

INDUSTRIA & QUÍMICA

ISSN 0368-0819

Septiembre 2019 – Nº 369

REVISTA DE LA ASOCIACION QUIMICA ARGENTINA



INNOVACIÓN Y TRANSFERENCIA DE TECNOLOGÍA

Editorial

La AQA, a partir de junio de 2018 funciona provisoriamente en la Sede de la Sociedad Científica Argentina, en la Avenida Santa Fe 1145, 4º piso.

Después de 50 años de uso continuo para todas las actividades que se desarrollan en el seno de la AQA, las condiciones edilicias de la antigua sede implicaban erogaciones crecientes que afectaban el futuro de la Asociación.

Por este motivo, en la Asamblea Ordinaria y Extraordinaria del 20 de octubre de 2017, se decidió llevar adelante un programa de Modernización. Esta decisión fue refrendada por la Reunión Especial de Comisión Directiva del 13 de noviembre, realizada ante Escribano Público, oportunidad en la que se efectuó una operación inmobiliaria de permuta, la que quedó oficializada mediante la escritura firmada el 15 de marzo de 2018.

En virtud de esta operación, un prestigioso Estudio de Arquitectura diseñó y llevará a cabo la construcción de un edificio de 10 pisos, de los cuales el 1º y 2º, con una superficie total de 300 m², pertenecen a AQA y se construirán según las necesidades de la institución. El primer piso tendrá en cuenta la concurrencia de numeroso público a cursos y actos de AQA, por lo que se facilitará el acceso por escalera; el segundo piso requerirá reforzar la estructura del edificio para alojar a la Biblioteca y Hemeroteca.

El salón del primer piso, con capacidad para más de 100 personas, será divisible para poder desarrollar actividades simultáneas.

El segundo piso alojará las actividades administrativas, la Biblioteca-Hemeroteca, la sala de lectura y el SIL (Servicio de Información en Línea). A fin de aprovechar el espacio se recurrirá al uso de archivos móviles desplazables que permitirán alojar buena parte del material bibliográfico actual en un espacio reducido. Otra parte de las colecciones se colocará en laterales del salón. De este modo se podrá ubicar satisfactoriamente la mayoría de las colecciones de la actual biblioteca. Una vez construido el edificio y reinstalada la AQA, resultará perfectamente adecuada a las actividades actuales, y sin duda será un estímulo para implementar otras, con modalidades acordes a los nuevos tiempos.

En junio del corriente año se efectuó el traslado de las actividades administrativas, la parte más usada de la Biblioteca y el servicio de información en línea, SIL (consultas en base de datos, Chemical Abstracts,

ISSN: 2591-6718



COMISION DIRECTIVA DE LA
ASOCIACION QUIMICA ARGENTINA

Presidente

Dr. Carlos Oscar Cañellas.

Vicepresidente

Dr. Alberto Luis Capparelli

Secretaria

Dra. Alicia B. Pomilio

Prosecretario

Dr. Isaac Marcos Cohen

Tesorero

Dr. Arturo A. Vitale

Protesorero

Tco. Qco. Claudio Salvador

Director de Biblioteca

Dr. Máximo Barón

Vicedirectora de Biblioteca

Dra. Irene Dasso

Vocales Titulares

Dr. Ángel Alonso

Dr. Máximo Barón

Dra. Stella Maris Battista

Dr. Eduardo Alberto Castro

Dr. Jorge Oscar Ciprian Ollivier

Dr. Isaac Marcos Cohen

Dra. Irene Dasso

Dr. Pablo Román Duchowicz

Dr. Alberto Jorge Lazarowski

Dra. Alicia Beatriz Pomilio

Lic. Enrique G. Rodger

Técnico Químico Claudio Salvador

Dr. Arturo Alberto Vitale

Vocales Suplentes

Dr. Luis Bruno Blanch

Dr. Franco Martín Cabrerizo

Dra. Alicia Jubert

Dr. Gustavo Ruiz

ISSN: 2591-6718

COMISION DIRECTIVA DE LA
ASOCIACION QUIMICA ARGENTINA**Órgano de Fiscalización****Titulares***Dr. Juan Miguel Castagnino†**Dr. Andrew Gustavo Mercader**Dr. Víctor Daniel Szewczuk***Suplentes***Dr. Mario Félix***División de Jóvenes
Profesionales Químicos***Dr. Franco Martín Cabrerizo*

obtención de documentos externos). El resto de la Biblioteca permanece en guarda, en condiciones adecuadas.

Los cursos de AQA y demás actividades (congresos, entrega de premios, etc.) se están desarrollando también desde el 11 de junio del corriente año en la sede de SCA.

En el marco de esta situación de emergencia, la AQA pudo concretar el dictado de cursos de de posgrado y el XXXII Congreso Argentino de Química que se detalla en este número de I&Q, destinado a un capítulo muy importante, la innovación sobre la base del conocimiento científico básico como motor del crecimiento del país.

Como fuera enunciado en la conferencia plenaria inaugural a cargo del Dr. Ginez González García, "la buena química en la Argentina y entre todos los argentinos es un motor del desarrollo, la innovación y el bienestar de todos"

Índice

Editorial	Pág. 1
Actividades de la Asociación Química Argentina	
<i>Entrega de Premios 2018</i>	Pág. 5
<i>Convocatoria a Premios 2019</i>	Pág. 7
Educación	
<i>Año Internacional de la Tabla Periódica</i>	Pág. 9
<i>Grados Brix (índice refractométrico)</i>	Pág. 11
<i>Concepto Físicoquímico Aplicado a la Resolución de un Problema Agronómico.</i>	
<i>Química Analítica Verde: Qué es y cómo nace.</i>	Pág. 17
Artículos Técnicos	
<i>Producción de Hidrógeno Biológico para Celdas de Combustible Tipo PEM</i>	Pág. 25
<i>Pilas de Combustible PEM de Tecnología Nacional</i>	Pág. 37
<i>Planta Piloto con Pila a Combustible de Hidrógeno</i>	Pág. 45
<i>Alimentos Nutritivos, Inocuos y de Larga Duración</i>	Pág. 53
<i>Potenciación del Efecto Larvicida sobre el Mosquito Aedes aegypti por Atractantes : Nuevo Fenómeno Aplicable al Control del Vector de Dengue.</i>	Pág. 59
<i>Materiales Plásticos con un Larvicida y un Atractante Incorporados para el Control del Mosquito Aedes aegypti, Vector de Enfermedades Humanas.</i>	Pág. 65
<i>Nuevo Producto con Nanopartículas para el Control de la Pediculosis</i>	Pág. 73
<i>Corrosión en Aleaciones de Aplicación Aeroespacial.</i>	Pág. 77
Noticias Académicas y Tecnológicas	
<i>Premios Nobel de Química y de Física 2017-2018</i>	Pág. 85
<i>Homenaje a Eduardo Charreau</i>	Pág. 89
<i>Homenaje a Juan Miguel Castagnino</i>	Pág. 91

ISSN: 2591- 6718



INDUSTRIA Y QUÍMICA Órgano oficial
de la Asociación Química Argentina

Director

Dr. Alberto L. Capparelli

Comité de Redacción

Dr. Mariano Fonticelli

Dra. Lydia Galagovsky

Tco. Qco. Claudio Salvador

Edición

Dra. Isabel María Irurzun

**Revista Anales de la
Asociación Química Argentina****Directora**

Dra. Susana A. Larrondo

Editores en Jefe

Dra. Susana A. Larrondo

Dra. Noemí E. Walsøe de Reca

Coordinador de Cursos

Tco. Qco. Claudio Salvador

Comité Editorial

Dra. Alicia Fernández Cirelli

Dra. Alicia Beatriz Pomilio

Dr. Ángel Alonso

Dr. Alberto Luis Capparelli

Dr. Eduardo Alberto Castro

Dra. Norma B. D'Accorso

Dr. Arturo Alberto Vitale

ISSN: 2591- 6718



**Comité Científico Asesor de
Industria y Química**

Dr. Enrique J. Baran

Dr. Juan Miguel Castagnino†

Dra. Lydiá Cascarini de Torre

Dra. Elsa Damonte

Dr. Miguel R. Laborde

Dra. Alicia B. Pomilio

Dra. Silvia Porro

Dra. Norma Sbarbati Nudelman

Dr. Horacio Sancovich

Dra. Rosario Soriano

Dra. Noemí Walsøe de Reca

**Comité Académico Asesor de Anales
de la Asociación Química Argentina**

Dra. Aída Ben Altabef

Dr. Ernesto Calvo

Dr. José Luis Crudo

Dr. Carlos O. Della Védova

Dra. Rosa Erra-Balsells

Dra. Marta Litter

Dra. Alicia Penissi

Dr. Gustavo Romanelli

Dr. Rolando Spanevello

Dr. Roberto J. J. Williams

**Consejo Internacional de Asesores
Científicos**

Dr. Sylvio Canuto (Brasil)

Dr. Juan M. Díez Tascón (España)

Dr. José Elguero (España)

Dr. Ivan Gutman (Serbia)

Dr. Arsenio Muñoz de la Peña (España).

Dr. Francisco Tomás Vert (España)

2019

Año de celebraciones

El año 2019 es un año de celebraciones importantes en el campo de las

Ciencias Químicas:

- ✓ *Centenario del Primer Congreso Argentino de Química.*
- ✓ *Año Internacional de la Tabla Periódica: 150 años del trabajo de Dmitri Mendeleiev.*
- ✓ *Centenario de la creación de IUPAC.*
- ✓ *Centenario de la creación de la Facultad de Ciencias Químicas, UNLP.*

Entrega de Premios 2018

Comité Editorial

La entrega de los premios tuvo lugar el jueves 15 de noviembre de 2018 a las 18 horas en el Aula Ameghino de la Sociedad Científica Argentina.

Premios Estímulo a las Mejores Tesis de Doctorado:

“PREMIO DR. ENRIQUE HERRERO DUCLOUX 2018”

Área: Química Biológica: Dr. Santiago Enrique Faraj (IQUIFIB, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires).

Área: Biotecnología: Dra. Cecilia Beatriz Fígoli (CINDEFI, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata).

Área Físico-Química: Dr. Mauricio Damián Arce, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, recibe en su nombre Ramiro Savoie.

“PREMIO DR. PEDRO CATTANEO 2018”

Área: Bromatología: Dra. Mariela Patrignani (CIDCA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de la Plata).

Premios Consagración:

“PREMIO DR. ALFREDO SORDELLI 2018”

Área de Inmunología:
Prof. Dr. Ángel Alonso

“PREMIO DR. ALFREDO SORDELLI 2018”

Área de Microbiología:
Prof. Dr. Ramón De Torres.

“PREMIO DR. LUIS FEDERICO LELOIR 2018”

Área de Química Biológica:
Prof. Dra. Lucía C. Kordich.

Los investigadores premiados realizaron una presentación oral de 20 minutos describiendo los aspectos centrales de su trayectoria.

Premios Asociación Química Argentina

“PREMIO DR. ROBERTO RECODER”

En esta edición, fueron otorgados a quince (15) Técnicos Químicos egresados con los mejores promedios de Escuelas Técnicas de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y de la Provincia de Buenos Aires.

“PREMIOS A GRADUADOS UNIVERSITARIOS”

Estos premios fueron otorgados a diecisiete (17) graduados de las Licenciaturas en Química, Bioquímicos e Ingenieros Químicos de Universidades Nacionales, con promedio superior a 8 y sin aplazos. La distribución de los premios correspondió a las siguientes instituciones de enseñanza superior:

4 Licenciados en Química de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires,

2 Licenciados en Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias Exactas y 5 Ingenieros de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata, 1 Licenciado y 1 Profesor en Química de la Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas de la Universidad Nacional de Rosario,

1 Licenciado de la Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Río Cuarto,

1 Licenciado y 1 Profesor de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Catamarca,

1 Licenciado de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de La Pampa.

Incorporación de Socios Honorarios

En este acto, se incorporaron como Socios Honorarios a los siguientes investigadores:

Prof. Dra. Lucía C. Kordich

Prof. Dr. Ramón De Torres.

Finalmente, se celebró un nuevo aniversario de la creación en 1912 de la AQA.

Convocatoria de Premios AQA 2019

Comité Editorial

PREMIOS INICIACIÓN

Para los mejores egresados recientes:

Premio ASOCIACION QUIMICA ARGENTINA.

A los mejores egresados de las Licenciaturas en Química o Carreras afines (Bioquímica e Ingeniería Química) de Universidades argentinas con el mejor promedio (superior a 8 y sin aplazos), propuestos por las autoridades universitarias.

Premio Asociación Química Argentina Dr. Roberto Recoder.

A los mejores Técnicos Químicos egresados de Escuelas Técnicas de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y de la Provincia de Buenos Aires, con el mejor promedio (superior a 8 y sin aplazos), propuestos por las autoridades de las escuelas correspondientes.

PREMIOS ESTÍMULO

Para las mejores Tesis de Doctorado aprobadas en Universidades Argentinas entre el 1/4/2017 y el 30/3/2019:

La presentación consistirá en: a) Un ejemplar de la Tesis de Doctorado. b) Resumen de la misma, de hasta 5 páginas. c) Cv

abreviado. d) Nota de presentación de las autoridades universitarias.

Premio Dr. Enrique Herrero Ducloux.

Tesis de Doctorado en el área de Química Inorgánica, Físicoquímica, Química Teórica y Química Analítica.

Premio Dr. Pedro N. Arata.

Tesis de Doctorado en el área de Química Industrial.

Premio Dr. Luis Guglielmelli.

Tesis de Doctorado en el área de Química Orgánica y Bio-Orgánica.

PREMIOS CONSAGRACIÓN

Premio Dr. Pedro Cattaneo.

Al Investigador que se haya destacado en el área de Bromatología y/o Tecnología de Alimentos.

Premio Dr. Reinaldo Vanossi.

Al Investigador que se haya destacado en el área de Química Analítica.

Premio Dr. Aldo Mitta

Al Investigador que se haya destacado en el área de Radioquímica y/o Química Nuclear.

Premio Dr. Juan Miguel Castagnino

Al Investigador que se haya destacado en el área de Bioquímica Clínica.

Premio Dr. Mariano Levin

Al Investigador que se haya destacado en el área de Biología Molecular.

PREMIOS en EDUCACIÓN.

Premio Estímulo en Educación

Premio Investigación en Educación en Química 2019: Tesis de Doctorado aprobadas en el área de Educación en Química entre el 1/4/2017 y el 30/3/2019.

La presentación consistirá en: a) Un ejemplar de la Tesis de Doctorado. b) Resumen de la misma, de hasta 5 páginas. c) Cv abreviado. d) Nota de presentación de las autoridades universitarias.

Año Internacional de la Tabla Periódica

Comité Editorial

En este año, 2019, se cumple el 150 aniversario de la publicación del trabajo del químico ruso Dmitri Mendeleiev (Revista de la Sociedad Química Rusa, 1: 60-77) bajo el título "Una aproximación al sistema de los elementos, basado en sus pesos atómicos y semejanzas químicas". Este trabajo primigenio sentó las bases del sistema periódico de clasificación de los elementos, que condujeron a la generación de la Tabla Periódica reconocida oficialmente por la IUPAC. Aunque existieron distintas aproximaciones para organizar los elementos, el gran aporte de Mendeleiev fue reconocer el carácter periódico de las propiedades de los elementos ordenándolos verticalmente según sus pesos atómicos.

Las Naciones Unidas (ONU), durante la 72a Reunión Plenaria realizada el 21 de diciembre de 2017, proclamó 2019 como el Año Internacional de la Tabla Periódica de los elementos químicos (AITP2019). La ONU, en su resolución, buscó reconocer la importancia e incrementar la conciencia mundial de cómo la química promueve el "desarrollo sostenible y brinda

soluciones a los desafíos mundiales en materia de energía, educación, agricultura y salud". Esta resolución cuenta con el apoyo de instituciones internacionales como la IUPAC y la adhesión de sociedades científicas y universidades, entre las que se incluye a la AQA.

La Tabla Periódica de Elementos Químicos es uno de los logros más significativos de la ciencia, ya que captura la esencia no solo de la química, sino también de la física y la biología, áreas de amplio trabajo en nuestras Facultades.

Es una herramienta única para comprender el comportamiento de las sustancias químicas, sus propiedades y reactividad, impulsando el desarrollo científico, tecnológico y la innovación que tanto impacto tienen en la sociedad moderna.

El comportamiento periódico descubierto por Mendeleiev en 1869, le llevó en 1871 a predecir las propiedades de elementos no conocidos hasta esa época. Este trabajo fue publicado en la Revista de la Sociedad Química Rusa, 3: 25-56 bajo el título "Un sistema natural de los elementos y su uso para predecir las propiedades de elementos sin

descubrir". Entre estos elementos se encuentran, por ejemplo, el eka-silicio (Germanio, descubierto en 1886) y el eka-aluminio (Galio, descubierto en 1889) para los cuales predice sus propiedades físicas y químicas con considerable precisión. En su Tabla agrupó los 63 elementos conocidos y dejó espacios vacíos en la tabla periódica para los elementos que habrían de descubrirse en el futuro.

La Tabla Periódica es una herramienta en constante desarrollo. La forma actual fue propuesta hacia 1945 por el Premio Nobel de Química (1951) Glenn T. Seaborg (1912-1999) agrupando debajo de los lantánidos, en una nueva fila, a los actínidos y los nuevos elementos sintetizados en su laboratorio.

A la fecha el número de elementos asciende a 118. Con el Oganésón se ha completado la capa 4f de la estructura electrónica y se continúan las investigaciones para sintetizar nuevos elementos químicos.

Grados Brix (índice refractométrico): Concepto Fisicoquímico Aplicado a la Resolución de un Problema Agronómico.

Raúl Barbagelata^{1,2*}, Vilma Fuentes¹, Miria Baschini^{1,2}

RESUMEN

El diseño y realización de la presente actividad está orientada a los ingresantes de la carrera de Ingeniería Agronómica y tiene como objetivo proponer una metodología de trabajo que le brinde a los estudiantes, desde los primeros días de su vida universitaria, un espacio de integración de los conocimientos adquiridos durante la enseñanza preuniversitaria, su relación y aplicación en las ciencias básicas de los primeros años de su carrera universitaria como así también la proyección de estas hacia las ciencias y tecnologías aplicadas de la carrera y a su futura actividad profesional como Ingeniero Agrónomo. Se contemplan actividades que abordan contenidos conceptuales y teóricos propios de la Química básica y aplicada que a la vez son adecuados para las Ciencias Exactas y Naturales como de la especialidad, resultando preparatorios para el desempeño de futuras actividades experimentales, de resolución de problemas e interpretación de los mismos, todo orientado de manera de favorecer en el estudiante el desarrollo de actitudes críticas y analíticas frente a la identificación de problemas complejos. La estrategia presentada para desarrollar esta actividad y considerando el rol docente, apuesta a una propuesta formativa e interdisciplinaria y que pretende articular la formación académica del estudiante con la futura práctica profesional, capacitándolo para ejercer responsable y críticamente la autonomía, cooperación, creatividad y la libertad en las actividades inherentes a su futura vida profesional. El tema propuesto, está relacionado con el Índice Refractométrico o Grados Brix y es abordado desde la Química, conjuntamente con Matemática y Física, siendo aplicado en asignaturas como Microbiología, Fruticultura, Viticultura, Enología, Industrias Agrarias y Tecnología de Frutas. Los resultados de las actividades desarrolladas, fueron obtenidos mediante la evaluación de informes grupales presentados por los estudiantes en los que figuraban resultados obtenidos y conclusiones de los mismos.

INTRODUCCION

El índice refractométrico, sólidos solubles totales (SST) o grados

Brix (°Bx) [1] [2] hace referencia al contenido de sacarosa (azúcar) presente en una disolución y que puede ser determinado de manera muy práctica y rápida

mediante el empleo de un refractómetro, instrumento óptico que permite obtener la lectura de los °Bx. Este parámetro da una idea de la cantidad azúcares que

se encuentran presentes en 100 gramos de una disolución, es decir la concentración porcentual de la misma (%m/m) [3] [4]. La escala de los °Bx se encuentra estrechamente relacionada con el índice de refracción [5]. Este índice es el resultado de la cuantificación del fenómeno físico de refracción de la luz (desviación de un haz de luz) al pasar por dos medios de distintas densidades (distintas concentraciones de solutos). Es por esto que un refractómetro también permite medir indirectamente la densidad de las disoluciones [4].

Los °Bx, junto a otros parámetro fisicoquímicos, permite realizar un adecuado seguimiento de las transformaciones físicas y químicas de síntesis y degradación [6] que están directamente relacionadas con el grado de maduración durante la cosecha y post-cosecha como consecuencia de los cambios anatómicos, fisiológicos y bioquímicos que se producen en frutos como la manzana, pera y

1 - Departamento de Química, Facultad de Ingeniería y Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400 – 8300, Neuquén, Patagonia Argentina.

2 - Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas – PROBIEN – CONICET. Buenos Aires 1400 – 8300, Neuquén, Patagonia Argentina.

raul.bargelata@fain.uncoma.edu.ar

rauljorgebarbage@yahoo.com.ar

uvas, permitiendo determinar de esta manera el estado óptimo de maduración [1] [2].

Como los °Bx tienen la particularidad de ir aumentando a medida que la fruta madura, por lo que y como se comentó anteriormente, nos permitirá estimar la fecha de cosecha del fruto de acuerdo al destino que se le dará al mismo, hablamos aquí de madurez de recolección o comercial como también de madurez de consumo o gustativa [1] [6].

El proceso de maduración del fruto está relacionado con el metabolismo celular, razón por la cual el almidón [2] almacenado en las células vegetales sufre un proceso de degradación paulatino, hasta llegar a la formación de azúcares simples. El avance de este proceso conlleva finalmente a un aumento de los niveles de azúcar en el fruto.

El contenido de azúcar en la fruta es esencial ya sea para el consumo en fresco, porque mejora su sabor, como también para la elaboración de determinados productos, ya que existen normativas que exigen que los mismos tengan un determinado contenido de azúcar (°Bx) para poder ser lanzados al mercado consumidor.

METODOLOGÍA

La presente actividad se desarrolló en tres encuentros de tres horas cada uno.

- En el primer encuentro se realizó la presentación, lectura, interpretación y discusión de bibliografía relacionada con el eje temático disciplinar: Índices para la determinación de las condiciones óptimas de maduración de un fruto. Posteriormente se realizó una breve reseña de la Química, su correlación con la carrera Ingeniería Agronómica y contribución con el dictado de otras asignaturas.

- El segundo encuentro fue destinado a dar una introducción teórica sobre conceptos químicos relacionados con: Sistemas materiales homogéneos y heterogéneos. Disoluciones. Solute y Solvente. Concentración de una disolución. Formas porcentuales de expresar la concentración. % m/m, % m/v, % v/v. Ejemplos de medida de concentración porcentual: °Bx y grados alcohólicos (°). Densidad: Definición y como se puede calcular. Acompañó a esta introducción teórica la presentación de una guía de trabajos prácticos de problemas, a desarrollar por los estudiantes, afines a los conceptos teóricos desarrollados y que posteriormente serían aplicados en el tercer encuentro.

- El tercer encuentro fue destinado a la presentación de una guía de trabajo práctico de laboratorio aplicada a la temática, con un breve comentario sobre

las actividades prácticas a realizar en el laboratorio.

DESARROLLO DE LAS ACTIVIDADES

Las tareas realizadas durante el primer encuentro se basaron en el trabajo de los estudiantes, relacionado con la lectura, interpretación y discusión del artículo [1] afín con la temática, escribiendo un resumen (10 renglones como máximo) acerca de lo que trata la publicación, para posteriormente realizar un breve comentario sobre:

- a) Palabras del artículo asociadas a la disciplina química.
- b) ¿Cuáles son las características de la fruta que indican su madurez?
- c) ¿Qué representan los °Bx?
- d) ¿Qué significa que el almidón se degrada durante la maduración de la manzana?
- e) Los parámetros asociados con la madurez de las manzanas, proporcionando una definición de cada uno de ellos y buscando en bibliografía específica el significado del término acidez.
- f) ¿Por qué se utiliza el test de iodo para determinar la madurez de las manzanas?
- g) ¿Pueden determinarse los °Bx de disoluciones de azúcares? Cómo se realiza dicha operación

h) Buscar en libros de texto y escribir sobre la oxidación de los hidratos de carbono. ¿A qué clase de procesos se los llama "oxidación"?

- En la jornada inicial fue necesario previamente ubicar a los estudiantes de manera que comprendieran que no venían a clase solamente a mirar y a tomar apuntes sino que era muy importante que participaran de las mismas.

- El segundo encuentro tuvo como finalidad que el estudiante pudiera leer e interpretar cada uno de los problemas de la guía práctica presentada para poder realizar un esquema de los pasos a seguir para lograr desarrollarlos. Posteriormente se incentivó a los estudiantes a realizar un intercambio de información mediante la discusión, en grupos, con los demás compañeros y con los docentes a cargo de la actividad de manera de lograr una mayor participación de los estudiantes en la clase y además de permitirles que pueda relacionar de manera más efectiva los problemas planteados y poder asociarlos a la vida cotidiana.

- El tercer encuentro tuvo como objetivo principal el desarrollo de tareas experimentales orientadas a:

a) La familiarización del estudiante con el material de laboratorio.

b) Aprender a preparar disoluciones de concentraciones determinadas, aplicando los conceptos adquiridos durante las jornadas anteriores.

c) Conocer y poder usar instrumentos específicos para la determinación de °Bx y densidad en las disoluciones preparadas previamente como también en frutos de post-cosecha.

d) Obtener resultados de laboratorio, realizar su interpretación mediante la realización de gráficas

e) Poder aplicar todos los conocimientos adquiridos para determinar el grado de madurez en frutos de manzanas, peras y uvas.

f) Realizar un informe final.

Para poder llevar a cabo adecuadamente las actividades en el laboratorio el estudiante debió interiorizarse en el principio, fundamento y funcionamiento de los distintos tipos de:

- Aerómetros (Figura 1a) para poder medir: Densidad, grados alcohólicos, concentración de azúcares.



Figura 1: Equipamiento de laboratorio utilizado: a) Aerómetros, b) Refractómetro de campo, c) Balanza electrónica.

- Refractómetros (Figura 1b) para lectura de grados $^{\circ}\text{Bx}$: Analógicos y digitales, de mesada o de campo.

- Balanzas (Figura 1c): Granatarias, analíticas electro-mecánicas y electrónicas con distintos grados de precisión.

Además fue necesario también que el estudiante se familiarizara con el concepto de temperatura y cómo afecta este parámetro a las distintas mediciones realizadas y siempre que las mismas tuvieran una dependencia directa con temperatura.

Por último el estudiante pudo ver y llevar a cabo la aplicación de todos los conocimientos adquiridos durante la actividad, desde el punto de vista teórico y práctico pudiendo realizar las prácticas directamente sobre distintas muestras de frutos, logrando de esta manera tener una orientación sobre el grado de madurez de los mismos y establecer una relación al momento de tener que decidir como futuro profesional cual

podrá ser en cada caso el destino final del producto.

RESULTADOS

La opinión de los estudiantes de dicho curso fue investigada mediante la evaluación de un trabajo grupal (2 o tres estudiantes) que debieron presentar a la finalización de los encuentros, a partir de cuya revisión se desprende que:

1.- Un elevado porcentaje del grupo, valoró muy positivamente la metodología propuesta.

2.- También un gran porcentaje de los estudiantes, recomendó de manera enfática que estarían muy conformes si la propuesta presentada fuera implementada en otras cátedras y a lo largo de la toda la carrera.

3.- Si bien el tema elegido permitió profundizar contenidos de la ejercitación básica que se propone en la asignatura Química, se pudo observar que los alumnos pudieron incorporar adecuadamente esos conceptos y aproximarse a conocimientos que habitualmente se van adquiriendo

en otras materias básicas de la carrera como así también en materias más avanzadas.

CONCLUSIONES

- La experiencia de realizar una actividad integradora de contenidos de la asignatura Química, con conocimientos adquiridos en la etapa preuniversitaria como también con otras materias básicas y específicas de la carrera, permitió que los estudiantes percibieran la importancia que tiene la disciplina aun en la etapa inicial de la carrera.

- Además les permitió a los estudiantes reconocer y poder ver la importancia que tienen los contenidos de la Química en sus futuras actividades a desarrollar en el campo profesional.

- Se amplió notablemente el alcance de los conceptos fundamentales de la asignatura, allanando el camino para que los estudiantes los incorporen de manera más efectiva desde el primer momento y en una de las primeras asignaturas de la carrera.

- Posibilitó el planteo y o cuestionamiento por parte de los estudiantes, de la posibilidad de que se desarrollen futuras actividades didácticas similares y positivamente motivadoras que incorporen contenidos especialmente de su interés y orientados a las Ciencias Agrarias, área de conocimiento por el cual eligieron la carrera.

- Finalmente, consideramos que este tipo de propuestas usando estrategias de enseñanza, desde el inicio de las carreras universitarias orientadas a lograr una adaptación más rápida del estudiante, mediante el empleo de espacios de integración de los conocimientos adquiridos desde la enseñanza preuniversitaria, su relación y aplicación durante la carrera universitaria, deberían ser discutidas, evaluadas y más empleadas por los profesores universitarios de manera de poder disminuir la deserción en los primeros años de las carreras.

REFERENCIAS

[1] P. Angón-Galván, N. F. Santos Sánchez, y C. G. Hernández. Índices para la determinación de las condiciones óptimas de maduración de un fruto. *Temas de Ciencia y Tecnología*, 2006, 10, 3–8.

[2] M.E. Parolo, I. Zajonskovsky, R. Barbagelata, M. Baschini. Test de iodo para evaluar la madurez en manzanas: su aplicación en un curso introductorio de Química.. *Industria y Química*. Asociación

Química Argentina. 2008, 357, 60–63

[3] K. C. Timberlake. *Química General, Orgánica y Biológica*. Editorial Pearson. 2013.

[4] Práctica 1. Descripción y manejo del material de laboratorio. Medidas físicas de la concentración de una disolución. www.uco.es/~qe1marim/Practica1.pdf

[5] Refracción de la Luz: <http://www.ib.edu.ar/becaib/cd-ib/trabajos/Fogantini.pdf>

[6] V. U. Vallejo. Capítulo 5. Maduración de los frutos. Actualización: 2010. ocw.udl.cat/enginyeria-i...1/l-6/monografia-no-6-cap.-5.-maduracion-de-los-frutos.

