir bajo la influencia de drogas tóxicas, estupefacientes o sustancias psicotrópicas y a los 4 restantes por negar a someterse a dichas pruebas" [16].

Siguiendo una tendencia habitual, "las drogas más consumidas son el cannabis (959 casos), la cocaína (524 casos) y las anfetaminas (197 casos). Por ello, se diseñaron las pruebas salivares para la detección de la presencia de drogas en los conductores y las cuales se están incrementando progresivamente con la idea de llegar a generalizarse como las que se hacen para la detección del alcohol" [17].

Por último, es de destacar que, según López-Rivadulla, Manuel, González-Luque, Juan Carlos y Álvarez González, Francisco Javier, "la conducción después del consumo de sustancias psicoactivas es un hecho frecuente en España, alcanzando el 17% de los conductores españoles. Casi un 11% de conductores conducen tras haber consumido otras sustancias psicoactivas distintas al alcohol y que el cannabis y cocaína explican la mayor parte de los casos positivos a drogas" [18].

5. CONCLUSIONES

Las pruebas de control de drogas realizados por la Dirección General de Tráfico en las carreteras españolas poseen varias limitaciones al obtener la toma de muestra mediante fluido oral. La principal es la tecnológica, ya que, co-

mo es habitual, está avanza de manera muy rápida y se produce una ausencia de conocimientos por parte del ser humano. Las técnicas utilizadas carecen del cien por cien de sensibilidad y especificidad, con relación a las concentraciones de los analitos en saliva. En consecuencia, los falsos positivos son prácticas más frecuentes de lo que podemos imaginar. Por lo tanto, se debe seguir investigando a fin de mejorar y perfilar dichos métodos de detección para que puedan ser totalmente precisos.

Como consecuencia del aumento significativo de la presencia de drogas en la conducción en España y teniendo consciencia la sociedad de nuestro país que se trata de uno de los problemas más graves para la Seguridad Vial, el Gobierno dictó una Ley específica que entró en vigor en el año 2014 donde se recoge la "*tolerancia cero*" en cuanto los efectos de las drogas durante la conducción. En este sentido, el hecho de sancionar la sola presencia de drogas en el organismo puede dar lugar a los denominados falsos positivos. Esto es así ya que la detección mediante la saliva puede hallar restos de consumo de hasta varios días antes del momento de realización de la prueba ya que existen sustancias que perduran en el organismo, aunque no se esté bajo sus efectos. Asimismo, algunos medicamentos de prescripción habitual por los facultativos pueden poseer una estructura similar a las drogas que detecta el dispositivo utilizado y pueden provocar reacciones cruzadas.

A pesar de que la sensibilidad y la especificidad de los instrumentos utilizados en los controles de drogas actualmente en nuestro país no ostenta un cien por cien de fiabilidad, se ha conseguido bastante en estos últimos años. Por lo tanto, en un futuro próximo se podrá mejorar, seguramente, estos valores. Todo es cuestión de tiempo.

