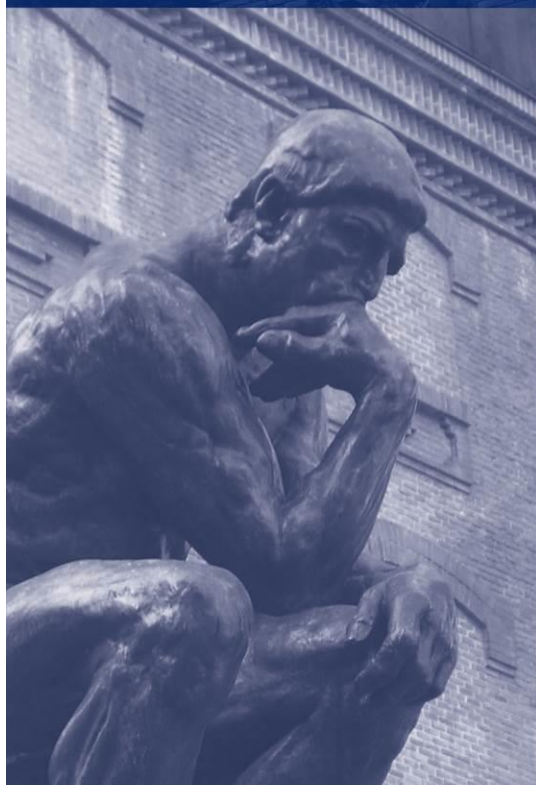


# Energeia

CUADERNO DE INVESTIGACIÓN Energeia, Vol. 17 Nro. 17, 2021



## Índice

Presentación	3
Análisis de compuestos azufrados presentes en Gas Natural, Gas Licuado de Petróleo y Biogás por Cromatografía Gaseosa con Detector Fotométrico de Llama Pulsada (PFPD).	4
Evaluación preliminar del potencial de especies nativas de <i>Salvinia biloba</i> para remover atrazina y carbendazim en muestras de agua	9
Redefiniendo el impacto del análisis conformacional por Boltzmann en la asignación estereoquímica de moléculas polares y flexibles mediante cálculos de RMN	16
Estimación integral de emisiones por motores de combustión en el Aeropuerto Internacional Rosario y de la dispersión en su entorno	25
Evaluación de la incorporación de bagazo cervecero en salchichas veganas	33
Botellas de PET Aplastadas Verticalmente B-PET-AV destinadas a integrar partes constructivas de viviendas económicas. Verificación sobre su contribución a favorecer el bienestar ambiental interior con impacto en la salud de sus habitantes	42
Gestión de la Recolección de Residuos Informáticos en la ciudad de Rosario	50
Pensamiento Computacional en carreras de Ingeniería	59



## Presentación

Presentamos en esta ocasión el número 17 de la revista Energeia. La misma cuenta con ocho artículos. Los tres primeros son producto de las investigaciones llevadas a cabo por el Instituto de Ingeniería Ambiental, Química y Biotecnología Aplicada (INGEBIO), Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, en algunos casos en cooperación con otras instituciones, tales como el Instituto de Química Rosario (CONICET) de la Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas de la Universidad Nacional de Rosario y en algunos casos con la participación de otros docentes de la Facultad de Química e Ingeniería. El primero de ellos se refiere a un estudio de los compuestos azufrados presentes en gas natural, gas licuado de petróleo y biogás, mediante un método optimizado. El segundo de ellos hace referencia al potencial de especies nativas de *Salvinia Biloba* para remover atrazina y carbendazim en muestras de agua, mientras que el tercer artículo presenta el impacto del análisis conformacional por Boltzmann en la asignación estereoquímica de moléculas polares y flexibles mediante cálculos de RMN.

Otros investigadores que se agrupan en el Departamento de Investigación Institucional, por su parte, presentan cinco artículos en esta edición. El primero de ellos, en cooperación con el Centro de Excelencia en Procesos y Productos de Córdoba (CEPROCOR). Córdoba, entidad del CONICET, informa sobre los resultados de una estimación integral de emisiones por motores de combustión en el Aeropuerto Internacional Rosario y de la dispersión en su entorno. En cooperación con el Instituto de Procesos Biotecnológicos y Químicos (IPROBYQ) de la Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas de la Universidad Nacional de Rosario, otro artículo presenta resultados referentes a la incorporación de bagazo cervecero en salchichas veganas.

En el área general del medio ambiente, los investigadores de la Facultad presentan los resultados de estudios referidos al bienestar ambiental interior y salud de técnicas constructivas con botellas PET aplastadas verticalmente B-PET-AV destinadas a integrar partes constructivas de viviendas económicas. En un artículo adicional se resume la gestión de la recolección de residuos informáticos en la ciudad de Rosario. Finalmente, en el último artículo se exponen resultados de un proyecto de investigación e innovación, referido a la inserción del pensamiento computacional en las carreras de Ingeniería.

Esperamos que estos resúmenes sirvan tanto para difundir las actividades de investigación, así como para conectar a investigadores tanto dentro de la misma institución como de otras instituciones para avanzar en proyectos comunes.

Ing. Esp. Stella Maris Andretich  
Decana  
Facultad de Química e Ingeniería del Rosario  
Pontificia Universidad Católica Argentina  
Campus Rosario

## **Análisis de compuestos azufrados presentes en Gas Natural, Gas Licuado de Petróleo y Biogás por Cromatografía Gaseosa con Detector Fotométrico de Llama Pulsada (PFPD)**

### **Analysis of sulfur compounds present in Natural Gas, Liquefied Petroleum Gas and biogas using Gas Chromatography with Pulsed Flame Photometric Detector (PFPD)**

**M. Sol Herrero<sup>1,2,\*</sup>, Diana Hamann<sup>1</sup>, Camila Olivera<sup>1,2,3</sup>, Valentina Girardi<sup>1,2,3</sup>, María Laura Tondo<sup>1,2,3</sup>, Leonardo M. Pérez<sup>1,2,3</sup>, Lucas M. Salvatierra<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup> Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina (UCA-campus Rosario). Av. Pellegrini 3314, 2000 Rosario (Santa Fe), ARGENTINA.

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones en Ingeniería Ambiental, Química y Biotecnología Aplicada (INGEBIO-UCA). Montevideo 3371 (2do piso), 2000 Rosario (Santa Fe), ARGENTINA.

<sup>3</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación. Godoy Cruz 2290 (Piso 9), C1425FQB CABA (Buenos Aires), ARGENTINA.

\* Prof. Dra. María Sol Herrero Av. Pellegrini 3314 (2do piso, Edificio IV), S2002QEO Rosario (Santa Fe), Argentina; e-mail: [mariaherrero@uca.edu.ar](mailto:mariaherrero@uca.edu.ar)

#### **Resumen**

Los compuestos volátiles azufrados, presentes en el gas natural y en el biogás, entre otros, son altamente corrosivos y ocasionan serios problemas en distintos equipos empleados en su procesamiento y producción. La adecuada determinación de dichos compuestos presentes en matrices que contienen grandes cantidades de hidrocarburos es un desafío, especialmente cuando se deben determinar concentraciones a niveles de ppm. La cromatografía gaseosa con detectores específicos para azufre es la técnica mayormente elegida para su cuantificación. En el presente trabajo se optimizó un método que permite determinar compuestos volátiles de azufre utilizando un Cromatógrafo Gaseoso con Detector Fotométrico de Llama Pulsada, PFPD de sus siglas en inglés. Las temperaturas, flujos, condiciones y parámetros del detector fueron fijados con el objetivo de determinar diferentes compuestos azufrados presentes en tres matrices: Gas Natural, Gas Licuado de Petróleo (GLP) y biogás.

**Palabras Clave:** compuestos azufrados, gas natural, biogás, CG/PFPD.

#### **Abstract**

Volatile sulfur compounds, present in natural gas and biogas among others, are highly corrosive and can cause severe damage in the equipment employed in their processing and production. It is a challenge to analyze these compounds adequately in the presence of large amounts of hydrocarbons, specially when concentration of sulfur in ppm level must be determined. Gas Chromatography is an analytical technique widely chosen for this purpose, employing specific sulfur detectors. In this work a method for the determination of volatile sulfur compounds was optimized using gas chromatography with a Pulsed Flame Photometric Detector (PFPD). Temperature, flows, conditions, and detector parameters were set, in order to determine different sulfur compounds present in three hydrocarbon samples: Natural Gas, Liquefied Petroleum Gas and Biogas.

**Keywords:** sulfur compounds, natural gas, biogas, GC/PFPD

## **1. Introducción**

El gas natural y otros tipos de combustibles gaseosos contienen una cantidad variable de diversos compuestos azufrados, los cuales pueden causar daños a instalaciones y equipos por su naturaleza corrosiva; e inhibir y deteriorar los catalizadores utilizados en el procesamiento y producción de gases, y en los procesos petroquímicos. Asimismo, determinados compuestos azufrados sintéticos son agregados como odorantes al gas natural y al gas licuado de petróleo (GLP) por una cuestión de seguridad. Esto se debe a que el metano -tanto como el propano-butano- son inodoros, y no

pueden percibirse con el olfato cuando existe una fuga. Así, la concentración en la que están presentes es crucial, tanto por asegurar su valor mínimo, como por no superar concentraciones que puedan resultar peligrosas para la salud. Por lo tanto, se desprende la importancia de contar con metodologías de medición precisas que permitan cuantificar adecuadamente dichos compuestos.

Por lo general, la determinación de concentraciones se requiere a nivel de partes por millón (ppm), y para ello se utilizan generalmente la cromatografía gaseosa con detectores selectivos para azufre. Sin embargo, el análisis puede ser dificultoso debido principalmente a la co-elución cuando los compuestos azufrados se encuentran en bajas concentraciones en presencia de hidrocarburos (Duvekot, 2008). Existe una variedad de métodos ASTM –*American Society for Testing and Materials*- que pueden aplicarse con este propósito y la principal diferencia entre ellos radica en el detector utilizado.

El Detector Fotométrico de Llama Pulsada, o PFPD de sus siglas en inglés, ha presentado grandes ventajas frente a otros detectores, brindadas principalmente por incorporar al tiempo de emisión dentro de las variables empleadas para separar las especies del carbono, de las del fósforo y el azufre (Amirav y Jing, 1995). Este detector aporta selectividad en matrices con hidrocarburos (el caso del gas natural y biogás), sensibilidad, y respuesta equimolar para azufre (OI Analytical, 2011). La misma es independiente del compuesto del cual este elemento forma parte, por lo que los factores de calibración para distintos compuestos, basados en el contenido de azufre, deberían ser iguales (Kirshen, 2011). La sensibilidad en la detección se ve mejorada debido a la reducción del ruido de fondo de la llama, al ser filtrado en el tiempo, sumado a un aumento en la señal debido a la luminosidad de la llama pulsada y al empleo de filtros ópticos de vidrio coloreados.

El PFPD posee dos cámaras. La cámara de ignición en donde, gracias a un filamento ignitor, se inicia la llama y una cámara de combustión donde un tubo combustor de cuarzo permite la propagación de la llama. Dicha cámara de combustión está conectada al filtro de vidrio y al tubo fotomultiplicador, como se muestra en la Figura 1.

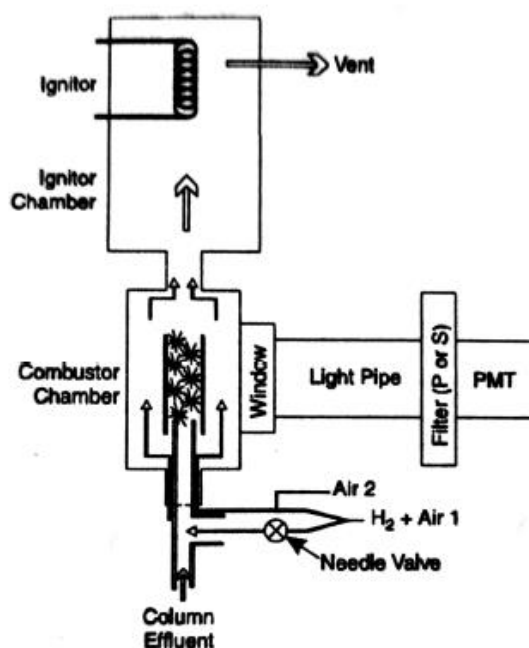
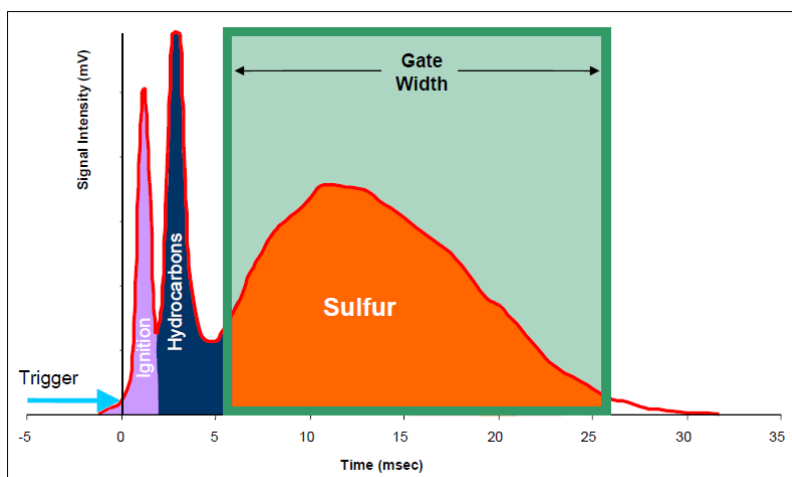


Figura 1: Diagrama del detector PFPD (Firshen, 2011)

El hidrógeno y el aire fluyen al detector de manera que la llama pulse entre 2 y 4 veces por segundo. Durante cada pulso, las emisiones quimioluminiscentes asociadas a la llama se producen solamente en los primeros 3-4 milisegundos mientras que las emisiones asociadas a  $S_2^*$  (dímero de azufre excitado térmicamente) se producen desde aproximadamente los 4 a 16 milisegundos (Kirshen, 2011). De esta manera pueden evaluarse las emisiones en función del tiempo en cada pulso de la llama, generando una curva característica mostrada en la Figura 2.



**Figura 2:** Emisión característica PFPD (Branston-Cook, 2006)

La diferencia en los tiempos de emisión se utiliza para definir la “ventana de integración”, de forma tal que solo las señales emitidas durante el “ancho de la ventana”, es decir durante los 4 a 16 milisegundos desde el inicio de las emisiones de un pulso, son registradas y procesadas para la cuantificación del azufre.

El empleo de este detector va a requerir que se especifique el “retraso de la ventana”, es decir el tiempo desde el inicio de la emisión a partir del cual se registran y procesan las señales correspondientes a  $S_2^*$ ; y el “ancho de la ventana”, es decir el tiempo durante el cual se registran y procesan las señales correspondientes a  $S_2^*$ , para cada pulso de la llama. Es evidente que la sensibilidad y precisión dependen fundamentalmente de estos parámetros, por lo que su adecuada determinación es crucial al momento de optimizar el método de análisis.

Este trabajo describe el proceso de optimización e implementación de un método para la determinación de compuestos azufrados en gas natural, GLP y biogás generado en el instituto INGENBIO de la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario – UCA.

## 2. Metodología

Las determinaciones se realizaron utilizando un cronógrafo gaseoso Varian CP-3800 equipado con un Detector Fotométrico de Llama Pulsada (PFPD) y filtro para azufre. Los analitos fueron separados con una columna capilar CP-5 CB de 60 metros de largo, 0,53 mm de diámetro interno y de 5  $\mu\text{m}$  de espesor del film (Chrompack, Sweden). Las muestras fueron inyectadas con una válvula VICI Valco de 6 puertos para inyección gaseosa con un actuador con aire, con un loop de 1 ml. Todas las cañerías y partes son de acero inoxidable y/o se encuentran inertizadas de manera de evitar que los compuestos azufrados se adhieran (interfiriendo con la adecuada cuantificación) y corroan el cromatógrafo. El cromatógrafo cuenta con un inyector Split/Splitless.

Las condiciones de temperaturas, flujos y tiempos fueron optimizadas utilizando muestras de gas natural y GLP provistas por Litoral Gas, S.A.; y con muestras de biogás generado en biorreactores anaeróbicos propios, instalados en la planta piloto de la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario – UCA.

Las temperaturas, flujos de gases y parámetros del detector se establecieron inicialmente las condiciones propuestas por dos notas de aplicación de Agilent (Duvekot, 2008 y Kirshen, 2011) y la norma ASTM 6228.