Química Analítica Verde: Qué es y Cómo Nace

Alicia Inés Varsavsky

RESUMEN

Los problemas ambientales asociados con el hombre nacieron con el hombre mismo pero el tipo de daño ambiental ha evolucionado junto con el desarrollo tecnológico. La revolución industrial (iniciada en la segunda mitad del siglo XVIII) modificó sustancialmente la forma de vida y produjo cambios cuali y cuantitativos significativos en la interacción del ser humano con su ambiente. En la evolución de estos cambios la industria química ocupó un lugar importante. Si bien ya desde mediados del siglo XIX hay publicaciones que advierten sobre el daño ambiental generado por el hombre, el cuidado del medio ambiente dejó de ser una curiosidad de los especialistas recién a mediados del siglo XX. Hacia fines de la década del 80 del siglo pasado y como consecuencia del fracaso de las estrategias ambientales implementadas hasta ese momento, se acuñó el concepto de desarrollo sustentable que pone el acento en las estrategias preventivas. En concordancia con la consolidación del concepto de desarrollo sustentable, a principios de la década de los 90 del siglo pasado nació la llamada química verde o química sustentable que fueron seguidos por la ingeniería verde y la química analítica verde. Hay importantes semejanzas y diferencias entre ellos. En este trabajo se exponen las etapas que han llevado al desarrollo de estos conceptos y las principales características y problemas que debe enfrentar la química analítica verde.

UN POCO DE HISTORIA

Los problemas ambientales asociados con el hombre nacieron con el hombre mismo pero el tipo de daño ambiental ha evolucionado junto con el desarrollo tecnológico. A modo de ejemplo, hace alrededor de 9000 años la llamada revolución neolítica marcó el pasaje de un estilo de vida nómada -con una economía basada en la caza, la pesca y la recolección- a uno sedentario, asociado a una

estructura productiva agrícola-ganadera. El daño ambiental – que hasta ese momento había estado relacionado principalmente con la desaparición de especies - comenzó a reflejar errores en el manejo de la tierra. Hay registros de alrededor del 7000 AC que muestran procesos erosivos que pueden asociarse con la deforestación y del 4.000 AC que muestran pérdidas de grandes áreas agrícolas debido a la salinización del suelo como

consecuencia de un mal manejo del riego.

Hacia la segunda mitad del siglo XVIII hubo otra gran revolución que modificó sustancialmente la forma de vida -la revolución industrial- asociada a cambios cuali y cuantitativos significativos en la interacción del ser humano con su ambiente. Hay publicaciones ya desde mediados del siglo XIX que documentan estos cambios. Entre las más importantes se pueden mencionar “Hombre y Naturaleza”, publicado

en 1864 por George Perkins Marsh (1801-1882) quien asoció cambios en la geografía física con la acción del ser humano.

En 1896 Svante Arrhenius (1859-1927), quien en 1903 recibiera el tercer Premio Nobel de Química otorgado por la Academia Sueca por su teoría electrolítica de la disociación, fue el primero en afirmar que los combustibles fósiles podrían dar lugar o acelerar el calentamiento de la tierra estableciendo una relación entre concentraciones de dióxido de carbono atmosférico y temperatura.

Hasta la II Guerra Mundial la problemática ambiental había interesado solamente a los especialistas y muy particularmente a los ecólogos. Pero con la contaminación por radioactividad (ocurrida al final de esta guerra y con los ensayos nucleares posteriores) y Los accidentes Vinculados con Las industrias química y nuclear, La preocupación por el Medio ambiente dejó De ser considerada como una curiosidad de especialistas. Las publicaciones alertando sobre

este problema se multiplicaron. En 1948 Henry Fairfield Osborn Jr. (1887-1969) publicó "Nuestro planeta saqueado" donde analizó las consecuencias catastróficas a las que necesariamente debía llevar la inadecuada utilización de los recursos naturales. En 1955 la Fundación Wenner-Gren para la investigación antropológica (Wenner-Green Foundation for Anthropological Research) organizó un simposio mundial en el cual 70 especialistas de 20 disciplinas evaluaron la capacidad del hombre para transformar su entorno físico-biológico y los efectos acumulativos e irreversibles en el planeta.

Pero ninguno de estos trabajos tuvo la repercusión que tuvo en 1962 la publicación del libro "Primavera Silenciosa" de Rachel Carson (1907-1964). El alcance de este trabajo se debió en gran medida a que con una modalidad que para algunos estaba en el límite con la ciencia-ficción, predijo la desaparición total de los pájaros y un profundo desequilibrio en los ecosistemas si se seguían utilizando los pesticidas en la forma en que se lo estaba haciendo. El libro provocó aceptaciones y rechazos en todos los ambientes y si bien fue calificado por muchos como fantástico, supo llegar al público no especializado con un éxito indiscutible e impulsó importantes cambios en la forma en que las distintas comunidades y organismos gubernamentales consideraron los problemas ambientales. En este contexto,

con o sin razón, la industria química fue considerada una de las principales responsables del daño ambiental.

La primera conferencia de las Naciones Unidas sobre cuestiones ambientales (Estocolmo-1972) marcó un punto de inflexión en el desarrollo de las políticas ambientales en todo el mundo. A partir de esta conferencia los problemas ambientales fueron incorporados en la legislación de distintos países y se multiplicaron los encuentros y reuniones en todos los ámbitos y con ellos las declaraciones, planes de acción, propuestas de cambios en los modos de vida, de la organización social, etc. Pero pese a toda esta actividad, el deterioro del medio ambiente no se detuvo y no se pudo resolver un problema tan crítico como la necesidad de dejar un mundo habitable para quienes nos sucedan.

El análisis de las causas de este fracaso produjo hacia fines de la década de los 80 – principios de la del 90 del siglo pasado un cambio cualitativo muy importante en la forma de pensar los problemas ambientales. Se planteó un objetivo claro: la humanidad debe poder realizar sus actividades en una forma tal que sea posible producir para mantener el nivel de vida de la población actual preservando al mismo tiempo el medio ambiente para las generaciones futuras. En 1987 se formalizó por primera vez esta idea – a la que se dio en

Coordinadora del área científico técnica. Ciencias Sociales – Medio Ambiente - Salud, I.G.J. N° 239 - C.E.N.O.C. n° 10066 - R.C.E.I.A. N° 301, Departamento: Servicios al Agro y a la Industria, Riobamba 1190, 1° Piso. Dto. "10", C1123AA Buenos Aires, Tel (54 11) 4215-4214/4203

Email: fundacion@nexus.org.ar; www.nexus.org.ar

llamar desarrollo sustentable o sostenible— en un documento conocido como Informe Brundtland. La Declaración de Río de Janeiro (1992) lo tomó como marco para el desarrollo de nuevas estrategias para cuidar el medio ambiente. La innovación más importante asociada con este concepto es el cambio desde las estrategias remediadoras (contaminar y después limpiar) a las preventivas (evitar contaminar).

Un enfoque ambientalmente preventivo requiere, al igual que un sistema de gestión de la calidad, un estudio cuidadoso de los procesos productivos. Pero en este caso el interés se centra en la identificación de las etapas en las cuales se produce daño ambiental y de las opciones para optimizar el rendimiento ambiental introduciendo mejoras que también se traducen en una mayor eficiencia económica. Así tanto los ambientalistas como los industriales pueden plantear cambios con una relación costo:beneficio admisible para ambos. Pero tal como sucedió con las estrategias remediadoras, pese a los esfuerzos y a toda la actividad desarrollada en todos los niveles, sigue siendo complejo lograr que las estructuras productivas y los consumidores acepten e integren estos conceptos.

LA QUÍMICA Y SUS ESTRATEGIAS AMBIENTALES

Dentro de este contexto, la industria química (y muy especialmente la orgánica) fue siempre considerada “la mala de la película”. A los problemas originados por el DDT que dieron origen al libro de Rachel Carson se sumaron accidentes ocurridos en distintas industrias químicas (por ejemplo: Seveso en Italia en 1976 o Bophal en India en 1984) que incrementaron su imagen negativa y la preocupación a nivel mundial por el impacto ambiental tanto de las nuevas moléculas como de los procesos productivos asociados.

Como consecuencia de esta preocupación y en concordancia con la consolidación del concepto de desarrollo sustentable, a principios de la década de los 90 del siglo pasado nació la llamada química verde o química sustentable cuyo objetivo primordial es disminuir la contaminación originada en los procesos productivos de la industria química orgánica recurriendo a estrategias preventivas centradas principalmente en el diseño de productos y procesos químicos ambientalmente benignos.

La química verde se apoya en 12 principios básicos (Tabla 1) que claramente han sido pensados para la rama de la química que impulsó su desarrollo. De ellos solamente uno se refiere específicamente a procesos analíticos y sólo cuatro son

aplicables sin modificaciones a otras ramas de la química.

La necesidad de introducir el concepto de sustentabilidad en otras ramas de la química o en otras disciplinas relacionadas no tardó en hacerse notar. En mayo de 2003 más de 65 científicos e ingenieros se reunieron en Sandestin (Florida, Estados Unidos) para discutir los alcances de la que se dio en llamar ingeniería verde. A diferencia de la química verde, el interés se centra en el desarrollo y la comercialización de procesos y productos industriales viables económicamente y que al mismo tiempo reduzcan los riesgos para la salud humana y el medio ambiente. Surgieron así los 12 principios de la ingeniería verde (Tabla 1).

La química y la ingeniería verdes se apoyan en el concepto de prevención pero responden a objetivos complementarios y eso se traduce en sus principios. La combinación de los objetivos de ambos dio lugar a los 24 principios de la química y la ingeniería verde.

Tal como sucedió con las otras estrategias preventivas y pese a todos los esfuerzos, la introducción de los conceptos verdes en las industrias fue lenta y aún hoy se observa una gran disparidad en cuanto a su aplicación se refiere.

Tabla 1: Principios de la química verde, la ingeniería verde y la química analítica verde.

Química verde	Ingeniería verde	Química analítica verde
Evitar o minimizar la generación de residuos	Diseñar las entradas y salidas de materia y energía tan inocuas como sea posible	Seleccionar técnicas analíticas directas
Diseñar métodos de síntesis que permitan maximizar la incorporación de las materias primas (minimizar la formación de subproductos)	Priorizar la prevención de la contaminación frente a la remediación	Integrar los procesos analíticos con las operaciones
Diseñar métodos de síntesis que usen y generen sustancias de baja toxicidad	Minimizar el consumo de energía y materias primas en operaciones de separación y purificación.	Generar la menor cantidad posible de residuos y tratarlos adecuadamente
Diseñar productos químicos que conserven la eficacia de su función con una baja toxicidad	Maximizar la eficiencia en el uso de materia, energía y espacio.	Minimizar el consumo de energía
Minimizar el uso de sustancias auxiliares y seleccionar las más inocuas	Preferir en productos, procesos y sistemas la "producción bajo demanda" más que "agotamiento de la alimentación"	Priorizar la automatización y miniaturización de los métodos
Optimizar el rendimiento energético. Dar prioridad a los métodos de síntesis a presión y temperaturas normales	Considerar la entropía y la complejidad inherentes al proceso como una inversión al elegir entre reutilizar, reciclar o disponer	Favorecer el uso de reactivos obtenidos a partir de fuentes renovables
Dar prioridad al uso de materias primas renovables	Diseñar para la durabilidad no para la inmortalidad	Aumentar la seguridad para el operador
Evitar en la medida de lo posible la formación de derivados	Satisfacer la necesidad, minimizar el exceso	Realizar determinaciones "in situ"
Dar prioridad a los reactivos catalíticos selectivos y en la medida de lo posible reutilizables	Minimizar la diversidad de materiales	Evitar la derivatización
Dar prioridad al diseño de productos biodegradables	Cerrar los ciclos de materia y energía del proceso tanto como sea posible	Minimizar tanto el tamaño como la cantidad de muestras
Desarrollar métodos analíticos para monitorear el proceso en tiempo real	Diseñar para la reutilización de componentes al finalizar la vida útil del producto	Seleccionar métodos que permitan medir simultáneamente más de un analito
Seleccionar sustancias y procesos que permitan minimizar el riesgo de accidentes	Las entradas de materia y energía deberían ser renovables	Eliminar o reemplazar los reactivos tóxicos

La química analítica aparece como un caso especial ya que ha sido siempre erróneamente considerada una actividad de bajo costo con la consiguiente generación de residuos y efluentes y la gran variedad de moléculas en juego queda claro que se trata de una rama de la química cuyo impacto ambiental no puede ni debe ser desatendido. El objetivo de una estrategia "verde" es minimizar los impactos ambientales totales asociados con la actividad sin alterar la calidad del producto o servicio. En el caso particular de la química analítica, la optimización de los rendimientos energéticos y consumos (reactivos, agua) así como la minimización en la generación de residuos y efluentes debe lograrse respetando su objetivo principal -que es el que la convirtió en una herramienta imprescindible en múltiples actividades: producir análisis confiables. Fue necesario desarrollar principios específicos porque -como ya se dijo- muchos aspectos específicos de esta rama de la química no están contemplados en los 12 principios de la química verde (Tabla 1). Es importante adelantar que desde el punto de vista práctico no siempre es factible cumplir simultáneamente con todas las exigencias que hacen a la calidad de un análisis y a su sustentabilidad pero siempre es posible introducir modificaciones en los métodos analíticos para

que sean más sustentables.

TRANSICIÓN DE UN LABORATORIO CLÁSICO A UNO VERDE

La transición de un laboratorio clásico a uno verde requiere un replanteo completo del proceso analítico. Todo análisis tiene seis componentes básicos que difieren con el tipo de muestra y de análisis (Tabla 2). Cuando se busca implementar una estrategia analítica verde (ya sea desarrollando métodos nuevos o modificando los existentes) es necesario evaluar cada componente y cada paso del procedimiento en forma independiente.

El camino a una química analítica más sustentable puede iniciarse modificando los métodos ya establecidos. Las oportunidades de mejora en un método clásico son muy importantes porque en su desarrollo no se tuvieron en cuenta ni el rendimiento ambiental ni la seguridad del operador. Si bien las acciones posibles dependen del tipo de laboratorio, de las muestras y del análisis propiamente dicho en prácticamente todos los casos es posible minimizar el tamaño de la muestra, cambiar reactivos por otros menos contaminantes, optimizar los métodos de preparación, etc. Sin embargo si se suman los consumos de reactivos, agua y energía para la totalidad de los análisis reali-

zados en las distintas áreas (laboratorios industriales, comerciales, bioquímicos, etc.) ninguno de estos cambios requiere grandes inversiones de equipamiento, pero sí demandan un profundo conocimiento del proceso analítico. Adecuadamente implementados permiten importantes ahorros en insumos y mejorar los rendimientos ambientales. En todos los casos la validación de las modificaciones tiene un rol decisivo.

También es posible minimizar el impacto ambiental de los residuos y efluentes generados recurriendo a distintas herramientas de gestión entre las cuales la separación en el punto de origen es la más importante. Al evitar la mezcla de caudales con distinto potencial contaminante, es posible minimizar los volúmenes a tratar y facilitar la recuperación, reutilización y/o el reciclado. En muchos casos es el mismo laboratorio el que puede reciclar sus residuos y efluentes (minimizando la generación total) y/o tratarlos adecuadamente de forma tal de disminuir o eliminar la peligrosidad y/o toxicidad.

Obviamente las estrategias dependerán de cada tipo de residuo/molécula a recuperar, reutilizar, reciclar y/o degradar. Estos cambios no necesariamente hacen que el método cumpla con todos los requerimientos de un análisis

verde pero significan un avance importante y cuantificable en la dirección correcta.

La verdadera revolución de la química analítica verde está directamente ligada al desarrollo tecnológico. El desarrollo actual de equipos y métodos permite realizar mediciones en amplios

rangos de concentraciones con límites de detección cada vez más bajos recurriendo a métodos no destructivos, con un bajo o casi nulo consumo de reactivos y un menor tiempo por análisis con la consecuente disminución en los costos operativos. Los métodos e instrumentos de última

generación han sido diseñados de forma tal de optimizar el uso de los recursos a través de la automatización, las mediciones "in situ", métodos que requieren un mínimo o nulo tratamiento previo de las muestras, etc.

Tabla 2: Componentes del análisis verde

Componente	Requerimientos para un análisis verde
Muestras	Tamaño y cantidad mínimas
Reactivos-	<ol style="list-style-type: none"> 1. No tóxicos 2. Seguros 3. Provenientes de fuentes renovables
Instrumentos-	<ol style="list-style-type: none"> 1. Uso eficiente de la energía 2. Miniaturización
Métodos-	<ol style="list-style-type: none"> 1. Automatizados 2. In situ 3. Sin o con el mínimo tratamiento previo de la muestra 4. Sin etapa de formación de derivados 5. Con operaciones integradas
Residuos-	<ol style="list-style-type: none"> 1. Reducción 2. Tratamiento adecuado
Operador-	Seguridad

Para que un método verde sea preferido sobre otro ya establecido debe ofrecer ventajas que sean interesantes para el laboratorio, quien necesariamente debe evaluar los aspectos económicos. Como ocurre en todas las estrategias preventivas, siempre es posible optimizar simultáneamente el rendimiento económico y ambiental del laboratorio y la seguridad del operador. Corresponde al

laboratorio evaluar la relación costo:beneficio del cambio especialmente si opta por la compra de equipos de última generación donde la inversión inicial es más alta.

CÓMO EVALUAR CUÁN VERDE ES UN MÉTODO

Existen pocas herramientas desarrolladas para evaluar el impacto ambiental de un método analítico. Hay bases de datos útiles cuando se quiere

reemplazar reactivos, solventes y/o procedimientos por otros ambientalmente más amigables. Una de ellas es el asistente para alternativas de química verde ("Green Chemical Alternatives Wizard") desarrollado por el Instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT). Brinda información y analiza las ventajas y desventajas desde el punto de vista ambiental sobre productos químicos y procesos alternativos

así como alternativas para reemplazar insumos y modificar procedimientos.

Una de las herramientas más sencillas para evaluar cuán sustentable es un método es la conocida como "perfil verde" (greenness profile) desarrollado por el Instituto de Química Verde (GCI) de la Asociación Química Americana (ACS). Permite comparar métodos desde el punto de vista del uso de solventes peligrosos, reactivos más seguros y la generación de residuos. Se trata de un método gráfico sencillo que analiza 4 variables en todo el proceso analítico (por haber sido creado en Estados Unidos, los criterios se sustentan en la legislación ambiental de dicho país):

1.-Persistencia – bioacumulación - toxicidad (PBT) - Un procedimiento no es verde cuando al menos uno de los reactivos usados es persistente, bioacumulable o tóxico según el inventario de emisiones tóxicas de la EPA (TRI).

2.-Peligrosidad- Un procedimiento no es verde cuando al menos uno de los reactivos usados está incluido en las listas del RCRA (Resource Conservation and Recovery Act).

3.-Corrosividad- Un procedimiento no es verde cuando en al menos en una de sus etapas el pH es menor a 2 o mayor a 12

4.-Generación de residuos- Un procedimiento no es verde cuando la cantidad total de residuos generados por análisis es mayor a 50 g.

Los resultados de esta evaluación se grafican en un círculo dividido en cuatro cuadrantes correspondientes a cada uno de estos criterios. Cuando uno de ellos es clasificado como verde su cuadrante se pinta de ese color. Si no lo es, queda sin colorear. Es posible así visualizar rápidamente la sustentabilidad de un procedimiento analítico. Es un método simple y práctico pero es cualitativo y no evalúa parámetros tales como el consumo de energía. Existen otros métodos que se basan en principios equivalentes que incluyen más categorías.

Se han evaluado los métodos publicados en el índice de métodos ambientales NEMI (National Environmental Methods Index) con estos criterios. NEMI es una base de datos que existe desde 2002 y que permite buscar y comparar en todas sus etapas métodos, protocolos, análisis estadísticos y procedimientos en análisis ambientales. Las razones más frecuentes por las que muchos métodos fueron clasificados como no sustentables han sido la cantidad de residuos generados y, en caso de análisis inorgánicos, la corrosividad.

Otro método semicuantitativo es la denominada eco-escala que

fue desarrollada para evaluar síntesis orgánicas desde el punto de vista de la sustentabilidad y que puede ser adaptada para evaluar un procedimiento analítico. En esta escala se asigna puntaje a distintas variables asumiendo que en el caso ideal (puntaje 100) la reacción se desarrolla a temperatura ambiente, con un rendimiento del 100 % y es segura tanto para el operador como para el medio ambiente. Cuando el comportamiento del parámetro evaluado difiere del ideal recibe puntos de penalización que bajan el puntaje total. Cuanto más alto es el puntaje más verde/sustentable y económica es la preparación orgánica. Para adaptar este procedimiento a la evaluación de un método analítico se deben asignar puntos de penalización por distintos aspectos relacionados con la generación y gestión de residuos, la cantidad de solventes o reactivos usados, su toxicidad, el consumo de energía, etc.

UN CAMBIO DE MENTALIDAD

Los aspectos esenciales en el trabajo analítico (exactitud, trazabilidad, sensibilidad, selectividad y precisión) son los que lo han convertido en una herramienta indispensable en muchas actividades. En la tarea de convertir un análisis en más verde el laboratorio o el organismo que desarrolle el

método debe llegar a un compromiso entre los criterios de calidad del análisis y los requerimientos de la química analítica verde.

Como sucede en la implementación de otras estrategias sustentables, el principal obstáculo que debe ser sorteado es el cambio de mentalidad no solamente en el químico analítico sino también en todos aquellos directa o indirectamente relacionados con el análisis. A modo de ejemplo, en nuestro país muchos de los métodos aprobados o requeridos por los organismos gubernamentales y/o la legislación para medir contaminantes ambientales consumen o generan ellos mismos grandes cantidades de contaminantes peligrosos. En muchos casos desde el punto de vista técnico, sería relativamente simple introducir modificaciones para mejorar su rendimiento ambiental sin alterar la calidad del análisis. La verdadera dificultad radica en la lentitud (o falta de eficiencia) en el traslado de estos cambios a las reglamentaciones, normas, etc. Si bien no forma parte específica del análisis verde, es un aspecto que debe ser cuidadosamente considerado. El éxito o el fracaso en la introducción de modificaciones verdes en la legislación y/o normas dependerán en gran medida de la capacidad de los químicos para entender y transmitir las ideas de la química analítica verde.

El camino hacia un análisis más verde no necesariamente implica comprar equipamientos costosos. Como sucede con todas las estrategias sustentables, modificando los métodos empleados es posible lograr importantes mejoras. Se requiere en este caso un profundo conocimiento de las muestras y los procedimientos y un importante cambio en la forma en que se considera el proceso analítico, es decir modificar la forma de resolver un problema.

El desarrollo de estrategias analíticas verdes a la fecha y pese a los grandes esfuerzos realizados por todos los organismos relacionados es irregular cuando no deficiente. Al igual que ocurre con todas las estrategias preventivas, la barrera más importante que debe vencer su generalización no es técnica, es la resistencia natural en el ser humano al cambio.

REFERENCIAS

- [1] De la Guardia M. y Garrigues S. "The Concept of Green Analytical Chemistry" Pags 3-16 en Handbook of Green Analytical Chemistry, First Edition. Editado por Miguel de la Guardia and Salvador Garrigues. 2012 John Wiley & Sons, Ltd. Published 2012 by John Wiley & Sons, Ltd.
- [2] Gałuszka, A., Konieczka, P., Migaszewski, Z.M., Namiesnik, J. Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures. Trends in Analytical Chemistry, Vol. 37, 2012.
- [3] Green Chemical Alternatives Wizard (<http://ehs.mit.edu/greenchem/>) desarrollada por el MIT (Massachusetts Institute of Technology).
- [4] Kohel, M y Kaljurand, M. "Green Analytical Chemistry" RSC publishing (2010).
- [5] Lawrence, H.K. Green Analytical Methodology- 6th Shanghai International Symposium on Analytical Chemistry, 16-18.10.2012, Shanghai.
- [6] NEMI labeling- National Environmental Methods Index- <http://www.nemi.gov>
- [7] Nentwig, W. Human Environmental Impact in the Paleolithic and Neolithic en HANDBOOK OF PALEOANTHROPOLOGY 2007 pags 1881-1900 editores Henke, W., Tattersall, I.
- [8] Tobiszewski, M., Mechlinska, A., Namiesnik J. Green analytical chemistry—theory and practice. Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 2869–2878.

Producción de Hidrógeno Biológico para Celdas de Combustible Tipo PEM

Fernando A. Gerosa¹, Rodrigo E. García¹, Verónica L. Martínez², Juan I. Franco^{2*}

RESUMEN

El uso de hidrocarburos como fuente de energía y combustible ha provocado un impacto medioambiental debido al cambio climático, además de que es un recurso cada vez más escaso del que hay una constante y creciente demanda. Esto ha impulsado el desarrollo de recursos renovables que sean limpios para el medioambiente. En este contexto, el hidrógeno es un vector de energía prometedor para usar en celdas de combustibles. Sin embargo, presenta la desventaja de que debe ser producido para poder ser utilizado como combustible. Un de las maneras renovables de hacerlo, es mediante fermentación oscura de carbohidratos utilizando cultivos microbianos mixtos. Esto permite generar hidrógeno con buenos rendimientos para poder utilizarlo directamente en celdas de combustible tipo PEM. Estas investigaciones nos llevaron a elegir el mejor consorcio bacteriano para la producción de hidrógeno y las mejores condiciones de cultivo, obteniendo rendimientos elevados y trabajando a escalas cada vez mayores. La Argentina, por su amplia red de distribución de combustibles gaseosos y su gran industria azucarera, se propone como un buen lugar de implementación de tecnologías del hidrógeno como vector de energía limpia y renovable.

SUSTENTABILIDAD DE LA MATRIZ ENERGÉTICA ACTUAL

Desde los comienzos de la revolución industrial hacia fines

1-División Nuevas Tecnologías de la Dirección de Investigación (DIIV) de la Armada Argentina, Laprida 51, Vicente López, Buenos Aires, Argentina.

2-Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF), San Juan Bautista de La Salle 4397, Villa Martelli (CP 1603), Buenos Aires, Argentina. Email: jfranco@citedef.gob.ar

del siglo XVIII, el hombre ha utilizado combustibles como el carbón y más tarde el petróleo y el gas, para satisfacer la creciente demanda de energía requerida para el desarrollo de sus actividades industriales, para el transporte y otros servicios, convirtiéndose desde entonces en el principal recurso energético mundial por más de 200 años. Según la teoría más aceptada en el mundo occidental, este tipo de combustible se origina a partir de restos fósiles y por lo tanto no representa una fuente inagotable de energía, ya que su formación

depende de la presencia de materia orgánica inmersa en la corteza terrestre durante millones de años, en condiciones de muy alta presión y temperatura. Existe otra teoría, la teoría abiótica de formación de hidrocarburos, en que la presión, temperatura y composición mineral de la corteza terrestre genera las condiciones necesarias para reducir carbono de origen inorgánico y producir hidrocarburos [1]. A pesar de la controversia sobre si los hidrocarburos son o no un recurso renovable, sólo una porción de las reservas existentes

de este recurso son accesibles y pueden ser extraídas para su uso. Además, su utilización para producir energía presenta la desventaja de generar emisiones de gases contaminantes (CO, SO_x) y de efecto invernadero (CO₂, NO_x) [2]. El aumento de estas emisiones gaseosas contribuye a la aceleración del cambio climático que ha acontecido en las últimas décadas, y que es generado en gran medida como consecuencia de la intensa actividad industrial y del crecimiento exponencial de la población mundial, provocando un aumento en la temperatura media del planeta con graves repercusiones ambientales para los ecosistemas (Fig. 1).

Frente a este panorama de dependencia energética de un recurso contaminante para el medio ambiente, cuyas reservas extraíbles empiezan a agotarse a

un ritmo cada vez más vertiginoso, es importante el desarrollo de recursos limpios y renovables que puedan complementar, y eventualmente sustituir, el uso del carbón, del gas y del petróleo como fuente de energía y combustible, garantizando así la sustentabilidad y el desarrollo de las futuras generaciones.

HIDRÓGENO: COMBUSTIBLE LIMPIO PARA CELDAS TIPO PEM

En la actualidad el hidrógeno se presenta como una fuente de energía alternativa muy prometedora, ya que su forma molecular puede utilizarse como un vector de energía limpia. La utilización de este gas para alimentar celdas de combustible permite generar energía eléctrica produciendo agua pura como único residuo. El hidrógeno no es tóxico ni contaminante para el

medio ambiente, y además posee una mayor densidad energética con respecto a su masa en comparación con cualquier otro combustible (hidrógeno 120 MJ/kg, gasolina 44,4 MJ/kg, etanol 26 MJ/kg) [4].

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de convertir la energía química de un combustible y un oxidante en energía eléctrica. Tienen la ventaja de ser limpias, silenciosas y altamente eficientes (pueden convertir hasta el 90% de la energía contenida en el combustible en energía eléctrica y calor). Hay diferentes tipos de celdas que según el electrolito que utilizan, difieren en las reacciones químicas que tienen lugar dentro de la misma, las condiciones en las que trabajan (temperatura, tipo de combustible, etc.) y sus potenciales aplicaciones [5]. En el Departamento de I+D en Energías Renovables (DIDER) del Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF), dirigido por el Doctor Juan Isidro Franco (en convenio con la Escuela Superior Técnica), se desarrollan celdas tipo PEM (proton exchange membrane) con tecnología nacional, cuyo electrolito es una membrana polimérica de intercambio de protones. Este tipo de celdas en particular, tienen la ventaja de no poseer líquidos corrosivos, son simples de fabricar y han demostrado tener una larga durabilidad.