REFERENCIAS

- [1] "Sentencia de la Audiencia Provincial de Murcia. Nº resolución: 274/2019 de 01/10/2019" en buscador CENDOJ (Centro de Documentación Judicial del Consejo General del Poder Judicial). <http://www.poderjudicial.es/search/AN/openDocument/cd910418a54fc24c/20191030> (Enlace web)
- [2] "Sentencia de la Audiencia Provincial de León. Nº resolución: 1033/2019 de 09/10/2019" en buscador CENDOJ (Centro de Documentación Judicial del Consejo General del Poder Judicial). <http://www.poderjudicial.es/search/AN/openDocument/39f259d412860f46/20191108> (Enlace web)
- [3] "Artículo 383 del Código Penal" en Página Web del Boletín Oficial del Estado (BOE). <https://www.boe.es/buscar/pdf/1995/BOE-A-1995-25444-consolidado.pdf> (Enlace web)
- [4] Gomis Yagües, Vicente: "Tema 3: Cromatografía de gases y Tema 5: Espectrometría de masas" del Repositorio Institucional de la Universidad de Alicante. 2008. <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8249/4/T5masas.pdf> (Enlace web)
- [5] "Tabla de sanciones y multas de tráfico de la DGT" en Página Web Oficial de la ITV (Inspección Técnica de Vehículos). <https://itv.com.es/tabla-sanciones-dgt> (Enlace web)
- [6] "Artículo 379 párrafo segundo en relación con el párrafo primero del Código Penal" en Página Web del Boletín Oficial del Estado (BOE). <https://www.boe.es/buscar/pdf/1995/BOE-A-1995-25444-consolidado.pdf> (Enlace web)
- [7] "Artículo 379 párrafo segundo en relación con el párrafo primero del Código Penal" en Página Web del Boletín Oficial del Estado (BOE). <https://www.boe.es/buscar/pdf/1995/BOE-A-1995-25444-consolidado.pdf> (Enlace web)
- [8] González-Luque, Juan Carlos y Quintela-Jorge, Oscar: "La determinación de drogas en fluido oral en conductores de vehículos: ¿se abre el camino a la intervención preventiva?" en Revista Española de Drogodependencia. 2011. https://www.aesed.com/upload/files/vol-36/n-3/v36n3_7.pdf (Enlace web)
- [9] González-Luque, Juan Carlos y Quintela-Jorge, Oscar: "La determinación de drogas en fluido oral en conductores de vehículos: ¿se abre el camino a la intervención preventiva?" en Revista Española de Drogodependencia. 2011. https://www.aesed.com/upload/files/vol-36/n-3/v36n3_7.pdf (Enlace web)
- [10] López-Rivadulla, Manuel et al: "Evaluación del Dispositivo Draeger Drugtest 5000 para la detección de drogas de abuso en saliva". Grupo de Trabajo sobre Control de drogas en el tráfico Rodado y Servicio de Toxicología Forense del Instituto Universitario de Medicina Legal. Santiago de Compostela, Noviembre 2011. <http://www.dgt.es/Galerias/seguridad-vial/investigacion/estudios-e-informes/INFORME-EVALUACION-DEL-DISPOSITIVO-DRAEGER-DRUGTEST-17.pdf> (Enlace web)
- [11] López-Rivadulla, Manuel et al: "Evaluación del Dispositivo Draeger Drugtest 5000 para la detección de drogas de abuso en saliva". Grupo de Trabajo Control de drogas en el tráfico Rodado y Servicio de Toxicología Forense del Instituto Universitario de Medicina Legal. Santiago de Compostela, Noviembre 2011. <http://www.dgt.es/Galerias/seguridad-vial/investigacion/estudios-e-informes/INFORME-EVALUACION-DEL-DISPOSITIVO-DRAEGER-DRUGTEST-17.pdf> (Enlace web)
- [12] Bernett, Chloe: "Usos de ELISA" en Página Web News Medical Life Sciences. Junio 2019. [https://www.news-medical.net/life-sciences/ELISA-Applications-\(Spanish\).aspx](https://www.news-medical.net/life-sciences/ELISA-Applications-(Spanish).aspx) (Enlace web)
- [13] Sánchez Martínez, Pilar María: "La saliva como fluido diagnóstico". UGC Bioquímica Clínica. Hospital Universitario Virgen Macarena. Sevilla. 2012-2013. <http://www.seqc.es/download/tema/7/3324/346271904/840334/cms/tema-8-la-saliva-como-fluido-diagnostico.pdf/> (Enlace web)
- [14] "Drogas, medicamentos y falsos positivos al volante" en Página Web de Asociación Española de Automovilistas. Febrero 2017. <https://aeaclub.org/drogas-medicamentos-y-falsos-positivos-al-volante/> (Enlace web)
- [15] Segarra Crespo, María José: "Memoria Anual". Presentada al inicio del año judicial por la Fiscalía General del Estado. Madrid, 2018. https://www.fiscal.es/memorias/memoria2019/FISCALIA_SITE/index.html (Enlace web)
- [16] "Más de 470 conductores son detectados cada día al volante habiendo consumido alcohol o drogas". Nota de prensa de la Dirección General de Tráfico (DGT) publicada en la Revista Nacional en su Web Oficial el 13 de junio de 2019. <http://www.dgt.es/Galerias/prensa/2019/06/NP-Resultados-campana-DGT-alcohol-drogas-junio-2019.pdf> (Enlace web)
- [17] "Más de 470 conductores son detectados cada día al volante habiendo consumido alcohol o drogas". Nota de prensa de la Dirección General de Tráfico (DGT) publicada en la Revista Nacional en su Web Oficial el 13 de junio de 2019. <http://www.dgt.es/Galerias/prensa/2019/06/NP-Resultados-campana-DGT-alcohol-drogas-junio-2019.pdf> (Enlace web)
- [18] López-Rivadulla, Manuel, González-Luque, Juan Carlos y Álvarez González, Francisco Javier: "Prevalencia de consumo de sustancias psicoactivas

en conductores españoles. Resumen de principales resultados. DRUID-Project WP2". Universidad de Santiago de Compostela, Sapienza Universidad de Roma, Ministerio del Interior y La Dirección General de Tráfico (DGT). Diciembre 2011. <https://slideplayer.es/slide/3470276/> (Enlace web)

Orden, B. y González Marcos, M.I.: "Pruebas de detección rápida para el diagnóstico. Infecciones respiratorias". 2015. https://monograficos.fapap.es/adjuntos/monografico-respiratorio-2/04_pruebas_deteccion_rapida.pdf (Enlace web)

"Cómo se hace un control de drogas, paso a paso" de la Dirección General de Tráfico (DGT) publicada en la Revista Nacional en su Web Oficial el 3 de julio de 2018. <http://revista.dgt.es/es/sabia-que/normas/2018/0703como-se-hace-un-control-de-drogas.shtml#.XfIR35NKjIW> (Enlace web)

"Así se hace un control de drogas" de la Dirección General de Tráfico (DGT) publicada en la Revista Nacional en su Web Oficial en junio de 2019. <http://revista.dgt.es/es/multimedia/video/2019/06JUNIO/0603-Control-alcohol-drogas.shtml#.XbarQpJKjIU> (Enlace web)

"25.000 pruebas diarias de alcohol y drogas" de la Dirección General de Tráfico (DGT) publicada en la Revista Nacional en su Web Oficial el 3 de junio de 2019. <http://revista.dgt.es/es/noticias/nacional/2019/06JUNIO/0603-Control-alcohol-drogas.shtml#.Xbat45JKjIU> (Enlace web)

"Tenemos un problema" de la Dirección General de Tráfico (DGT) publicada en la Revista Nacional en su Web Oficial el 3 de julio de 2018. <http://revista.dgt.es/es/reportajes/2018/07JULIO/0703drogas-tenemos-un-problema.shtml#.XbavQJJKjIV> (Enlace web)

"Los efectos de las drogas en la conducción" de la Dirección General de Tráfico (DGT) publicada en la Revista Nacional en su Web Oficial el 3 de junio de 2015. <http://revista.dgt.es/es/opinion/encuentros-digitales/2015/200150603encuentro-digital-sobre-drogas-juan-carlos.shtml#.XdJbNtVKjIV> (Enlace web)

"Alcohol y Drogas-Controles" de la Dirección General de Tráfico (DGT) publicada en la Revista Nacional en su Web Oficial. <http://revista.dgt.es/es/categorias/alcohol-y-drogas-controles.shtml> (Enlace web)



Ángela Rodríguez Carrera. 1997. Natural de Peñaflores (Sevilla). Alumna del quinto curso del Doble Grado de Derecho y Criminología en la Universidad Pablo de Olavide (Sevilla).

