



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno Gatica Martínez Jessica 53 96 28 64 Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias Física 98089860 2. Datos del tutor Dr. Karo Michaelian Pauw 5. Datos del sinodal 1 Dra. Patricia Goldstein Menache 3. Datos del sinodal 2 Dr. lván Santamaría Holek 4. Datos del sinodal 3 Dr. Héctor Cruz-Manjarrez Flores 6. Datos del sinodal 4 Dra. Susana Orozco Segovia 7. Datos del trabajo Contribución de las Cianobacterias a la Producción de Entropía de la Tierra p. 91 2013

A mi mamá Gloria y a mis hijos Adler y Sayab

Agradecimientos

Al concluir este trabajo cierro un ciclo de risas, de tristeza, de alegrías, lágrimas, pero sobre todo de mucho aprendizaje.

Este camino estuvo lleno de gente maravillosa, agradezco al universo por haberme permitido conocer a un ángel extraordinario que es mi asesor, el Dr. Karo Michaelian, quien siempre me mostró su apoyo, de quien recibí palabras de aliento en los momentos más difíciles, quien me mostró la pasión por crear nuevas ideas, por romper paradigmas.

También agradezco a mis cuatro sinodales por aceptar ser parte de este trabajo.

Agradezco a la Dra. Patricia Goldstein por sus críticas a este trabajo, pero sobre todo por ser parte importante en mi formación como científica, aún recuerdo sus clases de Fenómenos Colectivos a las 8 de la mañana, siempre clara en sus explicaciones y siempre con una sonrisa; A la Dra. Susana Orozco Segovia, quien también fue mi maestra de Termodinámica, la recuerdo con mucho cariño porque después de un largo período de ausencia en la Facultad de Ciencias, llegué aterrada, sin recordar muy bien varios conceptos, sin embargo, ella siempre estaba dispuesta a resolverme dudas por más "simples"que fueran éstas. Le agradezco también sus críticas a este trabajo, pero sobre todo sus consejos y sus palabras de aliento; Al Dr. Iván Santamaría Holek, por sus consejos a lo largo de la carrera, por su apoyo y confianza en este trabajo; Y al Dr. Héctor Cruz-Manjarrez quien me enseñó un panorama distinto de lo que un científico puede hacer, gracias por las conversaciones sin fin que fueron determinantes para emprender mi nuevo proyecto.

También quiero agradecer a mis compañeros y amigos que han estado siempre presentes, aún en la distancia. De todos llevo un pedacito de lo que soy, me enseñaron a trabajar en equipo, a levantarme después de un tropiezo, a ver el mundo con otros ojos. A Rosa por ser uno de los seres más hermosos de este planeta, siempre dispuesta a escuchar y a dar. A Lucero, por ser la mejor de las compañeras, por mostrarme lo que es trabajar en equipo, no me canso de agradecer el momento en que la conocí. A Raúl de quien he tenido su amistad incondicional, quien fue mi apoyo en el momento más difícil, que sin cuestionarme estuvo siempre presente. A Roxana, quien me contagió de su entusiasmo y ganas de salir adelante. A la oficina (Sheila, Paola, Omar, Amín, Benoni, Martín, Liliana) por su amistad, por escuchar y animar a esta loca en sus decisiones. A Antonia, que me ha impulsado a seguir divulgando la ciencia. A Lety, Vero, Liz, Nidia, Darío...

Por supuesto, quiero agradecer a Abraham Alva, quien ha sido testigo presencial de este largo proceso, él ha sido mi apoyo y soporte para finalizar este trabajo. A mi tía Luisa y a mi mamá Gloria quienes con su esfuerzo y sacrificio me han ayudado a salir adelante.

Agradezco a DGAPA-UNAM por el apoyo brindado para realizar este trabajo y contribuir al proyecto IN112809, del mismo modo agradezco a CONACYT por su apoyo económico.

Índice

Agradecimientos	4
Objetivos	8
1 Introducción	9
1.1 Antecedentes	9
1.2 La Producción de Entropía de la Tierra	12
2 Cianobacterias	16
2.1 Fotosíntesis y Respiración	18
2.1.1 Centros de reacción	19
2.2 Mecanismos de Protección de las Cianobacterias	22
2.2.1 La evasión del estrés	23
2.2.2 Reducción del estrés originado por agentes protectores	23
2.2.3 La reparación de los daños	25
2.2.4 Desarrollo de mecanismos de adaptación al estrés	26
2.3 Mecanismos no fotosintéticos ó protectores de las cianobacterias	28
3 Termodinámica Irreversible	31
3.1 Sistema	31
3.2 Variables Extensivas e Intensivas	31
3.3 Estados de Equilibrio	32
3.4 Macroestados y Microestados	32
3.5 Termodinámica Fuera de Equilibrio	33
3.5.1 Equilibrio termodinámico local	33

3.6 Entropía
3.6.1 Producción de entropía local
3.6.2 2ª Ley de la Termodinámica
3.6.3 Variación de la entropía respecto al tiempo en un estado estacionario . 3
3.7 Teoría de Onsager
3.7.1 Procesos acoplados
3.7.2 Principio de Curie-Prigogine
3.8 Estados Estacionarios Lejos del Equilibrio
3.8.1 Estructuras disipativas
4 Ciclo del Agua 4
4.1 Cálculo de la Producción Global de Entropía de los Planetas 4
4.2 Ciclo Hidrológico
4.2.1 Evaporación
4.2.2 Energía del Ciclo Hidrológico
4.2.3 Vapor de agua en la atmósfera
4.2.4 Condensación
4.2.5 Movimiento de aire en la formación de nubes 5
4.2.6 Evapotranspiración
5 Desarrollo Experimental y Resultados 5
5.1 Experimento 1. Espectro de Absorción de las Cianobacterias
5.1.1 Elementos principales
5.1.2 Montaje experimental
5.1.3 Resultados
5.2 Experimento 2. Tasa de evaporación de las Cianobacterias 6
5.2.1 Elementos principales
5.2.2 Montaje experimental
5.2.3 Resultados
6 Conclusiones 8

Objetivos

El presente trabajo pretende ser un argumento sólido que muestre la influencia de las cianobacterias en la producción de entropía de la Tierra en el sistema Sol-Tierra, debida a la absorción y disipación de fotones de alta frecuencia. Por lo que también se busca determinar el espectro de absorción de las cianobacterias del ultravioleta hasta el infrarrojo y medir el aumento en la tasa de evaporación debido a las cianobacterias en la superficie del agua.

1 Introducción

1.1 Antecedentes

La vida se formó entre 3.8 y 4.0 mil millones de años atrás aproximadamente. El planeta estaba lleno de actividad volcánica, la atmósfera estaba formada probablemente por dióxido de carbón, nitrógeno, vapor de agua y algo de hidrógeno y metano. Debido a su fortuita ubicación en el sistema solar, a diferencia de sus vecinos cercanos, el agua puede coexistir en sus 3 estados: sólido, líquido y gaseoso.

El agua en su estado líquido da vida a la Tierra, los seres vivos más primitivos surgen en ella. Algunos de estos seres aún existen en la Tierra, ejemplo de ello son las arqueobacterias, bacterias moradas y las cianobacterias. Éstas últimas crearon una revolución en la Tierra, su capacidad de captar la luz del sol para obtener su materia prima del dióxido de carbono utilizando el H_2O , transformó la atmósfera del planeta llenándola de oxígeno. Mientras que realizando la fotosíntesis, absorbían la luz de la superficie del mar y aumentaban la tasa de evaporación, lo que permitió fomentar el ciclo del agua, este ciclo que nunca se rompe y que ha sido una de las razones termodinámicas de la vida.

El ciclo del agua, incluyendo la absorción y disipación de luz solar en la biósfera, es por mucho el más grande proceso de producción de entropía que ocurre en la biósfera de la Tierra. La vida desde esta perspectiva es una importante función termodinámica que actúa como catalizador del ciclo del agua, huracanes, y corrientes oceánicas para producir entropía (Michaelian, 2009), facilitado principalmente por las plantas y cianobacterias.

Las plantas y las cianobacterias tienen en común que son seres fotosintéticos, es decir, que transforman parte de la energía que captan del sol en energía química. Durante mucho tiempo se ha creído que es su única función a favor de los animales en los niveles más altos de la pirámide de la ecología. Pero si la función de las plantas y las cianobacterias es únicamente

Introducción

realizar fotosíntesis ¿Porqué siguen existiendo? ¿Porqué su mecanismo para absorber y disipar la radiación solar es cada vez más eficiente?¿Cuál es su función termodinámica real?

Se han realizado estudios para obtener la producción de entropía de una planta por el proceso de transpiración, se demostró que solo el 1% del trabajo termodinámico de una planta es realizar fotosíntesis, mientras que el resto se ocupa en evaporar agua (Hernández, 2009). Evolutivamente, de acuerdo con la Teoría de evolución por selección natural de Darwin, este proceso de transpiración de poca utilidad para la planta debía ser eliminado o suprimido.

Darwin en 1859 en su libro "El Origen de las Especies", plantea que la evolución es resultado de una lucha por la supervivencia en un ambiente hostil y aunque hasta la fecha la Teoría de Darwin sigue vigente, muchos de sus postulados han sido cuestionados, pues se encuentran algunas inconsistencias:

- "La evolución no es gradual, como Darwin suponía, sino que existen largos períodos de estasis puntuada por cambios abruptos.
- Existen evidencias que revelan que el organismo vivo puede controlar y hasta formar su propio ambiente físico y no solo al revés como lo plantea Darwin.
- No hay respuesta satisfactoria a la pregunta: ¿Qué está seleccionando la selección natural?
- No todas las especies han evolucionado a sistemas más complejos, basta mencionar a las procariotas, quienes siguen siendo los organismos más numerosos sobre la Tierra.
- Existen ciertos procesos, intensivos en energía, ocurriendo en sistemas vivos que no parecen tener razón adaptativa. Estos procesos no han sido eliminados por selección natural sobre la larga historia de la vida en la Tierra"(Michaelian, 2009a). Uno de estos procesos es la transpiración, que será el tema de esta tesis.

Por estas razones, creemos que un punto de vista termodinámico de la vida podría ser más prometedor. A continuación, resumimos algunos de los intentos más importantes para relacionar la termodinámica con la vida.

En 1886, Boltzmann sugiere que en general "la lucha de los seres vivos por la existencia, no es una lucha por materia prima, ni por la energía que existe en cualquier cuerpo en forma de

calor, sino una lucha por la entropía (entropía baja), la cual se vuelve disponible a través de la transición de energía del sol caliente a la Tierra fría"(Boltzmann, 1886).

En 1934, Onsager presenta su trabajo sobre sistemas alejados del equilibrio y propone las relaciones de reciprocidad que describen el acoplamiento de dos o más procesos irreversibles (NNTU).

En 1944, Schrödinger en su libro "What is life?" siguiendo con el planteamiento de Boltzmann, explica a la vida como un sistema termodinámico donde se produce entropía, la cual es una medida de la tasa de tendencia de la naturaleza para explorar microestados disponibles (Michaelian, 2010).

En 1977 Prigogine y Nicolis en su artículo "Estructuras Disipativas" explican la aparición de estructuras progresivamente más ordenadas como consecuencia de que éstas aumenten la velocidad de disipación de los gradientes de variables termodinámicas extensivas (Martínez- Castilla, 2010).

En 1988, Swenson y Tuvey sugieren que si el mundo físico selecciona aquellas dinámicas que minimizan los potenciales con la mayor rapidez posible, dadas las restricciones y si un flujo ordenado es más eficiente en reducir los potenciales que un flujo desordenado, entonces es de esperarse que se produzca orden, porque un flujo ordenado produce entropía con mayor rapidez que uno desordenado (Martínez-Castilla, 2010).

Michaelian en 2009 propone como teoría biótico general que la principal característica del origen de la vida y comienzos de la evolución es el crear un ciclo autocatalizador que conjunta a los procesos bióticos y abióticos, siendo el principal objetivo, incrementar la producción de entropía de la Tierra en su interacción con el ambiente solar. Este gran ciclo catalizador tiende hacia una mayor eficiencia en la producción de entropía (Michaelian, 2009). El origen de la vida, según Michaelian, está directamente asociado con la producción de entropía debido a la fuerte absorción y rápida disipación en calor de luz UV (alrededor de 260 nm) por ADN y ARN.

1.2 La Producción de Entropía de la Tierra

En 1983, I. Aoki et al. calcularon la producción de entropía de los planetas del sistema solar, utilizando una aproximación de flujo de calor.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dQ}{dt} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{2.1}$$

asumiendo que los espectros incidentes y emitidos son de cuerpos negros a temperaturas T_1 y T_2 respectivamente.

En el sistema termodinámico Sol – Tierra, la producción de entropía global de la Tierra se calcula como:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_e}{dt} - \frac{dS_i}{dt}$$
(2.2)

donde dS_e es la expulsión de entropía debida al albedo y a la radiación infrarroja que emana de la Tierra, y dS_i es el flujo de entropía hacia la Tierra debido a la radiación solar incidente.



Figura 2.1: En la figura se muestran fotones de alta energía provenientes del sol que se transforman en fotones de baja energía debido a la interacción de estos con la Tierra, incluyendo la biósfera

El 30% de la radiación saliente es debido al albedo, mientras que lo restante es atribuido a transformaciones por metabolismo en los procesos irreversibles, incluyendo a los sistemas vivientes que crecen y persisten para producir entropía. Es entonces cuando la excesiva transpiración de las plantas encuentra un sentido lógico en la evolución, pues a pesar del extraordinario costo de energía libre, cumple con la función termodinámica básica de incrementar la entropía global del sistema Sol-Tierra, logrando disipar fotones de alta energía con ayuda del ciclo del agua global y con ello un incremento en la producción de energía (Michaelian, 2011).

A parte de las plantas, las cianobacterias tienen también un papel esencial como catalizadores del ciclo de agua. En un estudio realizado en El Centro para la Ecología e Hidrología en Lancaster, Reino Unido se observó que la presencia de cianobacterias en un lago aumentaba el flujo de calor latente (en promedio entre 10 y $30W/m^2$). Es decir, había una mayor absorción de radiación solar en la superficie del lago y en consecuencia un incremento en la pérdida de calor hacia la atmósfera por evaporación (Jones et al., 2005).

Existe una capa en la superficie del mar de cerca de 1mm de espesor, que es la región de intercambio de masa, energía y momento con la atmósfera. Esta capa delgada tiene su propio ecosistema y tiene un alta densidad de materia orgánica (cerca de 10^4 mayor que la densidad en el agua más profunda). El material orgánico consiste en cianobacterias, diatomeas, virus, RNA/DNA libres y otros materiales orgánicos no vivos como lípidos, clorofila y otros pigmentos.

Este material orgánico vivo y no vivo está expuesto a altas intensidades de radiación solar, en particular a radiación U.V, altas concentraciones de metales pesados y condiciones inestables de temperatura y salinidad. A pesar de estas duras condiciones se ha encontrado que las cianobacterias no solo han desarrollado estrategias para sobrevivir en este ambiente tan extremo, sino que además, es propicio para su crecimiento.

A lo largo del tiempo se han ido formando nuevos pigmentos capaces de capturar aún más el espectro del sol y éstos se han ido incorporando a los sistemas fotosintetizadores sobre la historia evolutiva de plantas y bacterias. Un ejemplo de ello son los aminoácidos tipo micosporinas (MAAs), los cuales absorben luz en el UV. La mayoría de estos pigmentos no tienen un rol directo en la fotosíntesis, por lo que su existencia y evolución debe ser justificada en materia termodinámica a través de su importancia para la disipación del fotón y evaporación del agua (Michaelian, 2011).

Si el propósito de los pigmentos es proteger el sistema fotosintético, solo habría pigmentos absorbiendo en un rango de frecuencias dañinos al sistema fotosintético. Sin embargo, como se demuestra en esta tesis, las cianobacterias absorben en un gran rango de frecuencias que no tienen nada que ver con el sistema fotosintético. Entonces, ¿cuál es verdaderamente la función

de los pigmentos en las cianobacterias para absorber a tan diversas frecuencias? En esta tesis, argumentamos que los pigmentos existen para aumentar la disipación en calor de los fotones sobre un amplia región del espectro del sol y así producir la mayor producción de entropía posible dadas las restricciones físicas de la naturaleza de los componentes de los pigmentos de las cianobacterias.

Para comprender la importancia de la contribución de las cianobacterias a la producción de entropía de la Tierra, en los siguientes capítulos se mostrarán argumentos y datos experimentales. En el capítulo 2 se describe brevemente lo que son las cianobacterias y cómo se realiza la fotosíntesis en ellas, también se hará notar que no todos los pigmentos presentes en las cianobacterias son para realizar fotosíntesis.

En el capítulo 3 se explicará la segunda ley de la termodinámica, procesos acoplados, y las relaciones recíprocas de Onsager para entender cómo los estados estacionarios en el régimen lineal (entre flujos y fuerzas generalizadas) producen entropía a un ritmo mínimo consistente con las condiciones a la frontera y cómo evolucionan los estados estacionarios lejos del equilibrio.

En el capítulo 4 se describe el cálculo de la producción de entropía de los planetas, enfatizando la gran diferencia que tiene la Tierra con sus vecinos, debido a los procesos bióticos y abióticos que ocurren en ella, en particular, debido al ciclo del agua. La segunda parte de este capítulo describe las principales fases del ciclo del agua.

En el capítulo 5 se detallan los modelos experimentales, en este trabajo se realizaron dos experimentos, el primero de ellos tuvo como objetivo obtener el espectro de absorción de las cianobacterias en un rango de 200-750nm. Mientras que el segundo experimento tuvo como objetivo la obtención de aumento en la tasa de evaporación debido a las cianobacterias.

Para obtener la tasa de evaporación se montó un dispositivo de 3 cubetas, una de ellas con cianobacterias, la otra con cianobacterias y antialgas y la tercera solo agua potable. A lo largo del día se midió la temperatura de las paredes de las cubeta y de la superficie del agua, así como la humedad relativa.

El trabajo que a continuación se presenta, pretende argumentar con evidencias experimentales que efectivamente, las cianobacterias son importantes catalizadoras del proceso de producción

de entropía en el sistema Sol-Tierra.