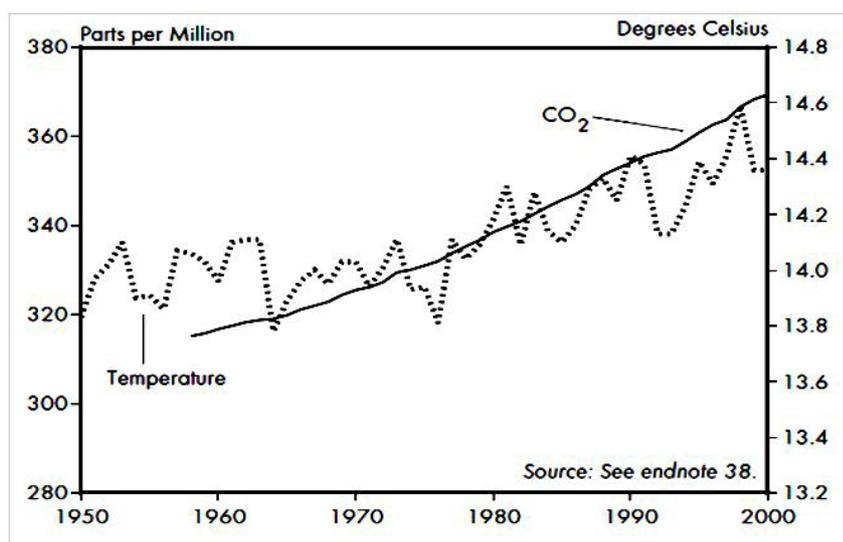


Fig. 1: Concentración atmosférica de dióxido de carbono y promedio de la temperatura global de la superficie del período 1950-2000 [3].

Las celdas PEM utilizan el hidrógeno como combustible, que se disocia en el ánodo de la pila al entrar en contacto con un catalizador (usualmente de platino), generando protones (H^+) y electrones. Éstos últimos son redirigidos a un circuito externo para generar corriente eléctrica. En cambio, los protones producidos atraviesan la membrana polimérica hasta llegar al cátodo, en donde se combinan catalíticamente con el oxígeno (que funciona como comburente) y con los electrones para generar agua (Fig. 2). Las celdas de combustible tipo PEM han recibido una atención creciente en las últimas décadas, lo que ha permitido el desarrollo de varios modelos de vehículos comerciales impulsados

por este tipo de tecnología por parte de las grandes empresas automotrices (Toyota Mirai, Honda FCX Clarity, entre otros). De esta manera, se puede vislumbrar la potencialidad del hidrógeno y las celdas de combustible como una forma de diversificar la matriz energética actual hacia la utilización de recursos menos contaminantes.

A pesar de ser el elemento más abundante del Universo, el hidrógeno no está disponible en la naturaleza en su forma molecular (H_2), sino que se encuentra formando parte de otras moléculas y compuestos. Por esta razón, debe ser producido para poder ser utilizado como combustible. Actualmente

se cuenta con varios métodos de producción de hidrógeno, aunque todavía la mayor producción industrial de este gas (96%) proviene de la utilización de hidrocarburos en procesos que involucran la conversión química (reformado de gas natural, metanol, gasificación de carbón, oxidación parcial de hidrocarburos pesados, etc.). Un porcentaje mucho más pequeño (4%) proviene de la electrólisis química del agua, utilizando electricidad derivada de la energía nuclear, solar o de combustibles fósiles para separar el hidrógeno y el oxígeno. Por lo tanto, la generación de hidrógeno es todavía altamente dependiente de los combustibles fósiles que se pretenden reemplazar [5]. Debido

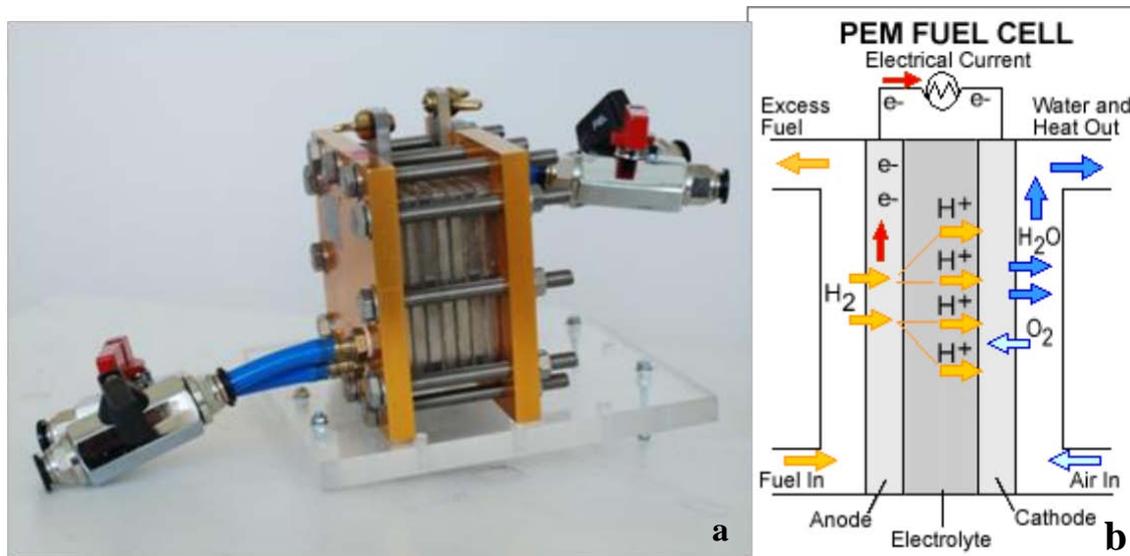


Fig. 2: a) Pila de combustible tipo PEM desarrollada en el DIDER. b) Esquema del funcionamiento de una pila PEM [6].

a esto, es necesario investigar y fomentar nuevas formas de generación de hidrógeno, que sean limpias, renovables e independientes de la utilización de hidrocarburos. También es importante buscar la manera de disminuir los costos de producción de estos métodos sustentables, para así permitir el desarrollo competitivo de una economía basada en el hidrógeno que logre sustituir el uso de recursos no renovables.

FUENTES RENOVABLES DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Hay varias fuentes renovables mediante las cuales se puede producir el hidrógeno. Algunas de ellas están fuertemente relacionadas con la generación de la energía eléctrica necesaria para provocar la electrólisis del agua. De esta manera, se pueden utilizar las fuentes de energía como la eólica (mediante aerogeneradores) o solar (a través de paneles fotovoltaicos), para que ocurra la electrólisis y generar hidrógeno con alta pureza. Sin embargo, la utilización a gran escala de estos métodos resulta difícil de lograr, ya que la alta demanda de energía requerida por los electrolizadores comerciales para realizar la electrólisis no siempre se puede alcanzar de manera estable y continua a partir de las energías renovables (se necesitan entre 4,5 y 5 kWh en CNPT para generar 1 m³ de H₂) [7]. En el DIDER se están

realizando investigaciones en el uso de la tecnología de paneles solares fotovoltaicos para generar hidrógeno por electrólisis, así como en el desarrollo y optimización de electrolizadores. Otra forma de generación de hidrógeno es mediante la separación fotocatalítica del agua por irradiación con luz solar, en presencia de un catalizador apropiado (como Pt o Pd en un soporte semiconductor) y un agente reductor (como metanol), pero tienen como desventaja que el rendimiento decae al reutilizar los catalizadores y las eficiencias alcanzadas son aún bajas [8].

El biohidrógeno o hidrógeno biológico se produce de forma renovable, mediante la utilización de biomasa microbiana, en procesos de biofotólisis, fermentación oscura y fotofermentación. La biofotólisis es un proceso llevado a cabo por microorganismos fotosintéticos como las microalgas y cianobacterias, capaces de utilizar la energía del sol para generar energía química, produciendo hidrógeno y oxígeno a partir del agua. Sin embargo, la enzima hidrogenasa (responsable de producir hidrógeno) es inhibida fuertemente por la presencia del oxígeno generado durante la fotosíntesis, disminuyendo el rendimiento. La fotofermentación es un proceso fotosintético en el que ocurre la fijación de nitrógeno de la atmósfera. Es llevado a cabo por un grupo particular de bacterias, generándose hidrógeno

como subproducto de la reacción catalizada por la enzima nitrogenasa. Este método presenta como inconveniente que la eficiencia de producción de hidrógeno es baja en relación a la energía lumínica necesaria [9].

Una estrategia atractiva y con perspectivas comerciales prometedoras en el futuro, es mediante procesos termoquímicos de gasificación de biomasa de origen leñoso. Este método no aporta cantidades netas de gases de efecto invernadero, pero el gas generado debe pasar por varias etapas de purificación para alcanzar la pureza necesaria para su utilización en celdas de combustible [10].

FERMENTACIÓN OSCURA

La fermentación oscura de desechos orgánicos o carbohidratos utilizando microorganismos para producir biohidrógeno, es una alternativa muy prometedora ya que permite utilizar residuos (y los microorganismos que crecen en ellos) para generar hidrógeno con buenos rendimientos. Esta fermentación ocurre en condiciones anaeróbicas (sin oxígeno) y con la ventaja de que no es necesaria la presencia de la luz como en los casos anteriores, lo cual resulta en un diseño más sencillo de biorreactores. En este proceso se degrada materia orgánica o carbohidratos para generar energía química para la célula, en forma de ATP.

Sin embargo, cabe destacar que la utilización de fuentes de carbono más puras, como glucosa o sacarosa, en lugar de residuos orgánicos, favorecen la producción de hidrógeno, generando además un gas con menos

microorganismos, generan moléculas intermediarias con poder reductor (NADH en estado reducido y Ferredoxina reducida). Estas moléculas intermediarias deben oxidarse, para poder continuar oxidando la fuente de carbono de la que obtienen

(Fig. 3). Este gas puede ser utilizado para alimentar una celda de combustible, ya que el CO₂ no genera el envenenamiento de la misma [11].

En el laboratorio de Biohidrógeno perteneciente al DIDER, en

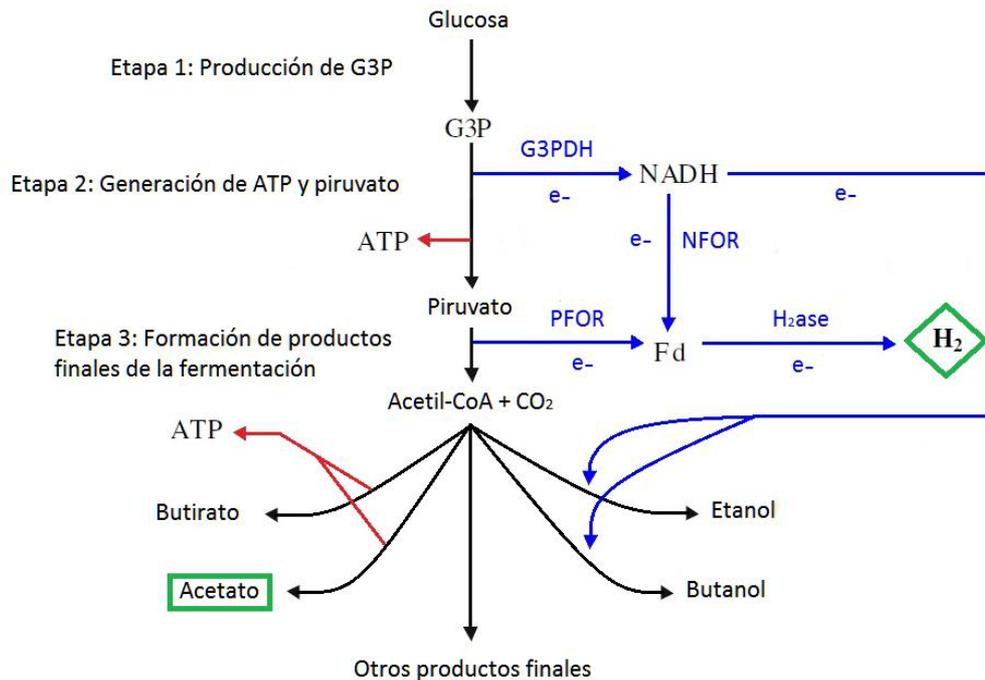


Fig. 3: Diagrama del metabolismo bacteriano que permite la producción de hidrógeno y dióxido de carbono a partir de la metabolización de carbohidratos (glucosa). La oxidación de la glucosa genera moléculas reducidas de NADH y Ferredoxina (Fd) que permitirán la formación de hidrógeno por parte de la hidrogenasa (H₂ase). [11].

impurezas. Esto es una ventaja importante a la hora de utilizar el gas en una celda de combustible, ya que algunas impurezas, como el H₂S que pueden provenir del metabolismo de ciertas bacterias del consorcio microbiano, pueden provocar el envenenamiento del catalizador de la pila, disminuyendo así su rendimiento [9]. En el catabolismo de carbohidratos en ausencia de O₂, los

energía, regenerando así las moléculas de NAD⁺ y Ferredoxina oxidada. Las enzimas hidrogenasas son las responsables de oxidar estas moléculas intermediarias, generando hidrógeno como subproducto. De esta manera, los microorganismos pueden continuar con el ciclo de metabolización de carbohidratos, en el que finalmente se produce una mezcla gaseosa de H₂ y CO₂

coparticipación con la Armada Argentina, hemos realizado investigaciones para producir biohidrógeno mediante fermentación oscura a partir de cultivos microbianos mixtos. Estas investigaciones, junto con otras ramas de investigación que se llevan a cabo en el DIDER (celdas de combustible, paneles solares fotovoltaicos y electroлизadores) han surgido de la

necesidad desarrollar formas de proveer energía a instalaciones y dependencias ubicadas en zonas aisladas energéticamente, en el marco de la defensa.

Además, el laboratorio fue elegido para exponer en el 11° Concurso Nacional de Innovaciones (INNOVAR 2015), con la obtención del segundo premio en la categoría Energías por el proyecto de producción de bio-hidrógeno para celdas de combustible. Esto se suma al premio conseguido en la misma categoría en la edición INNOVAR 2014, por la utilización de un panel solar dual fotovoltaico y térmico para producir energía eléctrica y calentar agua para usos domésticos. También se logró instalar una celda de combustible tipo PEM fabricada con tecnología propia en la Base Antártica Esperanza, que ha conseguido un funcionamiento en continuo durante más de 2000 horas [20], actualmente más de 7000 (datos aún no publicados).

INVESTIGACIONES PROPIAS

En lo referente a las investigaciones realizadas por este grupo de trabajo en el área relativa a la producción de hidrógeno por medios biológicos, debe destacarse que:

Se investigó la producción de hidrógeno por parte de 3 consorcios bacterianos distintos, tierra de campo, compost comercial y barros de una planta de tratamiento de aguas servidas (PTAS). El consorcio de barros

exhibió el mayor porcentaje de hidrógeno producido, el segundo mejor promedio (del total de muestras evaluadas) y la mayor velocidad de producción [12].

Luego, se definió y se puso a prueba un protocolo para la producción de hidrógeno empleando dichos barros como fuente de microorganismos. Se identificaron parámetros claves para el proceso y se ejecutaron ensayos que permitieron evaluar la respuesta de los microorganismos a distintas condiciones de cultivo (distintas temperaturas, fuentes de carbono, congelamiento, pH, etc.). Se observó que la producción de hidrógeno se ve favorecida si el pH del medio se mantiene en un valor cercano a 5, si se realizan las fermentaciones a temperatura mesofílica (38°C), manteniendo baja la presión parcial de hidrógeno, evitando la acumulación de ácidos grasos volátiles y utilizando glucosa como sustrato [6].

Pudo comprobarse también que el consorcio de barros retiene su capacidad de producir hidrógeno luego del almacenamiento a -18°C en una solución de glicerol 40%. Asimismo, se observó que es posible mantener la capacidad de producción de hidrógeno por períodos prolongados (más de 3 meses) en cultivos inoculados con barros, mediante repiques en lotes sucesivos.

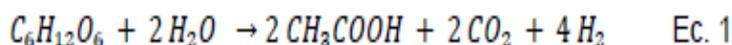
Además se desarrolló un nuevo método que permite determinar el

porcentaje de hidrógeno en una mezcla de gases, empleando una celda de combustible del tipo PEM, evitando así la necesidad de realizar dichas mediciones mediante cromatografía gaseosa. Este método consiste en extraer con una jeringa, una muestra de gas de un frasco de fermentación conteniendo un cultivo microbiano, e inyectarla inmediatamente en una batería de combustible tipo PEM conectada a un motor eléctrico. Luego se registran el tiempo que tarda el motor en detenerse y el volumen final de gas presente en la jeringa. A partir de una ecuación simple se determina el porcentaje que el gas consumido representa. Los datos analizados indican que el método es confiable y que puede ser usando para tal fin [6, 13].

Con el objetivo de determinar el rendimiento del protocolo utilizado se realizaron ensayos en frascos Erlenmeyer de 500 ml y en un biorreactor de 5 l (datos aún no publicados). El rendimiento máximo resultante de la fermentación de glucosa en los frascos Erlenmeyer fue igual a 2,94 mol de H₂/mol de glucosa. En el caso del biorreactor se alcanzó un rendimiento máximo de 3,82 moles de H₂/mol de glucosa. En la fermentación anaeróbica, una vez que los carbohidratos complejos han sido degradados a azúcares simples por acción de bacterias hidrolíticas, los monómeros solubles (como la glucosa)

pueden ser incorporados por bacterias fermentativas y degradados para formar una serie de productos secundarios e hidrógeno. Teóricamente es posible obtener cuatro moles de hidrógeno por mol de glucosa (Ec. 1) [14]. Puede observarse que el protocolo implementado en nuestro laboratorio nos permite alcanzar un rendimiento máximo muy cercano al teórico ideal.

Asimismo, en el último ensayo realizado en el biorreactor fue posible producir en un lapso de



144 hs. un total de 22,4 litros de gas con un contenido de hidrógeno cercano al 67 % (en promedio). En dicho ensayo se evaluó además un nuevo sistema de purificación del biogás (la mezcla de gases incluyendo H₂) que permitió elevar el porcentaje de hidrógeno al 90%. Este proyecto de I+D tiene como objetivo incrementar progresivamente la escala de trabajo. Se espera que dicho incremento

resulte en un aumento gradual del volumen de hidrógeno producido. Es importante destacar que el hidrógeno producido por este medio puede ser utilizado para generar electricidad en forma centralizada o distribuida si se lo introduce en una pila de combustible. Con este objetivo en mente se diseñó un “Sistema Integrado de Producción de Energía Eléctrica”, compuesto por el biorreactor de 5 litros, un paso

Sistema integrado de producción de energía eléctrica usando hidrógeno biológico

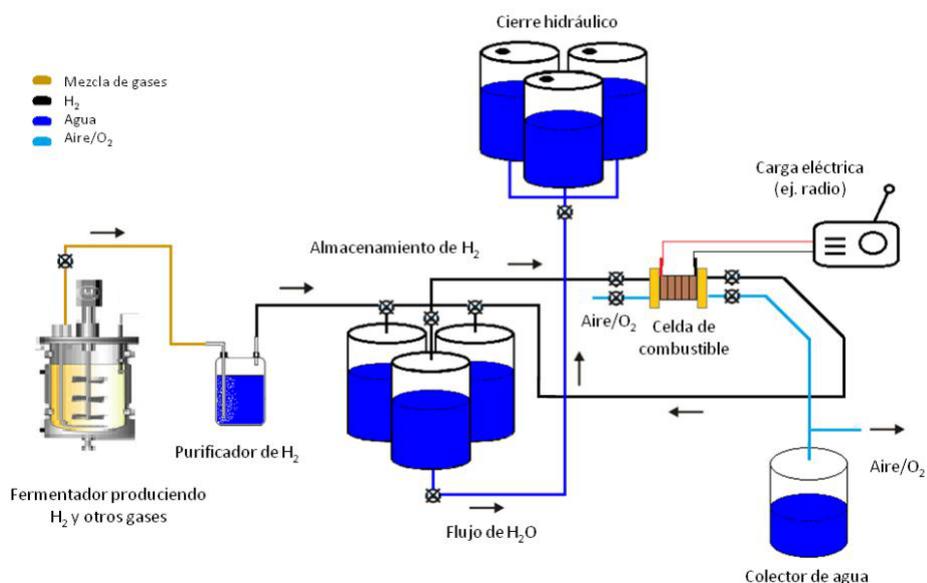


Fig. 4: Sistema integrado de producción de energía eléctrica usando hidrógeno biológico. Pueden observarse en la figura de izquierda a derecha un biorreactor donde se produce el H₂ junto con otros gases resultantes de la fermentación, un purificador que permite incrementar el porcentaje de H₂, tres recipientes donde se almacena el biogás, tres recipientes que contienen agua y funcionan como cierre hidráulico (arriba), una celda de combustible (abajo), un colector de agua (único residuo de la celda) y una carga (en este ejemplo, una radio).

de purificación, un recipiente para el almacenamiento del biogás producido, una pila de combustible del tipo PEM y una carga eléctrica (Fig. 4). Este sistema prototipo se presentó en el concurso Innovar 2015, organizado por el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva, donde recibimos un premio en la categoría Energías. Además, se presentó un plan de trabajo para la optimización del sistema integrado ante las autoridades correspondientes del Ministerio de Defensa, razón por la cual hemos recibido financiación a través del PIDDEF (Programa de Investigación y Desarrollo para la Defensa).

PERSPECTIVAS Y ESCALADO

El proyecto Biohidrógeno continúa en la actualidad con la caracterización del proceso a pequeña escala para conocer a fondo los parámetros, y poder optimizarlos. El conocimiento de la menor cantidad de sustrato que produce la mayor cantidad de hidrógeno, la tasa de crecimiento bacteriano, la evolución de las especies que conforman la comunidad con el tiempo, etc. permitirá agrandar el proceso a lo que se conoce como "escala industrial". Esta tarea se denomina "escalado". Es una tarea ardua que requiere conocimientos multidisciplinarios de biotecnología, ingeniería química e industrial y su aplicación es ligeramente diferente a la escala de laboratorio. El

ingeniero debe considerar variables que no afectan la pequeña escala, pero que a escala de cientos, o incluso miles, de litros se transforman en extremadamente importantes y pueden afectar la producción. El calor producido por el motor y por la agitación es un ejemplo. En un fermentador de mesada de 5 litros el calor no presenta un problema, pero a gran escala sí puede presentar inconvenientes y se deberá considerar un sistema refrigerante que sea capaz de evacuar ese calor. La agitación dentro del tanque puede no ser uniforme, y en tal caso se crearán áreas estancadas; problema que deberá solucionarse inmediatamente. La solubilidad y distribución del sustrato no será uniforme y generará diferencias entre las células ubicadas cerca del ingreso de medio o de la salida de efluente. De acuerdo al diseño del tanque fermentador, entre la parte de arriba y de abajo del cultivo habrá una diferencia considerable de altura (Δh) que producirá a su vez una diferencia de presión en el líquido, y esto afectará la solubilidad, el equilibrio de fases y por ende la salida de gases [15].

En un futuro cercano, se espera que el biohidrógeno pueda producirse en una planta de cientos a miles de litros, como se produce hoy en día otro biocombustible ya reconocido mundialmente: el bioetanol, también llamado simplemente alcohol, etanol oalconafta.

HIDRÓGENO, EL COMBUSTIBLE DEL FUTURO

El bioetanol también se produce en base al azúcar, en fermentadores industriales y utilizando microorganismos. En este caso, los microorganismos utilizados no son bacterias anaeróbicas, como en el biohidrógeno, sino que son otra clase de organismos microscópicos llamados levaduras. Pertenecen al reino de los hongos y son facultativas (son capaces de metabolizar tanto en presencia como en ausencia de O_2). El azúcar con la que se alimentan las levaduras proviene de varias fuentes según la región en donde esté emplazada la planta. En Brasil, proviene de azúcar de caña porque es un cultivo muy abundante y energético. En EE.UU. proviene de cultivos con un alto contenido de almidón, como el maíz porque es lo más abundante allí. En Europa proviene mayormente del trigo y también de remolacha dulce [16, 17]. En Argentina en la región del NOA se utiliza caña. Los ingenios azucareros están diseñados para procesar la caña desde la plantación hasta la comercialización del azúcar de mesa para consumo humano, pero también tienen otra parte de la planta destinada a la producción de bioetanol por fermentación. Hacia la zona de Santa Fe el cultivo más abundante es el maíz y el bioetanol se produce a partir de este cultivo [18].

La producción de bioetanol está muy difundida globalmente y es una tecnología ya madura. El comportamiento de la levadura (especie *Saccharomyces*) para fermentaciones se conoce ampliamente, dado que es el mismo organismo que se utiliza en la producción de vino, cerveza, pan y otros alimentos. El biohidrógeno competiría con el bioetanol por el azúcar que se necesita como fuente de energía para los microorganismos. Pero el hidrógeno cuenta con ciertas ventajas frente al etanol como combustible para automóviles, y en especial en nuestro país.

La principal ventaja es que el hidrógeno (H_2) carece de átomos de carbono en su composición. Por lo tanto, ningún residuo de la combustión del H_2 es un compuesto carbonado. El bioetanol, por el contrario, tiene 2 átomos de carbono y como residuo produce gases tóxicos (como el CO) y gases de efecto invernadero (como el CO_2). A modo de comparación, la nafta contiene entre 5 y 9 átomos de carbono en su composición [19]. El bioetanol es renovable porque proviene de biomasa, pero el hidrógeno, además de ser renovable por la misma razón, es totalmente limpio.

Otra ventaja es el contenido energético de la molécula de H_2 y la posibilidad de usarlo en una pila de combustible tipo PEM, como ya se describió en la

sección "Hidrógeno: combustible limpio para celdas tipo PEM" de este mismo artículo. Estas pilas no contienen partes móviles y su construcción es muy compacta lo que la hace un dispositivo robusto y de larga duración. Una prueba realizada en la Base Esperanza de la región antártica argentina consistió en hacerla funcionar en continuo por el mayor período de tiempo posible. El resultado fue mayor a 2000 horas, es decir 3 meses, de funcionamiento, siempre y cuando se mantenga la provisión de gas hidrógeno y de oxígeno [20]. La eficiencia teórica de este dispositivo, fue de 90% [5]. El bioetanol, por el contrario, se utiliza en motores de combustión interna ICE (del inglés internal combustion engines). La máxima eficiencia en estos motores está dada por el ciclo Otto, que es el ciclo termodinámico aplicable a los ICE. La eficiencia en el ciclo Otto depende de la relación de compresión, y para la mayoría de los autos resulta en una eficiencia de aproximadamente 25% [22]. Es notable la diferencia que existe entre la eficiencia de la pila de combustible y los motores. Esto es así porque la pila es un dispositivo electroquímico mientras que el motor es una máquina térmica que pierde gran parte de la energía en forma de calor.

Como se ve, desde el punto de vista del combustible, el H_2

resulta mejor que el etanol por sus beneficios al ambiente y la salud. Considerando el dispositivo que se utiliza para aprovechar esta energía, el H_2 también conviene más porque la pila es más eficiente y duradera que el motor ICE. Desde el punto de vista del proceso necesario para obtener el combustible, veremos que el rendimiento de la fermentación de H_2 es ligeramente menor que la de etanol, pero existe un margen de perfeccionamiento para biohidrógeno al contrario que para el etanol, cuyo proceso ya está muy optimizado.

En el mundo EE.UU. y Brasil son los dos principales productores mundiales de etanol. La producción a partir de maíz en EE.UU. está subsidiada por el Estado y los rindes son de 20,8 toneladas de biomasa por hectárea. En Brasil, la producción de caña no necesita subsidio y es muy rendidora, 86,5 toneladas de biomasa por hectárea [23]. Por esta razón, modelaremos la producción de etanol según el proceso de Brasil. Para calcular la cantidad de cada combustible utilizaremos la densidad (789 kg/m^3 para el etanol y 0.09 kg/m^3 para hidrógeno en CNPT) y la densidad energética ΔH (26,4 MJ/kg para el etanol y 142 MJ/kg para el hidrógeno). Si se toma como variable fija 1 kg de azúcar para la fermentación, en el proceso aeróbico por levaduras

se obtendrían 0,53 litros de etanol [23]. Esta cantidad de etanol en un motor ICE produciría como máximo teórico 2,7 MJ (eficiencia motor 25%) [22]. El rendimiento de la fermentación anaeróbica para el mismo kilo de azúcar produce 192 litros de hidrógeno (dato obtenido en laboratorio del DIDER). Esta cantidad en una celda PEM produciría como máximo teórico 2,2 MJ (eficiencia celda 90%) [5].

La Argentina posee una gran industria azucarera, que históricamente fue uno de los motores de la economía, en especial en la región de Tucumán y el NOA. Esta región húmeda y calurosa es naturalmente apta para el cultivo de caña. Sin embargo, en los últimos 4 años, debido al bajo precio internacional del commodity y el aumento de los costos nacionales de producción, exportar azúcar se ha vuelto no rentable, y esta industria quedó sumida en una crisis importante [24]. Los productores y empresarios afectados han reclamado la implementación de nuevas políticas de incentivo que se centran en la producción de bioetanol para corte de nafta. Desde el DIDER, en CITEDEF, proponemos el desarrollo de una nueva industria del hidrógeno biológico para dar salida a una producción de gran valor como es el azúcar de caña.

El hidrógeno es un combustible gaseoso que se puede mezclar

con gas natural comprimido (GNC) para disminuir el impacto contaminante del gas; ya que el GNC emite gases de efecto invernadero y otros tóxicos. Argentina es un país que posee una gran red de distribución de combustible gaseoso. Esta no es la regla en otros países, que acostumbran distribuir combustibles líquidos, como nafta, etanol o diesel. Este hecho convierte a la Argentina en un país ideal para introducir el hidrógeno como combustible, al principio como mezcla de corte en GNC y gradualmente reemplazándolo cuando estén dadas las condiciones [25]. Principalmente, estas condiciones deben ser optimización de la producción de hidrógeno ya sea por medios biológicos o por electrólisis, almacenamiento del gas comprimido en tanques o nuevos materiales y abaratamiento de las pilas PEM. Se están realizando grandes avances en todo el mundo para resolver estos desafíos, y la Argentina es parte.