Con estos parámetros iniciales se realizaron inyecciones de gas natural, y sistemáticamente fueron modificándose las condiciones para lograr encontrar aquella combinación que permitiera separar adecuadamente los compuestos azufrados.

Una vez lograda la optimización para gas natural se comprobó estos parámetros y condiciones proporcionaran una respuesta adecuada para GLP y biogás.

El biogás se caracteriza por contener principalmente sulfuro de hidrógeno, pero no es el único compuesto azufrado volátil que puede estar presente. Las concentraciones de dicho compuesto pueden variar desde cientos de ppm a miles, esta particularidad requiere que para su cuantificación por cromatografía gaseosa sea necesaria una dilución previa de las muestras. Las diluciones de las muestras de biogás se realizaron utilizando nitrógeno (que no emite señal cuantificable por el PFPD). Los volúmenes de los gases se determinaron con jeringas herméticas específicas; y las mismas se utilizaron para la introducción de las muestras a la válvula de inyección. En este sentido también se utilizaron dos condiciones de “Split” para el biogás: un Split alto para la determinación de sulfuro de hidrógeno; y la



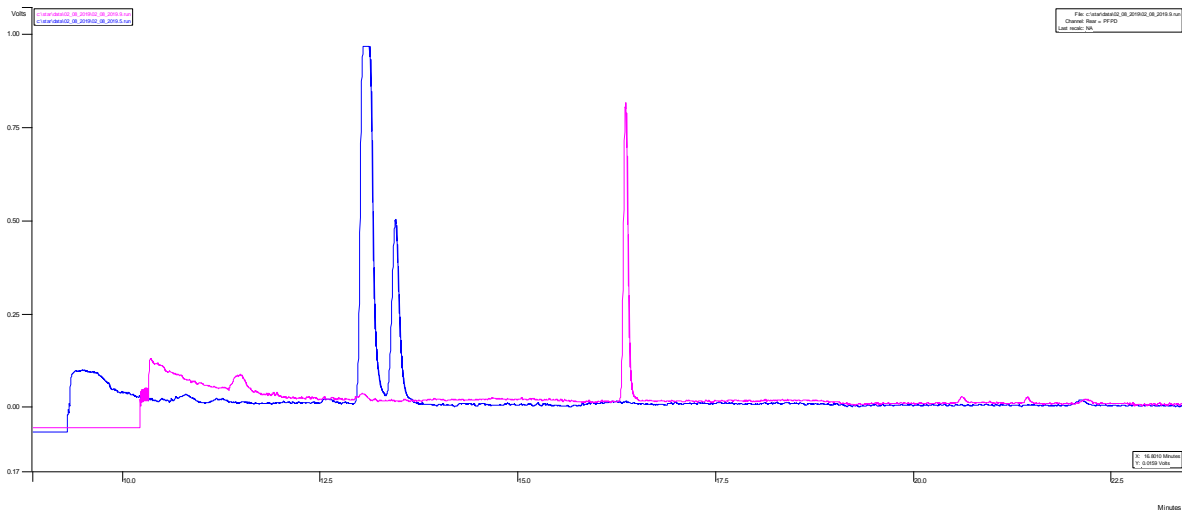
misma muestra es inyectada por segunda vez con un Split bajo, para la determinación de otros compuestos azufrados presentes en menor proporción.

### 3. Resultados

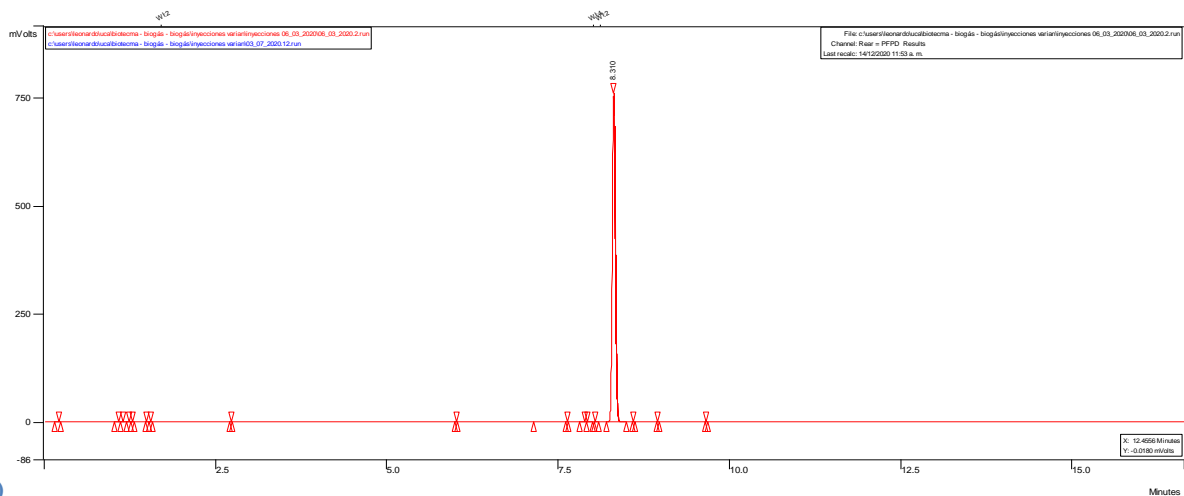
Como resultado de la optimización se obtuvieron las siguientes condiciones que permiten una adecuada separación de los compuestos volátiles azufrados presentes en las matrices con hidrocarburos estudiadas:

- **Válvula de Inyección Gaseosa:** se mantuvo a 120 °C para evitar la condensación de los compuestos gaseosos, temperatura máxima a la cual puede operarse dicha válvula.
- **Puerto de Inyección:** se mantuvo a 200 °C. El Split dependerá de la concentración de los compuestos azufrados, es posible que sean necesarias más de una inyección variando el Split para una misma muestra. Para gas natural y GLP, en general un Split de 1:5 es adecuado. Para biogás un Split 1:100 o aproximado para la determinación de sulfuro de hidrógeno y 1:10 para otros compuestos azufrados fueron utilizados.
- **Columna:** El gas carrier utilizado fue helio, y se utilizó un flujo constante de 2 ml/min. La temperatura de la columna fue variada utilizando la siguiente rampa: 40 °C iniciales, que se mantienen por 1 min, luego una variación de 15 °C/min hasta 200 °C que se mantienen por 5 minutos.
- **Detector:** La temperatura del detector se mantiene constante a 250 °C. El voltaje del fotomultiplicador se fijó en 570 V; el “retraso de la ventana” fue de 6 mseg y el “ancho de la ventana” de 20 mseg. Los flujos de gases del detector se fijaron en 17.3 ml/min para el Aire1, 13,4 ml/min para el H<sub>2</sub>, y 9,7 ml/min para el Aire2.

A continuación, se muestran los cromatogramas obtenidos para cada una de las matrices analizadas:



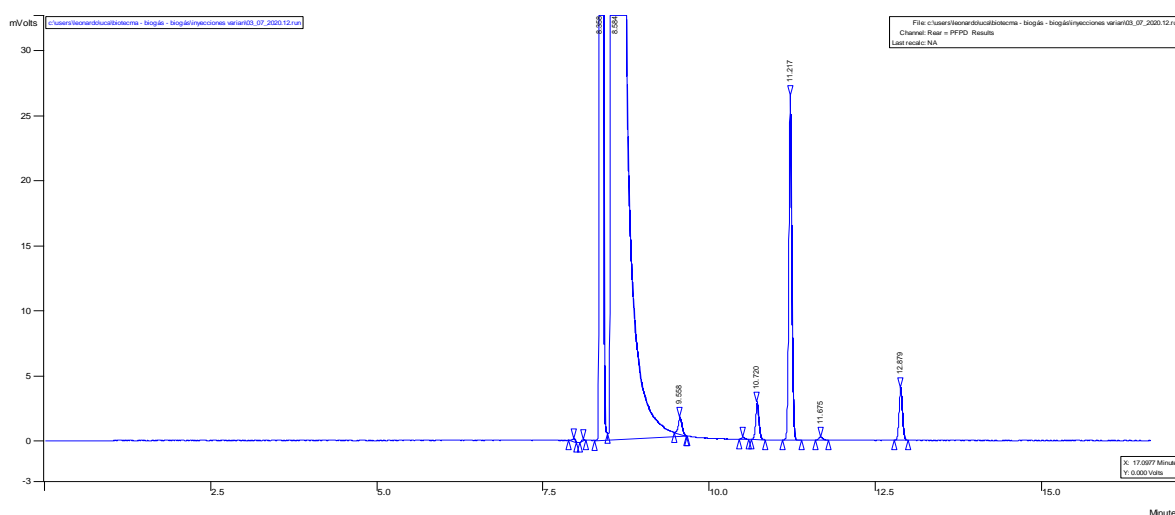
**Figura 3:** Cromatogramas correspondientes a una medición de Gas Natural (Azul) y GLP



(Fucsia)

**Figura 4:** Cromatograma de una muestra de Biogás, con una alta dilución que permite identificar el pico correspondiente al sulfuro de hidrógeno, compuesto mayoritario.





**Figura 5:** Cromatograma correspondiente a una muestra de biogás, con una baja dilución que permite cuantificar los compuestos azufrados distintos del sulfuro de hidrógeno.

#### 4. Conclusiones

El empleo de la cromatografía gaseosa con PFPD brinda ventajas significativas para el análisis de compuestos azufrados, especialmente en aquellas matrices en las que se encuentran combinados con hidrocarburos. Sin embargo, la adecuada optimización del método y parámetros del equipo es fundamental para brindar una cuantificación confiable y precisa.

Esta metodología brinda la posibilidad de analizar la presencia de compuestos azufrados, distintos del sulfuro de hidrógeno, presentes en biogás. El general los detectores desarrollados para biogás, sólo cuantifican sulfuro de hidrógeno, por lo que esta metodología es superadora. Debe señalarse en este sentido que la dilución que debe realizarse para no saturar el detector y la columna puede introducir errores significativos, por lo que esta etapa previa al análisis es fundamental.

Actualmente se cuenta con dos patrones que se utilizarán para la identificación y cuantificación de los compuestos azufrados ya detectados en la primera etapa del trabajo.

#### 5. Bibliografía

- Amirav, A. and Hongwu Jing (1995). Pulsed Flame Photometer Detector for Gas Chromatography. *Anal. Chem.* 67, 3305-3318.
- Anderson, F., Karlsson, A., and Svensson, B. (2004). Occurrence and Abatement of Volatile Sulfur Compounds during Biogas Production. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 54, 855-861.
- ASTM (2003). D6228: Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Flame Photometric Detection. ASTM International.
- Bramston-Cook, R. (2006). Auto Gain with Pulsed Flame Photometric Detector on Varian CP3800. Lotus Consulting, Lotus Flower, Inc.
- Duvekot, C. (2008). GC Analysis of Sulfur Components in Natural Gas using a Pulsed Flame Photometric Detector. Application Note SI-01310. Varian Inc.
- Kirshen, N. (2011). The Determination of Sulfur Gases in Natural Gas with Pulsed Flame Photometric Detector (PFPD). GC Application Note, Number 60. Varian Inc.
- Li, X., Xiong, N., Wang, X., Dai, X., Guo, Y., and Dong, B. (2020). New insight into volatile sulfur compounds conversion in anaerobic digestion of excess sludge: Influence of free ammonia nitrogen and thermal hydrolysis pretreatment. *Journal of Cleaner Production* 277, 123366
- O.I. Analytical (2011). Determination of Sulfur in Natural Gas by ASTM D 6228-11 Using a Pulsed Flame Photometric Detector (PFPD). Application Note 36710111. O.I. Analytical.

## Evaluación preliminar del potencial de especies nativas de *Salvinia biloba* para remover atrazina y carbendazim en muestras de agua

El presente trabajo ha sido seleccionado con el premio al **mejor trabajo** en formato póster (“**BEST POSTER AWARD**”) durante el **II International Congress on Water and Sustainability (ICWS 2021)** celebrado en Terrassa (Barcelona, España) durante los días 24 al 26 de Marzo de 2021.

**Dana B. Loureiro**<sup>1</sup>, **Luciana D. Lario**<sup>1,2,3</sup>, **M. Sol Herero**<sup>1,2</sup>, **Iván Carralero Bon**<sup>2,3</sup>,  
**Lucas M. Salvatierra**<sup>1,2,3</sup>, **Leonardo M. Pérez**<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina (UCA-campus Rosario). Av. Pellegrini 3314, 2000 Rosario (Santa Fe), ARGENTINA.

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones en Ingeniería Ambiental, Química y Biotecnología Aplicada (INGEBIO-UCA). Montevideo 3371 (2<sup>do</sup> piso), 2000 Rosario (Santa Fe), ARGENTINA.

<sup>3</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación. Godoy Cruz 2290 (Piso 9), C1425FQB CABA (Buenos Aires), ARGENTINA.

\* Prof. Dr. Leonardo Martín Pérez. Av. Pellegrini 3314 (2<sup>do</sup> piso, Edificio IV), S2002QEO Rosario (Santa Fe), Argentina; e-mail: [leonardoperez@uca.edu.ar](mailto:leonardoperez@uca.edu.ar)

### Resumen.

Se evaluó la capacidad de especímenes autóctonos de *Salvinia biloba* para eliminar atrazina y carbendazim en muestras de agua contaminadas artificialmente con el fin de seleccionar plantas nativas para su empleo en sistemas de remediación de aguas impactadas con pesticidas. Los experimentos se llevaron a cabo durante 20 días ( $23 \pm 2$  °C, 100 lm/W de intensidad lumínica, fotoperíodo de 12 h) en recipientes de vidrio conteniendo agua desionizada contaminada con 0; 5,0; 10,0 o 20,0 mg/L de atrazina o carbendazim. Se observó una disminución en el crecimiento de la biomasa de todas las macrófitas expuestas a los pesticidas. La exposición a atrazina mostró mayores efectos fitotóxicos en las plantas tratadas demostrando una alta sensibilidad de *S. biloba* a este herbicida. Notablemente, se observó una menor clorosis y necrosis en las plantas expuestas a carbendazim, incluso a la concentración más alta del fungicida ensayada (*i.e.*, 20 mg/L). En general, *S. biloba* presentó un bajo potencial de eliminación de ambos pesticidas, siendo éste además negativamente afectado al aumentar la concentración de atrazina y carbendazim en las muestras de agua. El espectro infrarrojo (FTIR-ATR) obtenido para la biomasa de *S. biloba* mostró la presencia de diferentes grupos funcionales (*e.g.*, carboxilo, fosfato, amida, hidroxilo, sulfato) en la superficie de la planta que podrían estar involucrados en la biosorción de los pesticidas a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$ , enlaces de hidrógeno, intercambio iónico y atracciones electrostáticas. En conclusión, la capacidad de *S. biloba* para eliminar atrazina y carbendazim en ambientes acuáticos contaminados con estos pesticidas parece ser limitada.

**Palabras claves:** atrazina, carbendazim, *Salvinia biloba*, fitorremediación, biosorción.

### Abstract.

The potential of autochthonous free-floating *Salvinia biloba* specimens was assessed in order to select native plants for use in remediation of atrazine and carbendazim polluted waters. Experiments were carried out over 20 days ( $23 \pm 2$  °C, 100 lm/W light intensity, 12 h photo-period) in glass vessels containing deionized water contaminated with 0; 5.0; 10.0 and 20.0 mg L<sup>-1</sup> of atrazine or carbendazim. A decrease in biomass growth was observed in all macrophytes exposed to the pesticides. Atrazine showed higher toxic effects evidenced by the symptomatology developed by the plants, demonstrating the high sensitivity of *S. biloba* to this herbicide. Noticeably, lower chlorosis and necrosis were observed in *S. biloba* specimens treated with carbendazim, even at the higher concentration tested. In general, *S. biloba* presented a low potential for both atrazine and carbendazim removal. In addition, the percentage of pesticides removed from the solution decreased when the plants were exposed to higher concentrations of the pollutants. This fact probably resulted from the processes of pesticide adsorption by plant biomass. The FTIR-ATR spectrum obtained for *S. biloba* showed the presence of different functional groups (*e.g.*, carboxyl, phosphate, amide, hydroxyl, sulphate) on the plant surface that could be involved in pesticide biosorption through  $\pi$ - $\pi$  interactions, hydrogen bonding, acid-base behavior, ion-exchange properties, and electrostatic attractions. In conclusion, *S. biloba* was not much effective in removing atrazine and carbendazim from water samples. Therefore, the use of these native macrophytes to remediate aquatic environments contaminated with these pesticides seems to be limited.