Plaguicidas: Un Riesgo Latente.

Sara Cobo Domínguez

Resumen— Un plaguicida es cualquier sustancia destinada a prevenir, destruir, atraer, repeler o combatir cualquier plaga, incluidas las especies indeseadas de plantas o animales, durante su producción, transporte, distribución y elaboración de alimentos para animales. Además de usarse en la agricultura, se emplean para controlar vectores de enfermedades tropicales, como los mosquitos, y así proteger la salud pública.

Palabras Claves— Intoxicación, Contaminación, Plagas, Agricultura, Químicos.

1. INTRODUCCIÓN

En el uso de los plaguicidas podemos señalar a principios del siglo pasado, donde se pueden distinguir distintas fases de desarrollo histórico. La primera señala el descubrimiento de la acción del plaguicida de algunos compuestos como el azufre, siendo una época de avances lentos. La segunda etapa presenta un desarrollo más rápido y comienza en el año 1992, donde Holanda introduce el uso de los aceites insecticidas. Y la última fase, se desarrolla el descubrimiento de las propiedades insecticidas del Dicloro Difenil Tricloroetano (DDT), llevado a cabo por Müller en 1940. Con ello se desarrollan las bases científicas de investigaciones posteriores. [3]

Los plaguicidas no son necesariamente venenos, pero pueden ser tóxicos para los humanos u otros animales. En la definición de plaga se incluyen insectos, hierbas, microbios, hongos... aquellos organismos que aparecen de manera súbita y en gran cantidad, generando diferentes daños a las personas y cultivos entre otros. Por lo tanto, su finalidad es evitar la propagación de los seres vivos que se constituyen como plagas. [1]

El término de plaguicida está más ampliamente difundido que el nombre genérico: biocida. Su desarrollo fue esencial para el crecimiento de la agricultura. Gracias a su efectividad y su bajo costo, permitió en 1980 proteger los cultivos de casi cualquier amenaza. Sin embargo, a la larga, se demostró que el uso de plaguicidas afecta al medioambiente e incluso puede modificar plagas, haciéndolas más resistentes. [2]

2. DISTINTOS TIPOS DE PLAGUICIDAS

Los plaguicidas se pueden clasificar en distintos tipos; según el tipo de organismo que se desea controlar, ya sea animal, vegetal o microbiana; según el grupo químico del principio activo; según su persistencia al medio ambiente y, por último, según su toxicidad aguda, expresada como

el valor DL50. En base a esto, podemos distinguir distintos tipos. [4]

2.1. Insecticidas

Los insecticidas son productos químicos utilizados para controlar o matar insectos portadores de enfermedades. Se suelen utilizar principalmente en los huertos, granjas, casas, almacenes y se usan en una amplia variedad de cultivos como maíz, tabaco, plantas hortícolas. A veces también se utilizan para controlar a las termitas.

En cuanto a sus características destacamos su gran especificidad, su baja toxicidad en humanos, bajas dosis letales, también su bajo coste y por ser latente. [5]

Los dos tipos principales son: En primer lugar, los organoclorados, los primeros en ser empleados en fumigaciones masivas, comprenden los derivados clorados del etano, entre cuyos compuestos se encuentra el DDT; además, derivados como clordano, aldrina, dieldrina, heptacloro, endrina y toxafeno, y compuestos relacionados con el hexaclorociclohexano como el lindano (Fig.1). Se caracteriza por permanecer durante mucho tiempo en el ambiente, se dice que son persistentes, lo cual, la utilización de estos productos en hogares hace que la inhalación en hogares sea más perjudicial en personas. Para que un compuesto químico actúe como insecticida necesita ser liposoluble, lo que facilita su paso por la quitina. Se emplean como insecticidas y como acaricidas. [6]

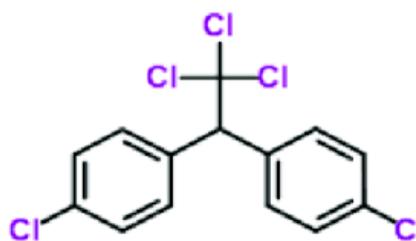


Figura 1. Composición de los insecticidas organoclorados.

En segundo lugar, podemos destacar los insecticidas organofosforados, se trata de aquellas sustancias orgánicas

derivadas del ácido fólico (Fig,2), se absorben por intermedio de los lípidos del caparazón de los insectos. Se encuentran ampliamente extendidos en la actualidad, ya que son muy utilizados por el medio laboral como doméstico. El manejo incorrecto es responsable de un gran número de intoxicaciones agudas y actualmente, se da más importancia a este tipo de insecticidas. Se caracterizan por ser un sustituto de DDT en Europa. Perduran menos que los clorados, pero pueden provocar graves daños y a pesar de estar prohibidos en muchos países, que sea muy económico hace que aún se permita en ciertos lugares. [7]

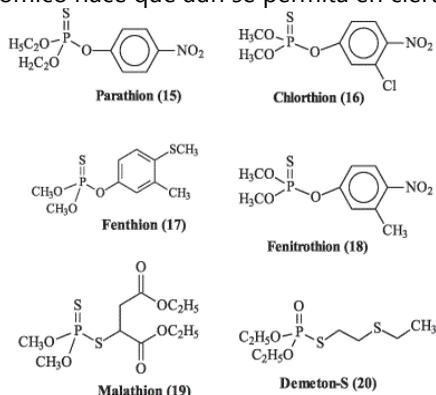


Figura 2. Composición de los insecticidas organofosforados.