2 Cianobacterias



Figura 3.1: Las cianobacterias son un tipo de bacterias procariotas, es decir, sin núcleo en su célula, pueden ser celulares o filamentosas, a veces viven en simbiosis con otros microorganismos formando una masa compacta musgosa y van creando mantos calcáreos, llamados estromatolitos (Chapman L. & Wilcox L, 2000)

El origen de las cianobacterias se extiende a unos 3.5 mil millones de años, cuando éstas aparecieron en las aguas costeras (Berner, 1999). Las cianobacterias son un tipo de bacterias procariotas, es decir, sin núcleo en su célula, pueden ser celulares o filamentosas, a veces viven en simbiosis con otros microorganismos formando una masa compacta musgosa y van creando mantos calcáreos, llamados estromatolitos (Chapman L. & Wilcox L., 2000).

Las cianobacterias son bacterias fotosintéticas que fabrican carbohidratos y oxígeno a partir del CO_2 y del H_2O , usando la luz solar como energía. La reacción puede escribirse como:

$$h\nu \downarrow$$

$$CO_2 + 2H_2O \quad \rightarrow \quad [CH_2O] + H_2O + O_2$$

Cianobacterias

Esta reacción ha sido la responsable de que a lo largo de la historia de la Tierra las cianobacterias sean los principales organismos creadores de oxígeno (Sleep N., 2001). Debido a que, para las cianobacterias el oxígeno no es un veneno, por el contrario les gusta, pudieron proliferar en el propio entorno oxigenado, alcanzando en poco tiempo niveles comparables a los de la atmósfera contemporánea, que es de 21 % de los gases de la atmósfera, convirtiendo a la Tierra en el único planeta del sistema solar con una atmósfera oxigenada (Wiechert U. 2002).



Figura 3.2: El origen de las cianobacterias se extiende a unos 3.5 mil millones de años, cuando éstas aparecieron en las aquas costeras (Berner, 1999)

Cuando el oxígeno fue suficientemente abundante en la atmósfera, con la ayuda de la radiación solar se fue formando el ozono(O_3) a partir de la combinación de una molécula normal biatómica con un átomo libre de oxígeno: $O_2 + O = O_3$. Por su capacidad de absorción de la radiación solar UV-B, letal si es intensa, el ozono contribuiría a que fuese más fácil la vida al descubierto en la superficie de los océanos y continentes, pues anteriormente los organismos vivos no recubiertos de capas protectoras se protegían cuando la luz era intensa, sumergiéndose, buscando la sombra o enterrándose (Falkowski P. et al., 2005).

La proliferación de las cianobacterias y del fitoplancton marino hicieron que el carbono quedase fijado en forma de materia orgánica planctónica y en parte enterrado en el fondo del mar, con lo que disminuyó también el CO_2 del aire (Wiechert U. 2002).

Las cianobacterias pueden ser de color verde-azules, pardas o negras, pueden vivir en casi cualquier hábitat donde hay agua, incluyendo ambientes tan extremos como desiertos o géiseres, también en casquetes polares o en ambientes acuáticos hipersalinos (Chapman et al., 2000).

2.1 Fotosíntesis y Respiración

En la estructura celular de las cianobacterias existen dos tipos morfológicos que separan los sistemas de membranas de las cianobacterias, uno es la membrana tilacoide, y el otro sistema es la membrana plasmática (la clorofila está libre en el citoplasma). Ambos tienen, parcialmente, componentes de transporte de electrones que tienen una función dual respiratoria – fotosintética acoplada en la membrana tilacoide, pero debido a la ausencia de clorofila es necesaria una cadena puramente respiratoria en la membrana plasmática (Peschek G., 1999).



Figura 3.3: Esquema de Cianobacteria. Se observa en la figura que la cianobacteria carece de núcleo (célula procariota), ya que no tienen una membrana nuclear que separe el material genético del citoplasma.

Las cianobacterias procariotas, a diferencia de las plantas y algas, contienen un complejo para colectar la luz que es llamado ficobilisoma y el complejo citocromo b_6f que es un componente crítico para el transporte de electrones fotosintético y respiratorio. La ficobilisoma es un complejo de membranas extrínseco y largo de cerca de 100 polipéptidos que se asocian con los centros de reacción, los cuales están incrustados en las membranas fotosintéticas o tilacoides.

La ficobilisoma está compuesta de un núcleo y subestructuras en forma de varillas, cada una contiene trímeros y hexámeros de ficobiliproteínas pigmentadas que son estabilizadas dentro del complejo por polipéptidos específicos, los cuales también sirven para establecer un flujo unidireccional de excitación de energía dentro de los centros de reacción fotosintética (ver figura 3.4). Cada ficobiliproteína tiene una subunidad α y β que está asociada con las cromóforas tetrapirrol lineal que son llamadas ficobilinas. Hay un gran número de cromóforas ficobilinas diferentes (como ficocianobilina, ficoeritrobilina y ficonobilina) que proveen al complejo con características espectrales distintas (Bailey S. & Grossman A., 2008).

En la mayoría de las cianobacterias ocurre el transporte de electrones solamente en los tilacoides, mientras que el flujo de electrones respiratorio se lleva a cabo tanto en los tilacoides como en el sistema de membrana citoplasmática (Vermaas W., 2001).



Figura 3.4: Estructura Ficobilisoma. Tomada de: Bailey S. and Grossman A. Photoprotection in Cyanobacteria: Regulation of Light Harvesting. Photochemistry and Photobiology. (84), 1412, 2008

2.1.1 Centros de reacción

Los centros de reacción fotosintética conducen a la separación de cargas entre una fracción especial de clorofila dimérica, el donador primario de electrones y una serie de aceptores de electrones creando así, oxidantes y reductores de energía al lado opuesto de la proteína. Los centros de reacción más abundantes son el fotosistema I y el fotosistema II (Mulkidjanian eta al., 1999).

Fotosistema II

Cuando las moléculas de clorofila están en contacto con un fotón, la energía de resonancia es creada y transferida a otra molécula de clorofila rodeando el centro de reacción. Esta energía vibracional es finalmente transferida al centro de reacción P680, el cual consta de un par de

moléculas de clorofila capaces de donar un electrón a la cadena de transporte de electrones (Ver figura 3.5). El electrón es transferido a una molécula de feofitina y plastoquinona Q_a antes de ser eventualmente capturada por la plastoquinona Q_b . Cuando la plastoquinona Q_b recibe 2 electrones, esta transporta los electrones al siguiente componente en la cadena de transporte de electrones; citocromo $b_6 f$. La plastocianina transfiere los electrones del citocromo $b_6 f$ al fotosistema l. Similar al transporte de electrones en la mitocondria, la transferencia de electrones de un complejo de proteína al siguiente, es acoplado con el bombeo de iones de hidrógeno dentro del tilacoide produciendo un gradiente de protones que es necesario para la síntesis ATP. Los electrones derivados de la disociación de las moléculas de agua reemplazan la pérdida de electrones desde el centro de reacción P680. Por cada dos moléculas de agua disociada, una molécula de oxígeno es producida y 4 iones de hidrógeno son liberados en el lumen (Ver figura 3.6) (Taiz & Zeiger, 2006).



Figura 3.5: Transferencia de la energía de excitación. La energía de excitación se transfiere al azar a pigmentos accesorios (antena) que absorben luz de longitud de onda creciente hasta alcanzar el centro de reacción en la clorofila, la cual transfiere un electrón excitado a un aceptor primario.

Fotosistema I





Figura 3.6: En esta figura se muestran los procesos del fotosistema I y el fotosistema II que suceden en la fotosíntesis de la cianobacteria.

Las funciones del fotosistema I son similares al fotosistema II en que un fotón crea energía de resonancia entre moléculas de clorofila, las cuales eventualmente causan una liberación del electrón en la cadena de transporte de electrones. El electrón es transferido al complejo FNR vía la portadora de ferredoxina móvil. Este es un complejo FNR donde NADPH es creado por NADP+, un ión de hidrógeno y dos electrones transferidos desde el fotosistema I. El ATP y NADP producidos durante las reacciones de luz dependiente son usados finalmente en el ciclo Calvin ó reacciones independientes de luz para producir glucosa (Ver figura 3.6)(Taiz & Zeiger, 2006).

Una diferencia importante entre las cianobacterias y plantas es que la estequiometría del fotosistema I y el fotosistema II en, por lo menos, algunas especies de cianobacterias es mayor, mientras que en las plantas superiores una cantidad igual de fotosistema I y fotosistema II es la regla, una posible explicación es la participación del fotosistema I en una cantidad significativa del flujo cíclico de electrones en torno a este fotosistema en el cual los electrones fluirían del fotosistema I a PQ y al citocromo $b_6 f$ y de ahí al fotosistema I de nuevo (Vermaas V., 2001).

2.2 Mecanismos de Protección de las Cianobacterias

La radiación UV-B (280 – 315 nm) representa solo una pequeña proporción del total de la radiación solar y menos de un 1 % del flujo solar total que alcanza la superficie terrestre, pero se trata de un rango de radiación altamente activa en términos biológicos, ya que los fotones de estas longitudes de onda presentan un alta energía efectiva biológica, es decir, son absorbidas por numerosos componentes celulares. La radiación UV-A (315-400 nm) puede ejercer un efecto nocivo en el proceso fotosintético (Culle et al., 1992), sin embargo, se han observado beneficios de esta banda en la fisiología de la cianobacteria, reduciendo procesos fotobiológicos como la actividad fotoliasa para reparar el daño en el ADN o estimulando la actividad nitrato-reductasa (Viñegla, 2000).

Las especies de fitoplancton han evolucionado su habilidad para aclimatarse de manera efectiva a la radiación UV–B en respuesta a las variaciones de niveles UV a lo largo de latitudes, estaciones y profundidades, las cuales les darían algunas ventajas competitivas sobre especies con tolerancia limitada al estrés por radiación (Montecino et al., 2001).

Las cianobacterias, en particular, se caracterizan por su habilidad de florecer en ambientes altamente fluctuantes respecto a parámetros físicos y químicos, tales como disponibilidad de nutrientes, calidad e intensidad de luz, temperatura y condiciones osmóticas. Muchas de las respuestas al cambio de luz ambiental modifican las características estructurales y funcionales del aparato fotosintético.

Para evitar los daños celulares, las cianobacterias han desarrollado en general cuatro tipos de estrategias básicas: (Roy, 2000; Cockell & Knowland, 1999)

- 1. La evasión del estrés: lo que se logra con respuestas como el alejamiento de la fuente o de aquello que lo origina.
- 2. **Reducción del estrés originado**; por medio de agentes protectores que funcionan como pantallas solares y / o tienen actividad antioxidante
- 3. La reparación de los daños, causados principalmente en el material genético, mediante fotorreactivación, reparo por escisión ó reparo por recombinación
- 4. El desarrollo de mecanismos de adaptación al estrés

2.2.1 La evasión del estrés

Evasión de respuesta de las cianobacterias móviles La evasión de la radiación solar alta por la migración hacia las profundidades en esteros ó sedimentos, sin duda parece ser una estrategia de las cianobacterias que resulta en su tolerancia a hábitats expuestos a los rayos UV y la radiación visible alta sin el problema de la exposición directa a largo plazo y la necesidad de aclimatación fisiológica. En efecto, en los pocos casos investigados el contenido de la célula en general de los principales pigmentos captadores de luz se mantuvo, permitiendo a las células tomar ventaja de la baja tasa de flujo de los fotones, como temprano en la mañana, en la tarde y en los períodos nublados.

2.2.2 Reducción del estrés originado por agentes protectores

Existen compuestos absorbentes de radiación ultra violeta (RUV) que son usados como pantallas protectoras. Una pantalla protectora representa un mecanismo pasivo para proteger; la radiación UV es absorbida por la pantalla protectora y no puede interactuar con las células como objetivos potenciales, ya que la absorción depende de la concentración de un compuesto y del paso de luz ofrecido a la radiación incidente, las concentraciones de sustancias absorbentes requeridas por un microorganismo deben ser altas, lo que requiere un esfuerzo metabólico significativo (ver tabla 3.1).

Absorción Región UV		Absorción Región Visible	
Compuesto	Máx. Absorción	Compuesto	Máx. Absorción
Grupo péptido Región Aromática ¹	180 – 230 nm 240 – 300 nm	Carotenoides Ficobilisomas ²	400 - 500 nm 540 - 655 nm
Ácidos Nucleicos	240 – 275 nm	Clorofila	400 – 500 nm y
Aminoácidos tipo Micosporinas	300 – 360 nm		600 - 700 nm

Tabla 3.1: Tabla que muestra compuestos absorbentes de las cianobacterias en la región UV (Schmid, 2001) y también compuestos absorbentes de las cianobacterias en la región visible (Martínez, 2003 & Básaca, 2009).

1 Tirosina, triptofano y fenilalanina

2 ficoeritrina, ficocianina y aloficocianina

La familia de sustancias conocidas como *miscosporinas (MAAs)* abarca una serie de sustancias incoloras, bajo peso molecular, compuestos solubles al agua, los cuales tienen un máximo de absorción dentro del rango de la radiación solar UV. En las cianobacterias un nivel constitutivo de MAAs aparecen para estar presentes bajo todas las condiciones de crecimiento (Castenholz

et al., 2000).

Los MAAs poseen características de compuestos iónicos con una temperatura de desnaturalización alta y una alta solubilidad al agua. Los máximos de absorción se encuentran en el intervalo de 310-360 nm y sus espectros se caracterizan por mostrar solo un máximo de absorción con un ancho de banda de aproximadamente 20 nm (Karentz, 1994; Carrol & Shick, 1996). Los MAAs poseen un alta fotoestabilidad (Conde et al., 2000) y una baja emisión de fluorescencia (conde et al., 2002; Misonu et al., 2003); estas últimas propiedades apoyan el papel fotoprotector que les atribuyen algunos autores a los MAAs.

Pigmentos Vaina Las vainas cianobacteriales comúnmente son coloreadas. Del amarillo al café son los colores más comunes, pero también los hay rojo, azul y negro. La coloración amarillo a café es debido a la presencia de citonemina, un pigmento que absorbe el azul y el UV.

La separación por citonemina es más eficiente en longitudes de onda más largas del UV. (máx \sim 384 nm). La absorción de la citonemina también es fuerte en la región azul/ violeta, pero disminuye grandemente a longitudes de onda más largas.

La presencia y distribución del tiempo y espacio de las cianobacterias que producen citonemina en la naturaleza implica que el pigmento es un factor importante para el estado físico en ambientes de alta exposición temporal metabólica.

Protección por carotenoides La absorción máxima por carotenoides ocurre principalmente en el rango espectral visible (400*nm*) y algunos tienen un pequeño pico de absorción en la región UV-B. Su función como pigmentos detectores de radiación UV es mínimo.

En las cianobacterias, los carotenoides se producen en la membrana celular exterior, así como en los tilacoides y durante la exposición a largo plazo de alta irradiancia natural ó artificial, tasas muy altas de carotenoides combinadas con clorofila a y ficobilinas presentan normalmente como resultado una disminución en el contenido de los dos últimos pigmentos.

Células cianobacteriales con altas proporciones de carotenoides de clorofila/ficobilina son mucho más capaces de tolerar altas intensidades de luz, particularmente a temperaturas subóptimas de crecimiento. La inhibición UV. se esperaría que fuera acentuada a temperaturas subóptimas

Cianobacterias

debido a que las temperaturas dependen del proceso de reparación biosintética. En muchos casos el cambio de altas tasas de carotenoides clorofila/ficobilina en cianobacterias están en respuesta a la baja disponibilidad de nutrientes, incluyendo nitrógeno (Coller & Grossman, 1992).

En las cianobacterias también parece ser que los carotenoides tienen un rol indirecto de protección a la radiación UV funcionando como antioxidantes, productos de fotosensibilización, tales como un triplete de clorofila, singulete de O_2 , radicales peroxi y también como inhibidores de radicales libres (Whiton et al., 2000).

2.2.3 La reparación de los daños

Tolerancia a la radiación UV que requiere reparación activa o síntesis *de Novo* La aclimatación de células a la radiación UV debe involucrar mecanismos de reparación activa en los cuales los objetivos dañados son parcialmente sustituidos ó el daño es reparado sin necesitar la síntesis *de Novo* de todos los componentes.

Algunas cianobacterias pueden prosperar en los fuertes flujos de la radiación UV, incluso sin los componentes de la protección solar. Esto implica que debieron haberse adaptado para poseer eficientes mecanismos de reparación sintética.

Reparación del daño del ADN En la fotorreactivación de la luz UV–A/ azul es usada por la encima fotoliasa para dividir los dímeros de pirimidina causados por la exposición a la radiación UV–B/C.

Las fotoliasas cianobacteriales contienen dos cromóforas. La cromófora captadora de luz que transfiere energía de excitación al grupo activo FADH es una diazaflavina (máxima absorbancia a 437 nm), las cuales expanden las capacidades fotoreactivas del UV–A en el azul.

Reparación de la maquinaria fotosintética Después de la exposición aguda a la radiación UV, si los tratamientos posteriores son moderados por lo menos una recuperación parcial puede ocurrir; el fotosistema II reanuda la actividad y los contenidos específicos de los fotopigmentos blanqueados. Esta respuesta debe ser simplemente debido a un incremento en la expresión de genes que codifican reemplazos para el daño molecular.

2.2.4 Desarrollo de mecanismos de adaptación al estrés

Para acomodar las fluctuaciones de intensidad o calidad de luz rápidamente, el aparato fotosintético puede ser modificado en minutos. Estas modificaciones de corto tiempo se refieren a "transiciones de estado" y no requieren síntesis de proteínas.

Así las cianobacterias también son capaces de alterar

- 1. El número total de fotosistemas
- 2. La tasa de fotosistema I a fotosistema II
- La estructura de los ficobilisomas en respuesta a cambios prolongados en la luz ambiental (Aquí sí requiere síntesis de proteínas)

Además, cuando la intensidad de la luz es muy alta puede causar fotoinhibición ó daño a los centros de reacción del fotosistema II que resulta en un declive en el rendimiento cuántico de la geeración del O_2 . Las cianobacterias pueden modificar la composición del fotosistema II en luz alta, lo cual hace que los centros de reacción del fotosistema II sean menos susceptibles a la fotoinhibición.

Transiciones de estado Debido a que las antenas colectoras de luz asociadas con el fotosistema I y el fotosistema II tienen eficiencias diferentes de absorción de la energía de excitación a través del espectro visible, no es poco común que un fotosistema reciba más energía de excitación que el otro.

Las células pueden acomodarse al cambio espectral del ambiente, ajustando la distribución de la energía de excitación entre los dos fotosistemas. La iluminación de células cianobacteriales con luz que es absorbida preferentemente por los ficobilisomas pueden resultar en exceso de excitación del fotosistema II. Esto acciona una rápida redistribución de la energía de excitación, tal que proporcionalmente, más de la energía absorbida excita al fotosistema I, bajo estas condiciones las células estan en el estado 2.