**Keywords:** atrazine, carbendazim, *Salvinia biloba*, phytoremediation, biosorption.

## 1. Introducción

En las últimas décadas, el sector agrícola argentino ha crecido en forma exponencial siendo la producción de trigo, soja y maíz algunas de las actividades más destacadas, con un incremento en la demanda de granos cercana al 250% (Sturzenegger, 2015). Sin embargo, la agricultura moderna también ha multiplicado los impactos negativos sobre el medioambiente, siendo responsable de numerosos problemas de contaminación y daños a los ecosistemas. En este sentido, el uso masivo y excesivo de fertilizantes y plaguicidas ha derivado en la contaminación de numerosos cursos de aguas naturales, principalmente a causa del arrastre de estos compuestos por la escorrentía superficial. La diseminación de agroquímicos no sólo es capaz de provocar mortandad de peces y otros seres vivos, sino que además impacta severamente en la salud de la población (Köhler y Triebkorn, 2013). Se ha demostrado que muchos acuíferos ubicados en zonas agrícolas de nuestro país se encuentran seriamente contaminados con niveles de pesticidas altamente perjudiciales para la salud (Gianelli y col., 2010; Larsen y col., 2013; Bedmar y col., 2015). Datos oficiales revelan que alrededor del 80% de las intoxicaciones por plaguicidas están relacionadas con el uso indebido de herbicidas, insecticidas y fungicidas ([www.msal.gov.ar](http://www.msal.gov.ar)).

En particular, el herbicida atrazina ([2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-s-triazina] (Fig. 1A) es el segundo herbicida más utilizado en el mundo después del glifosato. En nuestro país, se aplica principalmente en cultivos de maíz, soja y sorgo, con dosis que varían entre 1 y 2 kg/ha (Álvarez y col., 2015). La atrazina es un serio contaminante ambiental debido a su baja biodegradabilidad (Chan y Chu, 2005). Se han detectado niveles de atrazina de hasta 40 µg/L en agua de río, y en concentraciones aún más elevadas, de hasta 1 mg/L, en aguas adyacentes a campos tratados, así como en aguas subterráneas (Graymore y col., 2001).

Actualmente, el uso de atrazina es bastante controversial, principalmente debido a su elevada persistencia en aguas (Van Der Kraak y col., 2014). Si bien existen numerosos trabajos que abordan el estudio del vínculo entre la exposición a este pesticida y la inducción de alteraciones sobre el sistema nervioso central, el sistema endocrino, las funciones hepáticas y renales, y la progresión al cáncer; hasta ahora ninguno de estos reportes han sido del todo concluyentes (Boffetta y col., 2013; Goodman y col., 2014). Sin embargo, su empleo en la Unión Europea (UE) ha quedado excluido desde el 2005.

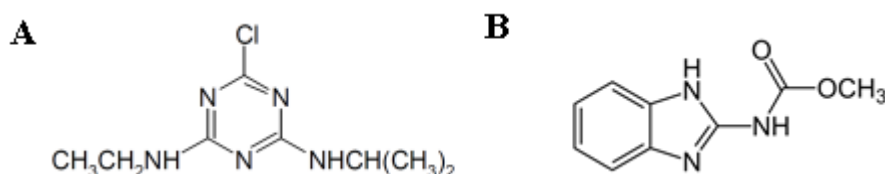


Fig. 1. Estructuras químicas de los pesticidas atrazina (A) y carbendazim (B).

Por su parte, el carbendazim (2-metoxicarbamoil-benzimidazol) es un fungicida de amplio espectro perteneciente al grupo de los benzimidazoles (Fig. 1B). En nuestro país, se utiliza principalmente para controlar infecciones fúngicas en cultivos de cereales, frutas y hortalizas (Yossen y Conles, 2014). Las concentraciones aconsejadas para su aplicación rondan entre 120 a 600 g/ha, dependiendo del tipo de cultivo. Sin embargo, su predominio en el ambiente es mucho más elevado ya que otros plaguicidas químicamente relacionados y de amplio uso, tales como benomilo y metiltiofanato, se degradan a carbendazim (Grujic y col., 2005). Se ha comprobado que la exposición crónica a este fungicida provoca daños a la salud, ya que actúa como disruptor endócrino ocasionando alteraciones reproductivas, tales como malformaciones en fetos, esterilidad, e incluso cáncer (Rama y col., 2014). En este sentido, la UE ha establecido límites máximos en la cantidad de residuos de carbendazim presente en alimentos (Commission Directive 98/82/EC); mientras que en los Estados Unidos su uso ya no está permitido. Sin embargo, el carbendazim es uno de los cuatro biocidas que mayor impacto ambiental causa en nuestro país, detrás del glifosato, clorpirifós y endosulfán (Falasca y col., 2012). Por lo tanto, la búsqueda de nuevas herramientas de contención del daño provocado por la presencia de pesticidas en el ambiente es un área de gran interés y de creciente demanda.

En este contexto, el potencial que ofrecen las técnicas de biorremediación para la remoción de sustancias tóxicas en aguas contaminadas cobra inmensa relevancia. En particular, las estrategias de fitorremediación donde se utilizan diferentes especies de plantas para remover, mineralizar o estabilizar contaminantes han sido ampliamente validadas (Delgadillo y col., 2011). En especial, resulta de particular interés el estudio de aquellos tipos de biomasa abundantes en la naturaleza, de fácil acceso y/o rápido crecimiento, tales como algas o plantas acuáticas que se encuentran en grandes cantidades en los ríos o mares de Argentina (Wessels Perelo, 2010). En este sentido, las plantas acuáticas han cobrado cada vez más relevancia para la eliminación y recuperación de aguas superficiales contaminadas con toxinas orgánicas, metales pesados y diferentes compuestos químicos, debido a su elevada eficiencia, bajo costo y gran biodisponibilidad (Erakhrumen y Agbontalor, 2007). Más aún, existen plantas naturalmente resistentes a herbicidas, lo cual indica que existen mecanismos de tolerancia que facilitan el empleo de estas especies en programas de fitorremediación (Guimarães y col., 2011).

En nuestra región, particularmente sobre los márgenes del Río Paraná, existe una extensa y abundante zona de humedales cuya variada vegetación posee un gran potencial para la captación de contaminantes. En particular, las plantas acuáticas del género *Salvinia* han demostrado ser altamente eficientes para la captación de metales pesados y metaloides (Prado y col., 2016; Tello Zevallos y col, 2018; Castillo Loría y col, 2019; Emiliani y col., 2020). Sin embargo, su capacidad para eliminar pesticidas no ha sido explorada en profundidad; menos aún, con las especies autóctonas que crecen en los ecosistemas locales. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue el de evaluar el potencial de macrófitas autóctonas de *Salvinia biloba* para eliminar atrazina y carbendazim en muestras de agua contaminadas artificialmente, con el fin de seleccionar aquellas especies nativas con potencial para ser utilizadas en sistemas de remediación de ambientes acuáticos impactados con pesticidas.

## 2. Materiales y Métodos

### 2.1. Obtención de plantas acuáticas

Los especímenes de *Salvinia* utilizados en el presente estudio fueron recolectados de una laguna natural ubicada en un parador turístico de la provincia de Entre Ríos (Argentina) localizado en las coordenadas geográficas 32°52'35" de Latitud Sur y 60°40'33" de Longitud Oeste. La clasificación del material vegetal como perteneciente a la especie *S. biloba* se realizó conforme a sus características taxonómicas mediante la evaluación de diferentes claves dicotómicas de acuerdo a Castillo-Loría y col. (2019). Los ejemplares se recogieron a orillas de la laguna y se colocaron en un recipiente de plástico junto con agua del lugar para mantener las características de su ambiente. Posteriormente, se trasladaron a la planta piloto de la Fac. de Química e Ingeniería (UCA-sede Rosario) conservándose a temperatura ambiente en peceras de vidrio conteniendo una mezcla de agua de red municipal y agua de la laguna (Fig. 2).



**Fig. 2.** A) Ejemplar de *S. biloba* colectado en los márgenes del Río Paraná (Entre Ríos, Argentina); B y C) Peceras de conservación y reproducción de macrófitas seleccionadas ubicadas en la planta piloto de la Fac. de Química e Ingeniería (UCA-Rosario).

### 2.2. Evaluación de la capacidad fitorremediadora de pesticidas

La capacidad de *S. biloba* para eliminar atrazina y carbendazim en muestras de agua contaminadas artificialmente se evaluó en sistemas en lotes como los mostrados en la Fig. 3. En cada unidad experimental conteniendo 400 mL de solución, se colocaron 20,0 g de material vegetal, previamente lavado durante 10 min. con abundante agua desmineralizada con el fin de eliminar todo tipo de residuo que pudieran interferir con el estudio. A partir de soluciones patrón (100 mg/L) de atrazina y carbendazim preparadas en Metanol (Merck, Alemania) se realizaron diluciones adecuadas para obtener concentraciones finales de 5,0, 10,0 y 20,0 mg/L por unidad experimental. Para cada concentración de pesticida analizada se trabajó por duplicado ( $n = 2$ ). Los experimentos se llevaron a cabo durante 20 días a  $23 \pm 2$  °C y con una intensidad lumínica de 100 lm/W (fotoperíodo luz:oscuridad de 12 h). Además, se incluyeron dos tipos de controles: *i*) un recipiente conteniendo muestra de agua contaminada con pesticidas pero sin la adición de biomasa y, *ii*) un recipiente conteniendo biomasa en contacto con agua no contaminada con pesticidas.



**Fig. 3.** Fotografías representativas de los sistemas en lote utilizados para la evaluación de la capacidad fitorremediadora de pesticidas por especímenes autóctonos de *S. biloba*.

### 2.3. Cuantificación de pesticidas

La cuantificación de la concentración residual de atrazina y carbendazim en las muestras de agua se realizó mediante cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) utilizando un equipo Agilent Technologies 1100 Series con



detector UV-Visible ( $\lambda_{\max}=254$  nm). Brevemente, se tomaron 10,00 mL de muestras de agua de cada sistema luego de 20 días de exposición a los pesticidas y se centrifugaron a 5000xg durante 5 min. Luego de filtrar las muestras para eliminar posibles restos de material particulado, se inyectaron 20  $\mu$ L en una columna Agilent Eclipse XDB-C8 mantenida a 40 °C, utilizando como fase móvil una mezcla isocrática de Metanol:Agua (55:45, v/v) a una velocidad de flujo de 1 mL/min.

#### 2.4. Evaluación del impacto toxicológico sobre la biomasa de *S. biloba*

La tolerancia de las macrófitas seleccionadas a la toxicidad generada por la presencia de pesticidas en el agua de contacto se evaluó mediante la visualización periódica de los especímenes de *S. biloba*, y su posterior registro fotográfico, con el fin de detectar áreas de clorosis y necrosis en el tejido vegetal.

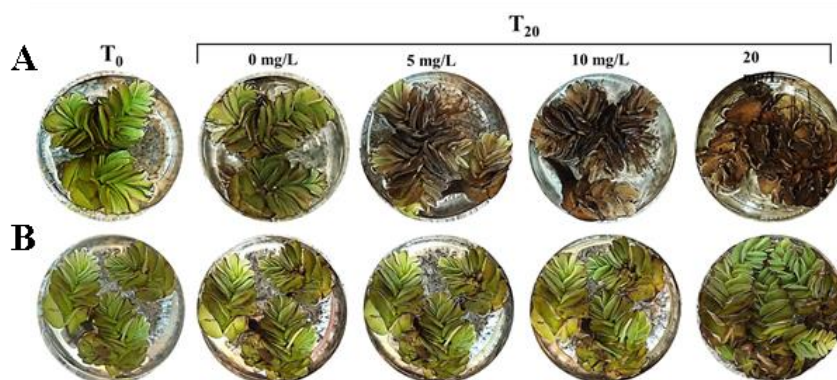
#### 2.5. Análisis por espectroscopia FTIR-ATR de la superficie vegetal

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) en el modo de reflectancia total atenuada (ATR) fueron obtenidos empleando un equipo IR Prestige-21 (Shimadzu, Tokio, Japón) con el fin de examinar los grupos activos presentes en la biomasa de *S. biloba* potencialmente involucrados en la interacción superficial con los pesticidas. Se realizaron un total de 20 espectros en un rango de registro de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$  (Tello Zevallos y col., 2018).

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1. Fitotoxicidad de atrazina y carbendazim en especies nativas de *S. biloba*

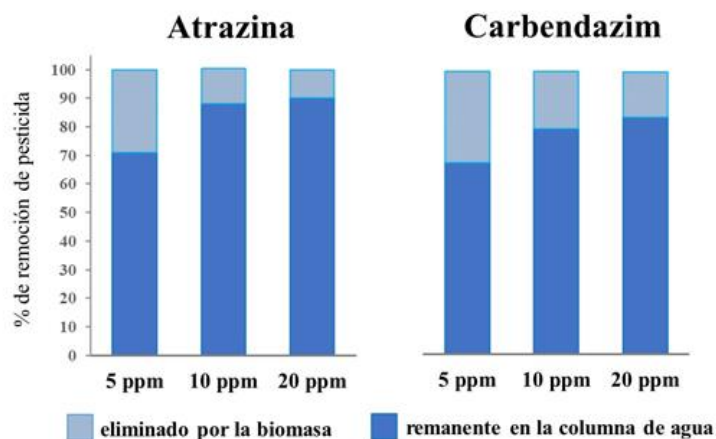
En general, se observó una disminución en el desarrollo de la biomasa vegetal en todas las macrófitas expuestas a los plaguicidas luego de 20 días de exposición a diferencia de lo observado en las plantas control, en las cuales incluso pudo evidenciarse la presencia de nuevos brotes. Sin embargo, la atrazina mostró mayores efectos fitotóxicos en la biomasa de *S. biloba* evidenciados por la alta sintomatología desarrollada por las plantas, demostrando una mayor sensibilidad de estas macrófitas a la acción del herbicida (Fig. 4). Notablemente, se observó una menor clorosis y necrosis en las hojas de *S. biloba* tratadas con carbendazim, aún a la concentración de 20,0 mg/L del pesticida. Estos resultados son compatibles con su acción fungicida, a diferencia de la acción herbicida reportada para la atrazina. Más aún, se ha demostrado que el mecanismo de acción de la atrazina en las plantas susceptibles involucra la interacción con una proteína de unión a quinona ubicada en el fotosistema II, inhibiendo el transporte de electrones necesario para los procesos fotosintéticos (Sene y col., 2010).



**Fig. 4.** Fotografías representativas de los efectos fitotóxicos desarrollados por especies nativas de *S. biloba* luego de 20 días de exposición a (A) atrazina o (B) carbendazim.

#### 3.2. Eliminación de pesticidas por especímenes nativos de *S. biloba*

*S. biloba* presentó un bajo potencial de eliminación para ambos pesticidas. Además, el porcentaje de atrazina y carbendazim removido de la solución disminuyó a medida que aumentó la concentración de plaguicidas en la muestra (Fig. 5). Los mejores rendimientos se obtuvieron cuando las plantas fueron tratadas con 5,0 mg/L de atrazina o carbendazim, alcanzándose una tasa de remoción cercana al 30% para ambos pesticidas. Sin embargo, al aumentar su concentración a 10,0 mg/L y 20,0 mg/L, el potencial de fitorremediación de *S. biloba* cayó por debajo del 20%; siendo esta caída aún más notoria para la remoción de atrazina. Este resultado es compatible con la mayor fitotoxicidad desarrollada por las plantas expuestas al herbicida descrita en la Fig. 4.

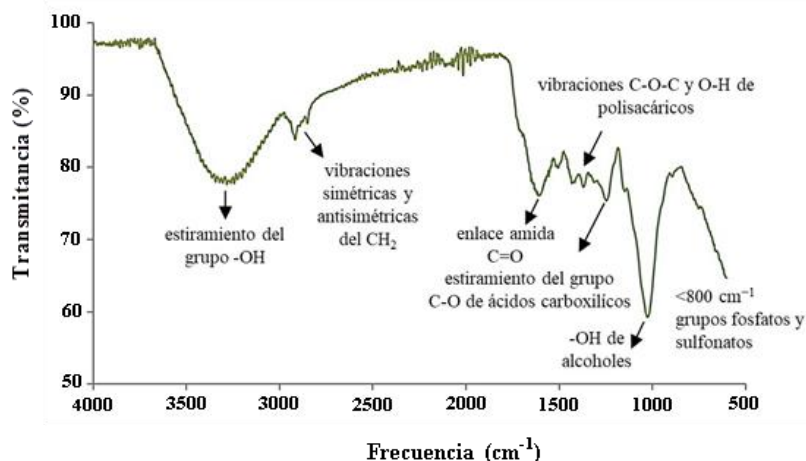


**Fig. 5.** Porcentajes de eliminación de atrazina y carbendazim por macrófitas nativas de *S. biloba* luego de 20 días de exposición.