2.2. Herbicidas

Se trata de un producto químico que permite destruir las hierbas indeseadas. Su acción principal suele ser concentrarse en las hormonas de las plantas para impedir que éstas crezcan. Algunos de ellos deben aplicarse sobre las plantas que se desean eliminar, mientras que otros se echan en el suelo.

Su acción es de corto plazo, sin embargo, los herbicidas que se aplican sobre el terreno, tienen una duración a largo plazo. Están los derivados de las triazinas y derivados de la urea, impidiendo la fotosíntesis.

Podemos dividirlos en dos tipos: en primer lugar, los selectivos, estos afectan a un tipo específico de plantas, eliminando aquellas no deseadas sin provocar algún tipo de daño al resto de los cultivos. En segundo lugar, los no selectivos, al contrario que los selectivos, destruyen una variedad de plantas, es por ello que suelen usarse en carreteras o zonas industriales.

Los herbicidas pueden provocar graves daños al medio ambiente, animales o personas por su toxicidad, por lo que se deben de administrar con responsabilidad. Pueden llegar a alterar la fertilidad del suelo y, por lo tanto, atentar contra la productividad agrícola. [8]

2.3. Fungicidas

Los fungicidas se tratan de sustancias tóxicas empleadas para impedir el crecimiento o para la eliminación de hongos y mohos perjudiciales en plantas o animales. Si

estos son usados en exceso pueden causar daños fisiológicos.

La mayoría de ellos se fumigan o espolvorean sobre semillas, hojas o frutas y su aplicación pueden ser mediante rociado, pulverizado, revestimiento o por fumigación. Se pueden clasificar según su modo de acción, su composición y su aplicación.

Según su modo de acción, se pueden encontrar los llamados protectores, aplicados antes de que lleguen las esporas de los hongos, actuando solamente en su superficie donde los hongos se han depositado y así evitar que germinen y penetren las células. Y los erradicadores, aplicados para aquellas plantas que ya están enfermas por hongos, absorbido a través de la raíz y se movilizan por toda la planta.

Según su composición, se pueden encontrar numerosos tipos como compuestos de cobre, de mercurio, de estaño, metálicos, extractos vegetales, aceites...

Según su aplicación se usan en revestimientos de semillas, para desinfección del suelo y para aplicación sobre las plantas. [9]

3. EFECTOS AMBIENTALES Y EN LA SALUD.

El uso cotidiano de estos químicos contribuye a la crisis de la agricultura que dificulta la preservación de los ecosistemas, recursos naturales, y, además, afecta a la salud de las comunidades rurales y consumidores. Algunos de los plaguicidas han sido identificados como un peligro a largo plazo para el medio ambiente e incluso están prohibidos o restringidos por convenios internacionales.

En cuanto a los efectos provocados en el medio ambiente, se da principalmente por aplicaciones directas en el cultivo, lavado inadecuado, filtraciones en los depósitos de almacenamiento y residuos, derrames accidentales, uso inadecuado de la población, entre otros. Estos factores son la causa de la distribución por la naturaleza. Los restos de los plaguicidas se dispersan en el ambiente y se convierten en contaminantes amenazando la estabilidad. Cuando un plaguicida se mantiene en las cadenas alimentarias, estos se distribuyen a través de ellas, se concentran y se acumulan hasta que alcanzan una concentración letal para algún organismo o bien hasta que lleguen a niveles superiores.

La contaminación del aire tiene importancia cuando se trata de aplicaciones por medio aéreas. Este efecto tiene importancia si se llega a contaminar zonas habitadas o con cultivos, ya que pueden ser muy sensibles a los mismos.

La contaminación del suelo se debe a tratamientos específicos y al tipo de suelo; los arcillosos y orgánicos retienen más residuos que los arenosos. Los mayores riesgos se presentan en plaguicidas organoclorados, ya que son de difícil eliminación.

Por último, la contaminación del agua constituye impurezas que pueden llegar a las personas directamente

mediante el agua potable, y de forma indirecta, a través de la cadena biológica de alimentos. Pueden ser resistentes a la degradación, y, en consecuencia, persistir largos periodos de tiempo.

En cuanto a los efectos de los plaguicidas sobre la salud, entran en contacto con las personas mediante las vías de exposición; siendo respiratoria, digestiva y dérmica, ya que pueden encontrarse en el aire inhalado, en el agua o en los alimentos. Pueden tener efectos agudos y crónicos, siendo agudos aquellas intoxicaciones de corto tiempo con efectos localizados, y crónicos, aquellos vinculados a la exposición por bajas dosis por un largo tiempo. Tendrán un efecto negativo cuando el grado de exposición supere los niveles considerados seguros.

Puede darse una exposición directa, como en el caso de trabajadores de una industria, operación y agricultores, o una exposición indirecta, en el caso de consumidores.

La toxicidad digestiva se debe a la ingestión de un plaguicida con efectos tóxicos. Por inhalación se produce al respirar una atmósfera contaminada por un plaguicida. Y por la vía dérmica se centra en riesgos debidos al contacto y absorción por la piel. (Fig.3) [10]

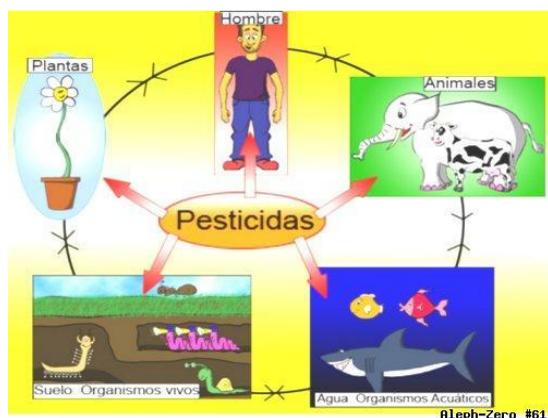


Figura 3. Afectados por el uso de los plaguicidas.