REFERENCIAS

- [1] C. Walters, The origin of petroleum . [ed.] Chang S. Hsu and Robinson S. Paul. Practical advances in petroleum processing. New York : Springer, 2006, 2.
- [2] U. S. Environmental Protection Agency. [Online] [Cited: 11/9, 2015.] <http://www3.epa.gov/climatechange/ghgemissions>.
- [3] Jane A. Peterson, Hydrogen Futures: Towards a sustainable energy system, in.. S. Dunn, Washington : Worldwatch Institute, 2001. ISBN 1-878071-59-9.
- [4] G. Thomas, Overview of storage development: DOE hydrogen program. U. S. Department of Energy, Sandia National Laboratories. San Ramon, California: s.n., 2000. U.S. DOE Hydrogen Program 2000 Annual Review.
- [5] K. Kordesch and G. Simader, Fuel cells and their applications. Weinheim: VCH, 1996. ISBN 3-527-28579-2.
- [6] R. E. García, Producción de Hidrógeno Biológico por Degradación de Materia Orgánica. [Tesis de Grado]. San Martín, Buenos Aires, Argentina: Universidad Nacional de Gral. San Martín, 2013.
- [7] M. J. Lavorante, J.I. Franco R. P. Bonelli, G.M. Imbrioscia and H. Fasoli, Effect of distances between electrodes, agitation and chemical pickling treatment in a specific electrolyte cell for alkaline water electrolysis, 2015, J. Energy Power Sources, Vol. I, 123-133.
- [8] K. Gómez, Estudio de la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea. [Tesis Doctoral]. Barcelona, España: Universidad Autónoma de Barcelona, 2013.
- [9] I. Kapadan and F. Kargi, Bio-hydrogen production from waste materials. 38, s.l.: Elsevier, 2006,

- Enzyme and Microbial Technology, 569-582.
- [10] A. Kumar, D. Jones and M. Hanna, Thermochemical biomass gasification: A review of the current state of the technology. 2009, Energy, 2, pp. 556-581.
- [11] Michel Allard. Bioenergy systems, biological sources and environmental impact, in R. E. Garcia and J. I. Franco [ed.], Hydrogen production by mixed cultures. New York: Nova Science Publisher, 2013. ISBN 978-1-62417-331-8
- [12] Rodrigo Enrique Garcia, V.L. Martinez, J.I. Franco and G. Curutchet, Selection of natural bacterial communities for the biological production of hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 13, 10095-10100.
- [13] V. L. Martinez, R. García, G. Curutchet, A. Sanguinetti and H.I. Franco, Demonstration of the possibility to power a fuel cell with hydrogen derived from the fermentation of sugar. s.l, International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37, 14920–14925.
- [14] M. Meyer, D. Zurawski, and R. Stegmann, Fermentative production of biohydrogen from biowaste using digested sewage sludge as inoculum. 2005. Tenth International Waste Management and Landfill Symposium.
- [15] Bioprocess Engineering Principles, edited by P. M. Doran, Academic Press, London, 1995, 439 Pages, ISBN 9780122208553.
- [16] Pocket Guide to Ethanol 2015, Renewable Fuels Association (<http://www.ethanolrfa.org/wp-content/uploads/2015/09/Pocket-Guide-to-Ethanol-.pdf>).
- [17] Bioethanol use in Europe and globally, European Biofuels Technology Platform, May 2015 (http://www.biofuelstp.eu/bioethanol.html#_).
- [18] J. Calzada y G. Rossi, La producción de bioetanol en base a maíz supera a la de caña de azúcar en Argentina, Informativo Semanal N° 1677 de la Bolsa de Comercio de Rosario, septiembre 2014.
- [19] S. Chow Pangtay, Petroquímica y sociedad, Serie La Ciencia para Todos, 5ª Edición, 193 páginas, 1996, México D.F. ISBN 968-16-5430-7.
- [20] J. I. Franco, A. R. Sanguinetti, G. E. Colángelo y H. J. Fasoli, Funcionamiento y Estabilidad en el Tiempo de un Sistema Energético con Batería PEM a Combustible y sus Componentes Periféricos, Información Tecnológica, 2010, 21, 125-133 (<http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642010000500016>)
- [21] C. K. P. Puleston and M. Mayosky, Sliding-Mode Control of PEM Fuel Cells, Chapter 2: PEM Fuel Cell Systems, Springer London, 2012, 13-33, ISBN 978-1-4471-2430-6.
- [22] M. M. Mench, Fuel Cell Engines, 2008, Wiley and Sons, 515 pages, ISBN 978-0-471-68958-4.
- [23] D. Hofstrand, Brazil's Ethanol Industry, AgMRC Renewable Energy Newsletter, Revised April 2009 (http://www.agmrc.org/renewable_energy/ethanol/brazils-ethanol-industry/)
- [24] M. Llanos, La caída del precio del azúcar complica la situación de la producción del NOA, Infocampo, 1 de septiembre de 2015.
- [25] V. L. Martínez and J. I. Franco, Hydrogen and Ethanol Comparison as Fuels for Internal Combustion Engines, in M. C. Allard (Ed). Series Bioenergy systems, biological sources and environmental impact. Nova Science Publisher, New York, 2013. ISBN 978-1-62417-331-8.

Pilas de Combustible PEM de Tecnología Nacional

Héctor J. Fasoli¹, Juan I. Franco², Alfredo R. Sanguinetti¹, Marcelo D. Cabezas²

INTRODUCCIÓN

La investigación y el desarrollo en un tema de interés estratégico para el país como el aprovechamiento de formas limpias de energía están repletos de vicisitudes, es decir (digámoslo claramente) de éxitos y fracasos, desencantos y satisfacciones. Esto es así no solo en lo que respecta al trabajo experimental sino también en el momento de transferir o aplicar los resultados a situaciones concretas. En un artículo de esta misma revista, uno de nosotros (HJF) expuso un panorama general sobre las potenciales aplicaciones de sistemas autónomos de energía en un país extenso, despoblado y mal

poblado como la República Argentina [1].

El concurso INNOVAR 2015, primero, y nuevamente la revista Industria y Química (esta vez por iniciativa de la Dra. Walsøe de Reca) nos dieron este año la oportunidad de presentar de manera pública la historia de los esfuerzos realizados por nuestro equipo de trabajo en el tema de pilas a combustible hidrógeno con tecnología de membrana de electrolito polimérico (PEM, por su nombre en inglés: polymer electrolyte membrane), que constituyen uno de los elementos claves en los sistemas energéticos autónomos que utilizan el vector hidrógeno [2].

Como ejemplificamos en otro de nuestros proyectos seleccionados para INNOVAR 2015, el vector hidrógeno consiste de cuatro etapas o módulos tecnológicos independientes y claves:

I) Captación de una forma renovable de energía (generalmente eólica o solar

fotovoltaica) y producción de electricidad

II) Obtención de dihidrógeno (H₂) por descomposición de agua por electrólisis, empleando la energía eléctrica producida en la etapa anterior.

III) Almacenamiento del H₂ por alguna de las varias tecnologías disponibles, normalmente en recipientes a presión baja, moderada o alta (1-10 bar, 10-100 bar, 100-1000 bar, respectivamente) o mediante hidruros metálicos u otros materiales.

IV) Generación de energía eléctrica mediante pilas a combustible.

Si las etapas I a IV se realizan en el mismo lugar, se tendrá un sistema autónomo de energía, ideal para sitios aislados. Entre las etapas III y IV puede existir otra de transporte del combustible, con lo cual se dispone de una forma de aprovechar al hidrógeno lejos de la fuente de producción (e incluso, exportarlo).

1 Facultad de Ingeniería del Ejército, Escuela Superior Técnica "Manuel N. Savio",

2 Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa, CITEDEF, hfasoli@yahoo.com, jfranco@citedef.gob.ar

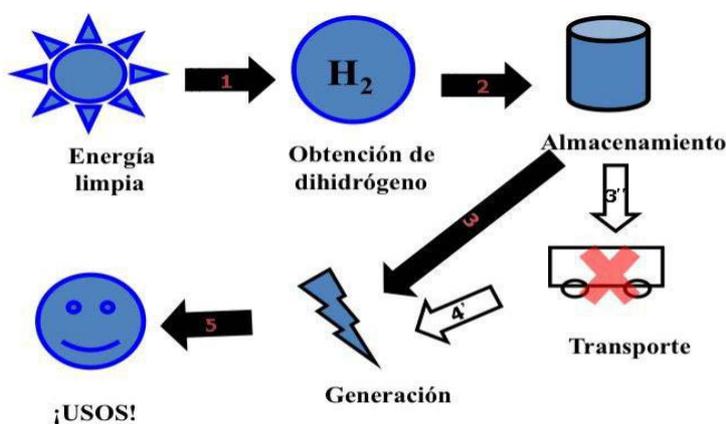


Figura 1. Esquema del vector hidrógeno. Una fuente renovable de energía (solar o eólica) genera electricidad (1) con la que se obtiene hidrógeno por electrólisis, el que luego (2) es almacenado y utilizado para generar electricidad (3) disponible para su uso (5). Eventualmente el hidrógeno almacenado puede transportarse lejos de la fuente de generación (3') y utilizarse (4').

La Figura 1 (reproducida de la ref. [1]) ejemplifica esquemáticamente lo descripto.

PILAS A COMBUSTIBLE

Una pila a combustible, como las pilas convencionales que se emplean habitualmente, es un dispositivo que transforma energía química en energía eléctrica [1]. Mientras que en las pilas convencionales las sustancias reaccionantes se encuentran contenidas dentro de un blindaje donde se producirán las reacciones electroquímicas que permiten obtener electricidad, en una pila a combustible los reactivos (por ejemplo, hidrógeno y oxígeno) se encuentran almacenados fuera del dispositivo electroquímico [2]; una ventaja evidente es que la pila no está

sometida a ciclos de recarga y producirá electricidad mientras sea alimentada desde el exterior por el combustible y el oxidante. Por otra parte, al no ser necesario almacenar las sustancias en el mismo lugar físico, puede aprovecharse mucho mejor el espacio disponible (esto es especialmente importante para sistemas de transporte) [1].

Si bien el combustible puede ser hidrógeno, metano o alcoholes (metanol, etanol), el oxidante usualmente es oxígeno tomado directamente del aire (también puede usarse oxígeno libre de otros gases). Las pilas que utilizan hidrógeno como combustible tienen la ventaja adicional de que, además de la electricidad, el único producto de

la reacción es agua libre o prácticamente libre de impurezas.

Existen varias tecnologías diferentes para pilas a combustible, según el electrolito responsable de la conducción iónica; cada tipo de electrolito requiere de un ámbito de temperatura de trabajo adecuado que va desde los 600 o más grados celsius para pilas de combustible con electrolito de óxido sólido, alrededor de 600 °C para electrolito de carbonatos fundidos, alrededor de 200 °C para las de ácido fosfórico, próxima a 100 °C las alcalinas y entre 0 y 80 °C las que emplean membrana PEM. [2]

LA PROTOHISTORIA DE UN PROYECTO

La Facultad de Ingeniería del Ejército (Escuela Superior Técnica "Manuel N. Savio", EST) comienza a interesarse por las formas renovables de energía en general y por el hidrógeno en particular a partir de 1996. A fines de 1997 la EST envía al Dr. Héctor Fasoli a la Fachhochschule Stralsund como inicio de un intercambio de profesores y estudiantes de ambos países en vistas a un convenio entre ambas facultades en el que intervenían también empresas privadas de ambos países, con probable financiación de la United Nations Industrial Development Organization (UNIDO). Dado el desigual Desarrollo tecnológico de ambos países en el tema de energías renovables, el acuerdo implicaba

en definitiva la transferencia de tecnología de Alemania a la Argentina. Por otro lado, el secreto industrial impedía avanzar en el conocimiento en pilas a combustible hidrógeno y electrolizadores de agua, temas adecuados para ser abordados por el Laboratorio de Química de la EST. Estas cuestiones sumadas al creciente deterioro de la economía argentina hacia finales del siglo XX, llevó a la dirección de la EST a proponer que ese laboratorio estudiara la posibilidad de desarrollar en forma independiente pilas a combustible con fines didácticos.

En 1998 la EST es sede del Congreso Mundial de Hidrógeno y aunque la institución no presenta trabajos sobre el tema, se organizan varios seminarios y charlas con debate donde el Dr. Fasoli defiende la tesis de trabajar en investigación y desarrollo en pilas a combustible con tecnología nacional con propósitos estratégicos y, por lo tanto, priorizando la colaboración entre instituciones argentinas.

Durante aproximadamente un año estudiamos la elección entre la tecnología alcalina o PEM. Aún a pesar de la mayor complejidad teórica y experimental se optó por la última, con la premisa de que si el proyecto prosperaba y

conseguía financiación podría superarse con mayor facilidad la brecha tecnológica existente entre la Argentina y los países que ya estaban avanzando en el tema.

Los pasillos de las facultades suelen ser el lugar apropiado para el intercambio de opiniones entre profesores. De una reunión informal entre los Dres. Franco y Fasoli surgió la posibilidad de sumar los primeros incipientes esfuerzos en pilas a combustible de la EST con los recientes avances del CITEDEF en el empleo de NASICON como electrolito sólido en electrolizadores. A estos primeros contactos se sumó rápidamente el Lic. Alfredo Sanguinetti, iniciándose entre 2001 y 2002 los primeros esfuerzos tendientes a un prototipo de pila de combustible PEM con fines didácticos. Los primeros avances se lograron cuando fue posible reemplazar las membranas de Nafion117 reforzadas con fibras de Nylon que poseíamos entonces por muestras de membranas totalmente de Nafion. Se fabricaron las primeras tintas de catalizadores y se construyeron las primeras placas colectoras de diversos metales. En 2003 se presentó oficialmente el primer prototipo didáctico de

pila de combustible PEM construída con materiales vírgenes, la mayoría nacionales (solo la membrana era importada). Por tratarse de un registro escrito, este hecho ya es historia...[3] (la Figura 2 muestra un dispositivo similar al presentado: una pequeña pila a combustible alimentada por un electrolizador mueve un motor eléctrico de aeromodelismo).

PILAS Y BATERÍAS PEM CON TECNOLOGÍA NACIONAL

Consideramos uno de los hitos preliminares que marcaron este proyecto a una visita que en 2004 hizo a la EST el entonces Jefe del Ejército, Grl. Roberto Bendini. De origen patagónico y, por lo tanto, probablemente conocedor de la potencialidad energética de la región, asistió con interés más que revelador a unos experimentos con pilas a hidrógeno que rutinariamente estábamos haciendo en el Laboratorio de Química. A los pocos días nos llegó el pedido de las autoridades de la EST de escribir un proyecto tecnológico de dos años de duración. Supimos que el proyecto se elevaría al Ejército, pero perdimos rápido contacto con toda información sobre su evolución y destino.

El 30 de diciembre de 2004 algunos pocos medios periodísticos se hicieron eco de la novedad de que el día anterior, en la Casa de Gobierno, el Ejército Argentino (EA), la

Laboratorio de Pilas de Combustión PEM a Hidrógeno.

Entre los múltiples desafíos estaba la necesidad de construir y equipar un laboratorio con las

el tiempo de entrega: 2 de mayo de 2006 para la pila de 1 W y 2 de mayo de 2007 para la batería de 5 W.

Decididos por la tecnología de colectores de titanio, y con algunas modificaciones en los catalizadores, el 25 de Mayo de 2006 se hizo entrega oficial de una pila de 1,4 W, perfectamente caracterizada y probada (Figura 3). La Figura 4 muestra la evolución de la potencia máxima alcanzada con dispositivos de un solo elemento desde los comienzos de nuestro trabajo hasta ese momento.

Paralelamente se iniciaron los primeros desarrollos de placas bipolares (Figura 5), contándose con el invaluable apoyo del taller de prototipos del CITEDEF. La primera batería se presentó en el II Congreso sobre Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía, HYFUSEN 2007 (Figura 6) [4].

Durante la campaña antártica 2006-2007 comenzó a funcionar un sistema completo de generación de hidrógeno para la alimentación de una batería de 12 W, con el propósito de probar la durabilidad de los componentes bajo condiciones de bajo mantenimiento, funcionamiento prolongado y situaciones de estrés no controlable (por ejemplo, bajas repentinas de temperatura). El primer dispositivo operó hasta mayo de 2009, con más de 2500 horas de funcionamiento; entonces regresó a Buenos Aires para su

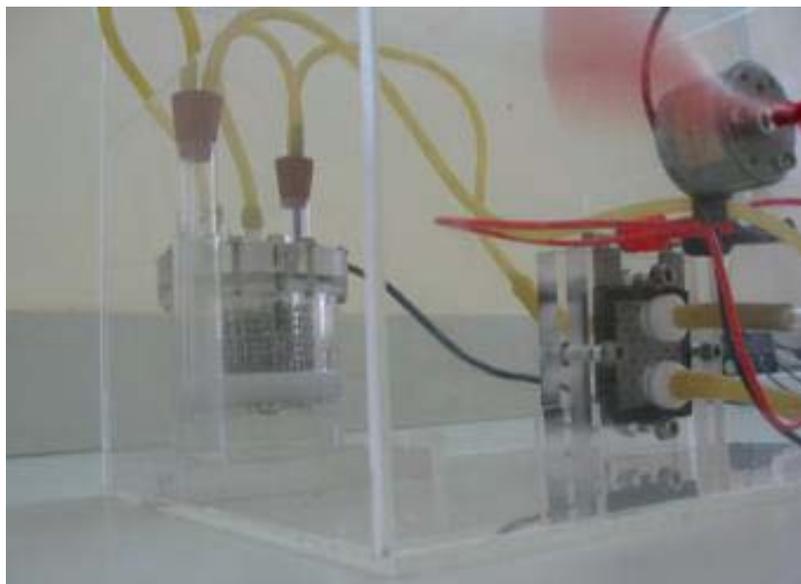


Figura 2. Primera pila a combustible presentada en 2003. Adelante a la derecha se ve la pila, sobre ella y adelante un pequeño motor de aeromodelismo; más atrás, un electrolizador.

recientemente creada ENARSA y la empresa Aeropuertos Argentina 2000 (AA200) habían firmado un convenio para que “técnicos del ejército” instalaran un laboratorio específico y desarrollaran en el término de un año una pila a combustible de 1 W y en dos años una batería de 5 W. Hacia mediados de febrero nos enteramos que los “técnicos argentinos” éramos los tres primeros autores de este artículo. Por el mismo convenio, la Asociación Argentina del Hidrógeno (AAH) actuaría como evaluadora de los prototipos entregados. Nació así el

medidas de seguridad adecuadas para trabajar con hidrógeno. La EST firmó ese mismo año con CITEDEF un convenio que posibilitó adecuar una sala del edificio de Electrónica del predio de Villa Martelli para estos propósitos. Se trabajó contra reloj pues el convenio EA-ENARSA-AA2000 requería la ratificación del Ministro de Defensa y esa firma implicaba el inicio oficial de las actividades.

El 2 de mayo de 2005 entró en vigencia el convenio y con él se fijaron dos fechas límites, las que tenían una pequeña tolerancia en

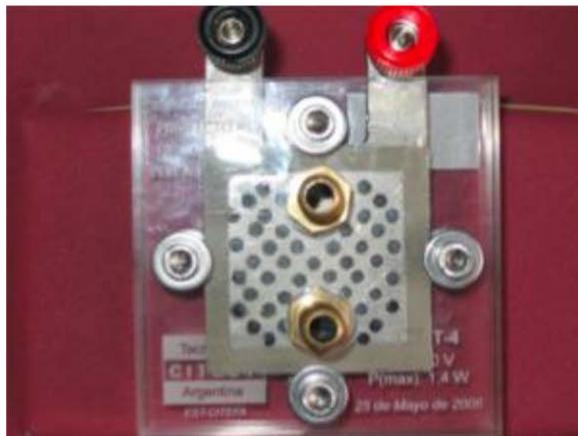


Figura 3. Pila de 1,4 W. Resultado del convenio entre el EA, ENARSA y AA2000; sobre el acrílico, abajo a la derecha, se lee la fecha de entrega: 25 de Mayo de 2006.

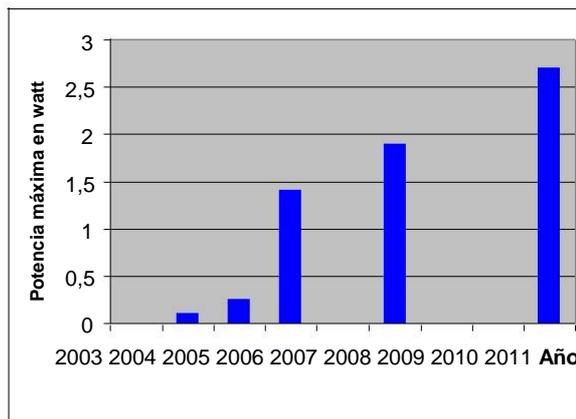


Figura 4. Evolución de la potencia alcanzada con pilas a combustible hidrógeno por el Lab-PEM-H. Las potencias anteriores a 2004 no se observan por la escala (menor que 50 mW).

evaluación, mantenimiento y reposición de partes mejoradas [5]. El sistema funcionó nuevamente entre octubre de 2009 y febrero de 2015, prácticamente sin interrupción. Una batería similar fue la que se

entregó para cerrar en término el proyecto del convenio de 2004, superando en más del doble la potencia máxima comprometida.

Entre 2008 y 2010 nuestro trabajo avanzó con financiación del Ministerio de Defensa a través de

subsidios a Proyectos de Investigación y Desarrollo para la Defensa (PIDDEF); entre 2011 y 2014 se contó con dos PIDDEF, lo que permitió avanzar en potencia hasta los 100 W. Actualmente estamos trabajando

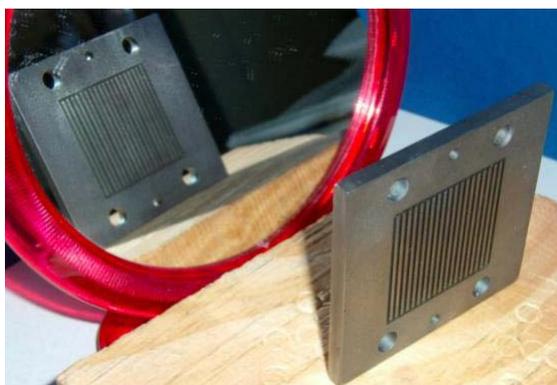


Figura 5. Placa bipolar. El espejo permite observar la cara posterior idéntica a la cara anterior.

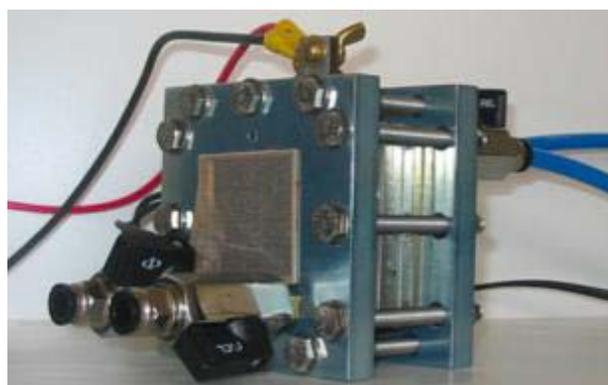


Figura 6. Primera batería del Lab-PEM-H. Presentadas en las Jornadas descritas en la referencia [5].

en dos direcciones para el incremento de potencia: aumento de la superficie activa (región de contacto entre los gases reaccionantes, el catalizador y la membrana) y cambios en la tecnología y materiales de las placas bipolares. La Figura 7 muestra algunas de las tecnologías disponibles a partir de 2008, ya con placas muy delgadas (3 mm) y doradas.

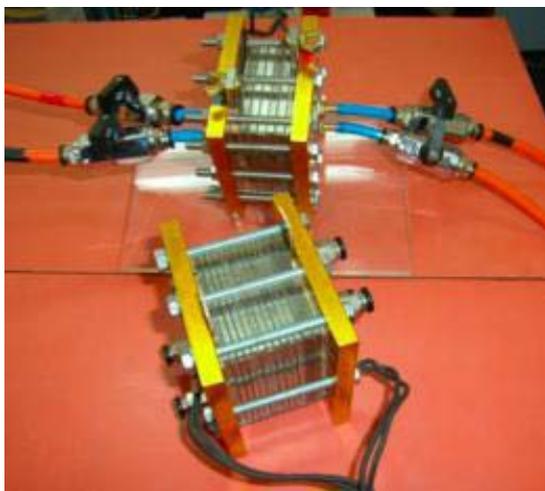


Figura 7. Baterías tipo stack. Atrás, de placas gruesas (7 mm), delante de placas delgadas (3 mm).

DESARROLLO, TRANSFERENCIA DE TECNOLOGÍA, CAPACITACIÓN CIÉNTIFICA Y TECNOLÓGICA Y PUBLICACIONES

Resumimos apretadamente la transferencia de tecnología de pilas a combustible PEM realizada hasta el presente:

1. Transferencia de una batería de 6 V -10 W a temperatura ambiente, y el manual correspondiente, al proyecto PIDDEF N°

23 "Biohidrógeno para celdas de combustible. 2010.

2. Entrega de una pila a hidrógeno a la Universidad Tecnológica Nacional Regional Paraná, bajo la forma legal de préstamo precario. 2009.

3. Venta de una batería de 6 V-10 W, con el manual correspondiente, a la Fundación Hidrógeno Santa Cruz. 2009.

4. Entrega al Comando Antártico de Ejército del primer sistema autónomo a baterías de hidrógeno, instalado en la Base Esperanza de la Antártida. 2006.

5. Pila elemental de 1,4 W entregada a la Planta Experimental de Hidrógeno de Pico Truncado. 2006. Por el Laboratorio de Pilas a Combustión PEM a Hidrógeno pasaron desde sus inicios hasta la finalización del últimos PIDDEF

un total de ocho becarios, estudiantes de las facultades de ingeniería de las universidades del Ejército, Buenos Aires, Tecnológica Nacional y Católica Argentina. A ellos deben sumarse la incorporación de técnicos y profesionales que actualmente integran el Departamento de Investigación y Desarrollo en Energías Renovables del CITEDEF.

El propósito de nuestro trabajo se concentró fundamentalmente en los aspectos estratégicos de la aplicación de nuestra investigación y desarrollo, lo que se puso de manifiesto en varias publicaciones [6-8]; las referencias [9-14] muestran algunos resultados que consideramos publicables sobre el tema sin comprometer la confidencialidad de nuestros avances.

CONCLUSIONES Y PROSPECTIVA

Nuestro propio avance en el tema de pilas y baterías a hidrógeno depende de la convicción a nivel

de gestión de nuestras instituciones de la necesidad de continuar de manera ininterrumpida con la forma de trabajo implementada, donde es necesario balancear de manera adecuada la investigación y el desarrollo y donde, curiosamente a lo habitual, aquella debe estar al servicio de este último para lograr una rápida obtención de objetivos (objetos) entregables.

Dos de los autores de este trabajo (HJF y JIF) asesoraron en varios de los temas tratados en un reciente documento gubernamental, previo a la reglamentación de la Ley Nacional del Hidrógeno. Naturalmente, debe contemplarse una fuerte inversión en el tema para alcanzar los ambiciosos objetivos allí propuestos, pero sobre todo es necesario que por el carácter estratégico de la energía del vector hidrógeno, haya un organismo central dependiente directamente de la Presidencia de la Nación que concentre la organización, dirección y gestión de la investigación y desarrollo que se realiza en todo el país en cada alguno de los cuatro módulos citados en la introducción de este trabajo.

Con grupos fuertes, trabajando en forma concertada con objetivos claramente definidos para tiempos razonablemente cortos, podrá alcanzarse un grado de desarrollo y aplicación inmediata de esta tecnología a necesidades específicas muy variadas, especialmente con fines estacionarios para ubicaciones remotas e inhóspitas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos a la Escuela Superior Técnica y al CITEDEF por brindarnos el convenio adecuado para este próspero trabajo en conjunto durante más de una década.

También al Ministerio de Defensa por el apoyo brindado a través de sucesivos PIDDEF. Este trabajo no hubiera sido posible sin la colaboración del Laboratorio de Microelectrónica y del Taller de Prototipos del CITEDEF; es un privilegio contar con el apoyo de profesionales y técnicos que tienen como rutina la excelencia de sus trabajos.

(INNOVAR 2015, proyecto No 18618).

REFERENCIAS

- [1] H.J. Fasoli, *Industria y Química*, 2014, 366, 40-44.
- [2] K. Kordesh y G. Gunter; *Fuel Cells and their applications*, VCH Publishers, Nueva York, 1996, 1-18.
- [3] J. Casanova, H.J. Fasoli, J. Franco y A. Sanguinetti. "Características electroquímicas de una pila de combustión". XIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Bahía Blanca, 2003.
- [4] Franco JI, Fasoli HJ, Sanguinetti AR, Grosmann IP, D'Atri MV. "Primera batería ("stack") de pilas de combustión PEM a hidrógeno con tecnología propia". Actas del Segundo Congreso Nacional Primer Congreso Iberoamericano Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía. Posadas, Misiones, 12-15 de junio 2007 (HYFUSEN, 2007). Trabajo 2.2.
- [5] J.I. Franco, A.R. Sanguinetti y H.J. Fasoli, *Revista de Información Tecnológica*, 2010, 21, 125-133.
- [6] Héctor José Fasoli, Álex Vallega, María Florencia De Lorenzo, María Marta Orfali, María José Lavorante y Juan Isidro Franco; "Hidrógeno para el desarrollo de localidades aisladas energéticamente"; *Proceedings del 4º Encuentro Latinoamericano de Economía de la Energía*, publicación en versión electrónica, trabajo 286, (<http://aladee.org/eladee2013/index.php>), 2013.
- [7] Fasoli, Héctor; Franco, Juan; Sanguinetti, Alfredo; Vettorel, Aníbal; Cabezas, Marcelo; "Transferencia de tecnología y de conocimiento en pilas a combustible y formas renovables de energía"; *Actas de las IV Jornadas RedVITEC Relación Universidad-entorno socioproductivo-Estado: la cooperación interinstitucional para afrontar los desafíos del desarrollo* (ISBN 978-987-657-833-2), publicación en versión digital. 2012.
- [8] Héctor J. Fasoli y Juan I. Franco. "Pilas de combustión PEM hidrógeno-aire: plan para el desarrollo energético individual", en *Hidrógeno y la Energía del Futuro* (R. Dubois, P. Perazzo y W. Triaca, editores), *Ac Nac Cs Ex Fis Nat y Ac Nac Ing, Serie de Publicaciones Nro. 1*, 2004, 97.