Los resultados mostrados en la Fig. 5 probablemente se encuentren asociados con procesos de adsorción superficial de los plaguicidas sobre la biomasa de *S. biloba* (i.e., biosorción). En este sentido, [Cejudo-Espinosa y col. \(2009\)](#) describieron una fuerte interacción de atrazina con las raíces de *Typha domingensis*, *Sagittaria lancifolia* y *Echinochloa pyramidalis* empleadas en el diseño de sistemas de humedales artificiales utilizados en la remoción de pesticidas. Estos autores reportaron que cerca de un 40% del pesticida quedó retenido en las raíces de las plantas, siendo este fenómeno dependiente de la especie vegetal, así como de la concentración y el tiempo de exposición al pesticida. Al final de sus ensayos, los autores reportaron una concentración de atrazina retenida en las raíces de *E. pyramidalis* y *T. domingensis* de 8,47 mg/L y 14,39 mg/L, respectivamente. En ambos casos, el fenómeno de adsorción pudo ser descrito satisfactoriamente aplicando el modelo de Langmuir.

Por su parte, [Guimarães y col. \(2011\)](#) determinaron el potencial de las macrófitas *Azolla caroliniana*, *Salvinia minima* y *Lemna gibba* para su empleo en la recuperación de aguas contaminadas con atrazina. Estos autores llevaron a cabo sus experiencias en condiciones de invernadero durante 6 días, en macetas conteniendo una solución nutritiva contaminada con diferentes concentraciones de atrazina (entre 0,01 a 10,0 mg/L). Los autores reportaron una buena capacidad de remoción del pesticida por *A. caroliniana* y *L. gibba*, principalmente por procesos de adsorción. Sin embargo, observaron una disminución en la cantidad de biomasa desarrollada, así como algunos signos visibles de toxicidad, sugiriendo que la eliminación del contaminante podría deberse a interacciones del pesticida con la biomasa muerta. Por lo tanto, nuestros resultados (Fig. 4 y 5) son compatibles con estos antecedentes.

Adicionalmente, el espectro de FTIR-ATR obtenido a partir de una muestra de biomasa seca de *S. biloba* muestra la existencia de diferentes grupos funcionales (e.g., carboxilo, fosfato, amida, hidroxilo, sulfato) en la superficie de la planta que podrían estar involucrados en la biosorción de atrazina y carbendazim a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$ , enlaces de hidrógeno, reacciones de tipo ácido-base, intercambio iónico y atracciones electrostáticas (Fig. 6). Estos resultados son compatibles con los reportados por [Adki y col. \(2011\)](#) quienes demostraron la capacidad de *Blumea malcolmii* Hook para eliminar carbendazim, diuron y octilina empleando técnicas espectrales (FTIR y UV), sugiriendo que *Blumea* podría emplearse de forma segura en la fitorremediación de pesticidas.



**Fig. 6.** Espectro FTIR-ATR de la biomasa de *S. biloba*.

Por otro lado, muchas plantas pueden adsorber compuestos orgánicos, metabolizarlos y liberar exudados que estimulan la proliferación de comunidades microbianas que viven en asociación simbiótica con las raíces de las plantas, y que podrían estar involucradas en la degradación ulterior de pesticidas y contaminantes orgánicos en la rizosfera (Burken y Schnoor, 1996; Alkorta y Garbisu, 2001; Supreeth y Raju, 2017). Por lo tanto, si bien nuestros resultados muestran que la capacidad de *S. biloba* para eliminar atrazina y carbendazim fue algo limitada, se requieren aún más estudios para concluir acerca del potencial de estas macrófitas nativas para ser empleadas en la remediación de aguas contaminadas con pesticidas.

#### 4. Conclusiones

Macrófitas autóctonas pertenecientes al género *S. biloba* recolectadas de ambientes naturales locales mostraron un bajo potencial para la eliminación de atrazina y carbendazim en muestras de agua. La remoción de estos contaminantes estuvo asociada principalmente a un mecanismo de biosorción a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$ , enlaces de hidrógeno, intercambio iónico y atracciones electrostáticas entre los pesticidas y diferentes grupos funcionales presentes en la biomasa vegetal. Por otro lado, se observó un menor grado de clorosis y necrosis en las hojas de las plantas expuestas a carbendazim respecto a la acción fitotóxica provocada por la presencia de atrazina en el medio. Si bien, la capacidad de *S. biloba* para eliminar ambos plaguicidas fue limitada, aún se necesitan más estudios que evalúen el potencial de esta especie nativa, y/o de las comunidades microbianas asociadas simbióticamente a sus raíces, para concluir acerca de la conveniencia de incluir este género vegetal en el diseño de sistemas de tratamiento orientados a la remediación de acuíferos contaminados con pesticidas.

#### Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la *Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica* (ANPCyT) y a la *Pontificia Universidad Católica Argentina* (UCA) por los fondos recibidos para la ejecución del presente trabajo (código de proyecto PICTO-2017-0060, Resol. Nro. 094/18 FONCyT-ANPCyT). Asimismo, la Dra. Dana B. Loureiro y el Lic. Iván Carralero Bon desean expresar su gratitud al *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas* (CONICET, Argentina) por los fondos destinados a su formación.

#### Referencias

- Adki, V.S., Shedbalkarb, U.U., Jagtapa, U.B., Jadhava, J.P., Bapata, V.A. (2011). Detoxification of a carcinogenic paint preservative by *Blumea malcolmii* Hook cell cultures. *Journal of Hazardous Materials*, 191: 150-157.
- Alkorta, I. & Garbisu, C. (2001). Phytoremediation of organic contaminants in soils. *Bioresource Technology*, 79(3): 273-276.
- Álvarez, N.B., Avigliano, L., Mac Loughlin, C., Rodríguez, E.M. (2015). The adverse effect of the herbicide atrazine on the reproduction in the intertidal varunid crab *Neohelice granulata* (Dana, 1851). *Regional Studies in Marine Science*, 1:1-6.
- Bedmar, F., Gianelli, V., Angelini, H., Viglianchino, L. (2015). Riesgo de contaminación del agua subterránea con plaguicidas en la cuenca del arroyo El Cardalito, Argentina. *Revista de investigaciones agropecuarias*, 41(1):70-81.
- Boffetta, P., Adami, H.O., Berry, S.C., Mandel, J.S. (2013). Atrazine and cancer: a review of the epidemiologic evidence. *European Journal of Cancer Prevention*, 22(2): 169-180.
- Burken, J.G. & Schnoor, J.L. (1996). Phytoremediation: plant uptake of atrazine and role of root exudates. *Journal of Environmental Engineering*, 122: 958-963.
- Castillo Loría, K., Emiliani, J., Herrero, M.S., Bergara, C.D., Salvatierra, L.M., Pérez, L.M. (2019). Effect of daily exposure to Pb-contaminated water on *Salvinia biloba* physiology and phytoremediation performance. *Aquatic Toxicology*, 210: 158-166.
- Cejudo-Espinosa, E., Ramos-Valdivia, A.C., Esparza-García, F., Moreno-Casasola, P., Rodríguez-Vázquez, R. (2009). Short-term accumulation of atrazine by three plants from a wetland model system. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 56(2): 201-208.
- Chan, K.H. & Chu, W. (2005). Atrazine removal by catalytic oxidation processes with or without UV irradiation Part II: an analysis of the reaction mechanisms using LC/ESI-tandem mass spectrometry. *Applied Catalysis B: Environmental*, 58: 165-174.



- Delgadillo, A.E., González, C.A., Prieto, F., Villagómez, J.R., Acevedo, O. (2011). Fitorremediación: una alternativa para eliminar la contaminación. *Tropical & Subtropical Agroecosystems*, 14: 597-612.
- Emiliani, J., Llatance Oyarce, W.G., Bergara, C.D., Salvatierra, L.M., Novo, L.A.B., Pérez, L.M. (2020). Variations in the phytoremediation efficiency of metal-polluted water with *Salvinia biloba*: prospects and toxicological impacts. *Water*, 12(6): 1737.
- Erakhrumen, A. & Agbontalor, A. (2007). Phytoremediation: an environmentally sound technology for pollution prevention, control and remediation in developing countries. *Educational Research Review*, 2(7):151-156
- Falasca, S.L., Miranda del Fresno, M.C., Ulberich, A.C. (2012). Potenciales consecuencias ambientales del fenómeno de sojización en Argentina. En: dos Santos Afonso, M. & Torres Sánchez, R.M. (Eds.). *Argentina y Ambiente 2012: Libro de Trabajos Completos del I Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, y I Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental*. 1<sup>era</sup> Ed. pp.: 272-277.
- Gianelli, V., Bedmar, F., Angelini, H., Aparicio, V., Costa, J.L. (2010). Determinación del riesgo de contaminación del agua subterránea con plaguicidas en la cuenca del arroyo Pantanoso, Argentina. En: Fernández Turiel, J.L., González Hernández, I. (Eds.) *Contaminación, Descontaminación y Restauración Ambiental*. Red Iberoamericana de Física y Química Ambiental, Salamanca, España, p. 135-152.
- Goodman, M., Mandel, J.S., De Sesso, J.M., Scialli, A.R. (2014). Atrazine and pregnancy outcomes: a systematic review of epidemiologic evidence. *Birth Defects Research. Part B, Developmental and Reproductive Toxicology*, 101(3): 215-236.
- Graymore, M., Stagnitti, F., Allinson, G. (2001). Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environment International*, 26: 483-495.
- Grujic, S., Radisic, M., Vasiljevic, T., Lausevic, M. (2005). Determination of carbendazim residues in fruit juices by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Additives and Contaminants*, 22(11): 1132-1137.
- Guimarães, F.P., Aguiar, R., Karam, D., Oliveira, J.A., Silva, J.A.A., Santos, C.L., Sant'anna-Santos, B.F., Lizieri-Santos, C. (2011). Potential of macrophytes for removing atrazine from aqueous solution. *Planta Daninha*, (29): 1137-1147.
- Köhler, H-R. & Triebkorn, R. (2013). Wildlife ecotoxicology of pesticides: can we track effects to the population level and beyond?. *Science*, 341(6147): 759-765.
- Larsen, M.C., Hamilton, P.A., Werkheiser, W.H.(2013). Water quality status and trends in the United States. En: Ahuja, S. (Ed.) *Monitoring Water Quality*, Elsevier, NC, EE. UU., p. 19-57.
- Prado, C., Ponce, S.C., Pagano, E., Prado, F.E., Rosa, M. (2016). Differential physiological responses of two *Salvinia* species to hexavalent chromium at a glance. *Aquatic Toxicology*, 175: 213-221.
- Rama, E.M., Bortolan, S., Vieira, M.L., Gerardin, D.C., Moreira, E.G. (2014). Reproductive and possible hormonal effects of carbendazim. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 69(3): 476-486.
- Sene, L., Converti, A., Ribeiro Secchi, G.A., de Cássia Garcia Simão, R. (2010). New aspects on Atrazine biodegradation. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 53(2): 487-496.
- Sturzenegger, A.C. (2015). Renta agrícola y macroeconomía, tecnología, precios externos y política comercial externa argentina 2000-2015. Serie de informes técnicos del Banco Mundial en Argentina, Paraguay y Uruguay, N° 2, 83 pp.
- Supreeth, M., Raju, N.S. (2017). Biotransformation of chlorpyrifos and endosulfan by bacteria and fungi. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 101(15): 5961-5971.
- Tello Zevallos, W., Salvatierra, L.M., Loureiro, D.B., Morató, J., Pérez, L.M. (2018). Evaluation of the autochthonous free-floating macrophyte *Salvinia biloba* Raddi for use in the phytoremediation of water contaminated with lead. *Desalination and Water Treatment*, 103: 282-289.
- Van Der Kraak, G.J., Hosmer, A.J., Hanson, M.L., Kloas, W., Solomon, K.R. (2014). Effects of atrazine in fish, amphibians, and reptiles: an analysis based on quantitative weight of evidence. *Critical Reviews in Toxicology*, 44(5): 1-66.
- Wessels Perelo, L. (2010). Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 177: 81-89.
- Yossen, V.E. & Conles, M.Y. (2014). Eficacia de fungicidas *in vitro* para el control de *Fusarium oxysporum* y *F. proliferatum*, agentes causales de marchitamiento en el cultivo de orégano en la Argentina. *Revista Industrial y Agrícola de Tucumán*, 91(1): 19-25.

## Redefiniendo el impacto del análisis conformacional por Boltzmann en la asignación estereoquímica de moléculas polares y flexibles mediante cálculos de RMN.

Zanardi, María Marta<sup>†</sup>; Maribel Oriana Marcarino;<sup>‡</sup> Sarotti, Ariel Marcelo<sup>‡</sup>.

<sup>†</sup>Instituto de Ingeniería Ambiental, Química y Biotecnología Aplicada (INGEBIO), Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina, Av. Pellegrini 3314, (S2002QEO) Rosario, Argentina.

<sup>‡</sup> Instituto de Química Rosario (CONICET), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, Rosario 2000, Argentina

### Resumen

Actualmente la Resonancia Magnética Nuclear constituye una de las herramientas más poderosas para la elucidación estructural de nuevas moléculas orgánicas complejas. A pesar de los enormes avances en la disciplina la determinación de la estructura tridimensional de nuevos compuestos de modo exclusivamente experimental es muchas veces extremadamente difícil o imposible; lo que conlleva frecuentemente a la publicación de estructuras erróneas. La química computacional, ha contribuido enormemente a prevenir estas situaciones, mediante la construcción de distintas herramientas de correlación de datos experimentales con cálculos cuánticos, las cuales permiten reforzar la confianza en la asignación estereoquímica de nuevos productos tanto naturales como sintéticos. Entre ellas se destaca la probabilidad que hemos desarrollado denominada DP4+. Sin embargo, la asignación *in silico* de compuestos polihidroxilados continúa representando un gran desafío debido al problema no resuelto hasta ahora de la inapropiada descripción de las distribuciones conformacionales. Notamos que la calidad de las predicciones dependía en gran medida de la distribución conformacional proporcionada por las energías DFT. En este trabajo, desarrollamos un enfoque estocástico conceptualmente novedoso basado en la creación y evaluación de conjuntos artificiales aleatorios, que podría proporcionar un nuevo paradigma para calcular las propiedades de RMN de moléculas flexibles. La estrategia se probó con éxito en las plataformas DP4 y DP4+ utilizando un gran conjunto de compuestos pertenecientes a la familia de las Hiacintacinas. Éstas son miembros importantes de las pirrolizidinas, con varios compuestos cuyas estructuras resultaron ambiguas, fueron revisadas o no han sido aún verificadas.

**Palabras Clave:** Química computacional, RMN, Asignación estereoquímica, DP4+

### Abstract

Currently, Nuclear Magnetic Resonance is one of the most powerful tools for the structural elucidation of new complex organic molecules. Despite the enormous advances in the discipline, the determination of the three-dimensional structure of new compounds exclusively in experimental way is often extremely difficult or impossible; which frequently leads to the publication of erroneous structures. Computational chemistry has contributed greatly to prevent these situations, through the construction of different tools for correlating experimental data with quantum calculations, which increase the confidence in the stereochemical assignment of new natural and synthetic products. Among them, the probability we have developed named DP4+ is highlighted. However, *in silico* assignment of polyhydroxylated compounds represents a major challenge given the thus far unsolved problem of inappropriate description of the conformational amplitudes. We noticed that the quality of the predictions strongly depended on the conformational landscape provided by DFT energies. Herein, we report a conceptually novel stochastic approach based on the creation and evaluation of random artificial ensembles, which could provide a new paradigm for computing NMR properties of flexible molecules. The strategy was successfully tested under the DP4/DP4+ platforms using a large set of compounds belonging to the hyacinthacine family. Hyacinthacines are important members of the pyrrolizidines, with several compounds having ambiguous, revised or unverified structures.

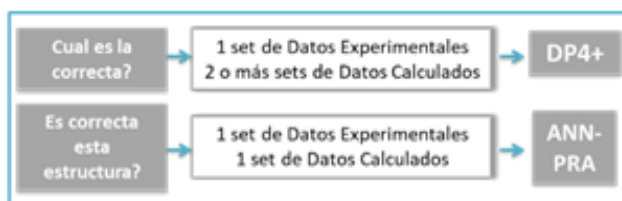
**Keywords:** Computational chemistry, NMR, Stereochemical Assignment, DP4+.