4. ALTERNATIVAS

Los productos naturales, utilizados antes de la llegada de los químicos vuelven a ser demandados por la agricultura ecológica, que, aunque no son del todo efectivos, algunas plantas resisten a las plagas a modo de repelente natural.

En la actualidad se brinda el retorno a las fórmulas orgánicas y naturales, y así, conseguir insecticidas ecológicos a partir de extractos vegetales con fórmulas que controlen y eliminen de manera eficaz determinadas plagas.

Los responsables de las políticas, los simposios nacionales sobre alternativas, los programas de manejo integrado de plagas, los científicos, entre otros, han catalizado la reforma de las políticas. Para ello se han llevado a cabo dos enfoques: Manejo integrado de plagas y Manejo ecológico de plagas. [10]

4.1. Manejo integrado de plagas

Fomenta el desarrollo de la agricultura orgánica, nuevas estrategias de producción y el manejo de plaguicidas en los cultivos intensos. Se añade un nuevo enfoque, donde el hombre y su salud no se ven como un hecho independiente. Se hace especial hincapié en el crecimiento de cultivos sanos, el cual perturba lo menos posible los ecosistemas agrícolas y fomenta los mecanismos naturales de control de plagas.

Entre los elementos vitales está, el control biológico, buenas prácticas agrícolas, el control físico, genético, natural y legal, así como el uso de agentes de uso natural como repelente, hormonas entre otros.

4.2. Manejo ecológico de plagas

Se aplica para los cultivos que se siembran en fincas de pequeños agricultores, para el programa de agricultura urbana y demás producciones de carácter agroecológico. Donde el control biológico es la alternativa principal.

Algunas experiencias en el área de la Sanidad han evidenciado una reducción total del uso de plaguicidas químicos en un 63%.

Entre las principales alternativas se encuentran la producción y uso de entomófagos, para debilitar más que matar; entomopatógenos, capaz de causar una enfermedad al insecto plaga; antagonistas y conservación de enemigos naturales mediante la diversificación de los sistemas, que actúan como biorreguladores de las plagas, que aplican alternativas para el manejo de los organismos que aloja el virus, bacterias y otros microorganismos que pueden causar una enfermedad contagiosa, además de propagarse.

5. CONCLUSIONES

Los plaguicidas son compuestos químicos que en un principio han aportado beneficios al ser humano a lo largo del tiempo y en la actualidad aún son prioritarios para su utilización en áreas específicas.

Sin embargo, se han acumulado suficientes evidencias de los riesgos para la salud y el ambiente que conlleva el uso excesivo de los plaguicidas, además de comprometer la sostenibilidad de los sistemas agrícolas, por lo que correspondería a los gobiernos aplicar medidas de mitigación antes los efectos provocados y a su vez, encontrar alternativas.

Por otro lado, la falta de conocimiento sobre el uso de los plaguicidas y sus efectos adversos, además de los deseos por mejorar los cultivos, han llevado a los agricultores a dosificar mal los productos químicos con todos los riesgos que esto significa. Por ello, es muy importante que cada uno tomemos conciencia de cuidar nuestros recursos,

así como, saber cómo usarlos adecuadamente.

REFERENCIAS

- [1] Plaguicida-Wikipedia Enciclopedia Libre
<https://es.wikipedia.org/wiki/Plaguicida>
- [2] Definición- Qué es, Significado y Concepto
<https://definicion.de/plaguicida/>
- [3] Antecedentes-Plaguicidas
<http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/22188/Antecedentes.pdf>
- [4] Plaguicidas-Generalidades
http://sisbib.unmsm.edu.pe/BibVirtualData/Tesis/Salud/Milla_C_O/Generalidades.pdf
- [5] Insecticidas- Qué es, Significados y Concepto
<https://boletinagrario.com/ap-6,insecticida,480.html>
- [6] Nilda A.G.G.de Fernícola "Toxicología de los Insecticidas Organoclorados"
<http://hist.library.paho.org/Spanish/BOL/v98n1p10.pdf>
- [7] E. Carod Benedico. Insecticidas organofosforados "De la guerra química al riesgo laboral y doméstico"
http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1131-57682002000500005
- [8] Herbicidas- Definición <https://definicion.de/herbicida/>
- [9] Fungicidas- Wikipedia Enciclopedia Libre
<http://es.wikipedia.org/wiki/Fungicida>
- [10] Dra. Asela M. Del Puerto rodríguez, Dra. Susana Suárez Tamayo, Lic. Daniel E. Palacio Estrada "Efectos de los Plaguicidas sobre el Ambiente y la Salud"
http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1561-30032014000300010



Sara Cobo Domínguez, actualmente estudiante de 4º curso del Grado de Criminología en la Universidad Pablo de Olavide.

Análisis de drogas de abuso en el humor vítreo

Álvaro Morales Rodríguez

Resumen— El análisis de drogas en el humor vítreo, como metodología prácticamente novedosa forense, resulta de gran interés y utilidad para contribuir al esclarecimiento de hechos en investigaciones judiciales, debido a las favorables propiedades anatómico-funcionales de dicha matriz. De esta forma, es posible desenmascarar hábitos tóxicos relacionados con el fallecimiento a indagar. A pesar de ello, es necesaria una mejora de las técnicas de detección e interpretación de los resultados obtenidos, así como crear criterios universales sobre su estudio.