- [9] Imbrioscia, G.; Fasoli, H.J. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39, 8861–8867,.
- [10] Napoli, L., Lavorante, M.J., Franco, J.I., Fasoli, H.J. y Sanguinetti, A., *New Materials for Electrochemical Systems* 2013, 16, 151-156,.
- [11] M.J. Lavorante, H.J.Fasoli, J.I. Franco, A.R. Sanguinetti; *Pilas a combustible y tecnología del hidrógeno en la Argentina; Proceedings del 4º Encuentro Latinoamericano de Economía de la Energía*, publicación en versión electrónica, trabajo 270, (<http://aladee.org/eladee2013/index.php>), 2013.
- [12] M.J., Lavorante, J.I. Franco, M.D. Cabezas, H.J. Fasoli, A.R. Sanguinetti, R. Aiello, A.E. Frak y J.E. Rodríguez Aralla; “Funcionamiento de un sistema integrado instalado en la Base Esperanza”, *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* (ISSN 0329-5184) 2012, 16.
- [13] J. Franco, H. Fasoli, A. Sanguinetti, M. Lavorante, “Mejoras en el sistema autónomo instalado en la Base Esperanza de la Antártida”, *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* 14, 2010, 09, 1-6,.
- [14] J.I. Franco, H.J. Fasoli, A.R. Sanguinetti, M.J. Lavorante, “Tecnología argentina en la ingeniería de pilas de combustión a hidrógeno con electrolito polimérico”, *Proceedings of the World Congress & Exhibition ENGINEERING 2010- ARGENTINA*, Capítulo ECC, 018, 2010, 1-9.

Planta Piloto con Pila a Combustible de Hidrógeno

Marcelo D. Cabezas¹, Héctor J. Fasoli^{*2}, Juan I. Franco^{*1}, Alfredo R. Sanguinetti², Ricardo Aiello¹

INTRODUCCIÓN

La utilización de fuentes primarias de energía, en particular las de origen solar: fotovoltaica, térmica, eólica, y otras, resulta de gran interés por numerosos motivos, entre ellos, la limitación de los recursos fósiles y su inexorable agotamiento y la reducción del efecto invernadero producido por la combustión de los compuestos del carbono [1]. Otro objetivo no menos importante y en la misma dirección, resulta el mayor aprovechamiento de la energía mediante la utilización de dispositivos de conversión más eficientes respecto de los utilizados en la actualidad, por ejemplo, las máquinas térmicas convencionales y los motores a explosión, de muy bajo

rendimiento [2]. El aumento en la población mundial y la creciente demanda per capita de energía, las consecuencias tangibles del efecto invernadero y la contaminación producto de la industrialización, el consumo y los medios de confort cada vez más difundidos, hacen necesaria la concientización de las nuevas generaciones acerca del uso racional de los bienes y recursos energéticos disponibles. Por una parte será inevitable el uso más racional de la energía, por la otra es necesario desarrollar y difundir métodos de obtención y conversión de energía más eficientes y limpios [1, 3, 4, 5, 6, 7].

Así, el uso de energías primarias y su conversión en formas de almacenamiento limpias, resultan entonces una prioridad a desarrollar y difundir. Estas formas renovables de energía requieren necesariamente de un vector, es decir un medio que permita el aprovechamiento de la energía primaria mediante su transformación en formas

almacenables y utilizables según su necesidad.

Entre los vectores energéticos, el más indicado y desarrollado es el hidrógeno, capaz de almacenar energía de fuentes primarias en la molécula H_2 . Entre las principales ventajas podemos mencionar su gran capacidad energética, la posibilidad de obtenerlo por métodos sencillos y baratos y la no emisión de gases de efecto invernadero; el dihidrógeno se obtiene por la disociación del agua (produciéndose también O_2). La energía almacenada puede recuperarse mediante la reacción de H_2 y O_2 produciendo exclusivamente electricidad y agua pura [8].

Por otra parte, la extensión de nuestro país y la dispersión de pequeñas poblaciones, puestos de vigilancia de guardaparques, de estancias y guarniciones militares, en muchos casos aislados de las redes de electricidad y gas, hace necesario generar soluciones sustentables, según el caso, portátiles, para

¹ Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa, CITEDEF,

² Facultad de Ingeniería del Ejército, Escuela Superior Técnica "Manuel N. Savio",

jfranco@citedef.gob.ar,

hfasoli@yahoo.com

permitir el acceso a energía eléctrica y eventualmente a la provisión de agua caliente en zonas alejadas de los centros urbanos. El contar con buena insolación en grandes extensiones de nuestro territorio - debido a su ubicación geográfica - hace de la alternativa solar una opción adecuada [9].

Finalmente, la incorporación de nuevas formas de energía implicará un cambio de paradigma no solo en la ingeniería involucrada, sino también en la relación cotidiana del individuo con el recurso energético, un servicio que definitivamente no es gratuito ni barato y que requiere de continuos esfuerzos para mejorar su eficiencia sin dañar el ambiente. Por este motivo, hay un aspecto cultural que debe tratarse y que debe encararse desde la educación desde los primeros niveles de enseñanza.

En ese sentido, existen numerosos desarrollos comerciales europeos y estadounidenses de equipos didácticos y dispositivos de obtención y conversión de hidrógeno a partir de energías primarias [10-17]. La posibilidad de desarrollar estas tecnologías en forma local permitirá su difusión y utilización masiva, tanto en educación como en aplicaciones específicas de la vida cotidiana. Además, el empleo de tecnología y conocimientos propios contri-

buyen al progreso conceptual y práctico de una industria nacional altamente especializada, base fundamental sobre la cual trabaja nuestro Laboratorio desde 2003 [18]. La importancia de disponer de sistemas autónomos para satisfacer necesidades estratégicas tanto desde el punto de vista social y geopolítico viene siendo sostenida por nosotros también desde hace ya más de una década [18-23].

(Conversión de energía solar en eléctrica y luego en química del H_2 como combustible almacenable),

C. Pila de combustible a hidrógeno,

D. Sistema de almacenamiento de combustible (H_2) y comburente (oxidante) (O_2),

E. Cargas de consumo (una o varias).

La Figura 1 muestra la interconexión entre cada uno de estos elementos.

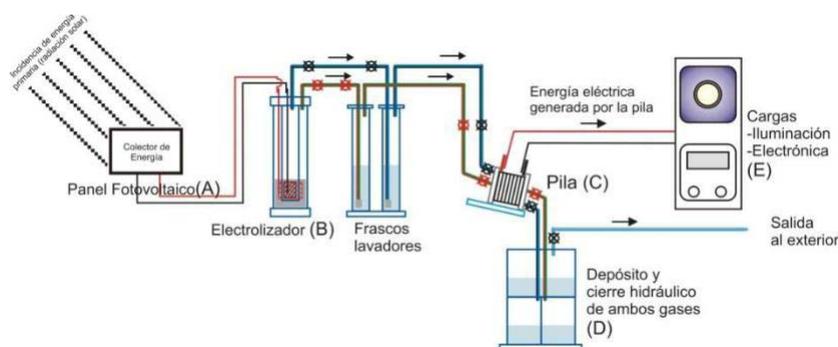


Figura 1. La energía solar captada por el panel PFV (A) es utilizada por el electrolizador (B) para descomponer el agua. El hidrógeno y el oxígeno obtenidos son utilizados, respectivamente, como combustible y comburente en la pila de electrolito polimérico (PEM) (C). Los excedentes de los gases se acumulan para su posterior utilización (D).

LA PLANTA PILOTO

El equipo de demostración desarrollado consta de 5 etapas o elementos, a saber:

A. Dispositivo de captura de energía solar fotovoltaica (FV): panel fotovoltaico (PFV),

B. Electrolizador alcalino donde se obtiene el H_2 a partir de la electricidad generada por el PFV

En el caso de los PFV, la energía solar incidente es convertida en energía eléctrica con una eficiencia del orden de 15%, típica en paneles comerciales. Este rendimiento que suele considerarse bajo, resulta sin embargo interesante para muchos propósitos tecnológicos dado que la conversión directa de FV en eléctrica, sin piezas

móviles ni otros dispositivos, evita las pérdidas de eficiencia que producen los dispositivos de conversión, que pueden ser muy altas en el caso de la conversión térmica [2]. En este último caso la mejora en el rendimiento implica el manejo de altas temperaturas, eventualmente altas presiones de vapor y un cambio de escala que justifique la inversión en este tipo de instalaciones, todos ellos factores que favorecen la elección de un panel fotovoltaico para aplicaciones de consumo bajo a mediano. Es conveniente mencionar aquí que la generación eólica puede constituir una alternativa independiente o complementaria para este tipo de sistemas energéticos autónomos.

DETALLES DE LOS COMPONENTES

Panel Fotovoltaico

Para captar la energía solar se utilizaron PFV comerciales de dos

tipos provistos por la firma Solartec, fabricados localmente utilizando celdas de silicio policristalino de alta eficiencia de la firma Kyocera. Los modelos utilizados fueron los módulos fotovoltaicos KS3T-6V y KS12T cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 1. Los sistemas fotovoltaicos fueron ensayados en su configuración original y con modificaciones realizadas en la búsqueda de obtener el máximo rendimiento de acuerdo con el sistema de electrólisis utilizado. Del estudio de estas respuestas se decidió la mejor configuración fotovoltaica (modificación de los PVT), para esta aplicación.

Electrolizador

Para convertir la energía eléctrica producida en combustible almacenable –dihidrógeno– se utilizó un electrolizador alcalino desarrollado previamente en nuestro Laboratorio (Fig. 2). Consta de dos electrodos de

malla de acero inoxidable 316 sumergidos en una solución acuosa de KOH al 30% p/p, a cada lado de un tubo cilíndrico que actúa como separador de los gases producidos. El sistema completo se encuentra cerrado herméticamente en un tubo cuya tapa superior permite el conexionado eléctrico y la salida del H₂ y el O₂ obtenidos.

La energía eléctrica suministrada por los paneles al electrolizador se utiliza para disociar el agua del electrolito en H₂ y O₂ gaseosos. Los gases pasan a través de frascos lavadores que retienen el spray de electrolito que pudieran contener, a la vez que los saturan de humedad. De este modo, los gases quedan acondicionados y con la pureza necesaria para ser usados directamente en una pila de electrolito polimérico (PEMFC). El combustible y oxidante no utilizados son almacenados para su posterior utilización.

Tabla 1: Características de los módulos fotovoltaicos utilizados: Se detallan los parámetros estándar de referencia. La potencia nominal está referida a una intensidad de la radiación solar

Módulo	Dimensiones [mm]	Corriente de Cortocircuito [A]	Tensión a circuito abierto [V]	Potencia nominal [W]
KS3T-6V	243 x 176	0,34	8,70	3
KS12T	304 x 352	0,68	17,60	12

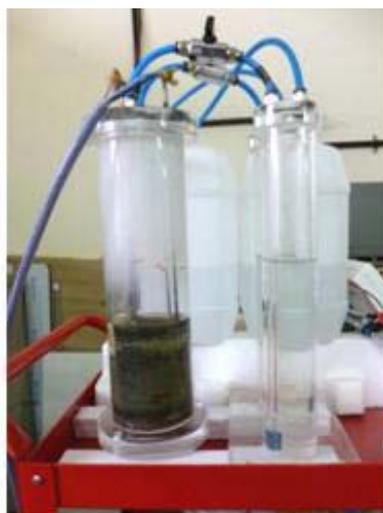
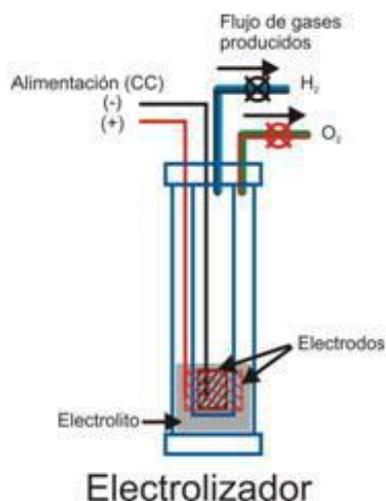


Figura 2. Esquema y fotografía del electrolizador alcalino cilíndrico concéntrico. Electrolito: Solución acuosa al 30% p/p de KOH. Electrodo: Mallas de acero inoxidable 316.

Para evaluar las características de funcionamiento del electrolizador se utilizó una fuente Agilent N5743A System DC Power Supply.

Pilas de electrolito polimérico (PEM)

Como convertidores de H₂ en electricidad se evaluaron 2 baterías (stacks) de pilas de electrolito polimérico desarrolladas y construidas previamente en nuestro laboratorio. Una de ellas de seis elementos y la otra de doce, que entregan voltajes a circuito abierto en el orden de los 6 V y 12 V, respectivamente.

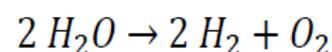
Sistema de almacenamiento de combustible (H₂) y oxidante (O₂)

Se realizaron numerosas pruebas de depósitos para contener el

hidrógeno producido de manera cómoda y económica, minimizando las pérdidas por difusión y disolución. Como resultado se preparó un Conjunto de tres cilindros Contenedores idénticos, colocados al mismo nivel, dos para el hidrógeno y uno para el oxígeno producido (Figura 3). Los

cilindros se encuentran comunicados a un único contenedor de agua de sobrepresión elevado que impide la fuga de los gases al mismo tiempo que genera una presión positiva –igual en cada cilindro– que permite su salida.

La estequiometría de la reacción de descomposición de agua líquida en dihidrógeno y dióxígeno:



indica que, a igual presión y temperatura, el volumen de dihidrógeno obtenido debe ser el doble del de dióxígeno (admitiendo comportamiento ideal de ambos gases).

Por lo tanto, si se utiliza un recipiente del doble de capacidad para el H₂, colocando los depósitos al mismo nivel y utilizando la misma carga de sobrenivel de agua para ambos gases, se evitan los desequilibrios

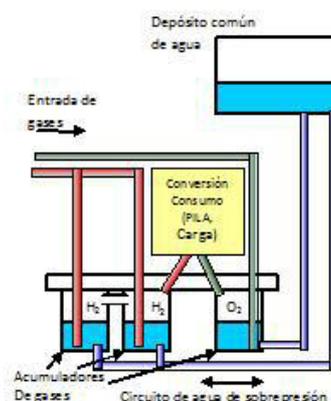


Figura 3. Esquema y fotografía de la configuración de los depósitos de gases.

de presión dentro del electrolizador y, por lo tanto, los problemas asociados: desconexión del sistema, desbordamiento de electrolito y posible mezcla de gases.

Los depósitos fueron dimensionados para almacenar 10 L de H₂ y 5 L de O₂ equivalentes a CNPT (la presión en los cilindros completamente llenos es de 1,05 atm).

Cargas de consumo

Con el propósito de evaluar el prototipo para su ulterior aplicación en pequeñas centrales autónomas, se estableció una carga de iluminación consistente en una lámpara de 120 LED de potencia nominal 6 W y una electrónica de control que emula el consumo del control automático de la propia central y de una eventual electrónica asociada a la carga.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los resultados de las pruebas de funcionamiento y optimización del sistema descrito han sido publicados y se describen en detalle en [24]. Destacamos aquí como aspecto fundamental la conveniencia de reconfigurar los paneles cambiando la conexión original de todas las celdas en serie, estableciendo conexiones en paralelo de grupos de ellas, en el orden del voltaje de operación del electrolizador de manera de optimizar el rendimiento del

conjunto, dentro de las limitaciones establecidas por la geometría de los paneles y su conexionado.

Otro aspecto que resulta importante con respecto al empleo de energía solar fotovoltaica es que la alta variabilidad de la potencia incidente, ya sea durante un mismo día o en diferentes épocas del año hace que, si se desea garantizar la disponibilidad de la provisión eléctrica por las pilas a combustible, se dispongan de valores estadísticos de la incidencia radiante promedio correspondientes a cada región del país y época del año. Como el hidrógeno producido en forma de combustible almacenable puede calcularse integrando los valores de potencia incidente, es posible dimensionar el panel fotovoltaico y el volumen de los depósitos de almacenamiento conociendo la incidencia radiante solar promedio (estacional-regional) y la demanda energética que se quiere atender.

Las conclusiones más relevantes que muestra este sistema integrado completo de captación de energías primarias –solar fotovoltaica- su almacenamiento en forma de vector hidrógeno y su conversión en energía eléctrica para suministro, son que:

- El sistema demostró la factibilidad de aplicar eficientemente la energía solar fotovoltaica a la

obtención de hidrógeno mediante el empleo de electrolizadores alcalinos.

- Se pudo confirmar la posibilidad de desarrollar pequeños módulos autónomos para suministrar energía eléctrica continua a partir de la fotovoltaica, aún en ausencia de la fuente primaria, sin necesidad de acumuladores eléctricos de tipo plomo-ácido con sus limitaciones por el peso de las baterías y la corrosión asociada con la emisión de aerosol de ácido sulfúrico frecuente en estos dispositivos. De este modo, se genera una alternativa para zonas aisladas o módulos de más fácil transporte. Las bajas presiones de operación permiten la elección de depósitos extremadamente livianos.
- Se introdujo por primera vez la posibilidad de almacenar hidrógeno a presiones próximas a la atmosférica. Esta alternativa es particularmente interesante para ubicaciones aisladas, con relativamente grandes superficies de terreno libres (parques nacionales, guarniciones militares, bases antárticas, puestos de estancia, etc.).
- Se observó que la potencia máxima entregable por el sistema depende de la capacidad de la pila de combustible PEM, mientras que el suministro total de energía y

la continuidad del servicio se determina, en función de la demanda, a través del dimensionado adecuado de los componentes y las características de la energía solar radiante incidente en cada zona.

Actualmente trabajamos en un módulo de control automático del sistema como así también en los cálculos que permitan el correcto dimensionamiento de los componentes para cada lugar y aplicación.

(Este proyecto, con el número ID: 18657, fue seleccionado entre más de 1300 proyectos para ser presentado en la muestra INNOVAR 2015, junto a otros 300 proyectos innovadores).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Defensa por un subsidio PIDDEF 21/11 dentro del cual se realizó este trabajo. Expresamos nuestro agradecimiento también a la Escuela Superior Técnica del Ejército y el Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa por el apoyo continuo al Laboratorio de Pilas a Combustión PEM a Hidrógeno. Nuestra gratitud también al Laboratorio de Microelectrónica y el taller de Prototipos de CITEDEF por la valiosa colaboración brindada.

REFERENCIAS

[1] World Energy Council, London (2009). European Climate

Change Policy Beyond 2012. ISBN: 0 946121 35 4.

[2] D. Ladino-Luna, Información Tecnológica, 2010, 21, 79-86.

[3] Rockström, J, et al. Nature, 2009, 461, 472-475.

[4] United Nations, World Population Prospects, The 2010 Revision, New York (2011).

[5] World Energy Council. Global Transport Scenarios 2050. (2011).

[6] Lau, L. C. et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews (2012) 16, 5280–5284.

[7] World Energy Council. Europea Climate Change Policy Beyond 2012 (2009).

[8] Thomas, S. and Zalowitz, M. Los Alamos National Laboratory publication, LA-UR-99-3231, DOE-USA. Fuel Cell-Green Power (1999).

[9] H. Grossi Gallegos and R. Righini, Atlas de Energía Solar de la República Argentina. Publicación Electrónica del Grupo de Estudios de la Radiación Solar (GERSOLAR-UNLU) de la Universidad Nacional de Luján. <http://www.unlu.edu.ar/~gersol>

[10] <http://www.fuelcell.com/>

[11] www.fuelcells.org/top-200/

[12] www.fuelcellstore.com/index.asp

[13] www.heliocentris.com/

[14] www.horizonfuelcell.com/products.htm

[15] <http://www.h-tec.com/>

[16] <http://nadascientific.com/>

[17] www.pragma-industries.com/

[18] H.J., Fasoli and J.I. Franco, "Pilas de combustión PEM hidrógeno-aire: plan para el desarrollo energético individual", en Hidrógeno y la Energía del Futuro (R. Dubois, P. Perazzo y W. Triaca, editores), Ac Nac Cs Ex Fis Nat y Ac Nac Ing, Serie de Publicaciones Nro. 1, 2004, 97.

[19] H.J. Fasoli, Industria y Química, 2014, 366, 40-44.

[20] H. Reggini and H. Fasoli, "La Hora H". Mundo Informático, MI, 2006 (I-219), 41.

[21] A.H. Vallega, M.M. Orfali Fabre, M.F. De Lorenzo, M.J. Lavorante and H.J. Fasoli, "Proyecto HACHE. I: Energía para volver a la tierra". Actas de HYFUSEN, 2007. Trabajo 16.7

[22] L.C. Barragán and H.J. Fasoli, "Simulador de sistema híbrido eólico-solar de baja potencia", Actas del III Congreso Argentino y II Iberoamericano "Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía", HYFUSEN, Trabajo 10-172, 2009.

[23] H.J. Fasoli, A. Vallega, M.F. De Lorenzo, M.M. Orfali, M.J. Lavorante and J.I. Franco, "Hidrógeno para el desarrollo de localidades aisladas energéticamente"; Proceedings del 4º Encuentro Latinoamericano de Economía de la Energía, publicación en versión electrónica, trabajo 286,

(<http://aladee.org/elae2013/index.php>), 2013.

[24] M.D. Cabezas, A.E. Frak, A. Alfredo Sanguinetti, J.I. Franco and H.J. Fasoli, International Journal of Hydrogen Energy 2014, 39, 18165-18172.

Alimentos Nutritivos, Inocuos y de Larga Duración

Facundo Pieniazek y Valeria Messina*

RESUMEN

La propuesta del equipo de trabajo es un instrumento y un proceso de gestión que surgió como respuesta a la inquietud del equipo que conscientes de que es un escenario faltante en la comunidad en el contexto económico = social y atentas a las exigencias que implican las transformaciones en curso, decidieron definir en forma consensuada un proyecto de desarrollo local. Para ello la propuesta formulada fue la siguiente: Debido a que actualmente la Argentina no posee ninguna ración de alimento que sea nutritivo, inocuo, saludable y de larga duración se pensó en transformar productos frescos en productos liofilizados que almacenados sin condiciones especiales, estarían disponibles en cualquier momento para emergencias climáticas, campañas militares, comedores, colegios o ante otras eventuales necesidades.

ALIMENTOS NUTRITIVOS Y SANOS

Cuando hablamos de una nutrición adecuada y de una dieta balanceada, nos referimos a la correcta elección de alimentos en las cantidades adecuadas. Los alimentos se pueden dividir en grandes grupos como el de las verduras, carnes, aceites, azúcares, granos, etc. Estos grupos de alimentos se encuentran debidamente ordenados en la "Pirámide Alimenticia", que es la

herramienta que nos enseña la variedad de alimentos que debemos y podemos consumir de

forma diaria para mantener una buena nutrición (Figura 1).



Figura 1. Pirámide nutricional (Fuente: Universidad de Harvard, 2014)

CINSO (Centro de Investigaciones en Sólidos), UNIDEF-MINDEF-CITEDEF-CONICET, Juan Bautista de la Salle 4397, Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina.

*Email: vmessina@citedef.gob.ar

ALIMENTOS NUTRITIVOS Y DE LARGA DURACIÓN

Uno de los métodos más utilizados para alargar la vida útil de los alimentos es el secado. Es una de las técnicas de conservación de alimentos más antiguas, pues su práctica viene de la época en que nuestros ancestros pasaron de cazadores recolectores a agricultores. Las bacterias y microorganismos, que deterioran los alimentos, necesitan agua para crecer y el secado los priva de este medio, creando también una capa exterior dura que ayuda a evitar que puedan penetrar en el alimento.

La liofilización como proceso industrial se desarrolló en la década de 1950, pero sus principios eran ya conocidos y empleados por diversas culturas andinas como los incas. El procedimiento ancestral consistía en dejar por la noche que los alimentos se congelasen por la acción del frío de los Andes y gracias a los primeros rayos de sol de la mañana y la baja presión atmosférica de las elevadas tierras andinas se producía la sublimación del agua que se había congelado. Este proceso es conocido como liofilización natural convirtiendo por ejemplo la papa en chuño y la oca en khaya.

¿EN QUE CONSISTE EL PROCESO DE LIOFILIZACION?

Actualmente el proceso de liofilización consiste en congelar el producto a temperaturas entre -

40 y -70 °C y posteriormente introducirlo en una cámara de vacío para realizar la separación del agua por sublimación (Figura 2a). De esta manera se elimina el agua desde el estado sólido al gaseoso del ambiente sin pasar por el estado líquido. Para acelerar el proceso se utilizan ciclos de congelación-sublimación con los que se consigue eliminar prácticamente la totalidad del agua libre contenida en el producto original, pero preservando la estructura molecular de la sustancia liofilizada (Figura 2b).

inhibición del crecimiento de microorganismos o la recuperación de las propiedades del alimento al añadirle el volumen de agua que en un principio tenía. A su vez se obtiene productos de bajo peso, no se necesita refrigerar y son fáciles de transportar.

PROPUESTA DEL EQUIPO DE TRABAJO DE CITEDEF- CONICET

La propuesta del equipo de trabajo es un instrumento y un

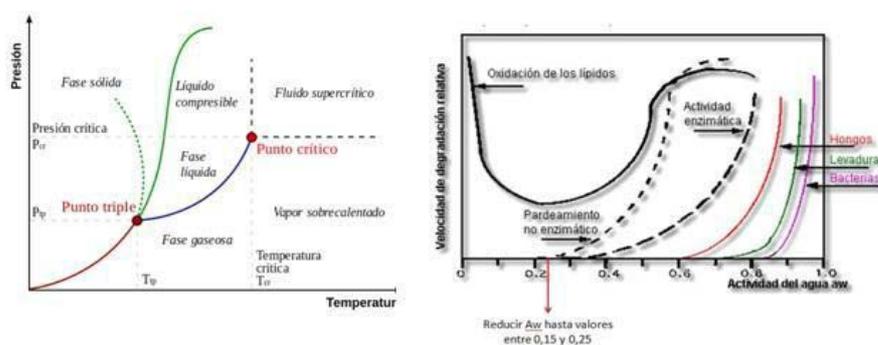


Figura 2. Diagrama de presión-temperatura de los estados del agua (a) y actividad de agua (b).

Las principales ventajas del proceso es que mantiene las características organolépticas, fisicoquímicas, nutricionales y de inocuidad en los productos. En la industria alimentaria y farmacéutica es donde tiene mayor aplicación, ofrece ventajas tan importantes como la conservación y transporte fácil de los productos, la ausencia de temperaturas elevadas, la

proceso de gestión que surgió como respuesta a la inquietud del equipo que conscientes de que es un escenario faltante en la comunidad en el contexto económico-social y atentas a las exigencias que implican las transformaciones en curso, decidieron definir en forma consensuada un proyecto de desarrollo local. Para ello la propuesta formulada fue la

siguiente: Debido a que actualmente la Argentina no posee ninguna ración de alimento que sea nutritivo, inocuo, saludable y de larga duración se pensó en transformar productos frescos en productos liofilizados que almacenados sin condiciones especiales, estarían disponibles en cualquier momento. Dichas raciones serían nutritivas y de larga duración, siendo las mismas utilizadas bajo cualquier condición sea social, inundaciones, campañas militares, deportes extremos, etc.

Lamentablemente es un escenario faltante en nuestro país y no se ve el enorme potencial de estos productos y no calculan el inmenso ahorro que pueden lograr a partir de la transformación de productos frescos en productos liofilizados ya que los mismos conservan sus propiedades, como si fuesen frescos. Estos productos permitirán cubrir las necesidades básicas de los individuos, especialmente de las poblaciones

más vulnerables. Las raciones de alimentos desarrollados por el equipo de trabajo abarcan alimentos en base a vegetales, hortalizas, carne y frutas. Estos alimentos combinados proporcionarían los aportes nutricionales recomendados por la OMS y FAO.

A su vez se pretende fomentar hábitos de comida saludables, para vivir una vida sana mediante la incorporación de hortalizas, legumbres y frutas reemplazando la comida no saludable (especialmente en los niños).

METODOLOGIA

Para desarrollar y formular alimentos sanos se estudiaron hortalizas, legumbres, cortes de bovinos y frutas de estación que podían ser aptas para el proceso de liofilización. Debido a que el proceso de liofilización es caro, una forma de reducir su costo y que sea aplicable al mercado nacional fue optimizar el proceso según el producto. Optimizando los parámetros,

reducimos los costos de producción sin perder las cualidades fisicoquímicas y sensoriales del mismo. Para caracterizar a un producto fue necesario estudiarlo desde la mirada de su microestructura, fisicoquímica y sensorial. A continuación se detallan ejemplos de productos sano, inocuo y de larga duración que hemos desarrollado en CITEDEF.

1) Guiso de verdura con/sin carne bovina

Se han obtenido raciones conteniendo un mix de hortalizas, legumbres con/sin carne bovina. En la Figura 3 se puede observar la ración de guiso liofilizada (peso neto: 140g) y la ración de guiso liofilizada hidratada (peso neto: 420g). Dicha ración se encuentra balanceada nutricionalmente y equivale a 890 kcal.

2) Hortalizas y legumbres

Se han obtenido raciones de choclo, arroz, papa, zanahoria y lentejas. Las mismas se pueden consumir en conjunto como guiso de verduras con/sin carne bovina o en forma individual. En la Figura 4 se puede observar papa cocida, liofilizada y rehidratada. Las muestras rehidratadas se asemejan a las muestras cocidas, demostrando que no se pierden sus características organolépticas.



Figura 3. Ración de guiso liofilizada (a) y rehidratada (b).

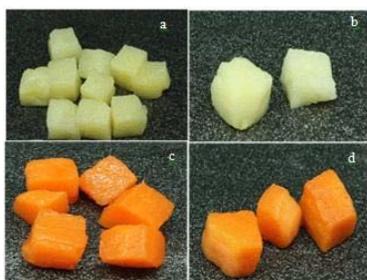


Figura 4. Papa cocida (a), papa rehidratada (b), zanahoria cocida (c) y zanahoria rehidratada (d).

En la Figura 5 se pueden observar lentejas, las mismas no cambiaron sus características organolépticas luego del proceso.



Figura 5. Lentejas cocidas (a), liofilizadas (b) y rehidratadas (c).



Figura 6. Papa y zanahoria liofilizada (a) y arroz, lentejas y arvejas liofilizadas (b).

En la Figura 6 se pueden observar zanahoria, papa, lentejas, arvejas y arroz. Las hortalizas y legumbres se encuentran listas para su consumo, debido a que las mismas ya fueron cocidas.

Solo se requiere añadir un poco de agua caliente Para rehidratarlas.