En contraste, la iluminación que favorece la excitación del fotosistema I causa relativamente más energía de luz recolectada para ser dirigida al fotosistema II, bajo estas condiciones las células están en el estado I.

Cianobacterias

Luz alta y fotoinhibición Las formas en las cuales los organismos fotosintéticos se ajustan al exceso de excitación es la mayor importancia comercial, ecológica y potencial.

El exceso de excitación de los centros de reacción fotosintética pueden guiar a la fotoinhibición ó a un declive en el rendimiento cuántico de la fotosíntesis que debe reflejar el daño de los centros de reacción del fotosistema II.

A bajas intensidades de luz, la tasa de transporte de electrones fotosintéticos es proporcional a la densidad de flujo de fotones y daños a polipéptidos³ D_1 que pueden ser removidos desde los centros de reacción y rápidamente reemplazados por nuevos D_1 sintetizados.

A altas intensidades de luz, la tasa a la cual los centros de reacción del fotosistema II es dañado, excede la tasa de reparación lo que resulta en un declive en el rendimiento cuántico de la fotosíntesis.

Control de la estequiometría del sistema En las cianobacterias existe una variabilidad del campo cuántico de la fotosíntesis para la luz absorbida por la clorofila a. Esta variabilidad es dependiente a las condiciones de luz durante el crecimiento y tiene correlación con los cambios en la composición de los pigmentos celulares. Un ejemplo de este ocurre en un experimento donde el crecimiento de las células en luz blanca débil tenía mayor tasa de fotositema l:fotosistema II que las células que crecen en luz blanca fuerte. Es decir, las cianobacterias tienen la habilidad de modular las tasas de fotosistema l:fotosistema II en respuesta a intensidades y calidad de luz.

Adaptación cromática complementaria En las cianobacterias los niveles de nutrientes, la cantidad de luz y la calidad de luz puede alterar dramáticamente la composición de las ficobilisomas. La habilidad de algunas cianobacterias para alterar la composición de ficocianina/ficoeritrina (ficocianina tiene una absorbancia máxima en 620 nm y la ficoeritrina tiene una absorbancia máxima en 565 nm) de las ficobilisomas les permite absorber eficientemente las longitudes de onda de la luz que prevalecen en el ambiente. Las respuestas de las cianobacterias a la calidad de luz son:

1. las cianobacterias pueden alterar el tamaño y número de las ficobilisomas, pero no alteran

³Los polipéptidos D_1 y D_2 forman parte del fotosistema II y tienen ligadas cuatro moléculas de clorofila a, dos feofitinas, un β -caroteno y un hierro no hemínico. Dos de estas clorofilas forman probablemente el donador primario fotoquímico P680 del fotosistema II (Yocum, 1986)

marcadamente las características de absorbancia de las ficobilisomas.

- 2. Las cianobacterias pueden alterar los niveles de ficoeritrina en las ficobilisomas.
- 3. Los organismos pueden modular los niveles de ficoeritrina y ficocianina de las ficobilisomas a través de un proceso llamado: adaptación cromática complementaria

Cambios en el aparato fotosintético La limitación de Nitrógeno (N) yAzufre (S) lleva a un declive en el transporte de electrones fotosintéticos y en general a una pérdida de pigmentación. La generación del O_2 y la actividad del fotosistema II declinan dramáticamente en paralelo con la pérdida de la ficocianina y la aloficocianina contenida en la célula. Un decremento en la actividad del fotosistema II durante la deprivación de nutrientes debe ser ventajosa si en la ausencia de procesos anabólicos la formación de moléculas de clorofila excitadas que sean incapaces para transferir energía a los centros de reacción fotosintética podría generar especies oxigénicas tóxicas. El mantenimiento de niveles altos de zeaxantina debe ser benéfico para las células limitadas de nutrientes, ya que la zeaxantina debe funcionar en disipar la energía de excitación absorbida por moléculas de clorofila.

Degradación de las ficobilisomas Las células cianobacteriales a las que les falta un gran número de diferentes nutrientes, pierden su pigmentación en un proceso conocido como clorosis ó blanqueamiento. En algunos casos la clorosis envuelve a la degradación activa de pigmentos, mientras en otros casos no hay degradación sino una suspensión en la síntesis de pigmento. Aunque la célula continúa dividiendo en una dilución consecuente de los pigmentos.

2.3 Mecanismos no fotosintéticos ó protectores de las cianobacterias

En secciones anteriores se mencionó la importancia de la fotosíntesis y los diversos mecanismos de protección en las cianobacterias, elementos relevantes para la subsistencia de éstas a lo largo de su historia evolutiva, según la Teoría de Darwin.

En esta sección, se mostrarán mecanismos existentes en las cianobacterias que no son fotosintéticos, ni protectores, pero que están presentes en ellas, aunque aún no se haya encontrado su razón adaptativa desde el punto de vista biológico.

A lo largo de la historia evolutiva de las cianobacterias, distintos pigmentos a la clorofila han aparecido para absorber una porción cada vez mayor de la región intensa del espectro solar, tales pigmentos se sabe que tienen poco ó ningún efecto sobre la fotosíntesis.

Existen mecanismos complejos en las cianobacterias que disipan fotones directamente en calor, pasando por alto, completamente a la fotosíntesis(Moisan & Mitchell, 2001). Estos mecanismos vienen en un número distinto de clases y operan induciendo la desexcitación de la clorofila, usando enzimas y proteínas especializadas. Podemos describir estos mecanismos en: constitutivos, inducibles y sustentados.

Los **mecanismos constitutivos** permiten el cruce de intersistemas de la molécula de clorofila excitada a un triplete, de larga duración, estados que subsecuentemente son desexcitados por la transferencia de energía a los carotenoides.

Los **mecanismos inducibles** son los mecanismos que pueden ser regulados por el propio organismo, por ejemplo, cambiando el PH del lumen que causa la produccion de enzimas especiales que permiten la desexcitación no fotoquímica de la clorofila. Los **mecanismos sustentados** son similares a los mecanismos inducibles, pero han sido adaptados al estrés ambiental en un largo plazo.

Hasta ahora, estos mecanismos fueron considerados válvulas de seguridad para la fotosíntesis protegiendo al aparato fotosintético contra el daño de luz inducida. Sin embargo, su existencia y evolución pueden ser entendidas desde el punto de vista termodinámico, ya que aumentan el potencial de producción de entropía del organismo mediante el aumento en las tasas de transpiración (Michaelian, 2010).

Por ejemplo, las cianobacterias que viven en el hielo del Antártico a profundidades de 2m absorben radiación solar, lo que causa la formación de agua líquida dentro del hielo, a pesar de que la temperatura del aire exterior pueda estar muy por debajo del punto de congelación. Este calentamiento que viene desde la profundidad, aumenta la ablación y sublimación del hielo que las recubre a tasas de hasta 30 cm/año (Priscu et al., 2005).

Otro ejemplo importante que muestra la tasa de transpiración de las cianobacterias, es en un estudio realizado en el Centro para la Ecología e Hidrología en Lancaster, donde se observó que la presencia de cianobacterias en un lago aumentaba el flujo de calor latente entre 10 y 30 W/m^2 (Jones et al., 2005), es decir, había una mayor absorción de la radiación solar en la superficie del

Cianobacterias

lago y en consecuencia un incremento en la pérdida de calor hacia la atmósfera por evaporación.

Aunque, desde el punto de vista biológico no se encuentre ninguna razón adaptativa para estos mecanismos, existe la posibilidad de encontrar la respuesta desde un punto de vista termodinámico considerando a las cianobacterias como una fuente de producción de entropía, la cual es indispensable para que se mantengan en un estado estacionario. De igual modo, este mecanismo de las cianobacterias de mantener el metabolismo con grandes tasas de transpiracion, se puede explicar como la tendencia que tienen los procesos termodinámicos a producir la mayor cantidad de entropía posible, dadas las restricciones.

3 Termodinámica Irreversible

3.1 Sistema

El *sistema termodinámico* es una región del universo bajo estudio. El *universo*, excepto el sistema, se conoce como *alrededores*. El sistema es separado por el resto del universo por una frontera que puede ser hipotética o no, pero por convención delimita un volumen finito (Callen, 1985).

Los alrededores pueden ser permeables o no por flujos de masa, calor y trabajo. Si ninguno de estos flujos está permitido, el sistema es **aislado** (Callen, 1985).

Un sistema se dice que es **cerrado** cuando existe una frontera que es permeable con respecto a la energía, pero impermeable al paso de la materia, por lo que puede intercambiar calor y trabajo con los alrededores (Callen, 1985).

Un sistema se dice que es **abierto** cuando existe un intercambio de flujos de masa, calor, trabajo con sus alrededores (Callen, 1985).

3.2 Variables Extensivas e Intensivas

Los parámetros macroscópicos V, N_1 , N_2 , ..., N_r tienen una propiedad común que probará ser muy significativa. Si suponemos que tenemos dos sistemas idénticos y ahora observamos que estos dos sistemas se juntan como un solo sistema, el valor del volumen para el sistema compuesto es justo dos veces el valor del volumen para un solo subsistema. Igualmente, cada uno de los números molares del sistema compuesto es dos veces lo que para un subsistema. Los parámetros que tienen valores en un sistema compuesto igual a la suma de los valores en cada subsistema son llamados **parámetros extensivos** (V, U, H, S)(Zemansky, 1987). Las **variables intensivas** son variables locales que se caracterizan por estar definidas en cada pequeña región del sistema. En un sistema en equilibrio, las variables intensivas tienen el mismo valor en todo el espacio de una misma fase (T, P)(Zemansky, 1987).

3.3 Estados de Equilibrio

En sistemas aislados hay una tendencia a evolucionar hacia estados en los cuales las propiedades están determinadas por factores intrínsecos y no por condiciones iniciales, es decir, son sistemas simples que macroscópicamente están caracterizados completamente por la energía interna U, el volumen V y los números molares $N_1, N_2, ..., N_r$ de los componentes químicos. Tales estados terminales simples son por definición independientes del tiempo y son llamados *estados de equilibrio* (Aguiéev, 2005).

3.4 Macroestados y Microestados

Microestado. Un microestado del sistema queda determinado indicando el número de partículas que hay en cada estado cuántico. Si fuesen partículas discernibles tendríamos que decir además qué partículas se encuentran en cada estado cuántico (Alonso, 1971).

Macroestado. Un macroestado del sistema queda determinado especificando un número suficiente de variables termodinámicas para quedar completamente definido desde un punto de vista macroscópico. Estas variables incluyen: volumen, presión, temperatura, número de partículas N_i del sistema. El macroestado termodinámico de un sistema corresponde a un número enorme de microestados diferentes (Alonso, 1971).

La hipótesis ergódica nos dice que: *"un sistema aislado pasa sucesiva y uniformemente por todos los microestados accesibles"*, es decir, todos los microestados tienen la misma probabilidad. Así el macroestado que tenga el máximo número de microestados es el macroestado más probable (Callen, 1985).

Cuando hay pequeños cambios en la distribución del macroestado inicial y dan lugar a grandes

variaciones en el número de microestados, indica que el sistema está lejos del equilibrio, pero si un pequeño cambio en la distribución del macroestado inicial no cambia apreciablemente el número de microestado, el sistema estará cerca del equilibrio (Alonso, 1971).

3.5 Termodinámica Fuera de Equilibrio

3.5.1 Equilibrio termodinámico local

El equilibrio termodinámico tiene lugar solo en regiones pequeñas, pero todavía macroscópicas (10²³ partículas) de un sistema fuera de equilibrio. En este caso, las magnitudes termodinámicas macroscópicas las cuales caracterizan al sistema en su totalidad se convierten en funciones de las coordenadas espaciales y del tiempo. La existencia de equilibrio local indica la posibilidad de aplicación de cualesquiera relaciones termodinámicas de equilibrio en un punto dado de un medio continuo fuera de equilibrio.

Cuando hay equilibrio local los valores de las funciones termodinámicas en un elemento de volumen dado se determinan a partir de los valores de los parámetros termodinámicos de dicho elemento de volumen, es decir, no dependen del estado de los elementos de volumen vecinos del sistema fuera de equilibrio. Esto significa que las funciones termodinámicas extensivas de todo el sistema, tales como la entropía, la energía interna, la energía de Gibbs, etc, son la suma de las magnitudes de cada elemento físicamente infinitesimal de volumen. La aditividad de las funciones termodinámicas extensivas equivale al hecho de que la energía de interacción de un elemento de volumen en equilibrio local con la parte restante del sistema es pequeña en comparación con la energía de interacción de las partículas que se encuentran dentro del elemento dado de volumen. La condición de aditividad de las propiedades termodinámicas ex-tensivas demuestra la independencia de las fluctuaciones de las magnitudes termodinámicas en los diferentes elementos de volumen de un sistema fuera de equilibrio (Groot & Mazur, 1984).

Cuando un sistema se encuentra fuera de equilibrio, la presencia de flujos provoca que las variables termodinámicas asuman valores diferentes en diferentes regiones del mismo y que éstos puedan variar en el tiempo.

La hipótesis de equilibrio local consiste en considerar que las relaciones de equilibrio termodinámico son válidas para las variables asignadas a un volumen elemental $\Delta V(x, t)$, si consideramos un volumen V formado por pequeños elementos de volumen ΔV , de tal forma que ahora las variables termodinámicas (temperatura, presión y potencial químico, etc) se expresan en términos de posición y tiempo (Groot & Mazur, 1984):

 $T = T(x,t) \qquad P = P(x,t) \qquad \mu = \mu(x,t)$

3.6 Entropía

La propiedad fundamental de las coordenadas generalizadas consiste en que se conservan, es decir, que en un sistema aislado permanecen constantes. La única manera de que cambien es mediante la interacción con el medio. Esta afirmación es válida para todas las coordenadas generalizadas, excepto la entropía. La particularidad distintiva de la entropía es que crece en el interior del sistema como consecuencia del desarrollo de cualquier proceso fuera de equilibrio (Groot, 1968).

Esto, relacionado con el hecho de que, según la ley de conservación de la energía, el equivalente energético del trabajo "perdido" no puede desaparecer, sino que debe manifestarse en forma de energía de otro tipo. La práctica demuestra que el trabajo perdido se transforma en el calor $\delta_i Q$ (calor de disipación), aunque no siempre totalmente (Groot, 1968).

Por cuanto el calor es proporcional a la función de estado S(entropía), entonces para un sistema termodinámico en equilibrio local, con ayuda de la magnitud S es posible caracterizar toda la diversidad de procesos fuera de equilibrio. La función que puede caracterizar cualquier proceso fuera de equilibrio en un sistema termodinámico en equilibrio local es la siguiente (Groot, 1968):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e s}{dt} + \frac{d_i s}{dt}$$

3.6.1 Producción de entropía local

La termodinámica de procesos irreversibles, parte de considerar que se debe cumplir la segunda ley de la termodinámica como una ley local; Si suponemos que el sistema tiene r partes(Groot, 1968):

$$d_i s = d_i s^1 + d_i s^2 + \ldots + d_i s^r \ge 0$$

donde para cada una de las partes

$$d_i s^k \ge 0$$

Si denotamos a la entropía por unidad de volumen como s = s(x, t), las ecuaciones anteriores se pueden escribir como:

$$d_i s \ge 0$$

Si definimos a la producción de entropía local $\sigma(x, t)$ como el cambio de la densidad de entropía con el tiempo, entonces tendremos que:

$$\sigma(x,t) \equiv \frac{d_i s}{dt} \ge 0$$

De forma tal que,

$$\frac{d_i s}{dt} = \int_V \sigma(x, t) dV$$

De Donder expresó la producción de entropía por unidad de tiempo, en términos de las tasas de varios procesos irreversibles y fuerzas termodinámicas.

En 1945 se muestra (Prigogine, 1997) que, para un sistema con flujos linealmente proporcional a las fuerzas generalizados, el estado estacionario corresponde al mínimo de producción de entropía por unidad de tiempo $\sigma = \frac{d_i S}{dt}$ En equilibrio $\sigma = 0$, la producción de entropía se desvanece, mientras que en el régimen lineal alrededor del equilibrio σ es mínimo (Prigogine, 1997).

3.6.2 2ª Ley de la Termodinámica

De acuerdo a los principios de la termodinámica, uno puede introducir para cualquier sistema macroscópico una función de estado S, la entropía del sistema, la cual tiene las siguientes propiedades (Callen, 1985):

La variación de la entropía dS debe ser escrita como la suma de dos términos

$$dS = d_e s + d_i s$$

donde $d_e s$ es la entropía dada al sistema por sus alrededores y $d_i s$ la entropía producida dentro del sistema.
La segunda ley de la termodinámica establece que d_iS debe ser cero para transformaciones reversibles (o en equilibrio) y positiva para transformaciones irreversibles del sistema:

$$d_i s \ge 0$$

La entropía dada d_eS por otro lado, debe ser positiva, cero, ó negativa dependiendo de la interacción del sistema con sus alrededores.

3.6.3 Variación de la entropía respecto al tiempo en un estado estacionario

En un estado estacionario donde $\frac{dS}{dt} = 0$, entonces

$$-\frac{d_e s}{dt} = \frac{d_i s}{dt}$$

Esto significa que la entropía de un estado estacionario no puede aumentar y que la entropía surgida en un proceso fuera de equilibrio no puede permanecer en el sistema y "sale" al medio, aumentando la entropía de este último. En otras palabras, es como si el estado estacionario estuviera "saturado" de entropía. Pero de un sistema aislado no puede salir nada, por lo cual no puede haber un estado estacionario. Se puede afirmar, entonces, que los procesos estacionarios no tienen lugar en los sistemas aislados (Aguiéev, 2005).

3.7 Teoría de Onsager

Existen un gran número de leyes fenomenológicas que describen los procesos irreversibles en forma de proporcionalidades, como: La ley de Fourier (flujo calorífico y gradiente de temperatura), la ley de Fick (flujos de materia de un componente en una mezcla y su gradiente de concentración), la ley de Ohm (corriente eléctrica y gradiente de potencial). Cuando dos o más de estos fenómenos ocurren simultáneamente, interfieren y dan lugar a nuevos efectos. Estos fenómenos están descritos por relaciones fenomenológicas, en el sentido de ser leyes comprobadas experimentalmente, pero no forman parte de una teoría amplia de procesos irreversibles. Un punto de vista general falta en estas consideraciones y en especial no se ha realizado ninguna conexión entre fenómenos cruzados que surja de la interferencia mutua entre dos o más efectos irreversibles (Groot & Mazur, 1984).