Palabras Claves— Drogas de abuso, humor vítreo, toxicología forense, hábitos tóxicos.

1. INTRODUCCIÓN

Las matrices biológicas con interés forense más empleadas para la detección de drogas de abuso incluyen el humor vítreo por sus condiciones anatómico-funcionales. El auge de este tipo de análisis específicos data tras la publicación de un reporte sobre comparación de la concentración de barbitúricos entre una muestra de sangre y una muestra del humor vítreo emitido por Felby y Olsen en 1969, demostrándose su utilidad potencial en investigaciones judiciales.

2. ANATOMÍA DEL HUMOR VÍTREO

El humor vítreo es un líquido viscoso, transparente y alcalino (pH 7,5) situado en la cavidad extrema posterior del ojo llamada cámara vítrea, entre la superficie interna de la retina y la cara posterior del cristalino (Fig. 1).

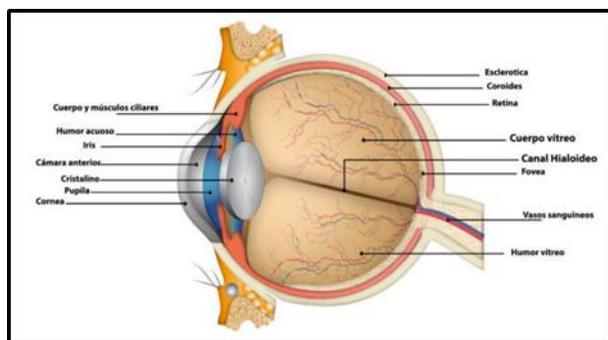


Figura 1. ANATOMÍA DEL OJO HUMANO, figura tomada del Trabajo Final de Integración de la Carrera de Posgrado de Medicina Legal realizado por la Dra. Sonia Facal titulado *Estudio sobre la detección de xenobióticos en humor vítreo en el campo de la medicina forense*, page 7.

Este fluido biológico está compuesto entre un 90% y un 99% por agua y el resto por colágeno y ácido hialurónico mayoritariamente, además de potasio, sodio, cloro, glucosa y proteínas, entre otros componentes. La proporción

celular es prácticamente mínima, con la excepción de ciertas células involucradas en la síntesis de colágeno. De esta forma, el humor vítreo es una solución salina con baja concentración de proteínas. Sin embargo, estudios bioquímicos y biomicroscópicos demuestran que se trata de un complejo heterogéneo en cuanto a su composición. Cada globo ocular presenta un volumen de 2 mililitros de este, disponiéndose de un total de 4 mililitros por humano aproximadamente, dependientes de la edad y del tamaño del ojo.

Además, carece de vascularización al no ser irrigado por ningún vaso sanguíneo y no se renueva desde su formación embrionaria.

Sus funciones principales son mantener la forma del ojo, permitir la transmisión de luz a la retina y que esta se halle uniforme para poder recibir imágenes.

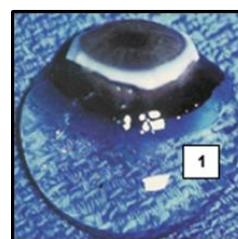


Figura 2. CUERPO VÍTREO HUMANO.

1. Humor vítreo.

Figura perteneciente a una muestra cortesía del *New England Eye Bank* subida por Jerry Sebag.

3. PROCEDIMIENTO ANALÍTICO DEL HUMOR VÍTREO

Debido a su interés forense, el humor vítreo es aspirado directamente durante la autopsia legal para su posterior análisis, mediante punción de la cámara vítrea en el ángulo externo del ojo con una aguja hipodérmica de 30G montada en una jeringa de 5 mililitros (Fig. 3). El volumen extraído es variable, entre 1 y 5 mililitros totales. El fluido debe recolectarse de cada ojo por separado, ya que es frecuente composiciones químicas diferentes entre sendos globos oculares.

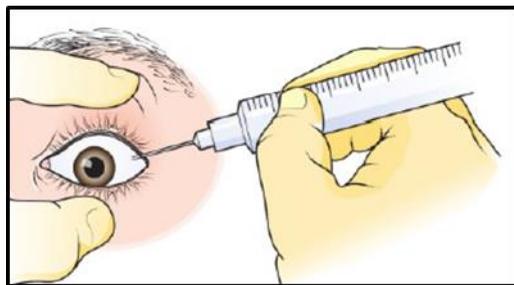


Figura 3. ÁREA Y ÁNGULO DE PUNCIÓN VÍTREA, figura tomada del Chapter Two, Pathophysiology of death in Knight's Forensics Pathology, fourth edition, page 87.

Para obtener los resultados deseados se sugiere un análisis inmediato de las muestras vítreas. En caso de imposibilidad deben ser almacenadas como máximo a 4°C. El almacenamiento de las muestras es preferible que sea cada ojo por separado en tubos de 5 mililitros, con el objetivo de evitar la evaporación de sustancias volátiles de interés al limitar la superficie expuesta. En ocasiones, se emplean estabilizadores, como el fluoruro sódico o el fluoruro potásico, para bloquear cualquier actividad enzimática que pueda generar o degradar determinados xenobióticos.

La alta viscosidad del humor vítreo desencadena poca repetibilidad en el estudio de un mismo electrolito presente en la misma muestra por el mismo analista. Dada dicha naturaleza, existen multitud de técnicas preparativas de las muestras del humor vítreo destinadas al análisis, recomendándose la centrifugación combinada con agitación, entre otras.