3) Frutas

Se han desarrollado snacks de manzana, banana y frutilla. Las

sensoriales y nutricionales luego del proceso de liofilización. En la Figura 7 se pueden observar las muestras frescas y liofilizadas de banana.



Figura 7. Frutillas liofilizadas (a) y bananas liofilizadas (b).

4) Kit de raciones

La propuesta del equipo es que los productos sean consumidos en forma individual o en kit. El kit se puede combinar con un guiso de verdura o guiso de carne con verduras; un postre (frutas) y una rodaja de pan. (Figura 8). Dicho kit viene provisto de una bolsa calentadora sin llama, y además se encuentra balanceado nutricionalmente (FAO/OMS). Su aporte calórico oscila entre 1000-1200 kcal según la combinación seleccionada.

mismas no necesitan ser hidratadas, por lo tanto pueden ser consumidas como tal. Los ensayos fisicoquímicos mostraron que ambas frutas no pierden sus cualidades fisicoquímicas,



Figura 8. Kit de raciones.

CONCLUSIONES

Se han obtenido productos de larga duración que han conservado sus características fisicoquímicas, sensoriales y nutricionales para ser utilizados como raciones. Estos productos se caracterizan por ser livianos, fácil de transportar, no necesita cocción, ya que los mismos se encuentran pre-cocidos y no necesitan ser refrigerados. Para su consumo solo se requiere de agua caliente en el caso de los guisos, legumbres y hortalizas. Desde nuestra mirada social los productos podrán impactar en aspectos a) Nutricionales: la cantidad, calidad y variedad de alimentos que necesita para cubrir sus funciones biológicas; b) De socialización: promoviendo momentos de intercambio y encuentro durante el consumo, producción y elaboración de alimentos; 3) Pedagógicas: promoviendo la formación de hábitos de vida saludables, y proporcionando oportunidades para el abordaje de contenidos curriculares referidos al tema

alimentario y 4) Del Estado: proveer los productos desde el estado a distintos sectores de nuestro país.

REFERENCIAS

Ministerio de Desarrollo Social de la Nación (2003).

www.desarrollosocial.gov.ar.

FAO (1996). www.fao.org.

Potenciación del Efecto Larvicida sobre el Mosquito *Aedes aegypti* por Atractantes: Nuevo Fenómeno Aplicable al Control del Vector de Dengue.

Paula Valeria González

RESUMEN

Aedes aegypti L. es una especie de mosquito antropofílica vector del virus del dengue, chikungunya y de la fiebre amarilla. La falta de vacunas disponibles para algunas de estas enfermedades hace imprescindible el control de este insecto.

En el Centro de Investigaciones de Plagas e Insecticidas (CIPEIN-UNIDDEF-CONICET) hemos desarrollado un formulado en agar que combina atractantes larvarios con insecticidas de baja toxicidad en vertebrados. Las larvas de *Ae. aegypti* son atraídas aumentando su densidad próxima al agente letal, mejorando rotundamente su efectividad y permitiendo una competencia más eficiente con las fuentes naturales de alimento en ese criadero. Los atractantes larvarios reducen el tiempo de mortalidad para tres larvicidas seleccionados. De esta manera, se disminuye la cantidad utilizada de insecticida además de los problemas asociados a su persistencia que implican factores que afectan su actividad, tales como la radiación UV, la temperatura y la degradación microbiana.

DESARROLLO

A*edes aegypti* es el mosquito vector del dengue, chikungunya y fiebre amarilla, su ciclo de vida comprende diferentes estadios de desarrollo: los estadios inmaduros huevo, larva y pupa que son

Centro de Investigaciones de Plagas e Insecticidas (CIPEIN- UNIDDEF- CONICET).

pgonzalez@citedef.gob.ar

acuáticos y el adulto que es aéreo (Figura 1) [1]. Hasta el momento no hay disponible una vacuna efectiva y segura para el virus del dengue y chikungunya. Se hace imprescindible enfocarse entonces en el control de estas enfermedades mediante la eliminación de su vector. Los insectos dependen sustancialmente del olfato para desempeñar sus actividades comportamentales. Los olores

son utilizados para la localización de las presas u hospedadores y también de defensa, la selección de plantas o lugares para oviponer, en la búsqueda de un compañero sexual, en los procesos de cortejo y apareamiento o en la organización de las actividades sociales. Los insectos, al igual que la mayoría de los animales, adquieren información del medio que los rodea a través de sus órganos sen-

soriales. Pueden percibir varios compuestos químicos a través de los órganos quimiorreceptores. Distinguen estímulos tales como azúcar, sal, agua y una variedad de otros compuestos, incluyendo dióxido de carbono, vapor de agua y feromonas. Esta discriminación por diferentes



Figura 1. Mosquito *Aedes aegypti*. Izquierda: hembra. Derecha: larva. Fotos cortesía ©Alex wild.

estímulos que presentan los insectos se debe a que existen diferentes tipos de células receptoras, que están distribuidas sobre la superficie antenal y otras partes del cuerpo.

La capacidad para detectar una amplia gama de señales sensoriales es esencial para la supervivencia y la capacidad vectorial de los mosquitos. De estos estímulos sensoriales, especialmente señales olfativas, son cruciales en la detección de la alimentación, el apareamiento, la evitación de depredadores y otros comportamientos. Un atrayente es una sustancia que causa en los insectos se orienten hacia la fuente de emisión, en cambio un repelente es una sustancia que causa en los

insectos se orienten lejos de la fuente [2].

Aunque el sistema olfativo del adulto de *Ae. aegypti* es bien conocido, hay muy poca información sobre la bases moleculares, celulares y comportamentales implicadas en la olfacción de los estadios larvarios.

La simplicidad del sistema olfativo larvario lo hace un excelente modelo para estudiar la transducción de la señal olfativa y su codificación.

La respuesta hacia las fuentes de alimentos, a menudo referido como un comportamiento de alimentación, se cree impulsada en gran medida por estímulos olfativos quimiosensoriales. Se ha establecido que las larvas de mosquitos se acumulan en regiones donde hay alimentos como resultado de una respuesta ortocinética, con la participación de sus sistemas olfativos a los constituyentes solubles que se difunden a partir de la comida [3].

Este proyecto se centró en el análisis del comportamiento olfativo implicado en la olfacción

larvaria del mosquito vector *Ae. aegypti* con el propósito de contribuir al desarrollo de nuevas alternativas de control con modos de acción más selectivos, con menor riesgo sobre los organismos no blanco y el ambiente.

A partir de un estudio biológico y comportamental se evaluó la respuesta de comportamiento de las larvas de *Ae. aegypti* a estímulos odorantes sintéticos y/o naturales (Figura 2). La evidencia comportamental obtenida muestra que las larvas son atraídas a una variedad de sustancias odoríferas tales como, 2-metilfenol (*o*-cresol), 3-metilfenol (*m*-cresol), 1-octen-3-ol, levadura y alimento para peces [4]. Los cresoles son productos de descomposición

orgánica que constituyen una importante fuente de alimento para larvas de mosquitos [5]. El 1-octen-3-ol, está presente en el olor corporal de varios vertebrados Incluyendo seres humanos, en concordancia con otros trabajos en donde se demuestra que es un atrayente para muchas especies de insectos incluyendo el *Ae. aegypti* en su estado adulto [6]. Como posibles fuentes de alimento, el extracto de levadura y el alimento para peces mostraron una fuerte atracción en nuestros resultados. En otros estudios, las larvas de *C. quinquefasciatus* también son fuertemente atraídas a los extractos de levadura [7].

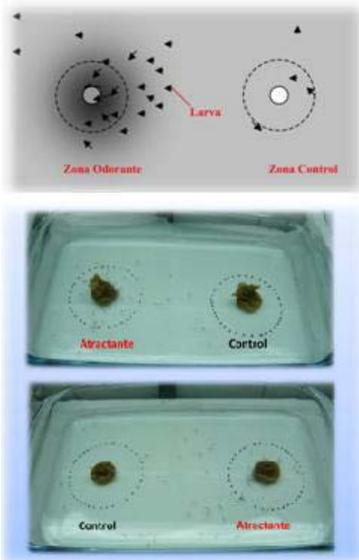


Figura 2. Ensayo de análisis del comportamiento olfativo en larvas de *Ae. aegypti*. Izquierda: Diagrama esquemático de la arena experimental del ensayo de comportamiento de larvas. Derecha: Respuesta de atracción en larvas de *Ae. aegypti* correspondiente a distintos experimentos donde se coloca al atractante en forma simétrica. Se utilizaron diferentes pool de larvas.

Luego a partir de un diseño preliminar se evaluó el uso de atractantes biológicos con larvicidas que actúan por contacto e ingestión. Para ello se prepararon cebos atractantes que se formularon diluyendo los componentes activos en agar precalentado al 5% que se los incorporó a insecticidas comerciales: *Bacillus thuringiensis* var. *israelensis* (Bti), temefós y spinosad.

Se evaluó la actividad larvicida sobre *Ae. aegypti* con los insecticidas mencionados en combinación con atractantes larvarios. Para cada ensayo, el larvicida comercial y el odorante se consolidaron en un extremo de la cuba y se mantuvieron

población de insectos expuesta a un tóxico. En todos los ensayos se incluyó un control sólo con el larvicida sin odorantes (sin cebo) y un control negativo con agua solamente (sin cebo e insecticida).

Los resultados obtenidos

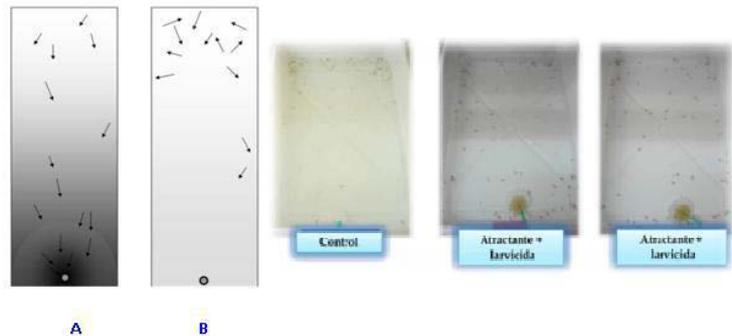


Figura 3. Ensayo de toxicidad en combinación con atractantes. Derecha: Diagrama esquemático del ensayo. A: Larvicida + atractante, B: Larvicida. Las flechas representan a las larvas de mosquitos. Izquierda: Ensayo de mortalidad larvaria. Respuesta de atracción en larvas de *Ae. aegypti* correspondiente a distintos experimentos donde se coloca al atractante en forma simétrica. Se utilizaron diferentes pool de larvas.

completamente sumergidos. Durante 30 minutos se favoreció la formación del gradiente de concentración de la sustancia odorífera en el agua (Figura 3). Transcurrido este tiempo, cien larvas se incorporaron en el extremo opuesto de la combinación odorante + larvicida, la mortalidad fue registrada a partir de los 20 min de incorporadas las larvas cada 10 min durante 6 horas. Una vez finalizado el ensayo se calculó el TL50 (Tiempo Letal 50) que es el tiempo que mata el 50% de la

demonstraron una velocidad de mortalidad incrementada al combinar atractantes con larvicidas, resultando en una reducción del 60% del TL50 con respecto al control solo larvicidas sin atractante [8].

NOVEDAD QUE INTRODUCE

La reducción de los criaderos de *Ae. aegypti* y los programas de saneamiento ambiental son componentes importantes dentro de las estrategias trazadas para el control de este mosquito; sin embargo, no han sido suficientes

para disminuir sus índices de infestación; por tal motivo, durante los últimos 40 años, el control del mosquito se ha logrado principalmente por métodos químicos.

Un componente importante en el control de las larvas es el uso de compuestos larvicidas para eliminar o reducir la población de larvas por muerte directa. La eficacia de los larvicidas está influenciada por varios factores, incluyendo la formulación, la calidad del agua, y la susceptibilidad de las larvas entre otros. Si un atrayente puede ser incorporado a una formulación larvicida de liberación lenta sería posible aumentar la densidad de larvas próxima al insecticida y de ese modo mejorar en gran medida su eficacia.

La evidencia comportamental y toxicológica que presentamos, muestra que los atrayentes larvarios disminuyen el tiempo de mortalidad para los tres larvicidas seleccionados. De esta manera se podría disminuir la cantidad utilizada de insecticidas además de los problemas asociados a su persistencia, que implican factores que afectan su actividad, tales como la radiación UV, la temperatura y la degradación microbiana.

El control por push-pull (Repulsión-Atracción), metodología ya aplicada en mosquitos adultos, consiste en la combinación de diferentes estrategias de manipulación del comportamiento

[9]. El objetivo es dirigir el movimiento y controlar la distribución y abundancia del insecto de interés. Los resultados obtenidos inician el camino para la implementación de este tipo de estrategias aplicadas en larvas, donde hasta el momento no existen registros. Logrando expulsar a las larvas de su hábitat con un repelente, dirigiéndolas a trampas con atrayentes combinadas con un agente letal. De esta manera son atraídas a los cebos con los larvicidas aumentando su efectividad y permitiendo una competencia más eficiente con las fuentes naturales de alimento.

Los resultados expresados en *Aedes aegypti* podrían ensayarse como estrategia de control de mosquitos que habiten en grandes extensiones de agua, como *Culex* ó *Anopheles*, permitiendo concentrar la población larvaria en la zona de mayor gradiente de larvicida liberado.

Este desarrollo fue evaluado y seleccionado para ser publicado en el catálogo del Concurso Nacional de Innovaciones 2015 (INNOVAR) en la sección de Investigación Aplicada. Resultado de una investigación exhaustiva durante 5 años en el marco de la tesis doctoral de la Dra. Paula González bajo la dirección del Dr. Masuh y la Dra. González Audino acerca de la ecología química del mosquito *Ae. aegypti*, resultando en la aplicabilidad de lo investigado a través de la mejora de

productos comerciales existentes, de manera de lograr un manejo integrado de control de bajo impacto ambiental. Se busca mejorar las intervenciones de control destinadas a interrumpir la transmisión vectorial de enfermedades mediante el hallazgo de nuevos productos o componentes naturales con actividad biológica y el estudio de su interacción con los insectos vectores.

PARTICIPANTES DEL PROYECTO.

-Dra. Paula Valeria González, Dra. Paola González Audino, Dr. Eduardo Zerba & Dr. Héctor Masuh.

Centro de Investigaciones de Plagas e Insecticidas (CIPEIN-UNIDEF-CONICET).

REFERENCIAS.

- [1] Nelson MJ. *Aedes aegypti*: Biología y Ecología. Organización Panamericana de la Salud. Washington, D.C. (1986), p. 50.
- [2] Shorey HH & McKelvey JJ. Chemical control of insect behavior. Theory and Application. Chapter 1: Interaction of Insect with Chemical Environment; Shorey, H.H; McKelvey, JJ (eds); John Wiley and Sons, Inc; USA; (1977) p. 3.
- [3] Merritt RW, Dadd RH & Walker ED, Annual Review of Entomology, 1992, 37, 349-376.
- [4] Paula V González, Paola A González Audino & Héctor M Masuh, Journal of Medical

Entomology, 2015, 52, 1315-1321.

[5] Thiery I Nicolas L Rippka R Tandeau & de Marsac N, Applied Environmental Microbiology, 1991, 57, 1354–1359.

[6] Majeed S. Odour - Mediated Host Preference in Mosquitoes: The Role of the Maxillary Palps in Host recognition. Faculty of Landscape Planning, Horticulture and Agricultural Science, Department of Plant Protection Biology Alnarp. Doctoral Thesis Swedish University of Agricultural Sciences Alnarp (2013).

[7] Barber JT EGE & Plaster BC, Journal of Medical Entomology, 1983, 20, 641-643.

[8] González P.V., Ecología química de *Aedes aegypti* y *Aedes albopictus* al control de bajo impacto ambiental. Tesis Doctoral, Universidad de General San Martín. Instituto de Investigaciones Ambientales, Buenos Aires, Argentina (2015).

[9] Cook SM Khan ZR & Pickett JA. The use of push-pull strategies in integrated pest management. Annual Review of Entomology. 2007, 52, 375–400.

Materiales Plásticos con un Larvicida y un Atractante Incorporados para el Control del Mosquito *Aedes aegypti* Vector de Enfermedades Humanas

Laura Harburguer

AEDES AEGYPTI

Es originario del continente africano y se cree que fue introducido en América durante las primeras exploraciones europeas en el siglo XVI. A principios del siglo XX este mosquito se encontraba en casi todos los países de América con excepción de Canadá, desde el sur de los Estados Unidos hasta Buenos Aires [1]. Durante la década de 1920 se hicieron avances para el control de este vector, y en 1947, los países miembros de la Organización Panamericana de la Salud (OPS) resolvieron iniciar una campaña para erradicarlo. Esta campaña tuvo un gran éxito y para 1962 *Ae. aegypti* había sido eliminado de 18 países continentales y de

varias islas pequeñas del Caribe. Poco tiempo después, y debido a problemas financieros, políticos, técnicos y administrativos, ya había comenzado la reinfestación en los países que lo habían erradicado. En 1991, solo cuatro países no se habían reinfestado: Bermuda, Chile, Islas Caimán y Uruguay [2]. En nuestro país y durante la primera mitad del siglo XX *Ae. aegypti* se encontraba presente en las provincias de Jujuy, Salta, Formosa, Misiones, Corrientes, Chaco, Santiago del Estero, Tucumán, Catamarca, La Rioja, Santa Fe, Entre Ríos, Córdoba y Buenos Aires [3]. En 1963, el Ministerio de Salud de la Nación consideró que este mosquito había sido erradicado. Sin embargo fue detectado nuevamente en Argentina en las provincias de Misiones y Formosa, en 1986, luego de haber sido reintroducido en Brasil en el año 1975. Unos años después, en 1995, ya se había

extendido a las provincias del centro del país encontrándose en Buenos Aires y Córdoba [4]. *Ae. aegypti* es una especie urbana que se alimenta casi exclusivamente sobre humanos. Sus estadios juveniles se han adaptado a vivir en recipientes naturales o artificiales, que se encuentran en las viviendas o sus alrededores [1]. Es un insecto con metamorfosis completa y durante su ciclo, que se completa entre 7 y 13 días, atraviesa una etapa acuática (estadios de huevo, larva y pupa) y otra aérea (adulto) (Figura 1). La hembra coloca los huevos individualmente en las paredes de los recipientes por encima del nivel del agua. Cuando los huevos quedan sumergidos nacen las larvas. Si los huevos no quedan sumergidos, son capaces de resistir largos períodos de desecación, que pueden prolongarse por más de un año

Centro de Investigaciones de Plagas e Insecticidas (CIPEIN-UNIDEF/CITEDEF/CONICET)
lharburguer@citedef.gob.ar

en algunas ocasiones. La capacidad de resistencia a la desecación es uno de los principales obstáculos en el control de este mosquito, ya que permite su supervivencia y posterior reinfestación en condiciones climáticas favorables y la dispersión de los huevos a grandes distancias en recipientes secos. Por lo tanto, la supresión de los adultos y larvas en una localidad no garantiza que ésta no sea nuevamente reinfestada a través de los huevos residuales. Luego de la eclosión, las larvas pasan por un ciclo de cuatro estadios larvales, creciendo desde un largo de 1 mm a los 6 o 7 mm finales. Se alimentan del material orgánico sumergido o acumulado en las paredes y el fondo del recipiente que habitan. Las pupas son la última fase del ciclo acuático, aunque no se alimentan, son muy activas y se desplazan por todo el recipiente. El adulto emergente es un mosquito de color negro. En el dorso del tórax presenta diseños blanco-plateados formados por escamas claras que se disponen simulando la forma de una "lira". Las patas poseen un anillado blanco y negro característico (Figura 2). Las hembras son las únicas que succionan sangre, mostrando preferencia por la sangre humana, necesaria como fuente de proteínas para el desarrollo de los huevos. Los machos procuran su alimento de carbohidratos como el néctar de las plantas. Las hembras también

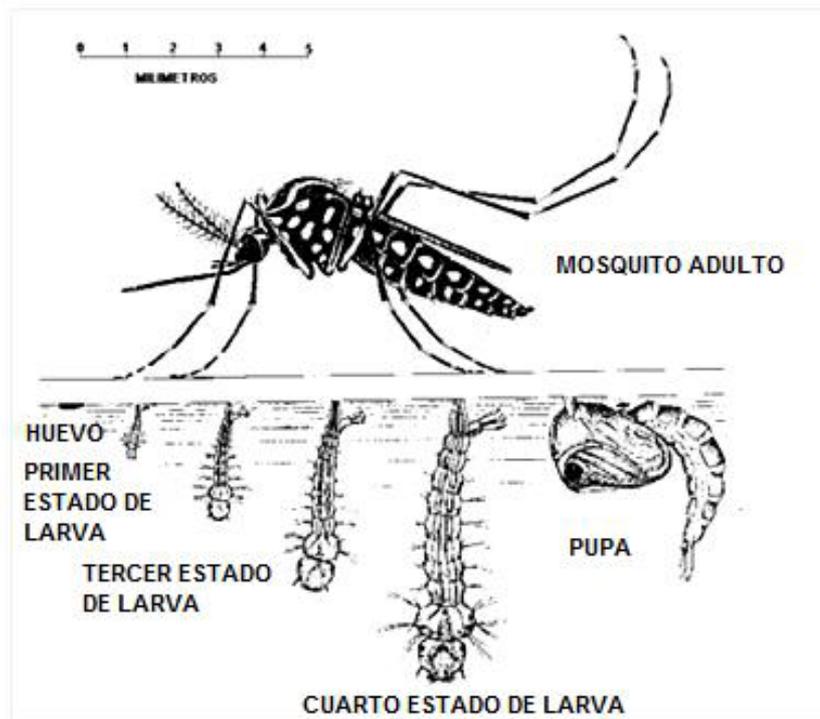


Figura 1. Ciclo de vida del mosquito *Aedes aegypti*.



Figura 2. Hembra de *Aedes aegypti*.

pueden sobrevivir alimentándose de esta manera aunque no podrán producir huevos.

EL DENGUE

El dengue es una infección viral aguda producida por un flavivirus.

Es la enfermedad más importante entre las virales transmitidas por artrópodos. La incidencia mundial anual del dengue alcanza a 50 millones de casos por año, de los cuales 500.000 personas deben

ser hospitalizadas y 20.000 mueren. Se estima que aproximadamente un 40% de la población mundial corre el riesgo de contraer la enfermedad al vivir en áreas donde el virus del dengue puede ser transmitido. Es un problema creciente para la salud pública mundial, debido a varios factores: el cambio climático, el aumento de la población mundial en áreas urbanas de ocurrencia rápida y desorganizada, la insuficiente provisión de agua potable que obliga a su almacenamiento en recipientes caseros habitualmente descubiertos, la inadecuada recolección de residuos y la gran producción de recipientes descartables que sirven como criaderos del mosquito al igual que los neumáticos desechados. A esto hay que sumarle el aumento de los viajes y migraciones, las fallas en el control de los vectores y la falta de una vacuna eficaz para prevenir la enfermedad. Esta situación ha dado lugar a epidemias cada vez mayores y más frecuentes, y a la presencia de regiones hiperendémicas con circulación de varios serotipos del virus.

El dengue es causado por uno de cuatro serotipos o variedades del virus, designados como DEN-1, DEN-2, DEN-3 y DEN-4 [5]. La infección con uno de estos serotipos proporciona una inmunidad de por vida contra él,

pero no proporciona inmunidad cruzada contra los otros tres. Cuando una persona tiene anticuerpos contra uno de los serotipos del virus del dengue y es infectada por otro, se produce una respuesta infrecuente, casi exclusiva de la infección por dengue: una amplificación que se traduce en una elevada replicación viral y aumento de la viremia, que condiciona y favorece el desarrollo de la forma grave de la enfermedad, el dengue hemorrágico.

Las hembras de *Ae. aegypti* adquieren el virus de una persona virémica (con virus en sangre periférica) al ingerir de ésta la sangre que necesitan para el desarrollo de sus huevos. El virus se multiplica dentro de la hembra y al ingresar a las glándulas salivales, se concentra. Cuando la hembra pica a una persona sana para ingerir sangre, inyecta la saliva; suministrando una cierta cantidad de virus que, si la persona no es inmune, provocará la enfermedad.

En 1916 se produjo el primer brote de dengue registrado en nuestro país. Fue introducido desde Paraguay y desde esta epidemia, no se informaron casos autóctonos hasta el año 1997 [6]. En 1998, un brote epidémico en la región del chaco salteño, con epicentro en la ciudad de Tartagal y producido por el serotipo DEN-2, causó varios cientos de casos, todos de

dengue clásico [7]. En la frontera Noroeste comenzaron a circular los serotipos DEN-1 y DEN-3, con brotes epidémicos reducidos, hasta que en 2004, en el chaco salteño, se produjo un brote extendido con miles de casos atribuidos al serotipo DEN-3. La situación en esta región se agravó en el año 2006 por las inundaciones que sufrió Tartagal. En el año 2009, se produjo en el país una gran epidemia con un total de 26.644 casos, Catamarca y Chaco fueron las provincias más afectadas. Todos los casos en el país correspondieron al serotipo DEN-1 [8]. Por lo que en la actualidad tenemos tres de los cuatro serotipos circulando en el país.

ESTRATEGIAS DE CONTROL DEL MOSQUITO

Las estrategias de control del mosquito *Ae. aegypti* están dirigidas principalmente hacia las larvas para reducir la producción de nuevos mosquitos, junto con la aplicación espacial de adulticidas durante los brotes epidémicos o cuando la densidad de mosquitos adultos es muy elevada. Sin embargo, no todos los sitios de cría pueden ser totalmente eliminados o hacerlos a prueba de mosquitos, y es difícil involucrar a los miembros de la comunidad en campañas de control sostenidas en el tiempo. El desarrollo de métodos nuevos y eficaces para el control del vector del dengue es, por tanto,

una prioridad, con especial énfasis en los métodos amigables con el medio ambiente y adecuados para la integración en programas de control basados en la participación de la comunidad [9].

Las ovitrampas son recipientes contruidos para imitar las características de los criaderos de *Aedes* de manera que resulten atractivos para las hembras. Se han utilizado durante muchas décadas como una herramienta de monitoreo para detectar rápidamente la presencia de esta especie de mosquito. Además de su valor para monitoreo, varios dispositivos de oviposición han sido evaluados como herramientas de control [10]. Por ejemplo, las ovitrampas letales, que contienen un sustrato de oviposición tratado con un insecticida [11] y las llamadas ovitrampas pegajosas o sticky-ovitraps que eliminan a las hembras en su intento de poner huevos dentro de la trampa.

En la búsqueda de insecticidas más seguros, es decir, con modos de acción más selectivos y menor riesgo para los organismos no blanco y el medio ambiente, se ha avanzado en los últimos 20 años con el desarrollo de compuestos naturales y sintéticos capaces de interferir con los procesos de crecimiento, desarrollo y metamorfosis de los insectos blanco. Estos productos químicos han sido llamados reguladores del crecimiento de

insectos (IGR, del inglés insect growth regulators). Los IGR difieren notablemente de los insecticidas de uso común; ya que ejercen su efecto insecticida a través de su acción sobre el desarrollo, la metamorfosis y la reproducción de los insectos, perturbando la actividad normal del sistema endocrino. El "pyriproxyfen" pertenece a este nuevo grupo y actúa imitando la actividad de la hormona juvenil natural durante el desarrollo larvario. Afecta mayormente la última muda de larva a pupa o de pupa a adulto. Su efecto hace que las pupas no se formen correctamente y los adultos no eclosionen, interrumpiéndose así el proceso de desarrollo. Es una molécula que fue desarrollada en Japón y actualmente es un genérico. La Organización Mundial de la Salud (OMS) lo recomienda para tratamientos larvicidas de aguas de consumo humano y es eficaz en concentraciones extremadamente bajas (<1 ppb) [12]. Diferentes trabajos han demostrado que las hembras pueden adquirir cristales de "pyriproxyfen" al aterrizar sobre una superficie tratada y depositarlos en los sitios de oviposición que posteriormente visita [13], matando a su descendencia y otras larvas ya presentes en los sitios de cría. Debido a que los mosquitos del género *Aedes* depositan una misma camada de huevos en diferentes recipientes, el "pyriproxyfen" puede ser utilizado

como un agente de auto-diseminación, utilizando a la hembra grávida para dispersar el larvicida y contaminar múltiples sitios de reproducción en las proximidades [14].

LA INNOVACIÓN

La innovación presentada por el Centro de Investigaciones de Plagas e Insecticidas (CIPEIN) en la categoría "Investigación Aplicada" del Concurso INNOVAR 2015, se trata de un nuevo tipo de ovitrampas letales (Figura 3) y una paleta (Figura 4) ambas constituidas por polietileno de baja densidad (PEBD) que liberan



Figura 3. Ovitampa de PEBD con pyriproxyfen incorporado al 0.1%.



Figura 4: Paletas de PEBD con pyriproxyfen incorporado al 0.5%. Las de color negro se hunden en el agua (ideales para piscinas) mientras que las blancas flotan (ideales para tanques de agua elevados).

el larvicida “pyriproxyfen” en forma controlada al agua que contienen y con una eficacia residual del 100 % sobre larvas de mosquitos por lapsos mayores que un año. El “pyriproxyfen” es inocuo para animales vertebrados y de gran efectividad sobre larvas acuáticas del mosquito *Aedes*.

Además estos dispositivos liberan un atrayente de oviposición para las hembras de mosquito, el heneicosano, que las dirige a depositar sus huevos en las ovitrampas o en aquellos recipientes con agua donde se coloquen las paletas de manera que al eclosionar como larvas sean eliminados por la acción del larvicida. Lo expuesto permite plantear el desarrollo de campañas de prevención de la transmisión vectorial del dengue basadas en el uso comunitario de ambas herramientas innovadoras y en un cambio en el paradigma

de control de vectores intentando dirigir al vector a la fuente de insecticida en lugar de aplicar el insecticida sobre el ambiente esperando que tome contacto con el mosquito.