Una teoría realmente sistemática y general de la termodinámica de los procesos irreversibles

puede basarse en una teoría publicada en 1933 por Onsager y refinada por Casimir. La ocurrencia de los fenómenos irreversibles tiene su origen en una serie de causas, tales como un gradiente de potencial o una afinidad química. Estas magnitudes usualmente se denominan fuerzas en la termodinámica de los procesos irreversibles. Estas "fuerzas" originan ciertos fenómenos irreversibles, tales como el flujo de calor, difusión de materia, corriente eléctrica y velocidad de reacción química. Estos fenómenos se denominan conjuntamente flujos (Groot & Mazur, 1984).

En general, cualquier fuerza puede dar lugar a cualquier flujo. Por tanto, los fenómenos irreversibles pueden expresarse por relaciones fenomenológicas del tipo general

$$J_i = \sum_{k=i}^{n} L_{ik} X_k \qquad (i = 1, 2, 3, \dots, n),$$

que establecen que cualquier flujo es causado por contribuciones de todas las fuerzas. Los coeficientes L_{ik} (i,k=1,2,...,n) se llaman coeficientes fenomenológicos. Los coeficientes L_{ik} con $i \neq k$ están conectados con los fenómenos de interferencia: son ejemplos el coeficiente de difusión térmica, el coeficiente de Dufour ¹ y otros.

3.7.1 Procesos acoplados

Los fenómenos naturales raramente ocurren de modo aislado. En general, varios fenómenos suelen ocurrir de forma acoplada. Ejemplo de ello son los fenómenos electrocinéticos de diversas formas de transporte a través de membranas. En estas circunstancias flujos y fuerzas impulsoras implicados presentan algún tipo de dependencia mutua.

Supongamos que tienen lugar dos procesos, 1 y 2 para los que definimos sus correspondientes flujos J y fuerzas X conjugadas por relaciones lineales. En condiciones no demasiado extremas, se tiene:

$$J_{1} = L_{11}X_{1} + L_{12}X_{2}$$

$$J_{2} = L_{21}X_{1} + L_{22}X_{2}$$
(4.1)

donde L_{11} y L_{22} son los coeficientes fenomenológicos directos de cada proceso, mientras que L_{12} y L_{21} son los coeficientes fenomenológicos de acoplamiento que dan cuenta del efecto producido

¹El efecto Dufour se refiere a la diferencia de temperatura como consecuencia de un gradiente de concentración, el factor proporcional se denomina coeficiente Dufour.

por cada fuerza sobre los flujos no conjugados, con los que puede presentar acoplamiento.

3.7.2 Principio de Curie-Prigogine

Las relaciones expresadas en (4.1) se refieren a una situación no demasiado alejada del equilibrio, con el fin de que las relaciones lineales sean suficientemente válidas. Por otra parte, los flujos y las fuerzas de algunos fenómenos son magnitudes vectoriales (difusión, conductividad, etc.) mientras que para otros fenómenos (por ejemplo, reacciones químicas) se trata de magnitudes escalares. Se entiende que no sea posible el acoplamiento de fuerzas escalares con flujos vectoriales (conocido como Principio de Curie–Prigogine). No obstante, puede existir acoplamiento entre reacciones químicas y transporte de masa o de carga eléctrica cuando existe una limitación espacial, tal como la presencia de una membrana, que reduce la magnitud vectorial del transporte de materia a una dimensión (Groot & Mazur, 1984).

3.8 Estados Estacionarios Lejos del Equilibrio

El comportamiento de los procesos que en estado estacionario transcurren impulsados por fuerzas relativamente pequeñas, X_i no se aleja mucho del estado de equilibrio. Para estos procesos, cuya evolución puede ser descrita aceptablemente por relaciones lineales,

$$J = \sum_{i=1}^{n} L_i X_i$$
$$\delta J = L_j \delta X_j$$

cualquier fluctuación que altere el valor de una de las fuerzas impulsoras, X_j es seguida por una alteración en el flujo δJ , que toma el mismo signo que aquella, ya que el coeficiente L_j siempre es positivo. Este comportamiento del flujo tiende a compensar y eliminar la fluctuación, haciendo que el sistema retorne a su estado estacionario inicial. Los estados estacionarios cerca del equilibrio son estables frente a las fluctuaciones.

De manera general, se puede expresar que la condicion de estabilidad implica la aparición de fluctuaciones del mismo signo en las fuerzas y flujos conjugados

$$\sum \delta J_i \delta X_i \ge 0$$

pero esto no siempre es cierto para procesos que evolucionan lejos del equilibrio (Rodriguez, 2009).

Las fuerzas impulsoras toman valores de tal magnitud que, en general, ya no es posible describir su comportamiento únicamente con relaciones lineales, por lo que se recurre a la incorporación de términos no lineales. Esto pone de manifiesto la aparición de estados estacionarios inestables en los que determinadas fluctuaciones fortuitas pueden sacar al sistema de un estado estacionario y hacerlo evolucionar hacia otros estados distintos (Prigogine, 1997).

A través de este comportamiento es posible la amplificación de las fluctuaciones, lo cual es lo que constituye la producción de estructuras generadoras de orden dinámico, denominadas también *estructuras disipativas* (Prigogine, 1997).

3.8.1 Estructuras disipativas

Si el mundo estuviera formado por sistemas dinámicos estables, sería radicalmente diferente de lo que observamos a nuestro alrededor. En nuestro mundo descubrimos fluctuaciones, bifurcaciones e inestabilidades a todos los niveles. Los sistemas estables corresponden solo a idealizaciones o aproximaciones (Prigogine, 1997). Un sistema fuera de equilibrio puede evolucionar espontáneamente a un estado de mayor complejidad. Hemos observado que cerca del equilibrio, la disipación asociada a la producción de entropía es en un mínimo. Lejos del equilibrio no hay tal principio de extremo y el sistema puede evolucionar a estados de mayor producción de entropía (ver figura 4.2).

Las estructuras disipativas son estructuras en espacio y tiempo que aparecen para disipar (flujo) un potencial químico generalizado (fuerza impulsora). Son estructuras que aparecen sólo cuando el sistema está bajo un gradiente de una forma u otra, no estan aislados y están fuera de equilibrio.

Algunos ejemplos de estructuras disipativas son:

- Las celdas de Bènard, donde la fuerza impulsora es el gradiente de calor, éste se disipa debido al proceso de convección del flujo caliente del fondo a la superficie más fría. Ver figura 4.1 y figura4.2
- Respiración, La fuerza impulsora es la luz solar (energía) que se transforma posteriormente



Figura 4.1: Celda de Bènard. Una capa delgada de fluido se calienta desde abajo y enfria desde arriba (así llevamos al sistema lejos del equilibrio), y se establece un flujo convectivo. Se observa en la superficie un diagrama complicado (autoorganización) que consiste en la división poligonal en celdas similares a un mosaico.

en ATP y se utiliza en todos los procesos metabólicos (flujo) de plantas y animales.

- Cáncer, La fuerza impulsora se adquiera de la energía del huésped, es decir, de las defensas del ser vivo y se reproduce en él (flujo).
- Corrientes oceánicas, La fuerza impulsora es el gradiente de calor y la convección, el flujo.

Una vez que se formó una estructura disipativa, la homogeneidad del tiempo (como reacciones químicas oscilatorias) o espacio (como en estructuras de Turing fuera de equilibrio) o ambos, se rompe. Es entonces cuando podemos hablar de auto-organización (Prigogine, 1997)



Figura 4.2: Producción de entropía, $d_i S/dt$, como función del gradiente de temperatura sobre un sistema como se describe en la figura 3.1. El punto de inflexión en la curva corresponde a la transición de conducción a conducción más conveccion. Si llevamos un sistema lo bastante lejos del equilibrio entra en un estado inestable con relación a las perturbaciones en un punto llamado de bifurcación. A partir de entonces la evolución del sistema está determinada por la primera fluctuación, al azar, que se produzca y que conduzca al sistema a un nuevo estado estable. Una fluctuación origina una modificación local de la microestructura que, si los mecanismos reguladores resultan inadecuados, modifica la macroestructura. Lejos del equilibrio, la materia se autoorganiza de forma sorprendente y pueden aparecer espontáneamente nuevas estructuras y tipos de organización que se denominan estructuras disipativas (Prigoqine, 1997).

4 Ciclo del Agua

La propiedad fundamental de la entropía se establece en la segunda ley de la termodinámica:*La entropía siempre es constante ó incrementa para sistemas aislados*. Para sistemas en general, no restringidos a sistemas aislados, la segunda ley de la termodinámica muestra que la producción de entropía positiva debería ocurrir para procesos que toman lugar en intervalos de tiempo finito en campos de fuerzas termodinámicas finitas (Prigogine, 1967). Excepto en casos ideales de procesos reversibles todos los procesos que ocurren en el mundo real son de tal naturaleza.

Es interesante estimar las magnitudes de flujo de entropía y producción de entropía en la naturaleza y relacionarlas a características de fenómenos naturales.



Figura 5.1: Tendencia de la producción de entropía de los planetas por unidad de área superficial. Tomado de Aoki et al., 1983

La Tierra se aproxima a un sistema termodinámico cerrado sujeto a un constante flujo de fotones que llegan del sol en un espectro que corresponde, aproximadamente, al del cuerpo negro a una temperatura de la superficie del sol (5800°C) Cerca del 30 % de la luz es reflejada directamente al espacio, el resto es absorbido por varios componentes del sistema terrestre y convertidos en fotones de longitud de onda larga (Michaelian, 2011).

Aoki et al.(1983), hacen una comparación de la producción de entropía para todos los planetas del sistema solar. Ellos sugieren que la biósfera debe jugar un rol importantísimo en la producción de entropía de la Tierra (ver figura 5.1), ya que cerca del 51 % de la energía libre llega del sol en forma de radiación de onda corta y es absorbida en la biósfera (en la superficie de la Tierra), el resto es absorbido por las nubes ó la superficie (24 %) ó dispersado por la atmósfera al espacio (6 %) (Michaelian, 2011).

A pesar de que otros planetas en el sistema solar tienen atmósfera, es la Tierra la que genera mayor entropía (ver tabla 5.1). A diferencia de nuestros planetas vecinos, la Tierra contiene al ciclo del agua, que acoplado con el proceso de absorción y disipación de fotones por pigmentos orgánicos en agua, es el mayor proceso de producción de entropía de la Tierra. El calor producido por la disipación de fotones también actúa como catalizador por otros procesos abióticos irreversibles, como corrientes de aire y agua, para producir entropía (Michaelian, 2011).

	Venus	Tierra	Marte
Luminosidad (Wm^{-2})	2614	1368	589
Albedo Planetario	0.75	0.31	0.25
Temperatura de cuerpo negro (K)	232	254	210
Producción de entropía $(mWm^{-2}K^{-1})$	676	893	507

Tabla 5.1: Producción de entropía de la Tierra en comparación con Venus y Marte, basado en datos del National Solar System Data Center (http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary)

4.1 Cálculo de la Producción Global de Entropía de los Planetas

La producción global de entropía de los planetas, puede ser determinada considerando el cambio en la distribución de frecuencia (ν) de la radiación incidente del sol, $I_{in}(\nu)$ y la radiada por el planeta, $I_{rad}(\nu)$ (Michaelian, 2011). El flujo de fotones puede ser considerado como un gas



Entropía que Produce la Tierra

Figura 5.2: En la figura se muestran fotones de alta energía provenientes del sol que se transforman en fotones de baja energía, debido a la interacción de éstos con la Tierra, incluyendo la biósfera. En el sistema termodinámico Sol – Tierra, la producción de entropía global de la Tierra se calcula como $\frac{dS}{dt} = \frac{dS_e}{dt} \frac{dS_i}{dt}$, donde dS_e es la expulsión de entropía debida al albedo y a la radiación infrarroja que emana de la Tierra, y dS_i es el flujo de entropía debido a la radiación solar incidente.

de partículas no interactuante de Bose-Einstein para las cuales, la tempertarura interna T es relacionada con la frecuencia (v) por la relación kT = hv, donde k y h son las constantes de Boltzmann y Planck respectivamente. La ecuación de Gibbs para el flujo de entropía dS durante el intervalo de tiempo dt en una frecuencia particular (v) es (Callen, 1985),

$$\frac{dS(v)}{dt} = \frac{1}{T(v)} \frac{dE(v)}{dt} = \frac{l(v)}{T(v)}$$
(5.1)

donde $l(v) \equiv dE(v)/dt$ está definido como el flujo de energía o irradiancia a frecuencia (v), y donde los términos de volumen y potencial químico en la ecuación de Gibbs se han dejado a un lado, ya que el volumen del sistema Tierra-espacio es constante y el potencial químico para fotones es cero. La producción global de entropía P del planeta en su interacción con su ambiente solar es entonces, la diferencia entre su flujo de entropía radiado y el incidente integrado sobre todas las frecuencias.

$$P = \int_0^\infty \frac{dS_{rad}(v)}{dt} - \frac{dS_{in}(v)}{dt}dv$$
(5.2)

usando la ecuación (4.11) con T(v) = hv/k da

$$P = \frac{k}{h} \int_0^\infty (I_{rad}(v) - I_{in}(v))/v dv$$
(5.3)

Una medida muy aproximada de la producción de entropía para el planeta puede ser obtenida asumiendo como cuerpo negro la irradiancia incidente y radiada (Aoki, 1983). La ley de distribución de Planck para la radiación emitida por unidad de área, por unidad de ángulo sólido, por unidad de frecuencia, para un cuerpo negro a temperatura T es (Landau & Lifshitz,1988):

$$I(\nu)|_{T} = \frac{2h\nu^{3}}{c^{2}} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$
(5.4)

tomando T_{rad} como el promedio de temperatura de la superficie de la Tierra, $287K(14^{\circ}C)$, y T_{in} como la temperatura de la superficie del sol, $6073K(5800^{\circ}C)$, la ecuación (4.13) con la ecuación (4.14) da como aproximación para la producción de entropía neta de la Tierra de $1,19x10^{-4}Jcm^2s^{-1}K^{-1}$ cerca del 50 % más grande que la de los planetas vecinos de la Tierra aparentemente sin vida, Venus y Marte (Aoki, 1983).

La ecuación 5.3 con 5.4 indica que hay un potencial más grande de producción de entropía por la absorción y disipación de fotones de alta frecuencia en la biósfera que por los de baja frecuencia. Por lo tanto, probablemente no es coincidencia que la atmósfera de la Tierra se haya convertido en un albedo relativamente bajo y una alta transparencia de la atmósfera, de tal forma que las altas frecuencias del espectro del sol pueden llegar a la biósfera y ser disipados eficientemente en calor por las moléculas orgánicas en contacto con el agua líquida.

4.2 Ciclo Hidrológico

En el ciclo hidrológico, el sol calienta el agua existente en la superficie del planeta, particularmente la de los océanos, ésta se evapora y representa el 86 % de la evaporación total (Vinokollu et al., 2011). Gran parte de la evaporación total es debida a los seres vivos en contacto con el agua. Las plantas por ejemplo, pierden agua por transpiración a través de las hojas, esta transpiración aumenta la humedad del aire y por tanto, la tasa de evaporación también aumenta. Este vapor de agua se enfría y condensa. La condensación generalmente ocurre en la atmósfera cuando el aire asciende, se enfría y disminuye su capacidad de almacenar vapor de agua. Como Ciclo del Agua



Figura 5.3: Esquema del Ciclo del Agua tomado de ga.water.usgs.gov

resultado, el vapor de agua en exceso se condensa y forma las gotas de nube. Cuando las gotas de agua colisionan se producen gotas de mayor tamaño que son lo suficientemente pesadas como para caer de la nube en forma de precipitación, ya sea lluvia, nieve o granizo. De este modo, el agua vuelve a caer en la superficie de la Tierra y es captada por los cuerpos de agua, pero también por el suelo donde parte de ella viaja a través de diversos canales hasta llegar a los diferentes cuerpos de agua. Mientras otra parte de esta es absorbida por las raíces de las plantas y transportada hacia las partes aéreas por medio de tejidos especializados. Entonces el ciclo hidrológico comienza nuevamente.

La Tierra es el único planeta del sistema solar que tiene abundancia de agua líquida sobre su superficie; cerca del 70% de la Tierra está cubierta por agua líquida. Debido a la particular combinación de temperaturas y presión sobre la superficie del planeta, el agua puede existir aquí en tres estados: líquido, sólido y gaseoso.

El agua juega un rol importante en una variedad de procesos en la superficie de la Tierra. La mayoría de calor transferido sobre la Tierra ocurre por medio de las corrientes oceánicas y por el movimiento de vapor de agua en la atmósfera combinado con condensación y evaporación. El vapor de agua también actúa como un regulador de calor en la atmósfera debido a la absorción de la radiación saliente de la Tierra.

Existen $1459 \times 10^6 Km^3$ de agua en las tres fases. Como se muestra en la tabla 5.2, la mayoría del agua de la Tierra (96%) es almacenada como agua de mar en los océanos. El restante 4% se encuentra en los continentes ó en la atmósfera. La cantidad de agua en la atmósfera, en la forma de vapor de agua, es muy pequeña en comparación con los otros reservorios, solamente alrededor del 0.001% del total, pero juega un rol muy importante en el ciclo del agua.

Reservorio	Volumen $10^6 Km^3 (10^{18} Kg)$	Porcentaje Total
OCÉANOS diversos estratos termoclina zona abisal CAPAS DE HIELO Y GLACIARES AGUAS SUBTERRÁNEAS	1400. 50. 460. 890. 43.4 15.3	95.96 2.97 1.05
RÍOS HUMEDAD DEL SUELO ATMÓSFERA TOTAL ¹ terrestre oceánico BIÓSFERA Total aproximado	0.125 0.0017 0.065 0.0155 0.0045 0.0110 0.002 1459	0.009 0.0001 0.0045 0.001

Tabla 5.2: Tomado de NRC; Berner and Berner 1987.

1 Como volumen líquido, equivalente al vapor de agua

4.2.1 Evaporación

La evaporación es el proceso por el cual el agua pasa de fase líquida a fase de vapor, desde la superficie a la atmósfera. El agua puede evaporarse desde una gran variedad de superficies tales como suelos, lagos, ríos, y vegetación húmeda. Este cambio de fase requiere un aporte de energía, proporcionado fundamentalmente por la radiación solar. También, el aumento de temperatura en el aire facilita la evaporación, ya que, en primer lugar crea una convección térmica ascendente, que facilita la aireación de la superficie del líquido, y por otra parte, la presión de vapor de saturación es más alta.