### Introducción

La elucidación estructural de nuevas moléculas complejas es una etapa fundamental (y muchas veces crítica) en el descubrimiento de nuevos compuestos activos, ya que su estructura tridimensional se encuentra fuertemente ligada con sus propiedades químicas, físicas y biológicas. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es sin duda la técnica más poderosa de determinación estructural. A pesar de los continuos avances en el campo, la cantidad de asignaciones erróneas que se publican demuestra que continúa habiendo desafíos en el área. El empleo de cálculos cuánticos de RMN para facilitar la etapa de elucidación ha crecido exponencialmente en los últimos años, consolidándose como un complemento ideal de los estudios experimentales. En la actualidad, se dispone de una amplia pléthora de poderosas metodologías, que constituyen herramientas extremadamente valiosas para resolver problemas estructurales.<sup>1</sup>

En los últimos años hemos realizado importantes avances en el empleo de modelado molecular en combinación con

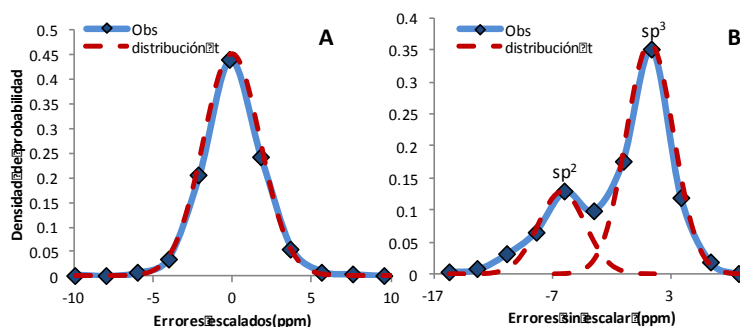
métodos estadísticos y quimiométricos para la elucidación estructural de moléculas orgánicas complejas. El uso de cálculos cuánticos de propiedades espectroscópicas ha resultado una herramienta muy valiosa para complementar los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), muchas veces insuficientes o ambiguos en la determinación de aspectos estereoquímicos en moléculas quirales. Entre los desarrollos más destacados se encuentran las ANN-PRA (*Artificial Neural Network Pattern Recognition Analysis*)<sup>2</sup> empleadas en validación estructural y la probabilidad DP4+<sup>3</sup> utilizada para la asignación de configuraciones relativas de compuestos quirales (Figura 1). Para validación estructural, es decir determinar si la estructura propuesta es correcta o no, desarrollamos un método rápido, sencillo y confiable, que mediante la utilización de cálculos de RMN bidimensionales combinado con reconocimiento de patrones vía redes neuronales artificiales (ANN-PRA), permite comparar único *set* de datos experimentales con un *set* de datos calculados.<sup>2</sup>



**Figura 1.** Representación esquemática de las herramientas desarrolladas para elucidación estructural

Estos trabajos han tenido muy buena repercusión dentro de la comunidad científica, pero sin dudas DP4+ ha sido la más utilizada por distintos grupos para la elucidación estructural de nuevos productos naturales y sintéticos. Esta probabilidad permite correlacionar dos o más estructuras candidatas a un sólo *set* de datos experimentales asignando a cada una su probabilidad (*i* tiene más chance que *j* de ser la estructura correcta). DP4+ mostró un incremento notable en su performance respecto a la formulación original debido fundamentalmente al nivel de teoría empleado en los cálculos y la introducción de datos no escalados.

Brevemente, la asignación estereoquímica realizada tiene su origen en la distribución estadística de errores entre los datos experimentales y calculados para los distintos estereoisómeros, *e* (definidos como  $\delta_{calc} - \delta_{exp}$ ). La probabilidad DP4+ se sustenta sobre la base que los errores escalados ( $\delta_s - \delta_{exp}$ ) son variables aleatorias normalmente distribuidas (en realidad, ajustan mejor a una distribución *t*), y que cuando se emplean  $\delta$  no escalados hay una distribución *t* para núcleos  $sp^2$  y otra para  $sp^3$  (Figura 2).



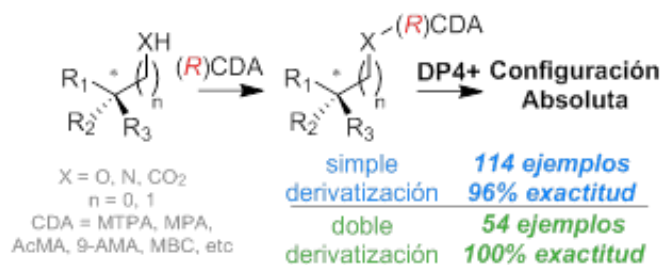
**Figura 2.** Distribución de errores escalados y no escalados.

Luego, la probabilidad asociada al *i*-ésimo error puede calcularse conociendo los parámetros [ $\mu, \sigma, \nu$ ] que definen dichas distribuciones. La probabilidad global correspondiente a cada isómero se construye multiplicando todas las probabilidades individuales, y empleando el Teorema de Bayes, se asigna un valor porcentual a cada candidato (Eq. 1).<sup>3</sup>

$$\begin{aligned}
 & \text{DP4+} \\
 & \boxed{P(i) = P(i)_s \cdot P(i)_u} \quad \text{Eq. 1} \\
 & \uparrow \text{sDP4+} \\
 & P(i)_s = \frac{\prod_{k=1}^N (1 - T^v_s(\delta^i_{s,k} - \delta_{exp,k})/\sigma_s)}{\sum_{j=1}^m [\prod_{k=1}^N (1 - T^v_s(\delta^j_{s,k} - \delta_{exp,k})/\sigma_s)]} \\
 & \uparrow \text{uDP4+} \\
 & P(i)_u = \frac{\prod_{k=1}^N (1 - T^v_u(\delta^i_{u,k} - \delta_{exp,k}) - \mu_u)/\sigma_u)}{\sum_{j=1}^m [\prod_{k=1}^N (1 - T^v_u(\delta^j_{u,k} - \delta_{exp,k}) - \mu_u)/\sigma_u)]} \\
 & T^v, \sigma, \mu, \text{ y } \delta_s \text{ calculados sobre geometrías B3LYP/6-31G*}
 \end{aligned}$$

Según el nivel de teoría empleado para el cálculo de los tensores magnéticos los parámetros estadísticos se ven afectados y de este modo varía la capacidad predictiva de DP4+. Para demostrar su gran capacidad en la asignación estereoquímica se decidió evaluar su performance en casos muy desafiantes, empleando el nivel de teoría que mejores resultados arrojó durante la etapa de validación del desarrollo. De los 24 niveles analizados para DP4+, se decidió emplear la optimización de la geometría a nivel B3LYP/6-31G\* y el cálculo de RMN a nivel PCM/mPW1PW91/6-31+G\*\* empleando cloroformo como solvente. Demostramos que pueden obtenerse excelentes resultados incluso en la asignación estereoquímica de moléculas muy complejas de determinar experimentalmente como son los espiroepóxidos y epóxidos terminales.<sup>4</sup> Luego nos enfrentamos a dos desafíos evaluar la performance de DP4+ en moléculas más flexibles (conteniendo estereoclusters) y su comportamiento en sistemas altamente polares (como poli alcoholes) cuyos espectros deben ser registrados en solventes próticos deuterados. Respecto al primer tópico, realizamos los estudios de evaluación del empleo de DP4+ para la determinación de la configuración absoluta (CA) una de las etapas más importantes y desafiantes durante la elucidación estructural de las moléculas quirales.

Como alternativa a los análisis clásicos de los métodos tipo Mosher, propusimos una novedosa estrategia que consiste en resolver la CA más probable de los compuestos quirales mediante experimentos de simple derivatización, acoplados a cálculos cuánticos de los  $\delta$  de RMN y el análisis de DP4+. Se seleccionó un conjunto de compuestos variados, entre ellos alcoholes y aminas primarios y secundarios, ácidos carboxílicos y cianhidrinas terciarias de diversa complejidad estructural y libertad conformacional. Respecto a la naturaleza del CDA, nuestra selección cubrió los más populares, incluyendo MTPA, MPA, MA, Ac-MA, 9-AMA y MBC. Los resultados obtenidos en este estudio fueron excelentes tanto para simple como doble derivatización (Figura 3).<sup>5</sup>



**Figura 3.** Metodología empleada la determinación de la CA y resultados obtenidos para ambos métodos DP4+ y DIP.

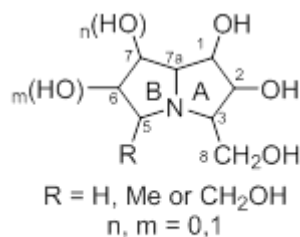
Es bien sabido que los cálculos de sistemas flexibles ofrecen una complicación adicional. En la escala de tiempo de RMN, la interconversión conformacional es generalmente rápida; por lo tanto, los desplazamientos químicos observados serán un promedio ponderado de todas las conformaciones. En un esfuerzo por reproducir este efecto mediante cálculos de RMN, los  $\delta$  y los valores  $J$  (constante de acoplamiento) de cada conformación individual deben calcularse por separado para producir un valor promedio del conjunto. Suponiendo equilibrio térmico, la contribución de cada conformero viene dada por el factor de ponderación de Boltzmann correspondiente ( $w_i$ ), estimado a partir de las energías relativas calculadas típicamente en los niveles de DFT. Por lo tanto, si la predicción de esas energías es inadecuada posiblemente nos encontremos con inconvenientes en los cálculos de RMN.

De este modo, independientemente de la estrategia matemática empleada en la correlación de datos calculados y experimentales, debe enfatizarse que en todos los casos la certeza de la asignación estereoquímica está fuertemente relacionada con la calidad de la predicción de RMN en sí misma. Es decir si los tensores magnéticos calculados son poco fiables impactará sobre el poder de clasificación de las distintas herramientas actualmente disponibles como CP3, DP4, DU8+, CASE-3D, DiCE, etc.<sup>1</sup>

## Resultados y discusión

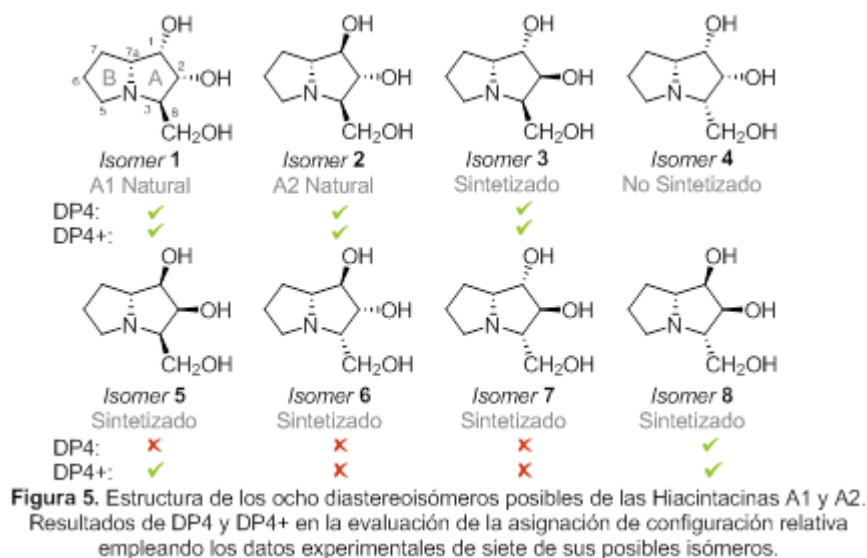
Para la evaluación del comportamiento de la probabilidad DP4+ en moléculas polares, se eligió como caso testigo las iminoazúcares y dentro de ellas las Hiacintacinas, una familia con varios miembros cuya estructura debió ser revisada, fue rechazada o aún no ha sido verificada. La característica estructural de esta familia es un esqueleto de 7a-R-1,2-hidroxi-3-hidroximetilpirrolizidina. Luego pueden clasificarse dependiendo del patrón de sustitución en C-5 (H, Me o -CH<sub>2</sub>OH), C-6 (H o OH) y C-7 (H o OH) en el anillo B, en A, B y C dependiendo del número grupos hidroxilo/hidroximetilo presentes en el anillo B, 0, 1 o 2 respectivamente. Hasta la fecha, se aislaron 19 miembros diferentes de la familia de extractos de la familia *Hyacinthaceae*, y se denominaron A1-7, B1-7 y C1-5 (Figura 4).<sup>6</sup>

Estas características hacen suponer que su asignación estereoquímica es *a priori* compleja. En las últimas décadas, los iminoazúcares (también denominados aza azúcares) han recibido mucho interés principalmente debido a sus prometedoras actividades biológicas. En particular, los alcaloides polihidroxilados que imitan las estructuras de los azúcares están muy extendidos en las plantas y se ha demostrado que inhiben las glucosidasas.<sup>7</sup>

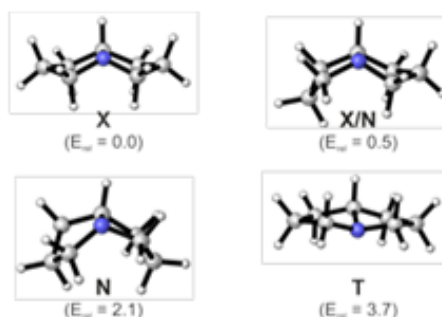


**Figura 4.** Estructura general de las Hyacintacinas

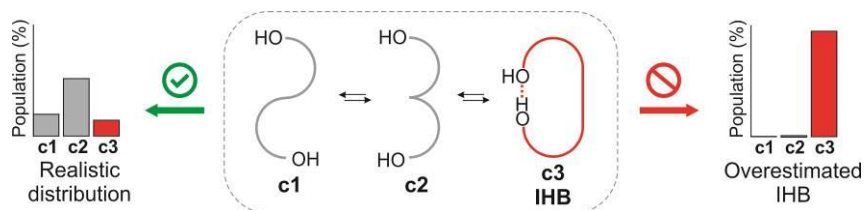
Se evaluó la capacidad de DP4 y DP4+ para establecer la configuración relativa de 7 isómeros de los miembros más simples de la familia de las hiacintacinas, las cuales contienen sustituyentes solo en el anillo A dando lugar a 8 posibles diastereoisómeros (Figura 5).



Empleando niveles estándar para los cálculos B3LYP/6-31G\*\*//MMFF (para DP4) y PCM/mPW1PW91/6-31+G\*\*//B3LYP/6-31G\* (para DP4+), ni DP4 ni DP4+ permitieron asignar correctamente todos los isómeros, identificando erróneamente 3 y 2 compuestos respectivamente. Cabe destacar que ambas herramientas arrojaron probabilidades sorprendentemente bajas (<0,1%) para los isómeros 6 y 7, siendo las estructuras correctas clasificadas entre las últimas posiciones. Lo cual representó un resultado francamente inusual. Estas observaciones nos llevaron a estudiar profundamente cuales eran los motivos de esta disminución en la performance. Se realizó un estudio conformacional de esta serie de compuestos conteniendo anillos de pirrolizidina, y encontramos que el sistema bicíclico podía adoptar cuatro posibles conformaciones (tres con fusión *cis*: **X** *exo*, **X/N** *exo-endo*, **N** *endo* y una con fusión *trans* **T**) (Figura 6).<sup>6</sup> Y luego las correlacionamos con las conformaciones más estables obtenidas para cada uno de los isómeros. Esto nos permitió llegar a la conclusión que los métodos DFT, al menos a los niveles de teoría evaluados, tienden a sobreestimar la contribución de las conformaciones con *enlaces de hidrógeno intramoleculares* (IHB) por una descripción inadecuada de la interacción soluto-solvente (Figura 7).



**Figura 6.** Geometrías de las distintas conformaciones posibles para el anillo de pirrolizidina a B3LYP/6-31G\*. Las energías relativas están informadas en Kcal/mol.