Existen productos no profesionales para el mercado "domiciliario-sanitario", tales como aerosoles, espirales, etc., pero ninguno de ellos es apto para controlar eficiente e integralmente al mosquito vector del dengue, particularmente sus formas larvales. Por tal razón no son utilizados en las campañas gubernamentales de control del *Ae. aegypti* y no existen programas comunitarios basados en estos productos comerciales. Las ovitrampas letales y las paletas plásticas presentadas en este concurso han demostrado tener mínimo riesgo de uso y suficiente efectividad para el control del mosquito vector del dengue,

particularmente sus formas larvarias. Asimismo los estudios ya hechos indican una excelente aceptación del uso de estas herramientas por la misma comunidad afectada en áreas de fuerte presencia del mosquito vector. Tanto la ovitrampa letal como las paletas que transfieren el “pyriproxyfen” en forma controlada al agua que contienen representan una herramienta innovadora que brinda una eficacia larvicida residual mayor que un año. Por ejemplo, en la figura 5 se muestra la mortalidad de las larvas de *Ae. aegypti* expuestas a alícuotas de 100 ml de agua tomada una vez por semana de la ovitrampa; la que es reemplazada con agua limpia cada semana durante 30 semanas. Puede observarse que la mortalidad fue del 100% durante las 30 semanas. La figura 6 muestra los resultados de una

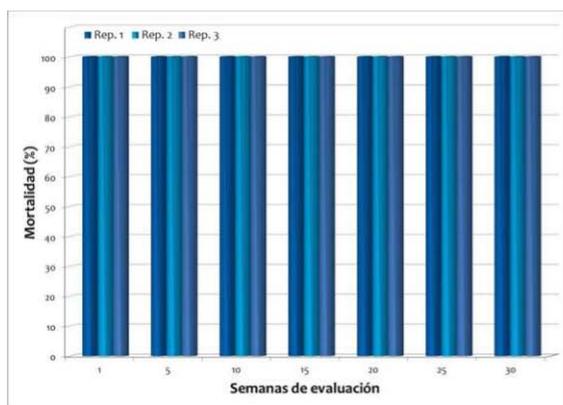


Figura 5. Mortalidad (%) de larvas de *Ae. aegypti* expuestas a alícuotas de 100 ml de agua tomada una vez por semana de la ovitrampa; la que fue reemplazada con agua limpia cada semana durante 30 semanas. Se muestran los resultados de tres réplicas independientes (Rep. 1, 2 y 3).

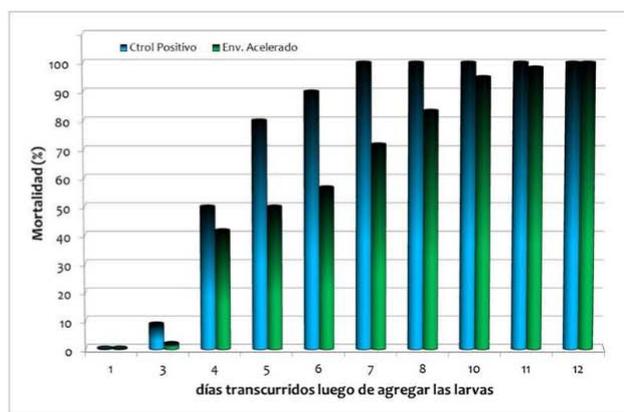


Figura 6. Resultados de prueba de envejecimiento acelerado. Ctrol. positivo: sin envejecimiento. Env. Acelerado: ovitrampas sometidas a envejecimiento acelerado.

prueba de envejecimiento acelerado. Esta es una prueba internacional estandarizada para simular al menos dos años de envejecimiento insecticida por calentamiento en condiciones de campo (CIPAC MT 46.3). El efecto sobre la mortalidad de las larvas de *Ae. aegypti* fue ligeramente más rápido en aquellas ovitrampas que no se sometieron a envejecimiento acelerado, alcanzando valores de mortalidad de 100% en un plazo de ocho días. En cambio en aquellas ovitrampas que se sometieron a un envejecimiento acelerado, los valores de mortalidad alcanzaron el 100% después de 12 días. Es poco probable que esta diferencia afecte la efectividad de las ovitrampas en condiciones de campo y en todo caso podría evitarse mediante la sustitución de las ovitrampas anualmente.

Teniendo en cuenta lo expuesto, el objetivo del proyecto aquí presentado fue no sólo la introducción de herramientas innovadoras de control del mosquito vector sino establecer una nueva generación de programas gubernamentales de prevención de la transmisión de dengue con participación comunitaria y un cambio de estrategia en la aplicación de los insecticidas.

PARTICIPANTES DEL PROYECTO

Dra. Laura Harburguer (CIPEIN-UNIDEF-CONICET), Lic. Cecilia Lorenzo (INTI).

Dra. Laura Juan (CIPEIN-UNIDEF-CONICET).

Dra. Susana Licastro (CIPEIN), Tec. Emilia Seccacini (CIPEIN-UNIDEF-CONICET).

Dra. Patricia Eisenberg (INTI), Dr. Héctor Masuh (CIPEIN-UNIDEF-CONICET).

Dr. Eduardo Zerba (CIPEIN-UNIDEF-CONICET).

REFERENCIAS

- [1] Nelson M.J., *Aedes aegypti*: Biología y Ecología. OPS. Washington, D.C., 1986.
- [2] OPS, Dengue y dengue hemorrágico en las Américas: Guías para su prevención y control. Organización Panamericana de la Salud (OPS) - Publicación Científica N° 548, 1995.
- [3] Carcavallo R.U. y Martínez A., Fiebre amarilla, vectores y cadena epidemiológica. En: R. U. Carcavallo, A. Martínez, Comunicaciones Científicas Entomopidemiología de la República Argentina, N° 13, Tomo I, Investigaciones Científicas de las Fuerzas Armadas. Argentinas, Argentina, 1968, 105-144.
- [4] Boffi R., Erradicación y reinfestación por el *Aedes aegypti* en la República Argentina. Tesis para optar por el título de

Magíster en Control de plagas y su impacto ambiental, Universidad de San Martín, UNSAM. 2002.

[5] Rothman A.L. y Ennis F.A., Immunopathogenesis of dengue haemorrhagic fever. *Virology*. 1999, 257, 1-6.

[6] Avilés G., Rangeón G., Vorndam v., Briones A., Baroni P., Enria D., y Sabattini M.S., 1999. Dengue Reemergence in Argentina. *Emerg. Infect. Dis.* 5(4): 575-578.

[7] Seijo A., Situación del dengue en la Argentina. *Medicina (Buenos Aires)* 2001, 61, 137-141.

[8] De la epidemia a la eficacia, Antecedentes, implementación y resultados del Plan Nacional de Prevención y Control del Dengue y la Fiebre Amarilla. Ministerios de Salud de la Nación Argentina. 2010.

[9] Swaddiwudhipong, W., P. Lerdlukanavongse, P. Khumklam, S. Koonchote, P. Nguntr, and C. Chaovakiratipong. A survey of knowledge, attitude and practice of the prevention of dengue hemorrhagic fever in an urban community of Thailand. *Southeast Asian J. Trop. Med. Public Hlth.* 1992, 23. 207-211.

[10] Perich, M. J., A. Kardec, I. A. Braga, I. F. Portal, R. Burge, B. C. Zeichner, W. A. Brogdan, and R. A. Wirtz. Field evaluation of a lethal ovitrap against dengue vectors in Brazil. *J. Med. Vet. Entomol.* 2003, 17, 205-210.

[11] Zeichner, B.C., and M. J. Perich. Laboratory testing of a lethal ovitrap for *Aedes aegypti*. J. Med. Vet. Entomol. 1999, 13, 234–238.

[12] Harburguer, L., E. Zerba, and S. Licastro. Sublethal effect of pyriproxyfen released from a fumigant formulation on fecundity, fertility, and ovicidal action in *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae). J. Med. Entomol. 2014, 5, 436 – 443.

[13] Itoh, T., H. Kawada, A. Abe, Y. Eshita, Y. Rongsriyam, and A. Igarashi. Utilization of bloodfed females of *Aedes aegypti* as a vehicle for the transfer of the insect growth regulator pyriproxyfen to larval habitats. J. Am. Mosq. Control Assoc. 1994, 10, 344–347.

[14] Devine, G. J., E. Z. Perea, G. F. Killeen, J. D. Stancil, S. J. Clark, and A. C. Morrison. Using adult mosquitoes to transfer insecticides to *Aedes aegypti* larval habitats. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2009, 106, 11530–11534.

Nuevo Producto con Nanopartículas para el Control de la Pediculosis

Ariel C Toloza* y María I. Picollo

RESUMEN

Un novedoso pediculicida fue desarrollado como resultado de las investigaciones realizadas en la División Entomología del Centro de Investigaciones en Plagas e Insecticidas (CIPEIN-UNIDEF-) y fue seleccionado para ser presentado en el concurso INNOVAR 2015.

La actividad del formulado está basada en nano-partículas de silicio inmersas en un éster de ácido graso de baja viscosidad, una combinación de componentes que mostró un importante efecto de potenciación de la actividad piojicida. La observación microscópica de los insectos expuestos al producto, muestra agregados de nano-sílice adheridos firmemente al exosqueleto de los piojos. Se postula que las nanopartículas se adsorben a la cutícula gracias a sus propiedades físicas, modifican las funciones hidrofóbicas del exoesqueleto y de esta manera producen daño cuticular y muerte por desecación.

Es importante destacar que el producto ejerce su acción específica sobre la cutícula o esqueleto externo del piojo. Como este órgano no existe en humanos, el producto no posee riesgo tóxico para el hombre. Este es el primer producto de venta libre registrado en el mundo con nanopartículas insecticidas para el control de piojos.

Los resultados descriptos llevaron al desarrollo de un nuevo pediculicida que contiene nanopartículas de silicio como ingrediente activo, disuelto en una base de miristato de isopropilo.

INTRODUCCIÓN

El piojo de la cabeza, *Pediculus humanus uscapitis*, es un ectoparásito específico que afecta principalmente a niños de edad escolar, tanto en países desarrollados como en desarrollo. En Argentina, 1 de cada 4 chicos entre los 5-12 años se encuentra afectado por estos parásitos. La infestación con piojos produce

Centro de Investigaciones de Plagas e Insecticidas (CIPEIN-UNIDEF/CITEDEF/CONICET)
atoloza@conicet.gov.ar

irritación de la piel y prurito, y riesgo de infecciones secundarias como consecuencia del rascado. En la práctica, e históricamente, la mayoría de los productos pediculicidas registrados contienen insecticidas neurotóxicos como ingrediente activo. Entre ellos, piretroides tales como la permetrina y *d*-fenotrina son los más empleados por su seguridad toxicológica en mamíferos. A pesar de los diversos insecticidas utilizados, la prevaencia de piojos aumentó mundialmente en la década de los noventa, debido principalmente a la evolución de

resistencia en las poblaciones expuestas.

El surgimiento de la resistencia a los insecticidas más utilizados como pediculicidas produjo un fuerte impacto en el éxito terapéutico de los mismos y fue (y es) un tema preocupante para las autoridades de salud de los países. Surgió entonces una imperiosa necesidad de investigar, desarrollar y producir nuevos pediculicidas basados en compuestos novedosos que no estén afectados por los mecanismos de resistencia identificados en las distintas pobla-

ciones problema, y de bajo riesgo toxicológico como para ser utilizados en humanos.

Considerando la baja disponibilidad de insecticidas convencionales suficientemente efectivos y seguros para ser utilizados como pediculicidas, la investigación se orientó hacia compuestos que dañaran sistemas vitales de los insectos y específicos de ellos (no presentes en los humanos), como es el exoesqueleto o esqueleto externo. Además se exploraron las interacciones tóxicas entre nuevos ingredientes activos y las bases de los formulados pediculicidas, capaces de producir un aumento de la efectividad final del producto debido a un proceso de potenciación o sinergismo. De esta manera se lograrían pediculicidas muy efectivos y selectivos.

NUEVAS TENDENCIAS EN EL CONTROL DE INSECTOS: NANOPARTÍCULAS INSECTICIDAS

Parte de estas investigaciones se concentraron en la aplicación de nanopartículas de polvos inorgánicos en formulados pediculicidas. La nanotecnología es un área amplia e interdisciplinaria de investigación, desarrollo, y actividades industriales, que ha crecido a nivel mundial durante la última década. Las nanopartículas son de tamaño ultra-pequeño (menores que 100 nanómetros ó 10^{-9} metros) y de formas irregulares. En esta escala, los materiales presentan propiedades nuevas como cambios en la conductividad eléctrica, actividad de superficie y reactividad (Figura 1). Un material nanoestructurado muy conocido es la sílica o dióxido de silicio (SiO_2), uno de los materiales más

abundantes en la tierra. Naturalmente se la encuentra en arena, rocas y arcillas. Es muy utilizada como materia prima en la industria para obtener productos como sílica gel, sílica precipitada, sílica coloidal y sílica ahumada. La sílica nanoparticulada (SNP) o la nanosílica posee la misma estructura y composición química que la sílica pero distintas propiedades de reactividad, carga eléctrica, y área específica. La nanosilica ha sido utilizada como vehículo de medicamentos para tratamientos médicos y veterinarios desde hace años, y más recientemente se la recomendó en el control de insectos plaga doméstica y domiciliaria.

RESULTADOS

Los estudios realizados por los investigadores del CONICET en CIPEIN, demostraron que la exposición de piojos de la cabeza

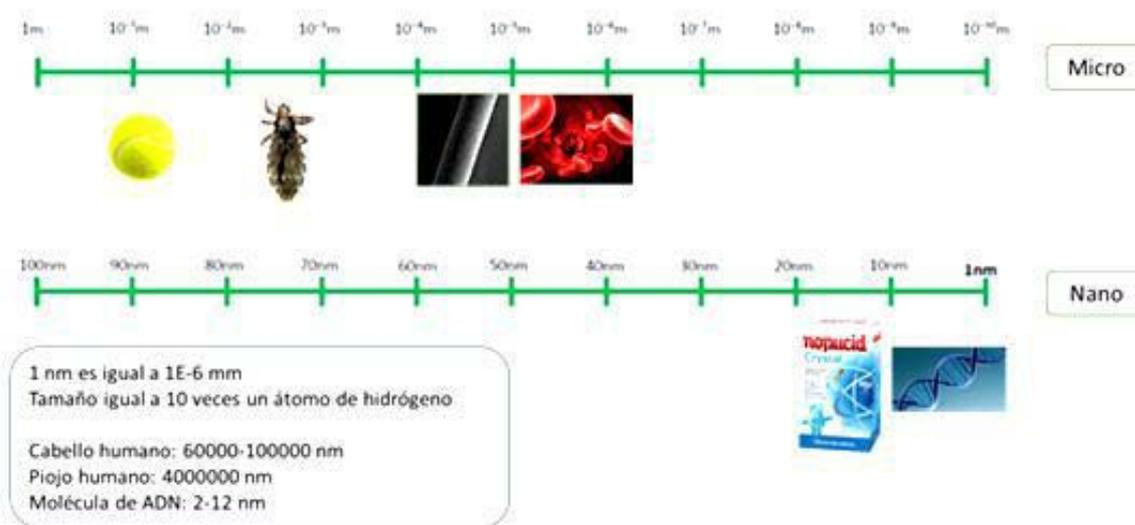


Figura 1. Escala comparativa de los tamaños de partículas.

humana a la sílica nanoparticulada producía la mortalidad de los insectos expuestos. La observación microscópica de los insectos muertos, muestra agregados de nanosílica adheridos firmemente al exosqueleto de los piojos. Se propone que las nanopartículas se adsorben a la cutícula gracias a sus propiedades físicas, modifican las funciones hidrofóbicas del exosqueleto y de esta manera producen daño cuticular y muerte por desecación (Figura 2).

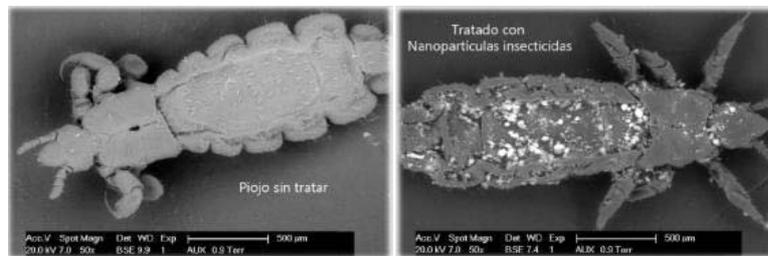


Figura 2. Exposición de piojos a la formulación conteniendo nanopartículas.

FORMULADOS PEDICULICIDAS: POTENCIACIÓN ENTRE EL INGREDIENTE ACTIVO Y LA BASE

Si bien las nanopartículas de silicio demostraron ser excelentes ingredientes activos para productos pediculicidas, fue necesario seleccionar un vehículo base que permitiera la correcta distribución de los mismos, y al mismo tiempo asegure su biodisponibilidad.

Parte de estas investigaciones se orientaron al miristato de isopropilo, un éster de ácido graso que debido a su baja viscosidad y excelente capacidad de extensión posee efecto lubricante para la piel y cabello, sin resultar graso ni pegajoso. Se lo utiliza para la elaboración de aceites cutáneos, aceites para bebés y para el baño y es un componente oleoso en productos cosméticos y farmacéuticos en envases a presión, como spray desodorantes y aceites anti-solares. Investigaciones recientes

demonstraron la actividad pediculicida de un producto pediculicida conteniendo miristato de isopropilo. Se estableció que el producto remueve ciertos hidratos de carbono que componen la capa cerosa de la cutícula del insecto, produciendo una pérdida de agua incontrolable e irreversible, y llevando a la deshidratación y muerte del piojo.

Sobre la base de estas investigaciones y dentro del Programa de transferencia

tecnológica entre el laboratorio ELEA y CONICET, se desarrolló entonces un producto basado en nanopartículas de silicio inmersas en una base de miristato de isopropilo, el cual mostró un importante efecto de potenciación en la actividad piojicida. Este producto ejerce su acción sobre la cutícula del piojo (cubierta externa ausente en el hombre), resultando en un producto no tóxico para el hombre.

Los resultados descriptos llevaron al desarrollo de un nuevo pediculicida que contiene nanopartículas de silicio como ingrediente activo, disuelto en una base de miristato de isopropilo. El producto pediculicida es comercializado en nuestro país bajo el nombre de NOPUCID CRYSTAL.

Nota del Editor: Este proyecto fue expuesto en la 11 décimoprimer edición del concurso INNOVAR 2015 en la categoría PRODUCTO INNOVADOR ID: 18298.b. Autores: Ariel C. Toloza, María Inés Picollo, Isabel Ortega-Insaurralde, Claudia Vassena. Actualmente es un producto de venta libre en farmacias del país bajo Patente del CONICET.

Corrosión en Aleaciones de Aplicación Aeroespacial

Gabriela Perla Cicileo

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se describen los estudios de corrosión llevados a cabo en aleaciones de acero y aluminio, que forman parte estructural de cohetes de aplicación civil y militar, los cuales se desarrollan en el Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF). Para los paneles exteriores, en contacto con la atmósfera y para la construcción de toberas, con el propósito de lograr mayor alcance, se emplean aleaciones de aluminio sometidas a tratamientos térmicos de solubilizado y precipitación, con lo que alcanzan una alta resistencia mecánica y gran conductividad térmica y eléctrica. Para los mecanismos internos, motores o ejes neumáticos, en cambio, se emplean aceros especiales.

División Corrosión- CINSO/UNIDEF (MINDEF/CONICET)- Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF)- J. B. de La Salle 4397- Villa Martelli- Provincia de Buenos Aires.
gpcicileo@citedef.gov.ar

Todas estas aleaciones son susceptibles de corroerse, especialmente durante la etapa de almacenamiento de los cohetes. Los elementos volátiles que se desprenden del combustible sólido, compuesto principalmente por perclorato de amonio, pueden afectar al aluminio de las toberas, el acero de los motores o mecanismos internos. La humedad ambiental y el tiempo que el material permanece almacenado crean condiciones favorables para la corrosión de los materiales, que comienza en sitios preferenciales, como defectos superficiales y límites de grano [1, 2]. Distintos autores han investigado los factores que afectan los procesos de corrosión de aleaciones de acero y aluminio en presencia de cloruro, informando que tanto la composición de la aleación y proporción de los elementos constituyentes como la concentración de in cloruro y el pH del medio son factores clave para su iniciación [3-6].

Las aleaciones de aluminio utilizadas son las de la serie 6000 (Al-Si-Mg), que alcanzan

características de rigidez específica alta, buen conformado, soldabilidad y resistencia a la corrosión generalizada, luego de un tratamiento térmico de solubilizado y precipitación, que conduce a la formación de compuestos intermetálicos a partir de los elementos aleantes, que se presentan como inhomogeneidades en la matriz metálica, debido a su bajo grado de solubilidad. Los principales compuestos intermetálicos presentes en las aleaciones Al-Mg-Si son partículas de Mg_2Si [6, 7]. Si bien estas aleaciones son más resistentes a la corrosión que otras series de aleaciones de aluminio, pueden sufrir ataque localizado en soluciones concentradas de cloruro, con formación de picaduras, en las partículas de intermetálicos que contienen Mg y Si [9-11].

A continuación, se presentan los resultados de los siguientes estudios realizados: a) la caracterización del acero y aluminio, mediante diferentes técnicas de análisis, b) la evaluación de sus comportamientos, a través de técnicas

electroquímicas, frente al ión cloruro (agente corrosivo), teniendo en cuenta su concentración y la acción del tiempo de inmersión y c) la aplicación de recubrimientos sobre acero.

CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los materiales estudiados fueron un acero comercial, de grano austenítico, y aluminio 6082 sometido al tratamiento térmico T6, consistente en un solubilizado a 535°C y enfriamiento rápido (quenching), seguido de un envejecimiento final a 175°C durante 8-10 horas. En la Tabla 1 se presenta la composición química de ambas aleaciones, determinada a través de espectrometría de emisión óptica en plasma inductivamente acoplado (ICP-OES). Para la observación metalográfica, en primer lugar, se procedió al desbaste de muestras de ambos materiales utilizando pulidora y papel esmeril de distinta granulometría, hasta grado 1200.

Luego, se alcanzó el pulido espejo mediante paños y pasta de diamante de 6 μm y 0,25 μm . Finalmente, con el objetivo de revelar la microestructura, las muestras fueron atacadas con los reactivos correspondientes a cada material y tanto la superficie pulida como la atacada se observaron y registraron fotográficamente mediante una lupa estereoscópica y un microscopio electrónico de barrido, acoplado a una microsonda, que permite la detección de elementos livianos. El reactivo usado para el revelado metalográfico del acero fue el Nital (1 a 5 ml HNO_3 , 100 ml etanol (95%) ó metanol (95%)), en concentraciones 3% y 5%, mientras que para el aluminio se usaron los reactivos de Keller (2 ml HF, 3 ml HCl, 5 ml HNO_3 , 190 ml H_2O) y Weck (100 ml H_2O destilada, 4 g KMnO_4 , 1 g NaOH). Este último reactivo ha sido usado en años recientes, como complemento de las técnicas de ataque tradicionales, para metalografía en color de

aleaciones Al-Si, ya que tiene la ventaja de permitir diferenciar zonas con diferente grado de ataque y espesor en la película formada y observar características microestructurales que las técnicas tradicionales no permiten [12].

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el

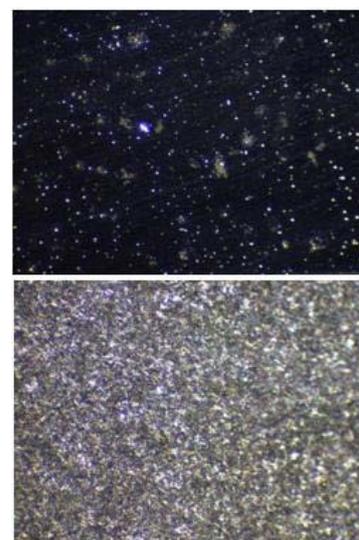


Figura 1. Acero luego de 30 s de inmersión en: (a) Nital 3%, (b) Nital 5%.

Tabla 1. Concentración (Wt. %) de elementos componentes de acero y aluminio y límite de detección (LD), con la técnica de ICP-OES

Elemento	Acero (Wt. %)	Aluminio (Wt. %)	LD (Wt. %)
Cr	1.08±0.01	< LD	0.003
Mn	0.74±0.01	0.43 ± 0.01	0.001
Mg	< 0.002	0.79 ± 0.01	0.002
Si	----	0.76 ± 0.01	0.003
Cu	0.12±0.01	0.03±0.01	0.004
Zn	< 0.02	< 0.02	0.02
Fe	Balance	0.26±0.01	0.008
Al	----	Balance	----

acero, por ataque metalográfico mediante el reactivo Nital.

En la Figura 1 se observan las macrografías tomadas con lupa estereoscópica del acero luego de 30 segundos de inmersión en Nital, en concentraciones 3% (a) y 5% (b).

En la Figura 1(a) se puede apreciar que, por acción del Nital 3%, la superficie del acero

comienza a corroerse en sitios localizados, en los cuales se forma óxido de color marrón, sin llegar a cubrir toda la superficie. Por lo tanto, aún se puede visualizar como fondo la estructura de la zona pulida, con partículas micrométricas uniformemente distribuidas. En cambio, al estar 30 s en contacto con Nital 5%, toda la superficie se ha cubierto con una película de óxido, de color azul verdoso sobre fondo gris -Figura 1(b)-.

En las Figuras 2 (a) y (b) se presentan las micrografías de esta película observada al microscopio electrónico de

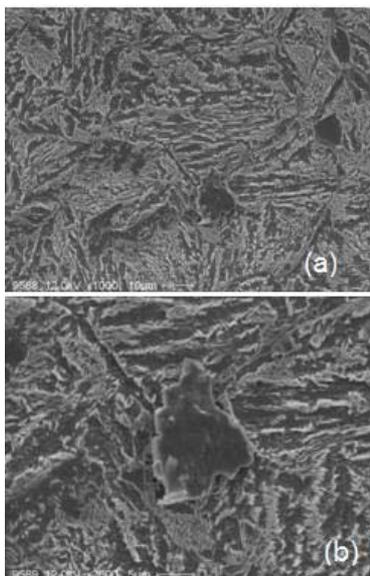


Figura 2. Aspecto del acero luego de 30 s de inmersión en Nital 5%: (a) x 1000, (b) x 2500.

barrido, apreciándose su morfología compacta. En la Figura 2(b) se registra, con mayor magnificación, el detalle de una

zona de la Figura 2(a) con un depósito por encima. En los párrafos subsiguientes se detallan la caracterización de la morfología superficial y los resultados de los análisis realizados mediante EDX del aluminio atacado con los reactivos de Keller y Weck.

En la Figura 3 se presentan dos macrografías, tomadas con lupa estereoscópica, de la muestra de aluminio atacada con una gota de reactivo de Keller durante 30 segundos. En (a) se aprecia a la izquierda de la foto, en tono más oscuro, la zona sin atacar y en el resto de la foto la zona atacada, que puede observarse con más detalle en (b). En la parte de la muestra sin atacar (a) se observan puntos brillantes, que corresponderían a precipitados de tamaño submicrométrico en la matriz metálica. En (b) se observa la superficie con zonas más oscuras, en sentido longitudinal, que revelan un ataque localizado en sitios preferenciales.

La corrosión localizada del aluminio se pudo apreciar con más detalle mediante la observación al microscopio electrónico de barrido. En la Figura 4 (a) se observa el ataque preferencial en sentido longitudinal, antes visto con la lupa, que da lugar a zonas más deprimidas. Además, hay impurezas, en un tono brillante, que se manifiestan en relieve

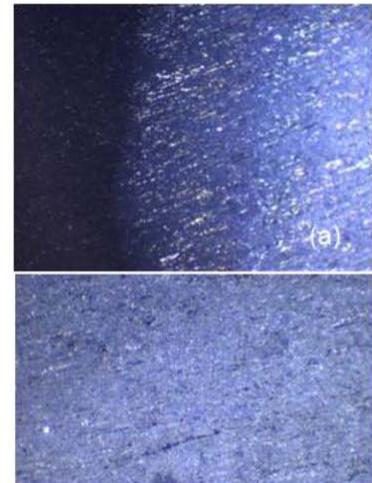


Figura 3. Aluminio luego de 30 s con reactivo de Keller: (a) zonas con y sin ataque, (b) zona atacada.

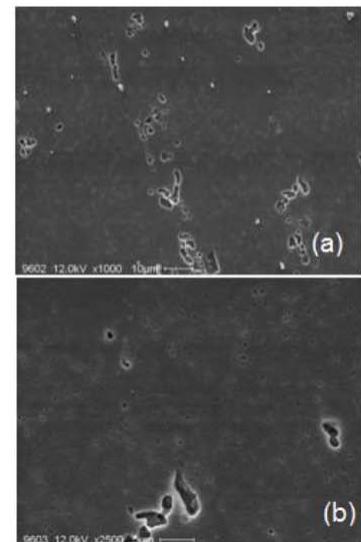


Figura 4. Aspecto del aluminio luego de 30 s de ataque con reactivo de Keller: (a) x 1000, (b) x 2500.

sobre la matriz metálica. Al tomar una imagen con mayor magnificación (b), se aprecia que la muestra ha sido atacada extensivamente en toda su superficie. Mediante EDX se

analizó la composición elemental de la superficie de la muestra de

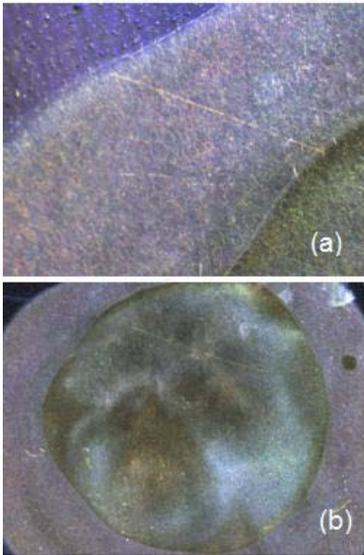


Figura 5. Aluminio luego de 30s de ataque con reactivo de Weck: (a) detalle del borde de la muestra, (b) zona atacada.

aluminio atacada con el reactivo de Keller. Se analizaron tanto en las zonas no atacadas como en las zonas con mayor ataque observadas (áreas deprimidas) y en las impurezas brillantes distribuidas en la matriz metálica. La superficie sin atacar presenta un porcentaje de Mg menor al 4% y de Si menor al 1%. En las áreas más deprimidas, en cambio, se encontró un mayor contenido de Si y poco Mg, en comparación con el resto de la superficie. Esto se debería a la corrosión preferencial que ocurre en las partículas Mg_2Si , sitios anódicos en los cuales el Mg se disuelve activamente, dando lugar a una zona deprimida, rica en Si [8, 10]. El análisis EDX de las impurezas

brillantes muestra un alto contenido de Fe, que correspondería a intermetálicos de Fe, como lo señalan otros autores [9].