La humedad atmosférica por su parte, es un factor determinante en la evaporación ya que para que ésta se produzca, es necesario que el aire próximo a la superficie de evaporación no esté saturado (situación que es facilitada con humedad atmosférica baja). El viento, por otra parte, es el factor más importante después de la radiación, ya que renueva el aire próximo a la superficie de evaporación que está saturado. La combinación de humedad atmosférica baja y viento resulta ser la que produce mayor evaporación. El viento también produce un efecto secundario que es el enfriamiento de la superficie del líquido y la consiguiente disminución de la evaporación.

El volumen de la masa de agua y su profundidad son factores que afectan a la evaporación por el efecto de calentamiento de la masa. Volúmenes pequeños con poca profundidad sufren un calentamiento mayor que facilita la evaporación.

Prácticamente, desde la formación de la Tierra, se han producido muy pequeñas adiciones y pérdidas de agua. El agua se pierde poco a poco de la Tierra, debido a la fotodisociación de átomos de hidrógeno y oxígeno en la atmósfera superior. Esto se produce por la radiación ultravioleta, la cual es más intensa en altitudes superiores, donde no ha sido absorbida por la atmósfera de la Tierra. Después de que el agua se rompe, el hidrógeno se escapa al espacio, mientras que el oxígeno permanece en a Tierra. A 15 Km por encima del suelo de la atmósfera se vuelve lo suficientemente frío que prácticamente todo el vapor de agua se condensa y regresa a altitudes más bajas, donde no puede sufrir fotodisociación. Como resultado, solo alrededor de $4,8x10^{-4}Km^3$ de agua (como vapor de agua) se destruyen cada año por fotodisociación (Walker, 1977).

4.2.2 Energía del Ciclo Hidrológico

La radiación del sol es por mucho la fuente más importante de energía (99, 98 %) y, en consecuencia, es la influencia dominante en la circulación de la atmósfera y los océanos. La radiación solar entrante incide sobre la parte superior de la atmósfera, por debajo del cual se refleja, absorbe, y se convierte en otras formas de energía. La radiación solar entrante en la parte superior de la atmósfera es equilibrada por un flujo de energía saliente equivalente que viene de la Tierra.

El flujo de energía saliente de la Tierra se divide en dos componentes básicos. Uno de los componentes, que consta de 31 unidades, representa la radiación solar de onda corta (alrededir de $0,6\mu m$) que simplemente ha sido reflejada de vuelta al espacio por aire, nubes, tierra y océanos, sin cambio en su longitud de onda (albedo). 15 unidades de esta radiación solar son





Figura 5.4: Radiación anual y balance calórico de la atmósfera y la Tierra. Las unidades son asignadas de forma que la radiación solar entrante es de 100 unidades. La radiación solar de onda corta tiene una longitud de onda de $0,4\mu$ m; La radiación solar de onda corta tiene una longitud promedio de $0,6\mu$ m; la radiación terrestre de onda larga, tiene longitud de onda de emisión mayor a 4μ m (Ramanathan, 1987).

reflejadas por nubes que no alcanzan la superficie de la Tierra.

De esta forma, los cambios en la cubierta de la nube son muy importantes para el calor radiativo de la superficie. Las 69 unidades restantes de la energía saliente de la Tierra representa la radiación solar que ha sido absorbida y radiada como longitud de onda larga ($0,4\mu m$) de radiación infrarroja a la superficie de la Tierra y varios componentes de la atmósfera.

Debido a que el sol es muy caliente (5800°C) la mayoría de la radiación solar es de longitud de onda más corta $(0,4\mu m)$, con el pico de radiación en longitud de onda visible $(0.4 - 0.7 \ \mu m)$. La mayoría de la radiación visible ó luz penetra la atmósfera y finalmente alcanza el suelo. Esto es importante porque la vida depende de la absorción de luz de los organismos fotosintéticos. En contraste, casi toda la radiación solar ultravioleta $(0,4\mu m)$ es absorbida en la atmósfera más alta por el Ozono y el O_2 , el cual protege la vida de fectos dañinos.

La onda larga entrante del sol, o radiación infrarroja es también absorbida en ciertas longitudes de onda por el vapor de agua atmosférico y CO_2 y por gotas de agua en las nubes. Así, la radiación solar entrante que alcanza la superficie de la Tierra, tiene vacíos en aquellas longitudes de onda donde ocurre la absorción atmosférica. En general, debido a la absorción de 20 unidades por el ozono atmosférico, vapor de agua, CO_2 y las nubes, combinado con la reflexión de 31 unidades, solo 49% de la radiación solar entrante alcanza en realidad la superficie de la Tierra para ser absorbido allí.

La superficie de la Tierra irradia parte de su energía solar absorbida hacia el espacio y la atmósfera, pero ya que es más fría que el Sol, la Tierra irradia en longitudes de onda más largas ($4\mu m$), con un máximo en la infrarroja de cerca de $10\mu m$. El vapor de agua atmosférico, el dióxido de carbono, y los gases raros, como el metano son buenos absorbentes de radiación infrarroja en este rango de longitud de onda. Debido a esto, la mayor parte de radiación in-frarroja se origina de la superficie de la Tierra que es absorbida por estos gases (sobre todo por el vapor de agua) y muy poco de esto se escapa directamente al espacio. Como resultado, el espectro de la radiación saliente dejando la tierra difiere considerablemente de la que se espera para un cuerpo negro a 14 °C (Ver figura 5.5).

De las 113 unidades de radiación de onda larga (infrarroja) emitida por la superficie de la tierra, 95 unidades son absorbidas tanto por el vapor de agua atmosférico como por otros gases y emitida de nuevo a la Tierra. Allí se reabsorbe, manteniendo la tierra caliente. Las nubes también contribuyen al calentamiento de la tierra mediante la reducción de las emisiones de onda larga al espacio, porque en sus bases ellas absorben la radiación emitida por la superficie de la tierra más caliente y en sus partes superiores, emiten al espacio a temperaturas más frías. Sin embargo, las nubes también reflejan la radiación solar como se discutió anteriormente, y por este proceso más que su efecto de calentamiento, el efecto neto de las nubes es enfriamiento global (Ramanathan et al, 1989).

Con el fin de mantener una temperatura constante en la superficie de la tierra, la cantidad de radiación solar entrante recibida en la superficie (49 unidades) debe estar equilibrada por la pérdida neta de la radiación de onda larga a la atmósfera y el espacio además de los flujos de calor sensible (5 unidades) y el calor latente (26 unidades) desde la superficie a la atmósfera.

El flujo de calor sensible se refiere a calor transferido por conducción y convección. El calor fluye desde la superficie de la tierra y el mar hacia el aire simplemente porque, en promedio, son más calientes que el aire. Esto constituye la conducción. El aire caliente tiende a subir y es reemplazado por aire más frío que se hunde, y este proceso general de intercambio se conoce como convección. Juntos, conducción y convección comprenden 5 unidades de transferencia de energía desde la superficie de la tierra a la atmósfera.

Ciclo del Agua



Figura 5.5: Radiación entrante del Sol a la superficie de la Tierra y radiación saliente de la parte superior de la atmósfera terrestre como función de la longitud de onda. También se muestra el espectro de energía esperado para un cuerpo negro a la misma temperatura del sol y la Tierra. (Sellers, 1965).

Cuando el agua líquida se evapora para formar vapor de agua atmosférico, el calor (energía) es absorbida. Esto se llama calor latente, porque, en la posterior condensación del vapor de agua en forma de lluvia y nieve, la energía añadida previamente se libera a la atmósfera en forma de calor. Dado que la condensación puede ocurrir a grandes distancias del sitio original de la evaporación, el transporte de vapor de agua en la atmósfera también implica el transporte de calor. De las 49 unidades de energía solar absorbida en la superficie de la tierra, 26 unidades se utilizan para evaporar el agua, dando lugar a un flujo de calor latente equivalente de la tierra y los océanos a la atmósfera. Este es el flujo de calor latente que impulsa al ciclo del agua. El conocimiento del flujo de calor latente a la atmósfera se puede utilizar para calcular la tasa global de evaporación.

La atmósfera y los océanos actúan como una "máquina térmica'' impulsado por las variaciones latitudinales en la radiación solar. El calor se transporta desde el ecuador a los polos de tres maneras: (1) por las corrientes oceánicas que transportan agua caliente, (2) por la circulación atmosférica (viento) que lleva el aire caliente, y (3) por la circulación atmosférica llevar calor latente en forma de vapor de agua (Ramanathan, 1987)

Una pequeña parte (aproximadamente 0,7%) de la radiación solar entrante se convierte en energía de movimiento (energía cinética) de las corrientes oceánicas, los vientos y las olas. Aunque se trata de un pequeño número, que representa una energía de gran interés para la hidrológica ciclo, que se asocia con la circulación de la atmósfera y los océanos.

4.2.3 Vapor de agua en la atmósfera

La cantidad de vapor de agua que está presente en un volumen determinado de aire varía de un lugar a otro. Una forma de expresar la cantidad de vapor de agua en el aire es la humedad absoluta o la densidad de vapor de agua en gramos de vapor de agua en una unidad de volumen de aire (g/m^3) . La otra expresión comúnmente utilizada para el contenido de vapor de agua de la atmósfera es la presión de vapor de agua, que parte de la presión atmosférica total que es debida al vapor de agua.

La presión de vapor de saturación o cantidad máxima de agua que el aire puede contener antes de la condensación o sublimación, es una función de la temperatura, como se muestra en la figura 5.6. Como puede verse, si el aire está saturado con vapor de agua a una cierta temperatura se enfría, se convierte en sobresaturadas y el agua se condensa (o sublima). Una medida de qué tan próxima, una masa de aire está saturada viene dada por la humedad relativa. La humedad relativa es la relación entre la presión de vapor de agua real y la presión de vapor de saturación para la misma temperatura.

4.2.4 Condensación

La transformación de vapor de agua en la atmósfera en forma de lluvia implica dos procesos. En primer lugar, el gas de vapor de agua debe condensarse para formar gotas de agua (o sublimar para formar cristales de hielo). Se trata de la formación de nubes o niebla. Sin embargo, la condensación no necesariamente conduce a la precipitación o la caída de gotas de agua o copos de nieve. A fin de que las gotas de nube al caer al suelo en forma de lluvia, tengan que llegar a ser grandes y lo suficientemente fuertes para llegar al suelo sin evaporarse.





Figura 5.6: Presión de vapor de saturación en mb de agua pura como función de la temperatura (°C). La flecha punteada representa el cambio de subsaturación a supersaturación tras el enfriamiento de aire a una presión de vapor de agua constante (Byers, 1965).

Con el fin de que se produzca la condensación, el aire debe convertirse en sobresaturado con vapor de agua, pero esto no es suficiente. Los núcleos se necesitan para iniciar el proceso de condensación. Los núcleos pueden ser cualquiera de una serie de pequeños cuerpos en suspensión en el aire en forma de aerosoles, las principales son las partículas de polvo del suelo, productos de combustión, y la sal del mar. El aire que está completamente libre de núcleos de condensación, sería posible tener humedades relativas de hasta 800% sin que haya condensación, mientras que en realidad, las humedades relativas (por condensación) no exceden el 102% (Miller et al ., 1983). Esto se debe a que los núcleos de condensación promueven la formación de gotitas de agua, y tales núcleos están siempre presentes.

Diferentes núcleos suspendidos provocan la condensación de agua con diferente efectividad. En primer lugar, las partículas más grandes sirven mejor como núcleos porque tienen superficies planas, que favorecen la condensación (Neiburger et al 1973). Las partículas higroscópicas, que son sustancias que absorben fácilmente el agua y son muy solubles en ella, son los mejores

núcleos. Son tan eficientes que pueden iniciar la condensación a menos de $100\,\%$ de humedad relativa.

A través de los océanos, los núcleos de condensación están dominados por partículas higroscópicas derivadas de la espuma del mar y de la oxidación de los gases de azufre reducido. En tierra, existen núcleos tanto higroscópicos como no higroscópicos, derivados de los suelos y de los productos de combustión.

4.2.5 Movimiento de aire en la formación de nubes

Básicamente, tenemos que enfriar las masas de aire húmedo, ya que la cantidad de vapor de agua que el aire puede contener disminuirá con el enfriamiento. El enfriamiento puede ocurrir ya sea directa o indirectamente. El enfriamiento directo se produce por el movimiento del aire más caliente sobre un terreno más frío o la superficie del agua, mientras que el enfriamiento indirecto o adiabático se produce cuando se levanta una masa de aire verticalmente. Dado que la presión del aire disminuye con la altura, una masa de aire ascendente se expande al levantamiento, y esto provoca un descenso de la temperatura.

Una vez que el aire húmedo ha sido enfriado por uno de estos mecanismos, se aumenta la humedad relativa y, cuando se produce sobresaturación, la condensación puede proceder alrededor de las partículas presentes en el aire. En el movimiento del aire también está involucrada la formación de lluvia en las nubes, ello afecta qué tan rápido y dónde cae la lluvia, y cuánto aire húmedo está siendo llevado y convertido en lluvia. Por lo tanto, aunque nos preocupan principalmente los procesos de condensación y la formación de lluvia dentro de la nube, debido a su influencia en la composición química de la lluvia, no hay que descuidar el hecho de que el enfriamiento del aire húmedo por el movimiento del aire es esencial para estos procesos.

4.2.6 Evapotranspiración

La evaporación y la transpiración ocurren simultáneamente y no hay forma sencilla de separar ambos procesos, por lo que al flujo de vapor de agua desde una cubierta vegetal se le denomina de forma general evapotranspiración (ET). La proporción de evaporación y transpiración ² en un cultivo cambia según las diferentes fases de desarrollo y crecimiento.

²La transpiración consiste en la vaporización de agua líquida contenida en los seres vivos y en el transporte del vapor de agua a la atmósfera.

Después de la absorción y disipación de fotones, por los pigmentos en agua, el proceso de evapotranspiración (ET) sirve como la segunda fase más importante respecto a la producción de entropía en el ciclo hidrológico. Uno de los factores que se distinguen en la evapotranspiración, es su rol como eje entre la energía y el ciclo hidrológico. Esto lo notamos en la transferencia de calor latente, que está siempre acompañado por la transferencia de vapor de agua (Vinokollu, 2011).

5 Desarrollo Experimental y Resultados

El propósito de este trabajo es conocer la contribución de las cianobacterias a la producción de entropía de la Tierra, en este capítulo se describirán los dos experimentos realizados. En el primero de ellos se obtiene el espectro de absorción de las cianobacterias, y en el segundo experimento se obtiene la tasa de evaporación producida por las cianobacterias. Ambos experimentos muestran evidencias de que las cianobacterias son catalizadores de los procesos abióticos que producen entropía tales como, los huracanes, las corrientes de agua, las corrientes oceánicas, etc.

5.1 Experimento 1. Espectro de Absorción de las Cianobacterias

Este experimento consiste en la recolección de una muestra de cianobacterias, la cual se coloca en un espectrofotómetro para obtener su espectro de absorción.

El objetivo de este experimento es conocer el espectro de absorción de las cianobacterias con el fin de mostrar su importante papel en la producción de entropía de la Tierra, debido a la absorción preferencial de la luz en la región del espectro de alta energía del sol, que ayuda a aumentar las temperaturas de la superficie de los mares lo suficiente como para permitir la formación de huracanes, corrientes de aire y agua, etc.

5.1.1 Elementos principales

En esta sección se describirán las características principales de las herramientas que fueron utilizadas en este experimento, como la espectroscopía, la ley Lambert – Beer y el funcionamiento del espectrofotómetro.

Espectroscopía

Una herramienta indispensable para este experimento fue la espectroscopía. La espectroscopía, es una técnica que mide la interacción entre radiación electromagnética y la materia. Las moléculas orgánicas tienen la capacidad de absorber radiaciones en un rango del espectro electromagnético que va desde la región UV hasta la región visible. Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que absorben, depende de la estructura electrónica de la molécula y de las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica). En general, las moléculas orgánicas con anillos aromáticos son eficientes para absorber luz en el UV, debido a excitaciones electrónicas colectivas conocidas como π y σ . Las porfirinas en cambio, son eficientes en el visible. Algunas de las moléculas orgánicas que están presentes en las cianobacterias se muestran con más detalle en el capítulo 2, tabla 2.1.

Las moléculas pueden absorber energía luminosa y almacenarla en forma de energía interna, esto permite poner en funcionamiento ciclos vitales como la fotosíntesis en plantas y bacterias. Cuando la luz es absorbida por una molécula, se origina un salto desde un estado energético basal E_1 , a un estado de mayor energía E_2 y sólo se absorberá la energía que permita el salto al estado excitado. Cada molécula tiene una serie de estados excitados que las distingue del resto de las moléculas, por lo que la absorción a distintas longitudes de onda excita a una molécula y permite constituir una "huella digital" de ésta. Así, la molécula excitada libera la energía absorbida hasta el estado energético basal por procesos radiativos en los cuales se emite un fotón (fluorescencia y fosforescencia) ó no radiativos: conversión interna y cruce de intesistemas (ver figura 6.1).

Espectroscopía Infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja tiene que ver con el movimiento vibracional de las moléculas y aunque su principio básico es la Ley de Hooke, en la realidad, las moléculas no se comportan exactamente como osciladores armónicos. Una descripción más realista de de la vibración molecular se presenta por una curva asimétrica (ver figura 6.2).

Las moléculas se trasladan y rotan y sus átomos vibran. La vibración es muy compleja, pero la teoría del movimiento oscilatorio ha permitido deducir que puede considerarse la combinación de varios movimientos vibratorios muy simples, dependiendo de la complejidad de la molécula. En el caso de la molécula de H_2O son de tres tipos:



Desarrollo Experimental y Resultados

Figura 6.1: Transiciones posibles por excitación de una molécula orgánica debido a la absorción de un fotón

Transiciones sin radiación



Figura 6.2: Un enlace químico no es verdaderamente un oscilador armónico, pues la energía potencial aumenta más cuando disminuimos la distancia por debajo de la del equilibrio que cuando la aumentamos. En un oscilador inarmónico los niveles de energía no están igualmente espaciados. Sólo a 0 K todas las moléculas están vibrando en el estado fundamental. A temperaturas mayores de 0 K, parte de las moléculas vibran en estados excitados.