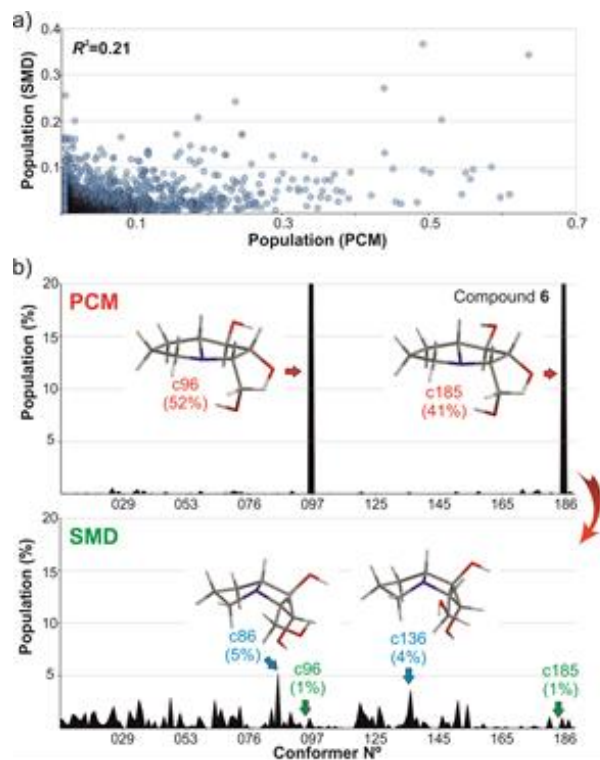


**Figura 7.** Distribución conformacional simplificada de compuestos polihidroxilados flexibles

Como la distribución conformacional real en solventes prácticos surge del delicado equilibrio entre enlaces H intra e intermoleculares, estos errores en las energías derivan en una mala descripción de la distribución de Boltzmann para algunos diastereoisómeros, y por ende se traduce en errores en los desplazamientos químicos calculados. Las malas descripciones de datos de RMN que se obtienen para algunos estereoisómeros dificultan a las herramientas probabilísticas basadas en la comparación, como DP4+ poder efectuar una buena predicción.

La remoción de las conformaciones espurias por distintas estrategias (como remoción manual, o eliminación sistemática de las conformaciones más estables para todos los isómeros de un compuesto) permitió asignar correctamente todos los ejemplos ensayados. Estos resultados fueron el puntapié para intentar encontrar una solución más generalizada a los errores de subestimación de las energías por los métodos DFT en moléculas polihidroxiladas con múltiples enlaces de hidrógeno intramoleculares. Para ello, se decidió estudiar la familia completa de las Hiacintacinas a fin de encontrar una posible estrategia para prevenir malas asignaciones.

La limitación de DFT para reproducir correctamente la dinámica conformacional de los sistemas flexibles ha sido ampliamente reconocida y se desarrollaron diferentes enfoques para mitigar esta fuente de error. Una de las estrategias implica calcular las energías relativas utilizando niveles teóricos más apropiados. El otro implica refinar el análisis de Boltzmann aliviando el efecto de conformaciones inadecuadas mediante el uso de información adicional de RMN, como NOE o constantes de acoplamiento  $J$ . Sin embargo, la asignación precisa *in silico* de moléculas flexibles y polares que presentan redes IHB complejas empleando solo datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  no se ha resuelto hasta ahora.<sup>8</sup>



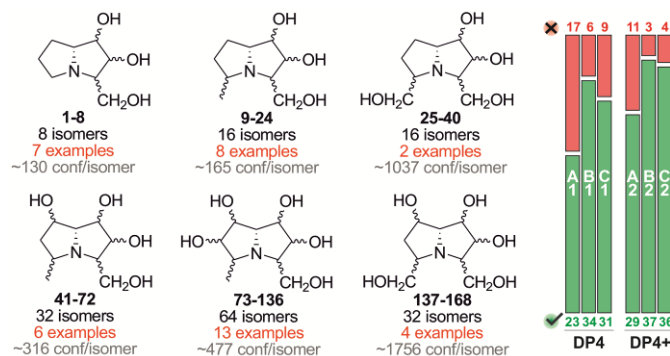
**Figura 8.** a) Diagrama de dispersión de las amplitudes de Boltzmann calculadas para los compuestos **1-168** a PCM/mPW1PW91/6-31+G\*\*//B3LYP/6-31G\* (eje x) y SMD/B3LYP/6-31+G\*\*//B3LYP/6-31G\* (eje y) levels. b) Distribución conformacional del compuesto **6** calculado a los niveles de teoría PCM/mPW1PW91/6-31+G\*\*//B3LYP/6-31G\* y SMD/mPW1PW91/6-31+G\*\*//B3LYP/6-31G\*. Entre paréntesis se indican algunas conformaciones seleccionadas con su población relativa.



Una posible ruta para mitigar la fuente de error provocados por los IHB, fue evaluar diferentes niveles de teoría para refinar las amplitudes de Boltzmann, lo que además permitiría una mejor estimación de la incertidumbre energética proporcionada por el tratamiento DFT estándar. Inicialmente, exploramos a fondo el análisis conformacional de **1-8** con cuatro funcionales DFT populares (mPW1PW91, B3LYP, M06-2X y  $\omega$ B97XD) y dos modelos de solvatación ampliamente empleados: el PCM y SMD.

Los resultados indicaron marcadas diferencias al correlacionar las distribuciones de Boltzmann calculadas con PCM y SMD ( $0.04 < R^2 < 0.27$ - Fig. 8a), mientras que se observaron efectos más moderados con el funcional empleado. Esto se validó aún más con el conjunto completo de isómeros de la familia de las hiacintacinas (compuestos **1-168**). Como tendencia general, la serie PCM mostró ventanas de energía más grandes, con pozos más profundos en la superficie potencial y menos conformaciones contribuyentes que las calculadas con SMD, consistente con hallazgos anteriores. El modelo de solvatación más realista (SMD) se atenuó la tendencia de PCM a sobreestimar la estabilidad de las formas IHB. Este interesante efecto se puede ilustrar en la Figura 8.

El efecto del modelo de solvatación sobre las distribuciones de Boltzmann tuvo una gran influencia en la asignación estereoquímica de 40 miembros naturales y no naturales de la familia de las hiacintacinas validadas por síntesis. Como se muestra en la Figura 9, el enfoque DP4 estándar (conjunto A1) clasificó exitosamente 23 ejemplos y falló al asignar con baja probabilidad el isómero correcto en 17 casos. Como era de esperar, los resultados obtenidos con el análisis DP4+ estándar (conjunto A2) fueron superiores (con 29 aciertos y 11 fallos), aunque lejos de proporcionar un resultado óptimo. El refinamiento de energía SMD mejoró considerablemente los resultados, especialmente cuando se combinó con B3LYP (conjuntos B1 y B2), pero aún presentó asignaciones incorrectas (6-9 para DP4, 3-4 para DP4+). Después de un análisis detallado de todos los datos, llegamos a la conclusión de que esto se debía a que SMD no pudo revertir con éxito la tendencia energética de algunas conformaciones espurias en esos casos.



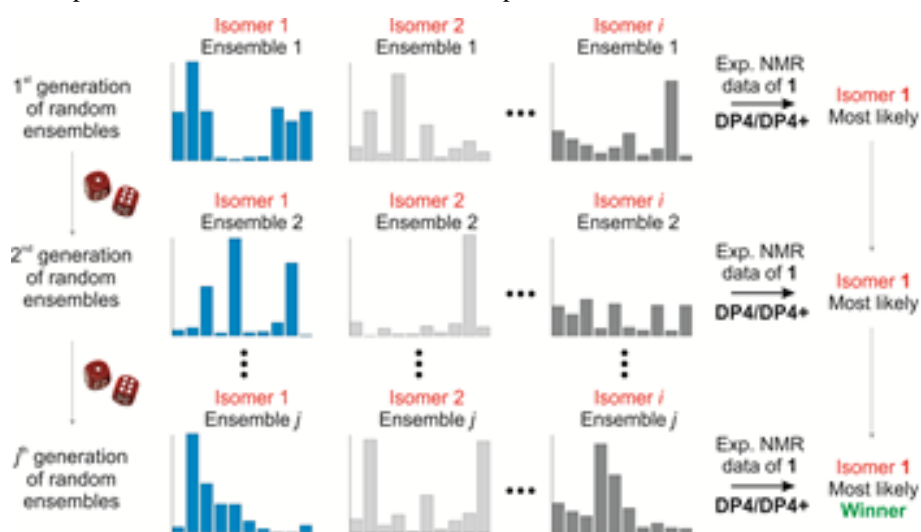
**Figura 9.** Izquierda) Representación de todos los posibles isómeros de la familia de las Hiacintacinas (**1-168**). Derecha) Resultados de la clasificación obtenidos mediante el uso de 3 arreglos seleccionados. Para **DP4**: A1) B3LYP/6-31G\*\*//MMFF; B1) SMD/B3LYP/6-31+G\*\*//MMFF; C1) SMD/M06-2X/6-31+G\*\*//MMFF. For **DP4+**: A2) PCM/mPW1PW91/6-31+G\*\*//B3LYP/6-31G\*; B2) SMD/B3LYP/6-31+G\*\*//B3LYP/6-31G\*; C2) SMD/M06-2X/6-31+G\*\*//B3LYP/6-31G\*

Si bien fue sencillo determinar que las energías PCM pueden estar lejos de ser aceptables para los sistemas que presentan interacciones IHB, y pueden corregirse parcialmente por la inclusión de SMD, la tarea de resolver el problema aún no era clara. Con la incertidumbre energética proporcionada por estos métodos (al menos  $\pm 2$  kcal/mol), cualquier conformación errónea puede competir con una adecuada (o incluso anularla). El problema se basa en el hecho de que la decisión sobre la correcta contribución de una conformación determinada puede ser difícil (o imposible) de tomar sin más pruebas experimentales de RMN, como el acoplamiento  $J$  o la información NOE. Establecer las distribuciones conformacionales ajustando los datos experimentales y computados surge como una estrategia útil para abordar el problema cuando el número de conformaciones es bajo. Sin embargo, un mayor número de conformaciones podría conducir a un sobreajuste con el riesgo de que un isómero incorrecto acabe mostrando un mejor ajuste fortuito que el correcto.

En este contexto, exploramos un enfoque más drástico al eliminar por completo las energías relativas dadas por los cálculos de DFT (claramente, la fuente principal del problema) y, alternativamente, crear y evaluar diferentes arreglos (ensembles) con distribuciones conformacionales aleatorias seguidas de promediar el DP4/DP4+ resultante (Figura 10). Esto implica romper con el enfoque tradicional de confiar en los resultados proporcionados por un único arreglo (ya sea generado con energías DFT o por ajuste). Si bien un arreglo individual podría eventualmente conducir a una predicción incorrecta similar a la de DP4, especulamos que los resultados proporcionados por un gran conjunto de arreglos podrían reflejar la asignación correcta. Las distribuciones barajadas se generaron mediante la combinación de dos componentes: generación aleatoria de subconjuntos eliminando conformaciones seguido de asignación aleatoria de energía relativa de

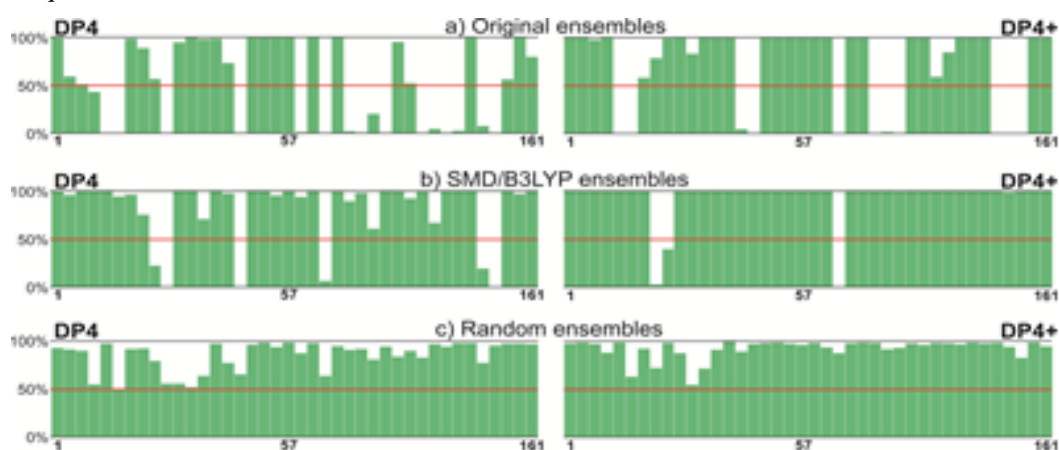


las formas restantes. Consideramos 15 estrategias alternativas dentro de este marco, y cada una se probó después de 1.000.000 de iteraciones por isómero candidato utilizando un script Matlab.<sup>8</sup>



**Figura 10.** Generación de arreglos al azar.

Como se muestra en la Figura 11c, el rendimiento de clasificación general promedio de este enfoque fue excelente, con el 100% de los compuestos clasificados correctamente tanto por DP4 como por DP4+, una puntuación notable dada la aleatoriedad de las amplitudes de la población. La naturaleza estocástica del enfoque no condujo a valores de probabilidad extremos (> 99,9%) incluso para aquellos compuestos asignados con alta confianza, lo que por el contrario representa una situación bastante común en el tratamiento estándar DP4/DP4+. Sin embargo, esta fue una propiedad valiosa para evitar la conocida tendencia de ambos métodos a sobrestimar la tasa de probabilidad. Las diferentes estrategias para generar distribuciones aleatorias arrojaron resultados diferentes, pero aun cualitativamente similares, lo que indica la posibilidad de realizar el análisis con solo pocas definiciones. Además, las tendencias continúan utilizando iteraciones más bajas durante el procedimiento (encontramos que solo 1.000 iteraciones dieron resultados estadísticamente significativos), que se pueden implementar fácilmente en Matlab, Python o entornos relacionados, requiriendo solo unos minutos usando computadoras estándar. Sobre la base de lo dicho anteriormente, llegamos a la conclusión de que este enfoque representa una estrategia simple, factible y conceptualmente novedosa para fortalecer o desafiar la asignación estereoquímica realizada por los formalismos estándar DP4/DP4+, o sus variantes SMD actualizadas aquí.



**Figura 11.** Resultados DP4/DP4+ obtenidos al correlacionar los datos de RMN experimentales de 40 Hiacintacinas conocidas con los datos calculados para los compuestos **1-168** empleando distintos ensembles.

También exploramos estas metodologías para establecer la estructura correcta de 8 Hiacintacinas naturales cuyas estructuras han sido rechazadas por síntesis total (C1, C3, C5 y B7), o permanecieron sin verificar (A4, A5, B6 y C4), Figura 12.<sup>8</sup>

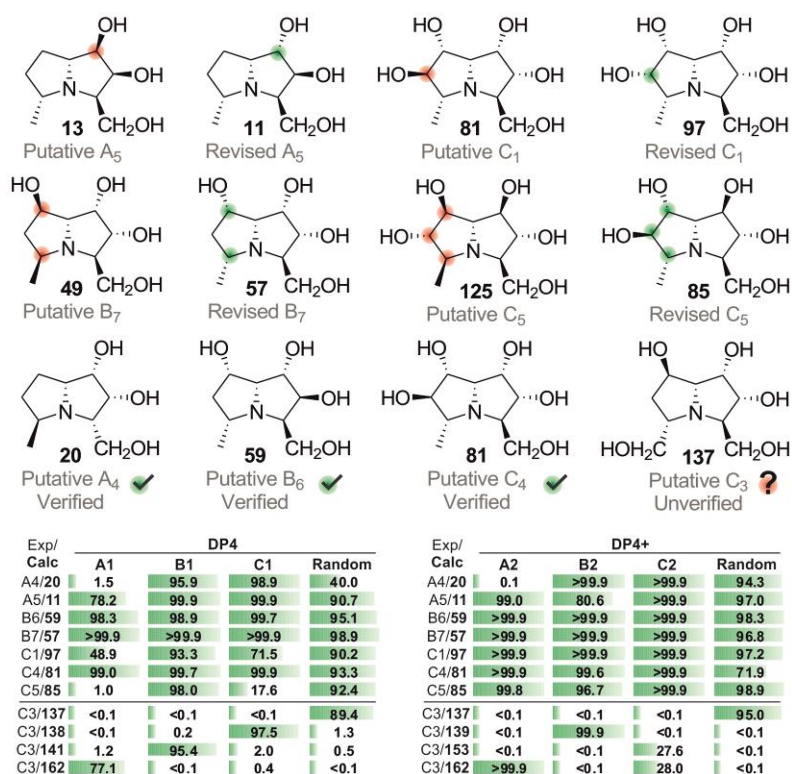
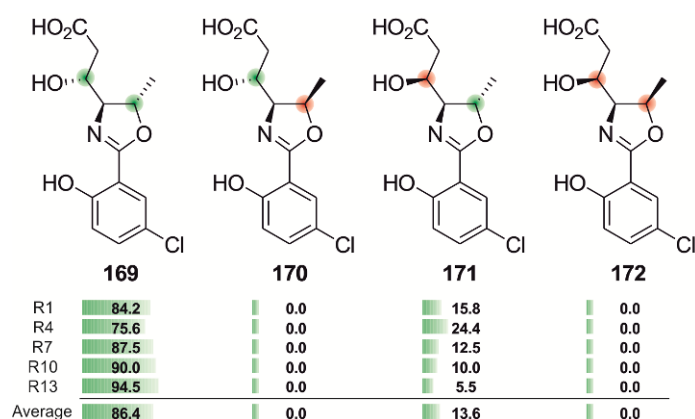


Figura 12. Stereochemical verification or reassignment of natural hyacinthacines

Las Hiacinthacinas C1 y C4 fueron aisladas de *Hyacinthoides non-scripta* y *Scillasocialis* en 1999, y 2007, respectivamente. A estos compuestos se les han atribuido estructuras idénticas (**81**), a pesar de que poseen datos espectroscópicos de RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  diferentes. La estructura de C1 fue revisada por síntesis como el epímero C-6 de **81** (compuesto **97**), mientras que la estructura de C4 permaneció desconocida. En el caso de Hiacinthacina C5 (coaislado con C4), diferentes grupos lograron la síntesis total de la estructura propuesta (**125**) encontrando discrepancias en los datos de RMN entre muestras sintéticas y originales. Finalmente, en 2018 el grupo de Pyne lo reasignó como **85** después de la síntesis de siete isómeros. En excelente concordancia con estas observaciones, nuestros cálculos sugirieron que las estructuras correctas de C1, C4 y C5 son **97**, **81** y **85**, respectivamente.