Se dispone de una gran variedad de técnicas analíticas del humor vítreo como la cromatografía de gases, la cromatografía líquida de alta resolución, la espectrometría de masas, la electroforesis capilar y el análisis inmunoenzimático. Específicamente, se distinguen técnicas de procesamiento presuntivas y técnicas de procesamiento confirmativas.

Por un lado, las técnicas de procesamiento presuntivas suponen un análisis inicial con la finalidad de identificar muestras negativas. En caso de obtención de un resultado positivo es necesario un análisis complementario para su confirmación. Este tipo de metodología analítica se caracteriza por ser sensible, rápida, económica y selectiva a familias de drogas de abuso. Los inmunoensayos enzimáticos, los inmunoensayos por fluorescencia polarizada, los radioinmunoanálisis y las cromatografías de capa fina son algunas de las técnicas de este tipo que se emplean para el análisis forense de drogas de abuso en el humor vítreo.

Por otro lado, las técnicas de procesamiento confirmativas constituyen un segundo análisis con el objetivo de identificar drogas de abuso con alta sensibilidad. Suelen aportar información cuantitativa y más confiable, con mayor validez legal. Generalmente, se utiliza un método basado en un principio químico distinto al empleado en las técnicas de procesamiento presuntivas. La cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas, la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de ma-

sas y la electroforesis capilar acoplada a espectrometría de masas son algunas de las técnicas de este tipo usadas en investigaciones forenses para la detección de drogas de abuso en la matriz vítreo.

4. IMPORTANCIA FORENSE DEL ANÁLISIS DEL HUMOR VÍTREO

En base a su estructura y composición, el humor vítreo es una matriz biológica idónea para la detección de sustancias tóxicas que hayan sido ingresadas por cualquier vía. Entre las sustancias detectables cabe destacar xenobióticos y fármacos como antidepresivos tricíclicos, barbitúricos o benzodiazepinas. Asimismo, pueden aislarse marcadores bioquímicos y electrolitos como ácido láctico, creatinina, glucosa o urea. En esta línea, también es posible hallar drogas de abuso con un elevado interés forense, así como alcohol, cannabinoides, cocaína, codeína, heroína, metadona, metanfetaminas, morfina, MDMA, y oxycodona, entre otras. De hecho, se ha observado que las concentraciones de drogas de abuso en la matriz vítreo suelen reflejar las concentraciones en sangre circulante entre una y dos horas previas al fallecimiento. Por ello, el humor vítreo supone una matriz alternativa en análisis *post mortem* de drogas de abuso, constituyendo una muestra muy útil en investigaciones de muertes donde la sangre disponible está limitada en términos de calidad o cantidad. En ocasiones, la circunstancia que rodea al fallecimiento dificulta el estudio toxicológico forense para el esclarecimiento de la causa de la muerte.

La matriz vítreo es relativamente sencilla en términos analíticos en comparación a las demás matrices biológicas de utilidad forense. Es conveniente su examen en muertes por shock hemorrágico, quemaduras o politraumatismos y en fenómenos de momificación o embalsamiento, entre otros. La ubicación anatómica del ojo en la órbita ósea contribuye a proteger el humor vítreo frente a traumas externos y a retrasar la captación y eliminación de drogas de abuso. También es una muestra privilegiada en etapas avanzadas de la putrefacción corporal por su aislamiento físico en el globo ocular junto a su lejanía anatómica del colon, protegiéndose de la contaminación externa, invasión de microorganismos y propagación de bacterias corporales. De la misma manera, no se ve afectado en gran medida por algunos cambios *post mortem*, como la redistribución.

A pesar de la no vascularización del humor vítreo, las drogas de abuso llegan al ojo por el torrente sanguíneo hasta los vasos retinales y penetran en la matriz vítreo por difusión simple a través de la barrera lipídica localizada entre la cavidad que la contiene y la sangre, conocida como la barrera hematorretiniana. El bajo peso molecular, la no unión a proteínas y la alta hidrosolubilidad son factores que favorecen la difusión de este tipo de sustancias, correspondiéndose los hallazgos intravítreos con la fracción libre de los tóxicos circulantes en sangre. De este modo, es posible una relación directa entre la concentración de tóxicos en el torrente sanguíneo y en el humor vítreo.

4.1. INCONVENIENTES DE SU ESTUDIO

El análisis del humor vítreo para la detección de drogas de abuso incluye una serie de desventajas relevantes que deben ser tenidas en cuenta para disponer de la mayor fiabilidad posible de dicha prueba en su presentación judicial.

En primer lugar, el escaso volumen presente de dicho fluido en sendos globos oculares limita los estudios que se pueden realizar, siendo más acusado en la fase más tardía de la vida de un individuo por el reemplazamiento del ácido hialurónico por el proteoglicano como principales componentes estructurales junto al glucógeno.

Por otra parte, se ha descrito el fenómeno de redistribución *post mortem* para ciertas drogas, ocasionando una liberación desde tejidos con mayor concentración hacia tejidos circundantes con menor concentración de las mismas. Algunos autores defienden la existencia de un cierto grado de difusión *post mortem* de algunas drogas de abuso desde el cerebro hacia el humor vítreo, problematizando su cotejo analítico. Por tanto, es posible la medición de concentraciones alteradas.

Las patologías, traumatismo y/o cirugías de los globos oculares *pre-mortem* pueden comprometer la validez de las muestras vítreas al alterar la barrera hematorretiniana y el consecuente examen de las presentes sustancias tóxicas. De la misma forma, el muestreo vítreo debe abortarse si la fiabilidad del análisis se desestabiliza por las condiciones de la matriz en general, así como rigidez, calcificación u osificación ocular.