La vibraciones de la izquierda y centro de la figura 6.3 se llaman de tensión y son de dos tipos, simétrica (v_{sim}) y asimétrica (v_{asim}). La de la derecha se llama de flexión (δ). Cada uno de estos movimientos se denomina modo normal de vibración. La vibración global de la molécula de agua es una combinación de esos tres modos normales de vibración, los cuales tienen distinta rapidez o frecuencia. En general, el número de modos normales de vibración en que se puede





Figura 6.3: La vibraciones de la izquierda y centro de la figura se llaman de tensión y son de dos tipos, simétrica (v_{sim}) y asimétrica (v_{asim}). La de la derecha se llama de flexión (δ).Cada uno de estos movimientos se denomina modo normal de vibración

descomponer el movimiento de toda molécula no lineal es 3n-6, siendo n el número de átomos de la molécula.

Debido a estos movimientos, cada molécula tiene una cierta energía de vibración, pero esta energía puede variar absorbiéndose fotones de la región del infrarrojo. Cuando se absorbe energía la molécula se dice que pasa a un estado de vibración superior en el que los modos de vibración no varían, ni sus frecuencias, pero sí la amplitud de la vibración.

Dipolos eléctricos. Cuando el dipolo molecular absorbe la energía de un fotón aumenta la amplitud del movimiento vibratorio de los átomos del enlace. La molécula pasa del estado de vibración fundamental a un estado excitado. La figura 6.4 representa la amplitud de vibración del estado fundamental (0) y varios excitados (1, 2, 3...) de un modo de tensión de enlace en una molécula diatómica. La flecha representa una transición entre estados debida a la absorción de un fotón (infrarrojo):



Figura 6.4: amplitud de vibración del estado fundamental (0) y varios excitados (1, 2, 3...) de un modo de tensión de enlace en una molécula diatómica. La flecha representa una transición entre estados debida a la absorción de un fotón (infrarrojo)

Estados de Vibración. La figura 6.5 ilustra distintos estados energéticos correspondientes a cada uno de los modos normales de vibración de la molécula H_2O .





Figura 6.5: distintos estados energéticos correspondientes a cada uno de los modos normales de vibración de la molécula H_2O

Si se dirige hacia una molécula de agua un fotón cuya energía sea la diferencia de energía entre dos estados vibracionales de cualquiera de sus tres modos de vibración, la molécula podrá absorber ese fotón y, en ese caso, se excitará ese modo de vibración. Si ahora se irradia una gran colección de moléculas de agua barriendo un intervalo suficientemente ancho de longitudes de onda en el infrarrojo, se acabarán excitando secuencialmente los tres modos por absorción de los correspondientes fotones. Una representación de la absorbancia frente a la longitud de onda es el espectro infrarrojo. Cada especie molecular tiene su espectro infrarrojo característico. En la figura 6.6 muestra el espectro IR del agua líquida.



Figura 6.6: Espectro de absorción del agua desde el ultravioleta hasta el infrarrojo lejano. Se observa baja absorción en el visible.

Ley Lambert-Beer

Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslúcido, una parte de esa luz es absorbida por el mismo (*absorbancia*), otra fracción de ese haz de luz atraversará el cuerpo, según su *transmitancia*, y otra parte será reflejada . El valor de la transmitancia óptica de un objeto se puede determinar según la siguiente expresión:

l es la cantidad de luz transmitida por la muestra e l_0 es la cantidad total de luz incidente.

 $T=rac{l}{l_0}$, ó expresada en porcentaje $~\%T=rac{l}{l_0}\cdot 100\,\%$

Para este experimento se utilizó un recipiente de cuarzo, pues la transmitancia del cuarzo en la región UV. es casi del 100 %, mientras que los de materiales como el vidrio, no son transparentes a la luz UV.



Figura 6.7: Gráfica de la transmitancia de la celda de cuarzo utilizada en el experimento. Esta curva se obtuvo con los datos del espectrofotómetro Spectronic Genesys 5

Mientras que la absorbancia, a una determinada longitud de onda λ , se define como:

 $A_{\lambda} = -\log_{10}\left(\frac{l}{l_0}\right)$

La *ley Lambert – Beer* expresa la relación entre absorbancia de luz monocromática y la concentración de un cromóforo en solución

$$A_{\lambda} = -log_{10}\left(\frac{l}{l_0}\right) = \epsilon cl$$

La absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración c, depende de la distancia que recorre la luz (l) y depende de ϵ (coeficiente de absorción molar) una constante de proporcionalidad que es específica para cada cromóforo. La absorbancia es una cantidad adimensional. Teóricamente, A puede ser cualquier valor positivo, en la práctica para los espectrómetros UV y visible, A normalmente varía entre 0 y 1



Figura 6.8: I_0 es la luz incidente y l es la luz transmitida por la muestra, l es la distancia que recorre la luz, c es la concentración molar y epsilon el coeficiente de absorción molar

Espectrofotómetro

El espectrofotómetro utilizado en este experimento, fue el *Spectronic Genesys 5*, el cual contiene dos tipos de lámparas; una de deuterio, que emite en la región UV; y la otra de tungsteno-halógeno, que emite en la región visible.

El espectrofotómetro mide la absorción de una muestra en los espectros de luz ultravioleta y visible (200 – 750 nm), para el caso del *Spectronic Genesys 5*. La longitud de onda es determinada por un prisma que descompone el rayo de luz de acuerdo a la longitud de onda escogida. Luego, la luz pasa por una hendidura que determina la intensidad del haz. Este haz



Desarrollo Experimental y Resultados

Figura 6.9: Diagrama del espectrofotómetro

atraviesa la muestra y llega a un tubo fotográfico donde es medido. La cantidad de luz que atraviesa la muestra es el porcentaje de transmitancia. En este espectrofotómetro podemos ver esta unidad ó cambiarla a absorbancia, el aparato lo calcula como $A_{\lambda} = -log_{10} \left(\frac{l}{l_0}\right)$.

5.1.2 Montaje experimental

Con la intención de determinar el espectro de absorción de las cianobacterias y debido a la necesidad de distinguir la absorbancia de los cianobacterias de la absorbancia de la celda de cuarzo y el agua, se colocaron 3 muestras diferentes en el espectrofotómetro *Spectronic Genesys 5*. La primera muestra fue la celda de cuarzo; la segunda muestra, una celda de cuarzo con agua potable; y la tercer muestra, una celda de cuarzo con agua potable y cianobacterias. Cada muestra se colocó en el *Spectronic Genesys 5* en modo *absorbancia* para ser medida cada 3 nm.

La muestra de cianobacterias se obtuvo del Jardín Botánico de la Universidad Nacional Autónoma de México en Ciudad Universitaria.

Al obtener estas gráficas, se determinó de forma analítica la absorbancia de cada elemento, es decir, la del cuarzo, la del agua y la de las cianobacterias. Los resultados se muestran en la siguiente sección.

5.1.3 Resultados

En esta sección se presentan los principales resultados del experimento. Primero, se presentan las gráficas de absorbancia de las 3 muestras y finalmente, se presenta con más detalle la gráfica de absorbancia de las cianobacterias en la región ultravioleta y la región visible del espectro.

Absorbancia de las muestras

Como ya se explicó anteriormente, para determinar el espectro de absorción de las cianobacterias, primero se tuvo que obtener el espectro de absorción de cada una de las 3 muestras (celda de cuarzo, celda de cuarzo con agua potable y celda de cuarzo con agua potable y cianobacterias).

El espectro de absorción del cuarzo se muestra en la figura 6.10



Figura 6.10: En esta gráfica se muestra el espectro de absorción del cuarzo.

Para obtener el espectro de absorción del agua potable, fue necesario restar los valores de absorbancia de la segunda muestra (cuarzo con agua potable) a los valores de absorbancia de la primer muestra (celda de cuarzo). El espectro de absorbancia del agua potable se muestra

en la figura 6.11



Figura 6.11: En esta gráfica se muestra el espectro de absorción del agua, donde es notable que abajo de 240nm el agua comienza a absorber fuertemente y es prácticamente transparente de 250nm hasta más de 700nm

Finalmente, para obtener el espectro de absorción de las cianobacterias se restaron los valores de absorbancia de la tercer muestra (cuarzo con agua potable con cianobacterias) a la segunda muestra (cuarzo con agua potable). El espectro de absorbancia de las cianobacterias se muestra en la figura 6.12

Absorbancia de las cianobacterias en la región UV. y la región visible

Una vez que se obtuvo el espectro de absorción de las cianobacterias en un rango de 200 – 700 nm, para un mejor análisis, se dividió la gráfica en región UV y región visible. De este modo, se puede observar con más detalle los picos de absorción en cada una de las regiones y así obtener el compuesto adherido a las cianobacterias.

La gráfica de absorción de las cianobacterias en la región UV. se observa en la figura 6.13



Desarrollo Experimental y Resultados

Figura 6.12: Espectro de absorción de las cianobacterias



Figura 6.13: Espectro de absorción de las cianobacterias en la región UV, donde se observa que las cianobacterias absorben fuertemente sobre toda la región UV

Los picos de absorción de esta gráfica nos muestran que existen varios pigmentos orgánicos dentro de las cianobacterias. De acuerdo a su longitud de onda, los compuestos encontrados en

Longitud de onda	Compuesto
204	Leucina, Fenilalanina
222	Triptofano, Tirosina
237	Triptofano
260	ADN y ARN
288	Tirosina
300	Triptofano
312	Micosporina glutaminol-glucosido
342	Porfira (MAAs)
351	
375	Riboflavina
398	clorofila d

la región UV. se observan en la tabla 6.1

Tabla 6.1: Compuestos principales de las cianobacterias con absorción en la región UV.

La gráfica de absorción de las cianobacterias en la región visible se observa en la figura 6.14



Figura 6.14: Espectro de absorción de las cianobacterias en la región visible

De acuerdo a su longitud de onda, los compuestos encontrados en la región visible se observan

en la tabla 6.2

Longitud de onda	Compuesto	
420		
432	clorofila a	
444	clorofila c2	
453	clorofila b	
475	carotenoides	
561	Ficocitrina	
588		
633	Clorfila c2	
680	Clorofila a	

Tabla 6.2: Compuestos principales de las cianobacterias con absorción en la región visible.

5.2 Experimento 2. Tasa de evaporación de las Cianobacterias

Este experimento consiste en la obtención de la tasa de evaporación de 3 recipientes iguales con contenido distinto. El primer recipiente (recipiente A) contiene agua potable y cianobacterias, el recipiente B contiene agua potable, cianobacterias y antialgas, y finalmente el recipiente C contiene únicamente agua potable.

El objetivo de este experimento es mostrar la contribución de las cianobacterias en el proceso de evaporación del ciclo del agua, por medio de la obtención de la tasa de evaporación del recipiente A respecto al recipiente C. Y que la tasa de evaporación obtenida se debe a las cianobacterias y no, a otro material orgánico contenido en el agua, como se observará en el recipiente B, donde a las cianobacterias no se les ha permitido multiplicarse ó proliferar, debido al antialgas.

El resultado que se espera obtener es que la tasa de evaporación sea considerablemente mayor cuando hay cianobacterias, que cuando no las hay.

5.2.1 Elementos principales

En esta sección se analizarán los diferentes métodos para medir la evapotranspiración. Se hará énfasis en el método aerodinámico, el método que se utilizará para el análisis de datos del experimento.

Métodos para medir la evapotranspiración

La evapotranspiración es la combinación de los fenómenos de evaporación desde la superficie del suelo y la transpiración de la vegetación. La radiación solar calienta las capas superiores de agua, pero no todo este calor se emplea en producir evaporación. Una parte calienta las capas más profundas y en ellas se produce un almacenaje de calor. Cuando cesa la radiación se enfrían las capas superiores, entonces, el calor fluye a ellas desde las capas inferiores más calientes, incrementándose así la evaporación superficial.

Después de la absorción y disipación de fotones por los pigmentos en agua, el proceso de evapotranspiración (ET) sirve como la segunda fase más importante respecto a la producción de entropía del ciclo hidrológico. Uno de los factores que se distinguen en la evapotranspiración es su rol como eje entre la energía y el ciclo hidrológico.

Los *factores que condicionan la tasa de evaporación* (generalmente se les expresa en mm/día) son, por un lado, los que caracterizan el estado de la atmósfera en la vecindad de la superficie evaporante y por el otro, los factores que caracterizan la naturaleza y el estado de la superficie evaporante (agua libre, hielo, suelo desnudo, vegetación).

Como una forma de correlación entre la evaporación y otros factores meteorológicos que influyen en ambos medios (agua, aire), Dalton en 1802 propone la siguiente ecuación:

$$E = B(e_{sat} - e_{act}) \tag{6.1}$$

donde *B* es una constante. Esta ecuación expresa la tasa de evaporación E en forma directamente proporcional a la diferencia entre la presión de vapor saturado (e_{sat}) a la temperatura del agua, y la presión de vapor (e_{act}) existente en el aire circundante. La diferencia ($e_{sat} - e_{act}$) se denomina *déficit higrométrico*. La presión de vapor *e_{act}* y por ende la evaporación E, dependen entonces, tanto de la temperatura del agua, como del aire. La velocidad y turbulencia del viento ayudan a la renovación de la masa de aire que recibe el vapor, disminuyendo así su presión de vapor.

La evaporación puede medirse en forma directa desde pequeñas superficies de agua naturales o artificiales ó a través de evaporímetros o lisímetros. Sin embargo, no siempre puede ser medida directamente, en este caso, es necesario determinarla por uno o más de los diferentes métodos como: métodos del balance hídrico, del balance energético, aerodinámico y de tanques de evaporación.

Los **métodos del balance hídrico** están basados en el principio de conservación de la masa aplicado a una parte del ciclo hidrológico. La evaporación en un cuerpo de agua natural o artificial queda determinada por la diferencia entre las variables de entrada, precipitación P y caudal de entrada I, y las variables de salida: almacenamiento en las orillas V_s , caudal de salida O y la variacion en el volumen de almacenamiento ΔS .

$$E = P + I - V_s - O \pm \Delta S \tag{6.2}$$

Este método no es el más recomendado, debido a que los errores en las mediciones de las variables de entrada, salida y almacenamiento son a menudo grandes comparados con la evaporación calculada.

métodos basados en el balance de energía. Para desarrollar las ecuaciones de continuidad y energía aplicables a la evaporación, se considera la evaporación desde un tanque de evaporación como el que se muestra en la figura 6.15

La ecuación del balance de energía para la evaporación es:

$$E = \frac{1}{L_e \rho_w} (R_n - H_s - G) \tag{6.3}$$

donde L_e es el calor latente de vaporización, ρ_w es la densidad del agua, R_n es el flujo neto de radiación, H_s el calor sensible y G el flujo de calor del suelo.

Finalmente, el método aerodinámico. Además del suministro de energía calórica, el segundo



Figura 6.15: Volumen de control. Tanque circular que contiene agua, en el cual la tasa de evaporación se calcula midiendo la tasa de disminución del nivel de la superficie del agua. Se considera una superficie de control alrededor del tanque que incluya el agua en éste y el aire por encima

factor que controla la tasa de evaporación desde una superficie abierta de agua es la habilidad para transportar el vapor lejos de la superficie. La tasa de transporte se determina por el gradiente de humedad en el aire cercano a la superficie y la velocidad del viento a través de dicha superficie, y estos dos procesos se pueden analizar utilizando simultáneamente las ecuaciones de transporte de masa y de cantidad de movimiento en el aire.

En el volumen de control que se muestra en la figura 6.16 se puede considerar un plano horizontal de área unitaria localizado a una altura z por encima de la superficie.

El campo de flujo de vapor \dot{m}_{ν} que pasa hacia arriba por convección a través de este plano está dado por la ecuación:

$$\dot{m}_{\nu} = -\rho_a K_w \frac{dq_{\nu}}{dz} \tag{6.4}$$

donde K_w es la difusividad de Eddy (remolino del vapor). el campo de flujo de cantidad de movimiento (esfuerzo de corte promedio) hacia arriba a través del plano esta dado por:


Desarrollo Experimental y Resultados

Figura 6.16: Evaporación desde una superficie abierta de aqua

$$\tau = -\rho_a K_m \frac{du}{dz} \tag{6.5}$$

La velocidad del viento en la capa límite cercana a la superficie de la Tierra (hasta unos 50 m) está descrita por

$$u = \frac{u^*}{k} ln\left(\frac{z}{z_0}\right), \tag{6.6}$$

donde u^* es la velocidad de corte, k es la constante de von Karman y z_0 es la altura de la rugosidad de la superficie.

Al reordenar lo anterior, se obtiene la ecuación de Thornthwaite-Holzman:

$$\dot{m}_{v} = \frac{K_{w}k^{2}\rho_{a}(q_{v1} - q_{v2})(u_{2} - u_{1})}{K_{m}[ln(z_{2}/z_{1})]^{2}}$$
(6.7)

donde ρ_a es la densidad del aire, z_2 y z_1 las elevacions a las que se mide la velocidad del viento (u_1 y u_2), q_{v1} la humedad específica a la altura 1 y q_{v2} la humedad específica a la altura 2.

Para aplicaciones operacionales donde no hay posibilidad de tales aparatos y las mediciones de q_v y u se hacen a una sola altura en una estación climática estándar, la ecuación anterior se simplifica suponiendo que la velocidad del viento u_1 es nula a una altura de rugosidad $z_1 = z_0$ y que el aire se satura con humedad en ese punto. Usando la expresión para la humedad específica:

$$q_{\nu} = 0.622 \frac{p_{\nu}}{p} \tag{6.8}$$

donde p es la presión de vapor y p_v es la presión del aire ambiente.

Recordando que \dot{m}_v se define para una superficie de área unitaria, una tasa de evaporación equivalente E_a , que se expresa en dimensiones de [L/T], puede establecerse haciendo $\dot{m} = \rho_w E_a$ y reordenando:

$$E_a = B(e_{sat} - e_{act}) \tag{6.9}$$

donde e_{sat} es la presión de vapor saturado a la temperatura del agua, e_{act} es la presión de vapor existente en el aire circundante y,

$$B = \frac{0.622k^2\rho_a u_2}{\rho\rho_w [ln(z_2/z_1)]^2}$$
(6.10)

La ecuación (6.9) es una base común para muchas ecuaciones de evaporación, en las cuales el coeficiente de transferencia de vapor B varía de un lugar a otro.

En este trabajo se utilizó el *método aerodinámico* para el análisis de datos, ya que, Hassani et al. (2008), quienes hacen un comparativo de estos métodos a lo largo de 12 años, llegan a la conclusión que para cualquier método es importante que se haga diariamente en períodos mayores de 10 días, sin embargo, la ecuación (6.9), puede tener una buena aproximación, aún en períodos menores de 10 días, si la constante B de proporcionalidad entre evapotranspiración y el déficit de presión de vapor está bien calibrada.