Luego probamos aquellos ejemplos que fueron rechazados por síntesis pero no reasignados, como el caso de B7 y C3 (ambos aislados en 2007). Pyne y colaboradores demostraron por síntesis total que el supuesto B7 (**49**) era incorrecto, lo que sugiere que la estructura real debería ser **57** (la misma propuesta para B5) dada la estrecha coincidencia en los datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  de ambos productos naturales. Un análisis más detallado de los datos de RMN de  $^1\text{H}$  arrojó diferencias más significativas (hasta 0,2 ppm), pero los autores invocaron el efecto conocido del pH y la concentración sobre los cambios químicos de los protones de este tipo de compuestos. De acuerdo con la propuesta de Pyne, empleando análisis DP4 / DP4+ la estructura más probable de B7 fue **57**. En el caso de Hiacinthacina C3, observamos una alta heterogeneidad de resultados al cambiar el método para estimar las amplitudes conformacionales. Curiosamente, los cálculos aleatorios de DP4/ P4+ apoyaron el supuesto **137** como el C3 correcto, aunque esto está en conflicto con los hallazgos sintéticos de Yoda et al. Las diferencias en los datos de RMN de muestras de C3 naturales y sintéticas podrían atribuirse a los efectos del pH y la concentración, pero en nuestra opinión son demasiado grandes. Sin tener una muestra auténtica del producto natural, ni copias de los espectros de RMN 1D y 2D, la determinación inequívoca de la estructura real de C3 permanece hasta ahora sin resolver.

Finalmente, exploramos las estructuras de A4, A5 y B6, cuyas estructuras fueron sugeridas por el equipo de aislamiento pero no verificadas ni rechazadas por síntesis. En los casos de A4 y B6 nuestros cálculos apoyaron fuertemente las asignaciones originales (**20** y **59**, respectivamente), pero este no fue el caso de A5. La estructura propuesta (**13**) se encontró altamente improbable por DP4/DP4+, identificando el epímero C-1 (**11**) como el A5 real con los cuatro métodos aquí estudiados para calcular las amplitudes conformacionales. El análisis de los datos de acoplamiento  $J$  reportados para el producto natural apoyó nuestra asignación, con  $J_{1,7a}=4.5$  Hz consistente con hiacinthacinas naturales con configuración 1S (A1, A6, A7, B1, B2, B3, B5, C1 y C2, con Rango  $J_{1,7a}$  en 3.9-4.5 Hz). Por el contrario, se informaron valores más altos de  $J_{1,7a}$  para los compuestos con configuración 1R (como el rango A2, A3, B4 y C5 en 7.1-7.6 Hz).



**Figura 13.** Probabilidades generales de DP4+ calculadas para los compuestos **169-172** utilizando cinco tipos diferentes de arreglos aleatorios (10.000 iteraciones cada uno).

Para extrapolar esta metodología a otros sistemas distintos de hincintacinas evaluamos la performance del nuevo enfoque en un caso conflictivo como fue la Leptazolina A (**169**).<sup>9</sup> Al hacer coincidir los datos experimentales de RMN reportados para **169** con los valores de desplazamiento químico de cuatro posibles diastereoisómeros recalculados en el nivel PCM /mPW1PW91/ 6-31+G\*\*//B3LYP/6-31G\* y promediados usando cinco tipos de conjuntos aleatorios (10,000 iteraciones cada una), el candidato correcto fue identificado por DP4+ con un promedio de confianza alto, lo que sugiere la amplia aplicabilidad de la metodología.

## Conclusión

Los ejemplos mostrados demuestran los posibles inconvenientes que se encuentran al seguir los procedimientos estándar para los cálculos de RMN cuando se aplican a moléculas flexibles y polihidroxiadas. Al calcular las energías relativas utilizando el modelo de solvatación SMD se obtienen resultados sistemáticamente mejorados. Además, la aplicación de la estrategia de conjunto aleatorio brinda la oportunidad de introducir una alternativa nueva y emocionante que se aplicará en la elucidación estructural mediante cálculos de RMN al reconocer las limitaciones de los enfoques actuales de DFT para estimar adecuadamente la distribución conformacional de los sistemas polares flexibles en el agua (o solventes relacionados). Dichos procedimientos son de muy bajo requerimiento en términos de costos computacionales adicionales, pero podrían mejorar en sustancialmente la confianza en las conclusiones.

## Referencias

- 1 N. Grimblat and A. M. Sarotti, *Chem. - A Eur. J.*, 2016, **22**, 12246–12261.
- 2 M. M. Zanardi and A. M. Sarotti, *J. Org. Chem.*, 2015, **80**, 9371–9378.
- 3 N. Grimblat, M. M. Zanardi and A. M. Sarotti, *J. Org. Chem.*, 2015, **80**, 12526–12534.
- 4 M. M. Zanardi, A. G. Suárez and A. M. Sarotti, *J. Org. Chem.*, 2017, **82**, 1873–1879.
- 5 M. M. Zanardi, F. A. Biglione, M. A. Sortino and A. M. Sarotti, *J. Org. Chem.*, 2018, **83**, 11839–11849.
- 6 M. M. Zanardi, M. A. Sortino and A. M. Sarotti, *Carbohydr. Res.*, 2019, **474**, 72–79.
- 7 C. Sousa, R. Mendes, F. Costa, V. Duarte, A. Fortes and M. Alves, *Curr. Org. Synth.*, 2013, **11**, 182–203.
- 8 M. M. Zanardi, M. O. Marcarino and A. M. Sarotti, *Org. Lett.*, 2020, **22**, 52–56.
- 9 J. Bhandari Neupane, R. P. Neupane, Y. Luo, W. Y. Yoshida, R. Sun and P. G. Williams, *Org. Lett.*, 2019, **21**, 8449–8453.

Proyecto de investigación “Análisis multidisciplinario de problemáticas ambientales y aplicaciones”

## Estimación integral de emisiones por motores de combustión en el Aeropuerto Internacional Rosario y de la dispersión en su entorno

E. Luccini<sup>1,2</sup>, L.M. Lamagni<sup>3</sup>, C. Deco<sup>1</sup>, J. Gomez Insausti<sup>1</sup>, L. Herrera<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina. Santa Fe, Argentina.

<sup>2</sup> CONICET - Centro de Excelencia en Procesos y Productos de Córdoba (CEPROCOR). Córdoba, Argentina.

<sup>3</sup> Egresado de la Maestría en Ingeniería Ambiental y Desarrollo Sustentable, Facultad de Química e Ingeniería del Rosario.

### Resumen

Sobre la base del tipo de motores que participan en movimientos aéreos y terrestres en el área del Aeropuerto Internacional Islas Malvinas de la ciudad de Rosario, Argentina, del tiempo y régimen de actividad, y de sus emisiones típicas conocidas a partir de los correspondientes manuales de emisión, se analiza la estadística de 9.484 vuelos y de 407.302 movimientos vehiculares terrestres durante el año 2016 para estimar sus emisiones netas y su alcance. Se ha cuantificado una emisión total anual de 111.372 t de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), 5.799 t de monóxido de carbono (CO), 3.070 t de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), y 990 t de hidrocarburos. Para cada uno de ellos se realiza un análisis estacional. La dispersión de los contaminantes se analiza mediante el software ALOHA haciendo uso de la rosa de los vientos característica de la zona. Las direcciones NO, O y SO predominan en la dispersión. Dentro de las simplificaciones asumidas, en estado puro el óxido nítrico (NO) es el contaminante potencialmente con mayor alcance, de hasta un par de kilómetros, seguido por dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y el monóxido de carbono (CO). Se contextualiza con la contaminación típica de la ciudad de Rosario, con la proyección hacia años futuros, y con la bibliografía disponible de estudios similares en otros aeropuertos.

**Palabras clave:** Contaminantes atmosféricos; Motores de combustión; Aeropuerto; Dispersión.

### Abstract

Based on the type of engines involved in air and land movements in the area of the Islas Malvinas International Airport in the city of Rosario, Argentina, their time and activity regime, and their typical emissions known from the corresponding emission manuals, the statistics of 9,484 flights and 407,302 land vehicle movements during 2016 are analyzed to estimate their net emissions and scope. A total annual emission of 111,372 t of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), 5,799 t of carbon monoxide (CO), 3,069 t of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), and 990 t of hydrocarbons has been quantified. A seasonal analysis is carried out for each of them. The dispersion of the pollutants is analyzed using the ALOHA software making use of the wind rose characteristic of the area. The NW, W and SW directions predominate in the dispersion. Within the simplifications assumed, in its pure state nitric oxide (NO) is potentially the pollutant with the longest range, up to a couple of kilometers, followed by nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) and carbon monoxide (CO). Results are contextualized with the typical pollution of the city of Rosario, with the projection towards future years, and with the available bibliography of similar studies in other airports.

**Keywords:** Air pollutants; Combustion engines; Airport; Dispersion.

## 1. Introducción

Con una superficie de 2.780.400 km<sup>2</sup>, Argentina es el segundo país más extenso de América Latina. Su territorio contiene una enorme diversidad de paisajes, climas y biodiversidad natural, ofreciendo oportunidades turísticas, culturales, comerciales, etc. que exigen facilidades de movilidad, entre las cuales el transporte aéreo es uno de los más significativos. En cuanto a la navegación aérea, el país cuenta con un sistema de aeronavegación de los más importantes, constituido por 24 aeropuertos internacionales y 29 nacionales o de cabotaje, lo que suma un total de 53 aeropuertos operables (Figura 1). Acorde a datos del Organismo Regulador del Sistema Nacional de Aeropuertos ([ORSNA](#)), durante el año 2015 se realizaron un total de 455.962 movimientos de aeronaves, distribuidos de la siguiente manera: aviación general 145.847, de carga 3.711 y de pasajeros 306.404. Uno de los Aeropuertos más destacados

dentro del sistema de aeronavegación es el Aeropuerto Internacional "Islas Malvinas" de Rosario (conocido más informalmente como Fisherton, por el barrio donde se ubica). Rosario integra la Red Argentina de Municipios frente al Cambio Climático (RAMCC), cuyo objetivo es impulsar y ejecutar proyectos o programas municipales, regionales o nacionales, relacionados con la mitigación y/o adaptación al cambio climático, a partir de la movilización de recursos locales, nacionales e internacionales (<https://www.ramcc.net/index.php>). Por lo tanto, la cuantificación de las emisiones localizadas en su aeropuerto, un sitio realmente aislado y focalizado, es un tema de sumo interés.



**Figura 1.** Sistema Nacional de Aeropuertos de la República Argentina ([ORSNA](https://www.argentina.gob.ar/orsna), <https://www.argentina.gob.ar/orsna>)

Las emisiones de los motores a combustión incluyen dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ , un gas de efecto invernadero), y contaminantes como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), hidrocarburos (HC) no quemados durante la combustión y material particulado (PM), que repercuten sobre el aumento de efecto invernadero, el ozono ( $\text{O}_3$ ) troposférico y estratosférico, la lluvia ácida y el cambio climático, y presentan riesgos potenciales para la salud pública y el medio ambiente. Los aviones causan impacto sobre la calidad del aire en los ambientes locales, regionales y globales, afectando a la atmosfera misma pero también la tierra, el agua, los seres vivos y materiales. Las emisiones integrales producidas por la combustión de motores terrestres y aéreos en un sitio tan localizado como un aeropuerto merecen especial atención, ya que se producen concentradamente. La contribución aérea en torno de los aeropuertos está asociada principalmente a las operaciones de aterrizaje y despegue, o ciclos LTO (Yunos et al, 2017).

La dispersión de los contaminantes en el aire es muy compleja, interviniendo fenómenos de difusión, turbulencia, posibles reacciones fotoquímicas, etc., y su estudio detallado es toda una disciplina dentro de las ciencias atmosféricas. Sin embargo, a través de modelos que contemplan los principales parámetros que intervienen en el fenómeno y haciendo uso de soluciones matemáticas simples es posible obtener una buena representación estimativa de la dispersión de un contaminante en una dada región, lo cual es resuelto habitualmente con software, algunos de los cuales son de libre acceso como ALOHA (Areal Locations of Hazardous Atmospheres, <https://www.epa.gov/cameo/aloha-software>) utilizado en nuestro estudio.

Diferentes investigaciones han estimado las emisiones provenientes de los aeropuertos, como el estudio de los ciclos LTO de las aeronaves realizado por Urbaneja Mercano (2016) y la estimación de gases de efecto invernadero en el Aeropuerto Internacional de Ezeiza por Chapela et al (2013). Hasta el presente, no hay antecedentes de estudios similares en el Aeropuerto Internacional Rosario que contribuyan a un plan de gestión y mitigación de emisiones. Entonces, sobre la base de datos recabados durante el año 2016, el presente trabajo estima por primera vez las emisiones totales anuales de motores a combustión provenientes de los movimientos de las aeronaves, vehículos que transitan la plataforma de apoyo al vuelo, carga de combustible y automotores en general que operan en el área del Aeropuerto Internacional Rosario. El mismo constituyó la investigación de tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental y Desarrollo Sustentable (Facultad de Química e Ingeniería del Rosario – UCA) del alumno Luis Marcelo Lamagni (Lamagni, 2019). Se analiza su posible impacto sobre la calidad del aire local y su aporte al cambio climático global, utilizando para ello una serie de herramientas complementarias que incluye estadística meteorológica en la zona y software de dispersión de contaminantes.

## 2. Objetivos

El trabajo estuvo signado por los siguientes objetivos:

- Clasificar los emisores en función de sus características y actividades propias en el aeropuerto y su entorno.
- Cuantificar las emisiones en función de las características conocidas de cada emisor.
- Realizar una estadística temporal detallada de la cantidad de automotores emisores en el aeropuerto y su entorno durante al menos un año.
- Obtener datos meteorológico-climatológicos de la zona del aeropuerto.
- Analizar el alcance zonal de las emisiones mediante distintas herramientas, incluyendo modelos de transporte de contaminantes, eventuales análisis de suelo, etc.
- Analizar la fotoquímica de las sustancias emitidas y sus derivados al ser transportados a partir de su emisión.
- Analizar las posibles consecuencias y efectos de las sustancias emitidas y sus derivados sobre la zona de estudio.
- Determinar las zonas urbanizadas del entorno del aeropuerto y su grado de afectación por las emisiones establecidas.

## 3. Materiales y Métodos

### 3.1 Estimación de emisiones de aeronaves

Existen varias metodologías para cuantificar las emisiones de las aeronaves, cada una de ellas con su determinada precisión. Para describir los métodos existentes y para preparar el inventario nacional de emisiones provenientes de aeronaves se ha tomado como referencia la guía APEI (2016), y el Manual sobre la Calidad del Aire en Aeropuertos (ICAO, 2020). Se describen tres métodos detallados en la Tabla 1. La elección sobre su uso depende de la información disponible.