Asimismo, los tóxicos hidrofílicos poseen mayor probabilidad de concentración en el humor vítreo similar a la sanguínea, a diferencia de las sustancias lipofílicas o con elevada afinidad proteicas que pueden representar concentraciones muy dispares en ambas matrices.

Realmente, la interpretación de resultados de muestras de la matriz vítreo resulta tener mayor dificultad que las muestras hemáticas o de orina en condiciones adecuadas, ya que los métodos analíticos que se aplican en la actualidad están calibrados y validados principalmente para estudios de plasma y orina.

Además, la detectabilidad de las drogas depende de una amplia serie de factores como el tipo de droga en cuestión, la vía de administración, la dosis y frecuencia de consumo, las diferencias individuales en el metabolismo, la separación temporal entre el momento de consumo y el de recolección, y la sensibilidad del método usado. Se producirá una menor razón de concentración humor vítreo/sangre antes de alcanzar el equilibrio. Junto a ello conviene resaltar también las relevantes limitaciones que acompañan el cotejo de drogas en el humor vítreo, como la posibilidad de investigación de drogas no detectables bajo un determinado nivel, de no poder indicar claramente la cantidad de droga ni el momento de consumo de la misma y de no disponer de técnicas analíticas lo suficientemente sensibles y específicas para la detección de ciertas drogas.

5. CONCLUSIONES

El análisis de drogas de abuso en el humor vítreo resulta

ser de suma esencia para concretar las causas, mecanismos y formas de muerte en el esclarecimiento de determinados hechos de interés forense. De esta forma, es posible informar sobre hábitos relacionados directa o indirectamente con el fallecimiento, como intoxicaciones esporádicas, adicciones o sobredosis.

El humor vítreo cuenta con una gran facilidad de obtención de muestras estériles de las cuales se permite detectar metabolitos específicos de drogas de abuso, aun a concentraciones bajas. Conjuntamente, existen compuestos químicos cuya detección es mayor en la matriz vítreo que en la sangre, así como la cocaína, la 6-monoacetilmorfina y la fenciclidina.

Actualmente, la utilización del humor vítreo con la finalidad de detectar drogas de abuso no se encuentra tan difundido y tampoco existen criterios uniformes universalmente sobre su análisis. A pesar de ello, hoy en día resulta ser provechosa la correlación existente sobre la concentración de etanol en el humor vítreo y en la sangre, cuya relación encontrada entre sendas matrices en dicho orden ronda 1.15-1.20:1, pues la fermentación *post mortem* no es significativa en el globo ocular. En esta línea, es conveniente una mejora de las técnicas de detección e interpretación de los resultados obtenidos que contengan umbrales de detección más bajos que los de otras matrices. Así, potenciar este tipo de estudios es muy ventajoso en investigaciones forenses al poder determinarse una gran cantidad de sustancias en muestras extraídas, incluso cuatro días después del fallecimiento de la persona.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a los responsables de la asignatura de química forense del grado de criminología de la Universidad Pablo de Olavide la oportunidad de escribir un artículo de libre temática en relación a la criminalística con la posibilidad de publicación en una revista científica reconocida nacionalmente, permitiendo visibilizar conocimientos que forman parte de dicha ciencia y demostrando su esencialidad en el esclarecimiento de hechos en investigaciones judiciales.

Referencias

- [1] Alvarado, A. T., Raudales, I. and Vega, J. P., "Determinación de alcohol post mortem: aspectos a considerar para una mejor interpretación," *Medicina Legal de Costa Rica*, vol. 25 no. 1, Sep 2008.
- [2] Akemi, A., Mozaner, D., Geraldo, E., Blanes, L., Doble, P. and Spinosa, B., "A Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method for Toxicological Analysis of MDA, MDEA and MDMA in Vitreous Humor Samples from Victims of Car Accidents," *Journal of Analytical Toxicology*, vol. 42, Sep 2018, doi: 10.1093/jat/bky044
- [3] Antonides, H. M., Kiely, E. R. and Marinetti, L. J., "Vitreous Fluid Quantification of Opiates, Cocaine, and Benzoylcegonine: Comparison of Calibration Curves in Both Blood and Vitreous Matrices with Corresponding Concentrations in Blood," *Journal of Analytical Toxicology*, vol. 31, Oct 2007.
- [4] Baniak, N., Campos-Baniak, G., Mulla, A. y Kalra J., "Vitreous Humor: A Short Review on Post-mortem Applications," *Clinical & Experimental Pathology*, vol. 5 no. 1, 2015, doi:

10.4172/2161-0681.1000199

- [5] Facal, S. S., "Estudio sobre detección de xenobióticos en humor vítreo en el campo de la medicina forense," *Fundación H. A. Barceló Posgrados*, 2017.
- [6] Mariño-Gaviria, D. J., "Detección post mortem de una nueva sustancia psicoactiva DOC en humor vítreo," *Colomb forense*, vol. 4 no. 1, pp. 7-14, Abr 2017, doi: <http://dx.doi.org/10.16925/cf.v4i1.1956>
- [7] Montefuso-Pereira, C. V. y Alves, L. M., "El humor vítreo como fluido de importancia clínica en ciencias forenses," *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*, vol. 50 no. 11, pp. 27-35, Mar 2016.
- [8] Pelander, A., Ristimaa, J. and Ojanperä, L., "Vitreous Humor as an Alternative Matrix for Comprehensive Drug Screening in Postmortem Toxicology by Liquid Chromatography-Time-of-Flight Mass Spectrometry", *Journal of Analytical Toxicology*, vol. 34, Jul/Ago 2010.



Álvaro Morales Rodríguez. Actualmente es miembro de la Universidad Pablo de Olavide, donde cursa las asignaturas del itinerario de ciencias forenses del cuarto curso del grado de criminología.