5.2.2 Montaje experimental

Con el objetivo de calcular el porcentaje de contribución de las cianobacterias a la evaporación del ciclo hidrológico global, en este experimento se colocaron tres cubetas idénticas de 1 galón a la intemperie, de tal modo que estuvieran bajo los rayos directos del sol, todo el día, sin ninguna obstrucción (figura 6.17).



Figura 6.17: Foto de las cubetas A, B y C

A la *cubeta* A se le vertió agua potable y cianobacterias¹; a la *cubeta* B agua potable, antialgas y cianobacterias; y a la *cubeta* C solo agua potable.

El objetivo de tener a la cubeta A y la cubeta C fue comparar la tasa de evaporación del agua y las cianobacterias, pero debido a que la muestra de cianobacterias podría contener también otro material orgánico e inorgánico, éste afectaría a las conclusiones, pues podría pensarse que la evaporación es de este material y no de las cianobacterias. Por lo anterior, se propuso obtener los datos de evaporación de la cubeta B para compararla con la cubeta A, pues en la cubeta B se evitó la proliferación de las cianobacterias con la solución antialgas.

En cada cubeta se midió la temperatura del agua de la superficie con un termómetro infrarrojo (HACCP), lo mismo que la humedad relativa con un termohigrómetro (B+B) a diferentes alturas, .015 m (la rugosidad de la superficie) y a 2.587 m (altura suficiente para medir la humedad relativa con la velocidad del viento) de la superficie del agua. Esto se realizó cada hora del día 11 de agosto de 2011 a partir de las 10 am hasta las 6 pm.

Este día 11 de agosto de 2011, desde las 10 hrs hasta las 15 hrs aproximadamente, el día estuvo despejado y soleado. A partir de las 14.30 hrs aproximadamente, se sintieron vientos ligeros. A las 16 hrs poco a poco la nubosidad fue en aumento hasta que cerca de las 18 hrs comenzó a llover. Los resultados de las observaciones se muestran a continuación.

¹Las cianobacterias fueron recolectadas del lago artificial del Parque Tezozómoc en la delegación Azcapotzalco, Ciudad de México



Figura 6.18: Imagen del lago Tezozómoc en Azcapotzalco



Figura 6.19: Medición de la temperatura de la superficie del agua con el termómetro infrarrojo (HACCP)

5.2.3 Resultados

En esta sección se presentan los resultados de las mediciones a lo largo del día. Primeramente, se muestran dos tablas con las diferencias de temperaturas de la superficie del agua y las paredes de las cubetas. Posteriormente, se muestran los datos extrapolados a 13 hrs para obtener la tasa de evaporación de las cianobacterias a lo largo del día. También se obtiene el incremento den la tasa de evaporación debido a las cianobacterias. Finalmente, se muestra la diferencia en flujos de calor emitidos por la superficie del agua de las cubetas.

Medidas de las temperaturas de la superficie del agua y las paredes de las cubetas

A continuación se muestran los resultados de las diez mediciones de la temperatura de la superficie del agua. Esto fue medido con el termómetro infrarrojo (HACCP) cada hora, apartir de las 10 hrs hasta las 18 hrs.

Tomporatura de la Superficie del Agua

Hora	Cubeta A (±1°C)	Cubeta B (±1 °C)	Cubeta C (±1°C)	
10:00	21.4	19.3	19.6	
11:00	22.9	22	22.1	
12:00	24.1	23.8	23.1	
13:00	25.2	25	24.6	
14:00	27.1	26.9	26.8	
15:00	28.4	28.2	27.1	
16:00	28.8	28.1	27.9	
17:00	28.9	29.6	27.7	
18:00	26.9	26.9	26.9	

Tabla 6.3



Figura 6.20: Temperatura de la superficie del agua de las cubetas A, B y C a lo largo del día. Desde las 10hrs hasta las 18hrs

La relación entre las temperaturas de la superficie del agua a lo largo del día se pueden observar en la gráfica 6.20

Temperatura	Temperatura de las paredes de las cubetas				
Hora	Cubeta A (±1°C)	Cubeta B (±1 °C)	Cubeta C (±1°C)		
10:00	22.1	21.2	21.4		
11:00	24.3	23.4	23.3		
12:00	26.6	25.7	25.2		
13:00	27.8	27.4	26.9		
14:00	30.1	29.8	29.2		
15:00	30.9	30.8	30.4		
16:00	30.3	30.3	30.0		
17:00	30.6	31.0	30.3		
18:00	28.9	29.2	28.9		

Desarrollo Experimental y Resultados





Figura 6.21: Temperatura de las paredes de las cubetas A, B y C a lo largo del día. Desde las 10hrs hasta las 18hrs

También se realizaron mediciones de la temperatura en las paredes de las cubetas con el termómetro infrarrojo (HACCP). Los resultados se muestran en la tabla 6.4

La relación entre las temperaturas de las paredes de las cubetas se observan en la gráfica 6.21

Medidas para obtener la tasa de evaporación

Para poder obtener la tasa de evaporación se utilizó la ecuación (6.9). Sin embargo, en condiciones reales, la presión de vapor saturado es medida a una altura cero, por lo que nuestra ecuación (6.9) quedaría indeterminada. Por esta razón, se toma la presión de vapor a una altura casi cero, de la superficie del agua a la que llamamos e_{act1} y una presión de vapor a una altura mucho mayor, a la que llamamos e_{act2} . Entonces, el déficit higrométrico será ($e_{act1} - e_{act2}$).

La definición de $e_{act1} = e_{sat} \cdot HR_1$, es decir, la presión de vapor 1 (e_{act1}) es igual a la presión de vapor saturado (e_{sat}) por la humedad relativa a la altura 1 (HR_1), en este experimento la altura 1 es de 1.5 cm. Por otro lado, $e_{act2} = e_{sat} \cdot HR_2$, la presión de vapor 2 es igual a la presión de vapor saturado (e_{sat}) por la humedad relativa a la altura 2 (HR_2), en este experimento la altura 2 es de 287.5 cm.

Por tanto, la ecuación que se utilizará para obtener la tasa de evaporación es la siguiente:

$$ET = \frac{0.622k^2 \rho_a u_2}{\rho \rho_w [ln\left(\frac{z_2}{Z_1}\right)]^2} \cdot e_{sat}(HR_1 - HR_2)$$
(6.11)

La presión de vapor saturado (e_{sat}) es una función que aumenta exponencialmente con la temperatura del aire y se define como:

$$e_{sat} = 0.618 exp\left(\frac{17,277}{7+237,3}\right)$$
(6.12)

que queda en unidades de kPa para T en °C (Allen et al., 1998).

De este modo, los valores de las constantes en la ecuación (6.11) son los siguientes: k = 0,4, $\rho_a = 1,2Kg/m^3$, p = 77,6kPa, $\rho_w = 1000Kg/m^3$, $z_1 = 1,5cm$ y $z_2 = 287,5cm$. La velocidad del viento u_2 , se obtuvo de los datos del SIMAT² de la estación Tlanepantla, pues es la estación más cercana a la delegación Azcapotzalco, donde se realizó el experimento.

Para obtener la tasa de evaporación de todo el día (24 hrs), dividiremos al día en dos partes: mañana (que en verano dura 12.8 hrs) y noche (las 11.2 hrs restantes). Esta división se debe a que durante la mañana hay influencia de la radiación solar en nuestros sistemas (las cubetas

²Sistema de Monitoreo Atmosférico http://calidadaire.df.gob.mx/calidadaire/index.php

con agua y cianobacterias), mientras que en la noche no. En el experimento solo se obtuvieron los datos de 9 hrs en la mañana, por lo que fue necesario extrapolar la temperatura y la humedad relativa cuatro horas más con ayuda del software de programación Origin Pro8 dos horas antes y dos horas después de las mediciones obtenidas, teniendo finalmente, un rango de 8 am a 8 pm.

Para extrapolar la función de la temperatura de la superficie del agua, fue necesario ajustar la curva de temperatura del ambiente del día 11 de agosto de 2011 dado por el SIMAT de la estación Tlanepantla, posteriormente superponerla a la curva de temperatura obtenida con los datos del experimento y finalmente, extrapolar para las cuatro horas faltantes. Esto mismo se realizó con los datos de la humedad relativa del SIMAT de la estación Tlanepantla.

Los datos obtenidos y el cálculo de la tasa de evaporación en cada cubeta, se observan en las tablas 6.5, 6.6 y 6.7

Hora	Temperatura del agua (±1 °C)	Velocidad del viento (m/s)	Presión de Vapor de saturación (kPa)	Humedad Relativa (a 1.5 cm) (±4 %)	Humedad Relativa (a 287.5 cm) (±4 %)	Tasa de Evaporación (mm/hr)
08:00	18.4	1.2	2.1165 ± 0.0442	56.6	31.6	0.1326 ± 0.0095
09:00	19.9	1.3	2.3239 ± 0.0442	50.6	28.5	0.1395 ± 0.0099
10:00	21.4	1.6	2.5488 ± 0.0442	39.3	26.1	0.1124 ± 0.0107
11:00	22.9	1.4	2.7925 ± 0.0441	48.1	21.8	0.2148 ± 0.0108
12:00	24.1	2.0	3.0019 ± 0.0441	41.2	16.7	0.3072 ± 0.0135
13:00	25.2	2.2	3.2057 ± 0.044	31.5	21.2	0.1517 ± 0.0142
14:00	27.1	2.4	3.5863 ± 0.044	24.8	13.1	0.2103 ± 0.0122
15:00	28.4	2.1	3.8689 ± 0.0439	34.3	13.1	0.3598 ± 0.0142
16:00	28.8	2.1	3.9596 ± 0.0439	26.5	16.1	0.1806 ± 0.013
17:00	28.9	2.6	3.9826 ± 0.0439	20.9	15.4	0.119 ± 0.0138
18:00	26.9	4.0	3.5445 ± 0.044	34.0	17.5	0.4886 ± 0.0273
19:00	24.9	4.4	3.149 ± 0.0441	35.1	20.5	0.4225 ± 0.0295
20:00	22.9	3.2	2.7925 ± 0.0441	38.7	22.4	0.3042 ± 0.0215

Tasa de Evaporación para la cubeta A

Tabla 6.5: Datos obtenidos para la Cubeta A de las 13 hrs que dura la luz del día

Las funciones obtenidas de estas tablas, dan la tasa de evaporación durante las 13 hrs que dura la luz del día en verano (ver gráfica 6.22). Con la ayuda del software de programación Origin Pro8 se integró cada función y se obtuvo que en las 13 hrs que duró el experimento, el total de evaporación en la cubeta A es de $4,08 \pm 0,199mm$; en la cubeta B es de $3,97 \pm 0,179mm$; y en la cubeta C es de $3,85 \pm 0,013mm$.

Ya calculada la tasa de evaporación de las 13 hrs que duró la luz del día, es necesario obtener la contribución de las 11 horas que dura la noche en donde no hay influencia de la radiación solar. En base al artículo de Ham et al. (2009) en la noche hay una tasa de evaporación promedio de aproximadamente 40% la tasa de evaporación debido a la luz del día, por lo que a la integral

Tasa de Evaporación para la cubeta B						
Hora	Temperatura del agua (±1°C)	Velocidad del viento (m/s)	Presión de Vapor de saturación (kPa)	Humedad Relativa (a 1.5 cm) (±4 %)	Humedad Relativa (a 287.5 cm) (±4 %)	Tasa de Evaporación (mm/hr)
08:00	13.9	1.2	1.5883 ± 0.0443	50.2	32.8	0.0693 ± 0.0073
09:00	16.6	1.3	1.8892 ± 0.0443	44.9	29.3	0.0800 ± 0.0080
10:00	19.3	1.6	2.2389 ± 0.0442	35.3	27.1	0.0614 ± 0.0093
11:00	22.0	1.4	2.6439 ± 0.0441	41.6	21.2	0.1577 ± 0.0093
12:00	23.8	2.0	2.9483 ± 0.0441	37.5	15.7	0.2685 ± 0.0122
13:00	25.0	2.2	3.1678 ± 0.0441	28.3	20.5	0.1135 ± 0.0130
14:00	26.9	2.4	3.5445 ± 0.0440	21.0	12.4	0.1528 ± 0.0106
15:00	28.2	2.1	3.8242 ± 0.0440	25.5	13.1	0.2080 ± 0.0114
16:00	28.1	2.1	3.8020 ± 0.0440	26.4	15.1	0.1884 ± 0.0122
17:00	29.6	2.6	4.1467 ± 0.0439	20.6	13.8	0.1531 ± 0.0135
18:00	26.9	4.0	3.5445 ± 0.0440	35.2	16.7	0.5479 ± 0.0275
19:00	24.2	4.4	3.0199 ± 0.0441	31.4	20.2	0.3108 ± 0.0265
20:00	21.5	3.2	2.5644 ± 0.0442	34.6	22.3	0.2108 ± 0.0188

Desarrollo Experimental y Resultados

Tabla 6.6: Datos obtenidos para la Cubeta B de las 13 hrs que dura la luz del día.

Tasa de Evaporación para la cubeta C.

Hora	Temperatura del agua (±1 °C)	Velocidad del viento (m/s)	Presión de Vapor de saturación (kPa)	Humedad Relativa (a 1.5 cm) (±4 %)	Humedad Relativa (a 287.5 cm) (±4 %)	Tasa de Evaporación (mm/hr)
08:00	14.6	1.2	1.6619 ± 0.0443	47.1	32.2	0.0621 ± 0.0072
09:00	17.1	1.3	1.9500 ± 0.0443	42.4	28.9	0.0715 ± 0.0078
10:00	19.6	1.6	2.2810 ± 0.0442	35.1	27.2	0.0602 ± 0.0094
11:00	22.1	1.4	2.6601 ± 0.0441	38.4	20.5	0.1392 ± 0.0087
12:00	23.1	2.0	2.8265 ± 0.0441	32.6	15.3	0.2043 ± 0.0106
13:00	24.6	2.2	3.0931 ± 0.0441	27.4	19.8	0.1080 ± 0.0124
14:00	26.8	2.4	3.5237 ± 0.0440	22.2	13.0	0.1625 ± 0.0111
15:00	27.1	2.1	3.5863 ± 0.0440	24.8	12.5	0.1935 ± 0.0105
16:00	27.9	2.1	3.7580 ± 0.0440	23.5	14.4	0.1500 ± 0.0111
17:00	27.7	2.6	3.7144 ± 0.0440	20.3	14.6	0.1150 ± 0.0125
18:00	26.0	4.0	3.3614 ± 0.0440	25.5	16.6	0.2500 ± 0.0214
19:00	24.3	4.4	3.0381 ± 0.0441	30.2	20.0	0.2848 ± 0.0259
20:00	22.6	3.2	2.7422 ± 0.0441	33.0	22.0	0.2016 ± 0.0191

Tabla 6.7: Datos obtenidos para la Cubeta C de las 13 hrs que dura la luz del día.

obtenida anteriormente, se sumó el 40%, dando como resultado la tasa de evaporación por día (Tabla 6.8).

Finalmente, para obtener la contribución de las cianobacterias en la evaporación, se hizo lo siguiente:

Si
$$ET = B \cdot (e_{sat} - e_{act})$$
, entonces $ET = B \cdot e_{sat}(1 - RH)$, ya que $e_{act} = e_{sat} \times H.R.$

Como la presión de vapor de saturacion incrementa exponencialmente con la temperatura del aire (ver ecuación (6.12)), la derivada queda como



Desarrollo Experimental y Resultados

Figura 6.22: Tasa de evaporación a lo largo de la mañana, obtenida a partir de la ecuación (6.11)

Cubeta A	Cubeta B	Cubeta C	
mmd ⁻¹	mmd ⁻¹	mmd ⁻¹	
5.71 ± 0.099	5.56± 0.095	5.39± 0.095	

Tabla 6.8: Tasa de evaporación por día.

$$\frac{\Delta e_{sat}}{\Delta T} \approx \frac{4098.2 \left[0.618 exp\left(\frac{17.27T}{T+237.3}\right) \right]}{(T+327.3)^2}$$
(6.13)

Por tanto,

$$\Delta ET = B\Delta e_{sat}(1 - HR) \tag{6.14}$$

asumiendo que la humedad relativa es constante con la temperatura, el porcentaje de incremento de la tasa de evaporación es:

$$\frac{\Delta ET}{ET} = \frac{\Delta e_{sat}}{e_{sat}} = \frac{4098,2}{(T+237,3)^2} \Delta T$$
(6.15)

donde ΔT en nuestro experimento es ($T_A - T_C$). T_A es la temperatura de la superficie del agua

de la cubeta A y T_C es la temperatura de la superficie del agua de la cubeta C, y $T = T_A$

Entonces, sustituyendo en la ecuación los resultados obtenidos para la temperatura de la cubeta A que tiene cianobacterias y la cubeta C que solo tiene agua potable, el promedio del porcentaje de contribución de las cianobacterias a la tasa de evaporación es:

$$\frac{\Delta ET}{ET} = 0,091$$

Es decir, que el incremento en la tasa de evaporación debido a las cianobacterias es de 9.1 %

6 Conclusiones

El origen de la evolución de las plantas y las cianobacterias no ha sido bien explicado desde el punto de vista biológico con la teoría de la evolución por selección natural. Aunque la teoría nos da una descripción útil del mecanismo de cambio de los seres vivos en el tiempo, la teoría no nos dice nada sobre porqué surgió la vida y hacia qué dirección va la evolución colectiva de todos los organismos en la Tierra. Tampoco nos dice nada sobre el fuerte acoplamiento de los procesos biológicos con los procesos abióticos de lo cual hay amplia evidencia. Hay, aparte, muchas paradojas e inconsistencias en la teoría de Darwin, como, por ejemplo, porqué las plantas siguen teniendo tasas de transpiración tan altas cuando desde el punto de vista biológico estas tasas de transpiración no aportan algo para la sobrevivencia ó reproducción de la planta y, de hecho, son un peligro para la existencia de ésta (Michaelian, 2012).

En una serie de artículos (Michaelian, 2009, 2011, 2012) fue propuesta otra visión de la naturaleza, la cual plantea que el origen, proliferación y propagación de la vida sobre toda la superficie de la Tierra solo tiene sentido desde el punto de vista termodinámico fuera de equilibrio donde toda la materia de la superficie terrestre se organiza de tal forma, que aumenta la producción de entropía de la Tierra en su ambiente solar. Esta producción de entropía se debe, principalmente, a la disipación de fotones de luz UV y visible provenientes del sol, que se transforman en fotones de luz infrarroja, es decir, en calor a través de los pigmentos orgánicos que se encuentran en agua y estos pigmentos están siendo generados por las cianobacterias en los mares y lagos y tierra y en plantas sobre la tierra firme. Los insectos y otros animales más grandes solo tienen relevancia termodinámica en esta visión en cómo ayudan a las cianobacterias y plantas a evolucionar para ser más eficientes en la disipación de fotones y proliferar y propagarse sobre cada espacio disponible de la superficie de la Tierra.