En la Figura 5 se presentan dos macrográficas, tomadas con lupa estereoscópica, de la muestra de aluminio atacada con una gota de reactivo de Weck durante 30 s. La observación de la película superficial, mediante la lupa estereoscópica, provoca un efecto de color en reflexión. El reactivo de ataque colorea las fases anódicas y catódicas. Estas últimas suelen teñirse de un solo color, debido a que la película formada sobre ellas tiene un espesor uniforme, mientras que la coloración de las fases anódicas, cuya velocidad de ataque es mayor que la de las fases catódicas, depende del espesor que va adquiriendo la película. Este proceso puede monitorearse a través de microscopía óptica estereoscópica, observando distintas tonalidades a medida que la película se va engrosando, siguiendo una secuencia que va del rojo al violeta, al azul y finalmente al verde [12]. Se puede observar, en la Figura 5 (a), la diferencia entre tres áreas bien delimitadas del borde de la muestra: una zona de la muestra sin reaccionar, en el límite superior izquierdo; un área con baja reacción, con menor espesor de película formada (azul-violácea) y una zona con mayor grosor de película (verde), en el límite inferior derecho. En (b) se

observa dentro de la zona atacada un contraste de áreas de distintas tonalidades, que permiten diferenciar áreas anódicas y catódicas. Posteriormente, se dejó reaccionar el reactivo durante 60 s y no se observó contraste de color, sino que toda la superficie atacada de la muestra adquirió una coloración verdosa. En la Figura 6 se presentan las micrográficas de la muestra anterior, fotografiadas con el microscopio electrónico de barrido, lo que permitió revelar la estructura intergranular. Se puede apreciar, en la Figura 6, un ataque diferente al observado con el reactivo de Keller. Si bien la muestra está más intacta, con menor grado de corrosión generalizada, se observa corro-

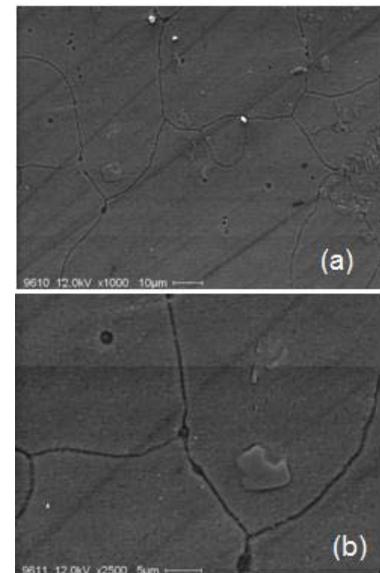


Figura 6. Aspecto del aluminio luego de 30 s de ataque con reactivo de Weck: (a) x 1000, (b) x 2500.

sión localizada en sitios específicos como los bordes de grano. También hay depósitos sobre la superficie y algunas impurezas, las cuales se distinguen por tener un tono más brillante que el resto de depósitos superficiales. El análisis EDX mostró importantes diferencias de composición entre estos sitios. La superficie sin atacar presentó un porcentaje de Mg menor al 4% y Si cercano al 1%. Los depósitos ubicados tanto por encima de la superficie como en los bordes de grano atacados arrojaron un alto porcentaje de Si, en algunos casos cercanos al 18%, y disminuyó el de Mg. Esto se explica por la disolución selectiva del Mg en las partículas Mg_2Si antes mencionada. En las impurezas brillantes se detectó un alto contenido de Fe, con valores cercanos al 16%, que corresponderían a las partículas intermetálicas de Fe, en concordancia con lo observado

previamente en la Figura 4, donde la muestra fue atacada con el reactivo de Keller.

DETERMINACIONES ELECTROQUÍMICAS

Mediante técnicas electroquímicas, como variación temporal del potencial de corrosión, resistencia a la polarización y curvas de polarización potenciodinámicas, se estudiaron los procesos de disolución y pasivación para las aleaciones de acero y aluminio y se determinaron las velocidades de corrosión, a dos concentraciones de cloruro de sodio y distintos tiempos de inmersión.

En la Tabla 2 se muestran los parámetros obtenidos, mediante ajustes, por la técnica de resistencia a la polarización, para muestras de aluminio y acero en NaCl 0,1 M, luego de 1, 24 y 48 h de inmersión. Se determinó la resistencia a la polarización, R_p ($k\Omega/cm^2$), el potencial de

corrosión, E_{corr} (mV) y la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} (mA/cm^2), a partir de la cual se calculó la velocidad de corrosión (V) en mg/dm^2 día (mdd).

Los bajos valores de densidad de corriente de corrosión (del orden de 10^{-4} mA/cm^2) y de velocidades de corrosión obtenidos para la aleación de aluminio evidencian que dicha aleación es resistente a la presencia del ión cloruro en solución, en las condiciones experimentales estudiadas, hasta las 48 h de inmersión inclusive. Para el acero, en cambio, las velocidades de corrosión son más altas, observándose un aumento de un orden de magnitud en la densidad de corriente de corrosión a las 24 h de inmersión.

En la Figura 7 se presentan las curvas de polarización para aluminio, llevadas a cabo luego de 1, 24 y 48 h de inmersión en NaCl 0,01 M.

Tabla 2. Parámetros obtenidos para muestras de acero y Al 6082 T6 en NaCl 0,1 M a distintos tiempos de inmersión

NaCl 0,1 M						
Muestra	Acero			Al 6082 T6		
t (h)	1	24	48	1	24	48
R_p ($k\Omega/cm^2$)	2,33	1,51	1,79	52,10	42,28	39,56
E_{corr} (mV)	-613,40	-637,21	-661,84	-696,28	-697,16	-710,78
i_{corr} (mA/cm^2)	$9,3 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$4,17 \times 10^{-4}$	$5,14 \times 10^{-4}$	$5,49 \times 10^{-4}$
V (mdd)	1,552	2,401	2,016	0,034	0,041	0,044

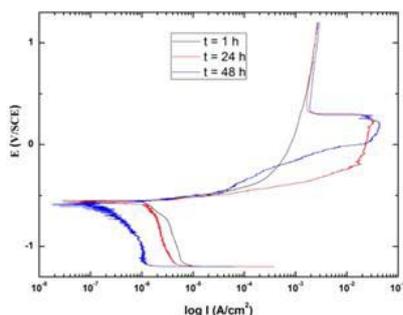


Figura 7. Curva de polarización para aluminio, luego de 1, 24 y 48 h en NaCl 0,01 M.

Se puede apreciar que la muestra con 1 h de inmersión en NaCl 0,01 M no presenta una zona de pasivación, debido a la disolución activa y continua. En cambio, tanto para la muestra de 24 h como para la de 48 h sí se observa una región de pasivación. Esto puede atribuirse a la formación de una película de óxido en las primeras 24 horas de inmersión, la cual continúa protegiendo al material, incluso hasta las 48 h de inmersión. Esta tendencia a la pasivación se sigue manteniendo al aumentar la concentración de NaCl un orden de magnitud (0,1 M). Esto concuerda, además, con lo observado a partir de los parámetros de la Tabla 2.

Por otra parte, la observación superficial de las muestras, a simple vista y mediante lupa estereoscópica, después de los ensayos electroquímicos, mostró que sobre las muestras de aluminio se formó, parcialmente, una película desde la primera hora de inmersión en NaCl 0,01 M, y luego, al cabo de las 48

horas, llegó a cubrir toda la superficie, siendo más compacta en la solución más concentrada (NaCl 0,1 M), como puede apreciarse en la Figura 8a. La muestra de acero, en cambio, sufrió una severa corrosión, como se observa en la macrografía de la Figura 8b, tomada luego de realizar la curva de polarización, a las 48 horas de inmersión en NaCl 0,1 M.

El conjunto de resultados de las medidas electroquímicas y observaciones superficiales pusieron de manifiesto que la aleación de aluminio estudiada es resistente a la corrosión generalizada en las dos concentraciones de NaCl ensayadas, debido a la formación de una capa adherente de óxido de aluminio sobre la aleación base, que pasiva al material, ejerciendo su acción protectora no sólo al aumentar su concentración un orden de magnitud, sino también, al transcurrir las 48 horas de inmersión [13]. Por lo tanto, se puede afirmar que la aleación de aluminio 6082 T6 es resistente a

la corrosión generalizada en soluciones neutras de cloruro de sodio, hasta concentraciones de NaCl 0,1 M. Sin embargo, se debe tener en cuenta que soluciones con mayor concentración de cloruro y/o la acidificación del medio pueden romper esta pasivación, dando origen a procesos de corrosión por picado e intergranular, como se pudo observar cuando la muestra de aluminio fue atacada con agentes más agresivos en la caracterización metalográfica. Otros autores han estudiado la influencia de la concentración del ión cloruro en la corrosión por picado de aleaciones de aluminio serie 6000, a través de voltamperometría cíclica [5, 10, 14], observando que si bien este tipo de aleaciones presentan una buena resistencia a la corrosión en soluciones hasta 0,15 M, son susceptibles al picado a mayores concentraciones, observando un intenso ataque en presencia de NaCl 0,5 M, siendo la densidad y tamaño de las picaduras proporcionales a la concentración de cloruro de sodio.

Contrariamente, las muestras de acero resultaron fuertemente corroídas, aún a bajas concentraciones de NaCl (0,01 M). En este caso, se observó la disolución activa del material, transcurridas las primeras 24 horas de inmersión, formándose productos de corrosión que enturbian la solución.

APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SOBRE ACERO

Como consecuencia de la disolución activa, aún con bajas concentraciones de NaCl y de la alta densidad de corriente de corrosión que presentaron las muestras de acero, se evaluó, a través de observaciones con SEM/EDX y determinaciones electroquímicas, la acción barrera propuesta por tres tipos de recubrimientos sobre el acero: 1- resina epoxi sola, 2- resina epoxi con el agregado de hexaferrita de estroncio y 3- resina epoxi con hexaferrita de estroncio dopada con Nd y Co. Cabe destacar que los agregados de sustancias inorgánicas (tal como la hexaferrita de estroncio) refuerzan el efecto barrera del recubrimiento de resina epoxi.

Las observaciones con SEM/EDX permitieron identificar la presencia de cationes de Fe y Sr, que se caracterizan por la escasa solubilidad de sus hidróxidos/óxidos, lo cual sugiere que el reforzamiento del efecto barrera de la resina se debería a la formación de una capa pasivante de óxidos insolubles. En el caso de la resina con ferrita dopada, la incorporación de Nd y Co induciría a la formación de compuestos de mayor densidad, dando origen a una capa continua, pasivante del acero a proteger [15].

Los resultados de las mediciones electroquímicas realizadas remarcaron esta conjetura, ya que el agregado de hexaferrita de estroncio aumenta la protección a la corrosión del acero con respecto al recubrimiento de resina epoxi sola. Este incremento se acentúa aún más en el caso de la ferrita dopada con Nd y Co, que son pigmentos inhibidores de corrosión, en particular Nd y otros elementos químicos pertenecientes al grupo de tierras raras, como Ce, Pr ó Sm. Se interpreta que la pasivación ocurriría debido a la formación de una capa de óxidos insolubles.

CONSIDERACIONES FINALES

Teniendo en cuenta las condiciones de almacenamiento de los cohetes, durante las cuales se desprenden elementos volátiles del combustible sólido, entre los que se encuentra el ión cloruro y se acidifica el medio, es recomendable emplear recubrimientos para proteger a las piezas de acero y de aluminio frente a la corrosión.

Para el caso de las aleaciones de aluminio se logra controlar y reforzar sus capacidades de formar una cubierta adherente protectora por el método de anodizado, haciendo crecer capas superficiales artificialmente. Para el caso del acero, en cambio, es conveniente emplear recubrimientos que creen

una barrera protectora. Los recubrimientos estudiados, de resina epoxi con agregado de hexaferrita de estroncio dopada con pigmentos inhibidores de corrosión, demostraron ser eficientes en la protección del acero frente a la corrosión en presencia de cloruro.

Finalmente, la protección frente a la corrosión de todos los productos y prototipos de los que se pretenda asegurar una duración suficiente, en servicio o en depósito, no solo debería consistir en la aplicación de recubrimientos protectores, sino también en guardar los materiales en contenedores herméticos, controlando el nivel de humedad dentro de los mismos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Lic. Sergio Chichizola y al Ing. Eduardo Álvarez, por su aporte a este trabajo; al subsidio PIDDEF 019/11, otorgado por el Ministerio de Defensa, que permitió llevar a cabo este proyecto y a los becarios que en él trabajaron: Florencia Pérez Pontoriero, Marcela Moreno Tovar y Te Yu Chen.

REFERENCIAS

- [1] G.P. Cicileo, F.E. Pérez Pontoriero, S.E. Chichizola, L.M. Gassa, *The Journal of the Argentine Chemical Society* 2012, 99, 1-2.

- [2] G.P. Cicileo, T.Y. Chen, *The Journal of the Argentine Chemical Society* 2016, 103, 1-2.
- [3] M.B. Valcarce, M. Vázquez, *Electrochimica Acta* 2008, 53, 5007-5015.
- [4] S. Paul, I. Biswas, *Innovations in Corrosion and Materials Science* 2015, 5, 10-16.
- [5] A.E. Ares, L.M. Gassa, C.M. Méndez, C.E. Schvezov, *Actas Congreso SAM/CONAMET* 2011.
- [6] W.J. Liang, P.A. Rometsch, L.F. Cao, N. Birbilis, *Corrosion Science* 2013, 76, 119-128.
- [7] Z.H. Ismail, *Scripta Metallurgica et Materialia* 1995, 32, 457-462.
- [8] D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, *Progress in Materials Science* 2004, 49, 389-410.
- [9] F. Eckermann, T. Suter, P. Uggowitzer, A. Afseth, P. Schmutz, *Electrochimica Acta* 2008, 54, 844-855.
- [10] L.M. Gassa, M.L. Castro, M.R. Barbosa, *Actas Congreso SAM/CONAMET* 2011.
- [11] R.A. Rodríguez-Díaz, J. Uruchurtu-Chavarrín, A.M. Coterovillagas, S. Valdez, J.A. Juárez-Island, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015, 10, 1792-1808.
- [12] B. Suárez Peña, J. Asensio Lozano, G.F. Vander Voort, *Revista Metalurgia* 2010, 46 (5), 469-476.
- [13] G.P. Cicileo, L.M. Gassa, F.E. Pérez Pontoriero y S.E. Chichizola, *Actas Congreso SAM/CONAMET* 2013.
- [14] M. Trueba, S. P. Trasatti, *Materials Chemistry and Physics* 2010, 121, 523-533.
- [15] C.A. Herme, G.P. Cicileo, P.G. Bercoff, S.E. Jacobo, *Procedia Materials Science* 2015, 9, 150-155.

Premios Nobel de Química y de Física 2017-2018

Comité Editorial

Los seis Premios Nobel otorgados entre 2017 y 2018 constituyeron un reconocimiento muy significativo al trabajo de investigadores en el campo de las Ciencias Químicas y Físicas.

Premios Nobel de Química - 2017

El suizo Jacques Dubochet, el germano-estadounidense Joachim Frank y el británico Richard Henderson fueron galardonados con el Premio Nobel de Química 2017 por desarrollar la "criomicroscopía electrónica para la determinación estructural en alta resolución de

biomoléculas en una solución". Esta técnica permite observar biomoléculas en alta resolución, con alto impacto en la Bioquímica y las Ciencias Biomédicas.

La criomicroscopía electrónica permite visualizar procesos que no se pueden observar con las técnicas más avanzadas hasta la fecha, y su aplicación permite un mayor entendimiento básico de la química de la vida y aportar a nuevos desarrollos aplicables al campo de la Medicina. Esta nueva técnica, a diferencia de la microscopía electrónica tradicional, no destruye el material biológico estudiado y permite generar entornos "acuosos" en el entorno de las

biomoléculas.

En 1990 Richard Henderson logró generar una imagen tridimensional de una proteína adherida a una membrana biológica embebida en una solución acuosa logrando una resolución atómica gracias al empleo de un microscopio electrónico de baja energía en los electrones incidentes. Por su parte, Joachim Frank generalizó los resultados de Henderson, desarrollando un método de procesamiento de imágenes 2D para transformarlas en 3D, y su colega Jacques Dubochet innovó notablemente el campo de la microscopía electrónica al incorporar agua. El enfriamiento veloz de la muestra permite vitrificar el agua, manteniendo en el entorno "cuasi" líquido de esta molécula en el entorno de las biomoléculas, condiciones adecuadas para mantener su estructura natural en condiciones de vacío.



Joachim Frank

Richard Henderson

Jacques Dubochet

Premios Nobel de Química – 2018

Durante 2018 se otorgó el Premio Nobel de Química a los estadounidenses Frances H. Arnold y George P. Smith, y al británico Sir Gregory P. Winter. Según el Presidente del Comité

ADN han evolucionado en las últimas décadas, tarea en la que el laboratorio de Arnold ha sido líder.

George P. Smith, actualmente Profesor Emérito de la Universidad de Missouri, desarrolló un método llamado



Frances H. Arnold George P. Smith Sir Gregory P. Winter

de Química de los Nobel, Claes Gustafsson: “El premio este año supone una revolución basada en la evolución”. En concreto, la científica estadounidense Frances H. Arnold realizó la primera “evolución dirigida” en bacterias para modificar sus funciones y así orientarlas a la elaboración de enzimas nuevas para desarrollar combustibles biológicos, fármacos y hasta sustancias para reemplazar algunas que el organismo humano ha dejado de producir, como la insulina. Demostrado el poder de la selección dirigida, Arnold dio “el primer y más importante paso” en la revolución en esta área de la Química, según la Academia. Las herramientas de la tecnología de

“presentación sobre fagos”, que se ponen en virus que los transportan y se introducen en las bacterias para destruir dentro de ellas lo que es perjudicial y dejarles condiciones que les permitan elaborar proteínas útiles que se pueden utilizar en diferentes campos.

El británico Gregory P. Winter utilizó el método de Smith para producir nuevos fármacos. Es el pionero en el desarrollo de numerosas técnicas para la producción de anticuerpos terapéuticos. Su investigación en inmunología se destaca por ser el creador de procesos para modificar células animales productoras de anticuerpos de manera que éstos puedan

funcionar sin rechazo en el organismo humano.

El Presidente del Comité del Premio Claes Gustafsson afirmó que sus contribuciones: “Han replicado los principios de Darwin en probeta. Se han basado en la comprensión de la molécula que extraemos de los procesos de la evolución para recrearlos en el laboratorio”.

Premios Nobel de Física – 2017

Esta distinción fue otorgada a los Prof. Rainer Weiss, Barry Barish y Kip S. Thorne por sus contribuciones al desarrollo del observatorio basado en la interferometría de ondas gravitacionales, más conocida por su sigla LIGO (Laser Interferometer Gravitational-Wave Observatory). En el año 2015, un equipo de investigadores de los EEUU observó por primera vez las ondas gravitacionales predichas un siglo antes por Albert Einstein, constituyéndose en una de las confirmaciones relevantes de la teoría general de la relatividad.

Las ondas gravitacionales detectadas, aunque débiles por su intensidad, fue el resultado de la colisión de dos agujeros negros hace 1300 millones de años atrás.



Rainer Weiss

Barry Barish

Kip S. Thorne

El proyecto LIGO involucra a investigadores de distintos países y puede decirse que es uno de los grandes experimentos de la Física y es el resultado del esfuerzo y perseverancia de miles de científicos, ingenieros, entre otros.

Las ondas gravitacionales se propagan a la velocidad de la luz y pueden generarse cuando un par de agujeros negros giran uno alrededor del otro. Su detección fue posible por el empleo de un par de interferómetros láser gigantes para medir un cambio miles de veces más pequeño que un núcleo atómico, a medida que la onda gravitatoria pasaba por la Tierra.

Una de las líderes del equipo científico que trabajó en la detección de las ondas gravitacionales fue la Dra. Gabriela González, astrofísica argentina nacida en Córdoba, quien conjuntamente con el Prof. R. Weiss anunciaron, en la conferencia de prensa de 2015, este descubrimiento que Está

revolucionando el conocimiento del universo.

Premios Nobel de Física – 2018

Esta distinción fue otorgada a los investigadores Dr. Arthur Ashkin (EEUU), Dr. Gérard Mourou (Francia) y Dra. Donna Strickland (Canadá), tercera mujer reconocida con este premio desde 1901 en el campo de la Física.

En la década de 1970 el Dr. Ashkin demostró que era posible capturar y manipular partículas del tamaño del nanómetro, incluyendo bacterias vivas sin dañarlas (1987). Al proceso de

captura de las bacterias se le conoce como pinzas ópticas, ya que es una herramienta a base de luz láser. Posteriormente, en 1985, Mourou y Strickland aportaron al desarrollo de los pulsos de láser más intensos jamás creados en un laboratorio.

Desde su desarrollo, las pinzas ópticas han sido introducidas en distintos centros de investigación para avanzar en sus aplicaciones al campo de las Ciencias Biológicas. El empleo de la luz reúne una ventaja significativa en el manejo de material biológico, ya que esta puede penetrar una membrana celular sin perturbar la actividad interna de la célula, manipular en células vivas cromosomas, mitocondrias, etc.

Las pinzas ópticas contribuyen a una mayor comprensión de la maquinaria celular y su reconocimiento ejemplifica el fuerte carácter interdisciplinario de las ciencias del siglo XXI.



Gérard Mourou

Donna Strickland

Arthur Ashkin

Homenaje al Dr. Eduardo Charreau.

Comité Editorial



En el ámbito académico fue recibido con consternación el fallecimiento del Dr. Eduardo Charreau, quien se desempeñara como Presidente del CONICET entre 2002 y 2008.

Nació en San Fernando el 27 de mayo de 1940, realizó sus estudios en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA, en cuyo ámbito, en 1965, alcanzó el grado de Doctor de la Universidad de Buenos Aires. Fue discípulo de B. Houssay, realizó estudios en la Universidad de Harvard bajo la dirección de Claude Villée, donde fuera designado Assistant Professor. Fue Profesor Titular en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Presidente de la

Asociación para el Avance de las Ciencias y Director del Ibyme entre 1993 y 2010. También ocupó la presidencia de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (2008-2010) y fue miembro de la Academia de Ciencias del Tercer Mundo. En el CONICET alcanzó la categoría de Investigador Superior en 1985 e Investigador Superior Emérito del CONICET en 2013.

En el Instituto de Biología y Medicina Experimental (IBYME) impulsó el grupo de endocrinología molecular, donde contribuyó a la formación doctores, alumnos de posgrado y de investigadores, entre los que se destaca el Dr. Gabriel Rabinovich,

Fue autor de 200 publicaciones internacionales, recibió innumerables distinciones y fue condecorado por los Gobiernos de Francia y Brasil.

Como Presidente del CONICET cumplió una función muy valiosa para el desarrollo de la ciencia y tecnología en el país. Al comienzo de su gestión, la planta

de investigadores estaba envejecida. Impulsó el ingreso de una camada de investigadores jóvenes para promover un cambio generacional significativo, triplicó el número de becas existentes al comienzo de su gestión. Impulsó la creación de los Centros Científicos y Tecnológicos (CCT) en distintas regiones del país, como parte de una política de descentralización del CONICET.

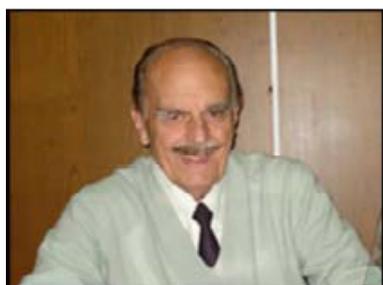
Sus discípulos reconocen en el Dr. E. Charreau a un gran científico y líder, pero por sobre todo un hombre excepcional de una extrema generosidad y calidez.

La Asociación Química reconoció su trayectoria otorgándole el Premio J. J. Kyle, máxima distinción que otorga la AQA a científicos de la estatura académica del Dr. E. Charreau.

El Dr. E. Charreau falleció el 23 de marzo de 2019, dejando una herencia científica y académica de mucho valor para las futuras generaciones que sigan el camino por el trazado para el desarrollo del país.

Homenaje al Dr. Juan Miguel Castagnino.

Comité Editorial



El 7 de marzo de 2019, falleció el Dr. Juan Miguel Castagnino. El Dr. Castagnino había nacido en 1926, estudió Química en la entonces Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. En 1956 alcanzó el grado de Doctor en Química. En el ámbito de esa Facultad, desarrolló sus actividades docentes y de investigación, desde Jefe de Trabajos Prácticos, pasando por los cargos de Profesor Ordinario Adjunto, Asociado y Titular hasta llegar a ser Profesor Consulto. Varias generaciones se formaron en Análisis Biológicos (Departamento de Química Biológica) bajo su tutela, inculcándoles dedicación, disciplina y exigencia en su labor científica.

Fue pionero en la introducción en el país de la técnica de Electroforesis, que luego expandió a la Electroforesis Capilar con aplicaciones bioquímicas/biomédicas. En los últimos años, se dedicó a la Proteómica en el campo Biomédico y Nanotecnológico.

Se desempeñó durante muchos años como Director de la revista Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana de la Federación Bioquímica de la Provincia de Buenos Aires, que recibió varios premios por su alta calidad científica y profesional.

Siempre fervientemente abierto a los nuevos avances de la Ciencia y de la Tecnología, mostró además interés por los asuntos profesionales de Químicos y Bioquímicos y en la actividad privada creó un Laboratorio de Análisis Clínicos de carácter asistencial y formador de profesionales, que actualmente es un Laboratorio de Alta Complejidad incorporado a la red ALAC (Asociación de laboratorios de alta complejidad).

El Prof. Dr. Juan M. Castagnino recibió numerosos reconocimientos y premios por su prolífica actividad científica, entre ellos: en 2002 fue designado Miembro Honorario Nacional de la Asociación Médica Argentina; en 2006 el "Premio Dr. Reinaldo Vanossi" de AQA. En 2008 la revista Industria y Química de AQA publicó una edición homenaje como reconocimiento a su invaluable aporte a la Química Biológica Analítica y por su constante y valiosa defensa de la profesión.

Es una gran pérdida. Sobre todo por su entusiasmo hacia el conocimiento y empuje a los jóvenes para seguir adelante ante las dificultades cotidianas.

IUPAC Periodic Table of the Elements

1																	18	
1 H hydrogen <small>1.008</small> [1.0078, 1.0082]																	2 He helium <small>4.0026</small>	
3 Li lithium <small>6.94</small> [6.938, 6.997]	4 Be beryllium <small>9.0122</small>																	10 Ne neon <small>20.180</small>
11 Na sodium <small>22.990</small>	12 Mg magnesium <small>24.305</small> [24.304, 24.307]																	18 Ar argon <small>39.948</small>
19 K potassium <small>39.098</small>	20 Ca calcium <small>40.078(4)</small>	21 Sc scandium <small>44.956</small>	22 Ti titanium <small>47.867</small>	23 V vanadium <small>50.942</small>	24 Cr chromium <small>51.996</small>	25 Mn manganese <small>54.938</small>	26 Fe iron <small>55.845(2)</small>	27 Co cobalt <small>58.933</small>	28 Ni nickel <small>58.693</small>	29 Cu copper <small>63.546(3)</small>	30 Zn zinc <small>65.38(2)</small>	31 Ga gallium <small>69.723</small>	32 Ge germanium <small>72.630(8)</small>	33 As arsenic <small>74.922</small>	34 Se selenium <small>78.971(8)</small>	35 Br bromine <small>79.904</small> [79.901, 79.907]	36 Kr krypton <small>83.798(2)</small>	
37 Rb rubidium <small>85.468</small>	38 Sr strontium <small>87.62</small>	39 Y yttrium <small>88.906</small>	40 Zr zirconium <small>91.224(2)</small>	41 Nb niobium <small>92.906</small>	42 Mo molybdenum <small>95.95</small>	43 Tc technetium <small>101.07(2)</small>	44 Ru ruthenium <small>101.07(2)</small>	45 Rh rhodium <small>102.91</small>	46 Pd palladium <small>106.42</small>	47 Ag silver <small>107.87</small>	48 Cd cadmium <small>112.41</small>	49 In indium <small>114.82</small>	50 Sn tin <small>118.71</small>	51 Sb antimony <small>121.76</small>	52 Te tellurium <small>127.60(3)</small>	53 I iodine <small>126.90</small>	54 Xe xenon <small>131.29</small>	
55 Cs caesium <small>132.91</small>	56 Ba barium <small>137.33</small>	57-71 Lanthanoids	72 Hf hafnium <small>178.49(2)</small>	73 Ta tantalum <small>180.95</small>	74 W tungsten <small>183.84</small>	75 Re rhenium <small>186.21</small>	76 Os osmium <small>190.23(3)</small>	77 Ir iridium <small>192.22</small>	78 Pt platinum <small>195.08</small>	79 Au gold <small>196.97</small>	80 Hg mercury <small>200.59</small>	81 Tl thallium <small>204.38</small> [204.38, 204.39]	82 Pb lead <small>207.2</small>	83 Bi bismuth <small>208.98</small>	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon	
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganeson	

Key:

atomic number
Symbol
name
<small>conventional atomic weight</small>
<small>standard atomic weight</small>



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

57 La lanthanum <small>138.91</small>	58 Ce cerium <small>140.12</small>	59 Pr praseodymium <small>140.91</small>	60 Nd neodymium <small>144.24</small>	61 Pm promethium	62 Sm samarium <small>150.36(2)</small>	63 Eu europium <small>151.96</small>	64 Gd gadolinium <small>157.25(3)</small>	65 Tb terbium <small>158.93</small>	66 Dy dysprosium <small>162.50</small>	67 Ho holmium <small>164.93</small>	68 Er erbium <small>167.26</small>	69 Tm thulium <small>168.93</small>	70 Yb ytterbium <small>173.05</small>	71 Lu lutetium <small>174.97</small>
89 Ac actinium	90 Th thorium <small>232.04</small>	91 Pa protactinium <small>231.04</small>	92 U uranium <small>238.03</small>	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016.
Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.