La teoría termodinámica también explica el fuerte acoplamiento entre procesos bióticos y abióticos en el sentido de ser acoplamientos de dos procesos irreversibles, por ejemplo, la disipación de fotones en pigmentos y el ciclo de agua, que juntos aumentan la producción de entropía global de la Tierra en su ambiente solar. La teoría explica que la evolución colectiva es hacia

Conclusiones

estados cada vez con mayor producción de entropía. El aumento en la tasa de transpiración debido a las cianobacterias y las plantas através del tiempo puede ser visto como un proceso natural en línea con esta teoría termodinámica, debido a que la transpiración es parte necesaria de la disipación de fotones para proveer grados de libertad microscópicos de vibración del agua para la disipación de la energía del estado excitado de los pigmentos producidos por la absorción de los fotones y así, aumentar la producción de entropía global.

El trabajo esencial de esta tesis ha sido esclarecer y cuantificar de una manera sencilla la contribución de las cianobacterias a la producción de entropía. En particular, hemos identificado la mayoría de los pigmentos orgánicos en las cianobacterias responsables por la absorción y disipación de fotones y hemos medido esta tasa de absorción desde el UV lejano hasta el infrarrojo cercano (desde 200 nm hasta 700 nm). Aunque los pigmentos en el UV lejano no tienen mucha relevancia en la disipación de fotones en la superficie de la Tierra actual debido al ozono y oxígeno en la atmósfera, el ozono y el oxígeno no siempre han sido un componente de la atmósfera y se ha sugerido que estos pigmentos sí tienen mucha relevancia para la teoría termodinámica en el período antes de la acumulación de oxigeno debido a la vida misma y podrían haber sido los pigmentos claves en el origen de la vida hace 3.8 mil millones de años (Michaelian, 2011).

También se encontró que efectivamente, existe un aumento en la temperatura del agua cuando están presentes las cianobacterias. La diferencia es significativa, pues el promedio de esta diferencia de temperaturas fue de 0,8°*C*. Se encontró que la contribución de las cianobacterias al proceso de evaporación durante las 24 horas (día y noche) fue de 9.1% en presencia de las cianobacterias. Este experimento muestra diferencias en la evaporación del agua cuando las cianobacterias están presentes y esta observación es suficiente para este trabajo. Sin embargo, para trabajos posteriores se necesitará de un diseño experimental que conste de varias mediciones a lo largo del año, durante el día y la noche para poder apreciar con mayor detalle la diferencia de evapotranspiración en presencia de cianobacterias. De este modo, también podrán observarse los cambios en el comportamiento de las cianobacterias debido al viento, a la radiación solar, la humedad, en ausencia de sol, al flujo de calor latente, flujo de calor sensible, que podrían ser claves para el cálculo de la producción de entropía de las cianobacterias.

Los resultados de ambos experimentos son evidencia de que las cianobacterias actuan como catalizadores de la producción de entropía al absorber de manera eficiente los fotones provenientes del sol y disiparlos en forma de calor, creando gradientes de temperatura que aumentan el ciclo del agua, las corrientes océanicas y las corrientes de aire. Todos estos, procesos irreversibles que generan entropía.

Por tanto, desde el punto de vista termodinámico, los pigmentos que se encuentran dentro de las cianobacterias son producto de un proceso evolutivo en vías de aumentar la producción de entropía de la Tierra en su ambiente solar. Hemos mostrado que estos pigmentos aumentan la tasa de evaporación, y por eso son un importante componente del ciclo hidrológico que es otro proceso irreversible que se acopla con el proceso de disipación de fotones en calor debido a los pigmentos en aqua.

Bibliografía

- [1] Agogué Hèlène, Joux Fabien, Obernosterer Ingrid & Lebaron Philippe, *Resistance of Marine Bacterioneuston to Solar Radiation*, Applied and Environmental Microbiology, 71 (9), 5282–5289, 2005
- [2] Aguiéev le. *Termodinámica fuera del equilibrio en preguntas y respuestas*. Editorial URSS, Edición en español, 2005
- [3] Allen, R.G., L.S. Pereira, D. Raes, and Smith, M. Crop evapotranspiration: Guidelines for computing crop water requirements. Irr. & Drain. 56. UN-FAO, Rome, Italy, 1998
- [4] Alonso, Finn. *Física vol III Fundamentos cuánticos y estadísticos*. Edit. Fondo Educativo Interamericano, 1971. 446–462 p.p.
- [5] Aoki I., Entropy production of the earth and other planets of the solar system, J. Phys. Soc. Japan, (52), 1075–1078, 1983
- [6] Bailey Shaun & Grossman Arthur. Photoprotection in cyanobacteria: Regulation of light harvesting. Photochemnistry and Photobiology (84), 1410–1420, 2008
- [7] Básaca Loya, G., Valdez, M., Enriquez, E., Gutierrez, L., & Burboa, M. Extracción y purificación de B-ficoeritrina de la microalga roja Rhodosorus marinus. Ciencias Marinas. 35(4), 359– 368, 2009
- [8] Boltzmann, Ludwig (1886). The Second Law of Thermodynamics. Ed. Ludwig Boltzmann: Theoretical physics and philosophical problems: Select writings. Dorcrecht, Netherlands: D. Reidel, 1974
- [9] Byers H.R., *Elements of Cloud Physics*, University of Chicago Press. All rights reserved, 1965
- [10] Callen, H.B, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatics, John Wiley & sons, New York, 2a edición, 1985

- [11] Carrol AK & Schick JM, Dietary accumulation of U:V-absorbing mycosporine- like amino acids (MAAs) by the green sea urchin (strongylocentrotus droebachiensis), Marine Biology 124: 561–569, 1996
- [12] Catalogue of handheld temperature and humidity measuring instruments B+B thermo thechnik. www.directindustry.com. Agosto 2011
- [13] Catlin, D.C, Zahnle, J.Z. & McKay, C.P,*Biogenic methane, hydrogen escape and the irre*versible oxidation of early Earth, Science 293, 839–843, 2001
- [14] Chapman L.E & Wilcox L.W. Algae. Prentice Hall Upper Saddle River, N.J. 2000
- [15] Clorofila. es.wikioedia.org/wiki/Clorofila
- [16] Cockell CS, Knowland K. Ultraviolet Radiation screening compounds, Biol Rev 74, 311–345, 1999
- [17] Conde FR, Churio MS & Previtali CM., The photoprotector mechanism of mycosporine-like aminoacids. Excited-states of the mycosporine-like aminoacids shinorine and porphyra 334 in aqueous solution, Photochemical and Photobiological Sciences 3, 960–967, 2000
- [18] Conde FR, Churio MS & Previtali, The deactivation pathways of the excited-states of the mycosporine -like amino acids shinorine and porphyra-334 in aqueous solution. Photochemical and Photobiological Sciences 3, 960–967, 2004
- [19] Diaz Delgado Carlos, *Desarrollo de una metrodología entrópica para la gestión integrada de cuencas hidrológicas (MECGICH)*, www.hidrored.com, 2003
- [20] Erokhina L.G, Spirina E.V., Shatilovich A.V. & Gilichinski D.A, Chromatic Adaptation of viable ancient cyanobacteria from Arctic Perma frost, Microbiology 69 (6), 730–731, 2000
- [21] Espectros de Absorción de Ficobilinas o ficobiliproteínas. www.virtual.unal.edu.co /cursos/ciencias/2000051/lecciones
- [22] Fluke Co. daydots.com/assets/instructiones/40604-02-00.pdf, 2005
- [23] Franz-Xaver, Schmid, Biological macromolecules: UV-visible Spectrophotometry. Encyclopedia of lefe Sciences, www.els.net, 2001
- [24] Fundamentos de fluorocromos, www.citometriadeflujo.com/HTML/fluorocromos contenido.html, Agosto 2011
- [25] Groot S.R & Mazur P., Non-equilibrium Thermodynamics, Dover, New York, 1984

- [26] Groot S.R de., Termodinámica de los procesos irreversibles, Madrid: Alahambra, 1968
- [27] Hardy, J.T., The Sea Surface Microlayer: Biology, Chemistry and Anthropogenic Enrichment, Prog. Oceanog., (11), 307–328, 1982
- [28] Hasegawa Kogi, Masuda Shinji & Ono Taka-aki, Spectroscopic Analysis of the Dark Relaxation Process of a Photocycle in a sensor of Blue Light using FAD (BLUF) Protein Slr1694 of the cyanobacterium Synechocystis sp. PCC 6803. Plant Cell Physiol. 46(1), 136–146, 2005
- [29] Hassani, Amin, Tajrishi, Masoud & Abrishamchi, Ahmad, Comparison of Several Evaporation Models Applied to Reservoir of the Saveh Dam, Iran. 3a Conferencia internacional de recusos del agua y ambientes áridos, 2008
- [30] Herrero Antonia & Flores Enrique (editores), The Cyanobacteria: Molecular Biology, Genomics and Evolution. Caister Academic Press, Capítulos I – XV, enero 2008
- [31] Iwanzik W., Tevini M., Dohnt G., Voss M, Weiss W., Graber P., & Ranger G. Action of UV-B radiation on photosynthetic primary reactions in spinach chloroplasts. Physiol. Plant. 58, 401–407, Copenhagen, 1983
- [32] Jensen, Marvin, *Estimating evaporation from watr surfaces*. ASCE Manual 70, 2a edición, Capítulo 6, 2008
- [33] Jones Ian, George Glen & Reynolds Colin, *Quantifying effects of phytoplankton on the heat budgets of two large limnetic enclosures*, Freswater Biology 50, 1239–1247, 2005
- [34] Karentz D., Ultraviolet tolerance mechanisms in Antarctic marine organisms, Antarctic Research Series 62, 93–110, 1994
- [35] Kahru M, Leppänen JM, Rud O., Cyanobacterial blooms cause heating of the sea surface Marine Ecology Progress Series 101, 1–7, 1993
- [36] Kerr J.B & Mc Elroy CT., *Evidence for large upward trends of ultraviolet–B radiation linked to ozone depletion*. Science 262, 1032–1034, 1993
- [37] Kleidon A & Lorenz P. D., Non equilibrium thermodynamics and the production of entropy: life, earth and beyond. Springer Verlag, in press Cap I, 1–20, 2004
- [38] Korbee Nathalie, Figueroa Félix & Aguilera José. Acumulación de Aminoácidos Tipo Micosporina (MAAs): biosíntesis, fotocontrol y funciones ecofisiológicas, Revista Chilena de Historia Natural, 74, 119–132, 2006

- [39] Landau, L.D., Lifshitz, E.M.. *Física Estadística*. Vol. 5. Ed. Reverté S.A., 1988
- [40] Libkind, Moliné & Von Brook. Posibles Mecanismos de Fotoprotección en Levaduras. Radiobiología 4, 84-88, 2004
- [41] Lincoln Taiz y Eduardo Zeiger. Fisiología Vegetal. Volumen 1. Publicaciones de la Universitat Jaume I, 2006. 226-228 p.p
- [42] Lorenz Ralph, Lunine Jonathan & Withers Paul, *Titan, Mars and Earth: Entropy production by latitudinal Heat transport.* Geophysical Research letters, 28 (3), 415–418, 2001
- [43] Martínez, Alejandro. Carotenoides. Práctica de la Facultad de Química Farmacéutica de la Universidad de Antioquía. Medellín, 2003
- [44] Martínez-Castilla León P. & Martínez-Kahn Mayo, Darwin y el Desarrollo de otra ley de la Termodinámica, Educación Química. 21 (3), 230–237, 2010
- [45] Meybeck, M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river resolved loads, Amer. J. Sci., 287, 401–428, 1987
- [46] Michaelian K., A Physical Basis of Evolution and Speculation on an Evolutionary Basis of Physics, Topics in Contemporary Physics, Ed. J. Heras, 195–210, 2000
- [47] Michaelian K., Thermodynamic Function of Life, http://arXiv.org/abs/0907.0040, 2009a
- [48] Michaelian, K., *Thermodynamic Origin of Life*, http://arXiv.org/abs/0907.0040, 2009b
- [49] Michaelian, K., Thermodynamic dissipation theory for the origin of life, Earth Syst. Dynamics, 2, 37–51, 2011.
 item[50] Michaelian K., Biological Catalysis of the Hydrological Cycle: Life's Thermodynamic Function, Hydrol. Earth Syst. Sci., 16, 269, 2012.
- [51] Misonou T., Saitoh J., Oshiba S., Tokitoma Y., Maegawa M., Inoue Y., Hon H. & Sakurai T., UV.-absorbing substance in the red alga Porphyra yezoensis(Bangiales, rhodophyta) block thymine photodimer production, Marine Biotechnology 5, 194–200, 2003
- [52] Moisan T.A & Mitchell BG., UV absorption by micosporine-like amino acids in Phaeocystis antarctica Karsten induced by photosynthetically available radiation. Marine Biology 138, 217–227, 2001
- [53] Montecino Vivian, Molina Ximena, Martínez Ginger, Olmedo M. Isabel, Retamal Leira, Hannach Gabriela & Orellana Mónica, Estrategias ecofisiológicas en respuesta a la radiación ultravioleta-B en cultivos de microalgas templadas aisladas de la costa sudamericana del Pacífico, Revista Chilena de Historia Natural 74, 293–311, 2001

- [54] Mutación. http://www.ucm.es/info/genetica/grupod/Mutacion/mutacion.htm. Marzo 2011
- [55] Piñero, Daniel. De las bacterias al hombre. Fondo de Cultura Económica. La Ciencia para todos, (25), 2009
- [56] Prigogine I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, Interscience. 2a Edición, Nueva York, 1961
- [57] Prigogine I. End of Certainty. The Free Press. 1997.
- [58] Ramanathan, V., R. D. Cess, E. F. Harrison, P. Minnis, B. R. Barkstrom, E. Ahmad, and D. Hartmann, *Cloud-radiative forcing and climate: results from the Earth Radiation Budget Experiment*, Science 243, 57–63, 1989
- [59] Rizzo Heber. http://www.astroscti.org/articulo/4206/el-truco-de-as-cianobacterias. Astrobiology Magazine, 2011
- [60] Roy S, The effects of UV Radiation in the Marine Environment, Cambridge Environmental Chemistry Series (10) Cambridge University Press, 177–205, 2000
- [61] Ruiz Diego, Salinas Paloma, Cantos Raquel & Contreras Asunción, Transducción de señales e interacciones mediadas por reguladores de la clorosis SIPA, NBLS y NBLR, http://rua.ua.es/dspace/bitstre am/10045/14780/1/Capitulo-SipA3Def.pdf
- [62] Schick J.M, Dunlap W.C, Buetner GR., Ultraviolet (UV) protection in marine organisms II. Biosynthesis, accumulation, and sunscreening function of mycosporine-like amini acids, Free radicals in chemistry, biology and medicine, 215–228, 2000
- [63] Schrödinger, What is life?, Cambridge University Press, Cambridge, 1944
- [64] Sellers W.D,*Physical Climatology*, The University of Chicago Press. All rights reserved, 1965
- [65] Smith, Robert & Smith, Thomas. Ecología, Addison Wesley, 4a edición, 87-91, 2001
- [66] Trezza, Ricardo, Estimación de evapotranspiración de referencia a nivel mensal en venezuela. ¿Cuál método utilizar? Bioagro 20 (2), 89–95, 2008
- [67] Uriarte Cantolla Antón, *http://homepage.mac.com/uariarte/tcianobacterias.html.* octubre 2006
- [68] Vamali Terezza & Edwards Howell, Ab initio calculations of scytonemin derivatives of relevance to extremophile characterizacion by Raman spectroscopy. Philosophical transaction of the Royal Society A, (368), 3193–3203, 2010

- [69] Van den Hoek C., Mann D.G. & Jahns H.M, Algae. An introduction to phycology. Cambridge University Press, 1 – 42, 2002
- [70] Villafañe V, C. Suntback, Fl Figueroa & EW Helbling, *Photosynthesis in the aquatic environment as affected by ultraviolet radiation*, UV Effects in aquatic and Ecosystems, European Society for Photobiology. Comprehensive series in photosciences. 357–397, 2003
- [71] Vilte M, Hoyos D & De Paul I. Convección de Benard: Visualizaciónn del fichero y difuminación de parámetros relevantes empleando un programa de cálculo. Anales AFA 17, 1850–1158, 2005
- [72] Vincent W F., Neale PJ., Mechanisms of UV damage to aquatic organisms, The effects of UV Radiation in the Marine Environment. Cambridge Environmental Chemistry Series (10) Cambridge University Press, Cambridge, 149–176, 2000
- [73] Vinukollu, Raghuveer, Wood, Eric, Ferguson, Craig & Fisher, Joshua. *Global estimates of evapotranspiration for climate studies using multisensor remote sensing data: Evaluation of three process-based aproaches.* Remote Sensing of Environment, 115,801–823, 2011
- [74] Viñegla B., Efecto de la Radiación ultravioleta sobre actividades enzimáticas relacionadas con el metabolismo del carbono y nitrógeno en macroalgas y fanerógamas marinas, Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. Málaga, España, 2000, 404 pp.
- [75] Walker, J. C. G., Evolution of the atmosphere, Macmillan, New York, 1977
- [76] Whitton, Brian & Potts, Malcolm. The Ecology of Cyanobacteria. Their diversity in time and space. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2001
- [77] Wim F J & Vermaas, Photosynthesis and Respiration in Cyanobacteria, Encyclopedia of life Sciences www.els.net, Temple Arizona, USA.
- [78] Yann Arthur-Bertrand. HOME, www.home-2009.com/, 2009
- [79] Yin, Xungang & Nicholson, Sharon. *The water balance of Lake Victoria*. Hydrological Sciences, 43 (5), 1998
- [80] Yocum C.F, Electron Transfer on the oxidising side of photosystem II, Components and mechanics, Encyclopedia of plants physiology. Eds L.A. Staehelin C.J Arntzen. New series Volumen 19, Photosynthesis III. Photosynthetic membranes and light harvesting systems. Springer Verlag, Berlin, 1986, 37–446 pp.
- [81] Zemansky M. Heat and Themodynamics. Mc Graw Hill. 5a edición, 1987