**Tabla 1.** Metodologías disponibles para estimar las emisiones de las aeronaves y datos de entrada requeridos. Fuente: APEI (2016), ICAO (2020). *LTO*: ciclo de despegue/aterrizaje (Landing/TakeOff). *EF*: factor de emisión del contaminante para el tipo de fase de vuelo y tipo de aeronave.

Metodología	Datos requeridos	Consideraciones técnicas
Nivel 1	Venta de combustible subdividida en uso para vuelos nacionales e internacionales.	Usa una medida promedio de la flota (es decir, los EF de aeronaves genéricos) y factores LTO y crucero.
Nivel 2	Venta de combustible subdividida en vuelos nacionales e internacionales. Número de LTO de vuelos nacionales e internacionales según tipo de aeronave.	Usa EF y LTO específicos de cada aeronave.
Nivel 3	Datos de cada vuelo nacional e internacional, tipo de aeronave y distancia de vuelo.	Usa los datos de tipo de aeronave específicos de la hoja de cálculo disponible en: <a href="http://eea.europa.eu/emep-eea-guidebook">http://eea.europa.eu/emep-eea-guidebook</a>

Dados los datos disponibles, en el presente trabajo se empleó la metodología Nivel 2, que se aplica en las siguientes etapas:

1. Obtener la cantidad total de combustible vendido para toda la aviación (en kilo-toneladas).
2. Obtener la cantidad total de combustible usado en la aviación para vuelos nacionales (en kilo-toneladas).
3. Calcular la cantidad de combustible usado en la aviación para vuelos internacionales, esto se hace restando las cantidades de combustible en el paso 1, con la cantidad de combustible a la que se hace referencia en el paso 2.
4. Obtener el número de LTO llevados a cabo por cada tipo de aeronave referidos a los vuelos nacionales.
5. Calcular el combustible utilizado en las actividades de LTO por tipo de aeronaves y referido solo a vuelos nacionales.
6. Calcular el total de combustible usado para vuelos nacionales durante la etapa de crucero, este cálculo se obtiene



restando al combustible total usado para las actividades de LTO calculado en el paso 4 con el total obtenido en el paso 2.

7. Estimar las emisiones para las actividades de LTO correspondiente a los vuelos nacionales por tipo de aeronave, se obtiene multiplicando el número de LTO para cada tipo de aeronave por el factor de emisión relacionado con el tipo de aeronave y el tipo de contaminante. Esto debe hacerse para cada tipo genérico de aeronave. Los factores de emisiones más relevantes pueden ser encontrados en la guía APEI (2016), para las aeronaves que no están en la base de datos de los anexos, se deben usar los datos de otra aeronave similar en tamaño.
8. Estimar las emisiones para las actividades del crucero correspondiente a los vuelos nacionales, esto se hace usando el combustible usados para los vuelos domésticos y correspondientes a la etapa de crucero y el factor de emisión correspondiente.
9. Calcular las emisiones totales para las actividades de LTO para vuelos nacionales. Añadir todas las contribuciones de los diferentes tipos de aviones estimados en el paso 7. La suma debe hacerse para cada tipo de contaminante (para CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, etc.)
10. Calcular las emisiones totales correspondientes a las actividades de crucero para los vuelos nacionales. Añadir todas las contribuciones de los diferentes tipos de aviones estimados en el paso 8. La suma debe hacerse para cada tipo de contaminante.

Repetir el cálculo (paso 4 al 10) para los vuelos internacionales.

### 3.2 Estimación de emisiones de Automotores

Para estimar las emisiones netas del parque automotor que transita anualmente el aeropuerto y su entorno se realizó una estadística de flujo automotor en cada área del aeropuerto: movimientos de automotores de asistencia a las aeronaves, calles y estacionamiento de los automotores que traen y llevan pasajeros o personal que trabaja en el aeropuerto, categoría y modelo del parque automotor. Tal estadística permitió estimar la distribución anual de la flota automotriz en el Aeropuerto Rosario, detallada en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Distribución estimada de la flota automotriz en el Aeropuerto Rosario.

Categoría automotriz	Porcentaje [%]
Motocicletas	3
Automotores	79
Camionetas	3
Tractores – automotores especiales	5
Colectivos	6
Camiones	4

Finalmente, la intensidad del flujo automotor se asoció con el total de vuelos, y las emisiones netas se calcularon empleando valores de manual para cada tipo de motor.

### 3.3 Estimación de la dispersión y alcance de los contaminantes

La Estimación de la dispersión y alcance de los contaminantes se realizó mediante el software libre ALOHA. Su biblioteca contiene información sobre las propiedades físico-químicas de más de 900 compuestos contaminantes. Consiste en una serie de bloques de información que el usuario introduce por pasos:

1. Indicar la ubicación geográfica donde está ocurriendo el evento, la fecha y la hora.
2. Elegir el contaminante emitido, si se encuentra en la lista que el software trae por defecto, o insertar sus características físico-químicas.
3. Introducir información sobre las condiciones meteorológicas.
4. Describir en que forma el contaminante es emitido.
5. Mostrar la zona donde las concentraciones químicas en el aire pueden ser lo suficientemente altas como para



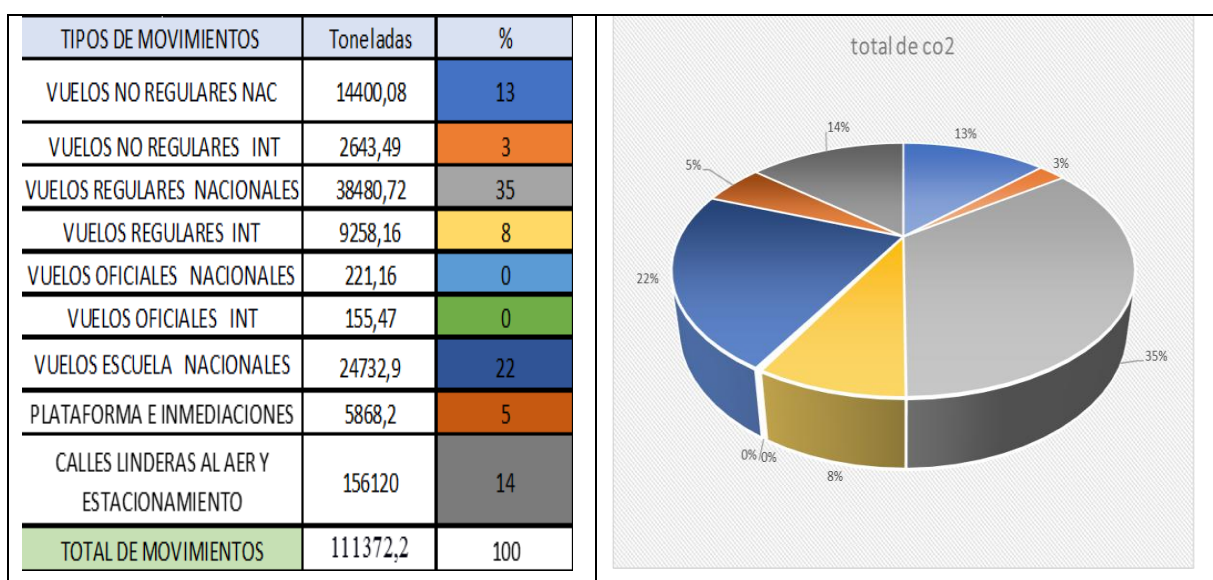
representar un riesgo para la salud. ALOHA permite exportarlo en un formato asimilable por plataformas georreferenciadas, por ejemplo Google Earth como en este caso.

La zona del aeropuerto cuenta con la ventaja de ser marcadamente llana, por lo tanto libre de turbulencias y eso la transforma en muy apta para la modelización. La estadística de datos meteorológicos local es crucial y para este trabajo se empleó la rosa de los vientos determinada para la ciudad de Rosario y su entorno por Luccini y Pomar (2012).

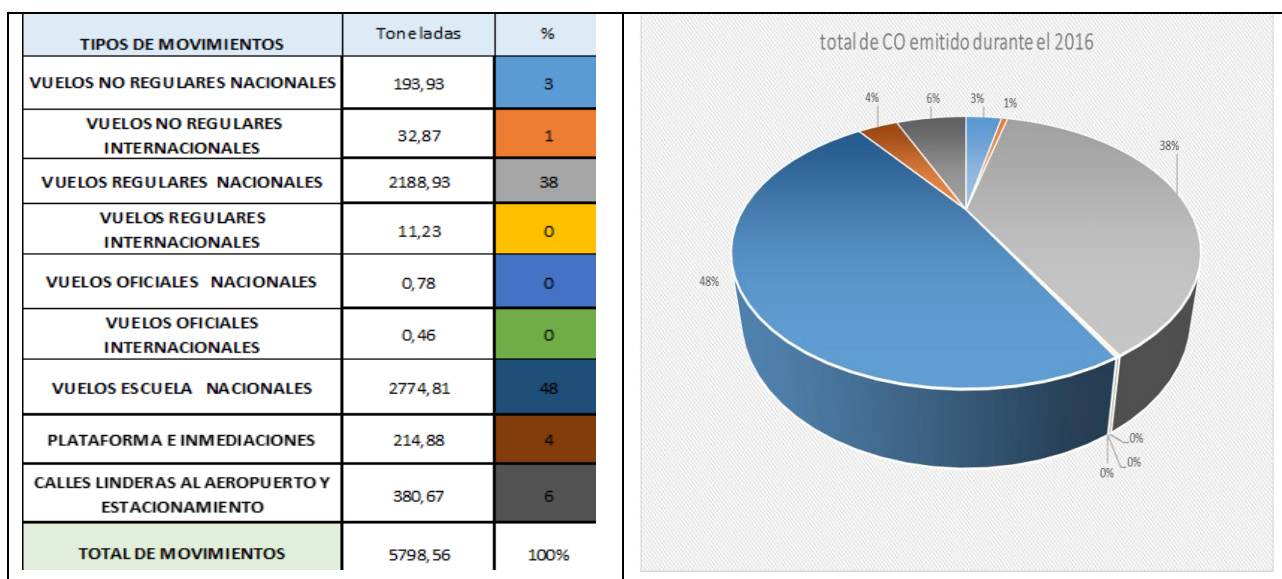
#### 4. Resultados

Para el Aeropuerto Internacional Rosario y su entorno, sobre la base de estadísticas de vuelos y de movimientos de vehículos terrestres durante el año 2016, se han cuantificado emisiones totales anuales de 111.372 t de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), 5.799 t de monóxido de carbono (CO), 3.070 t de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), y 990 t de hidrocarburos no quemados durante la combustión, distribuidos por fuentes según las Tablas 3, 4, 5 y 6 respectivamente.

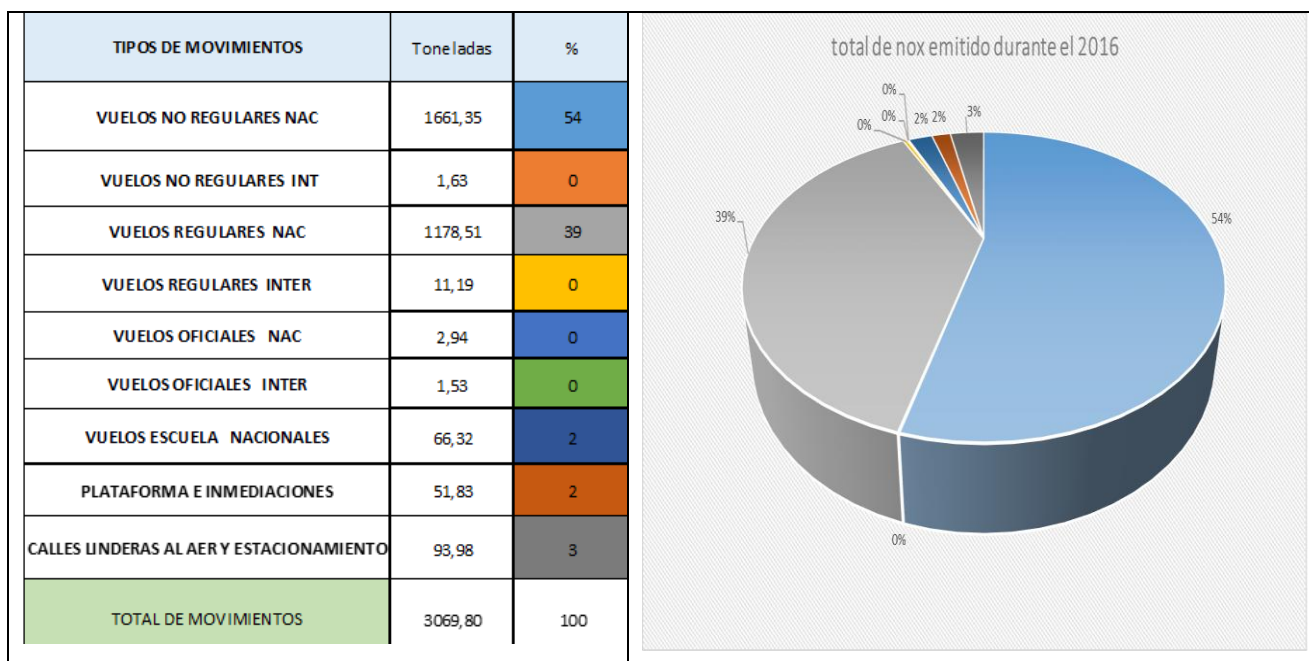
**Tabla 3.** Emisiones totales estimadas de CO<sub>2</sub> y el porcentaje por tipo de movimiento en el Aeropuerto Internacional Rosario y su entorno durante el año 2016.



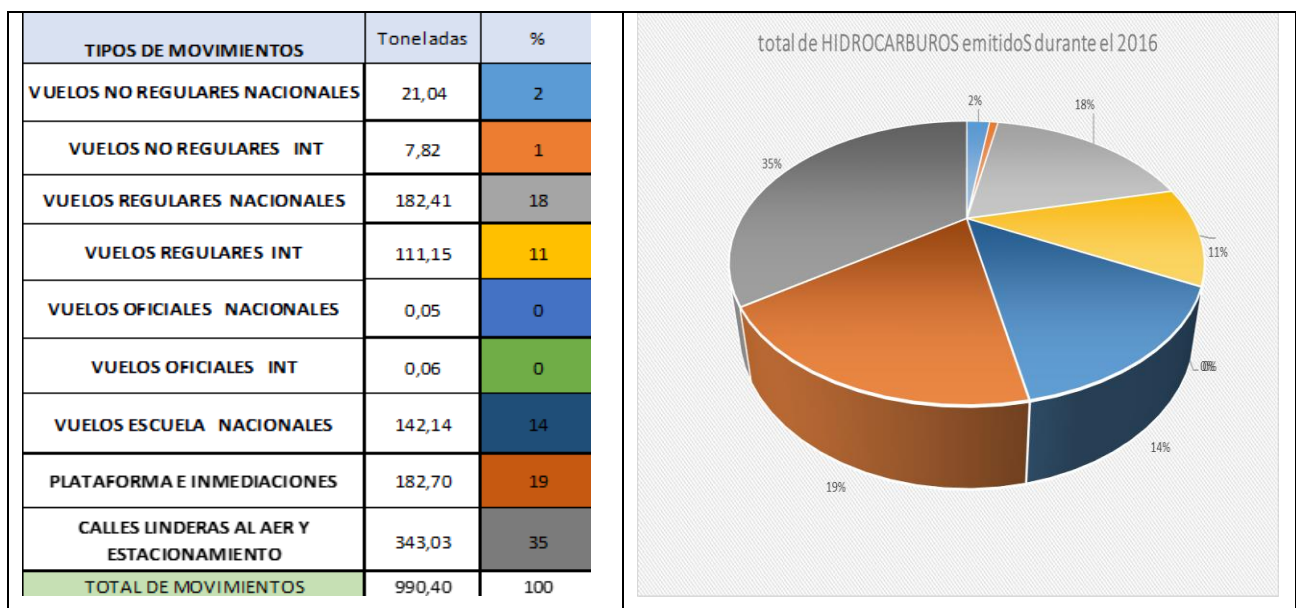
**Tabla 4.** Emisiones totales estimadas de CO y el porcentaje por tipo de movimiento en el Aeropuerto Internacional Rosario y su entorno durante el año 2016.



**Tabla 5.** Emisiones totales estimadas de NO<sub>x</sub> y el porcentaje por tipo de movimiento en el Aeropuerto Internacional Rosario y su entorno durante el año 2016.



**Tabla 6.** Emisiones totales estimadas de Hidrocarburos y el porcentaje por tipo de movimiento en el Aeropuerto Internacional Rosario y su entorno durante el año 2016.



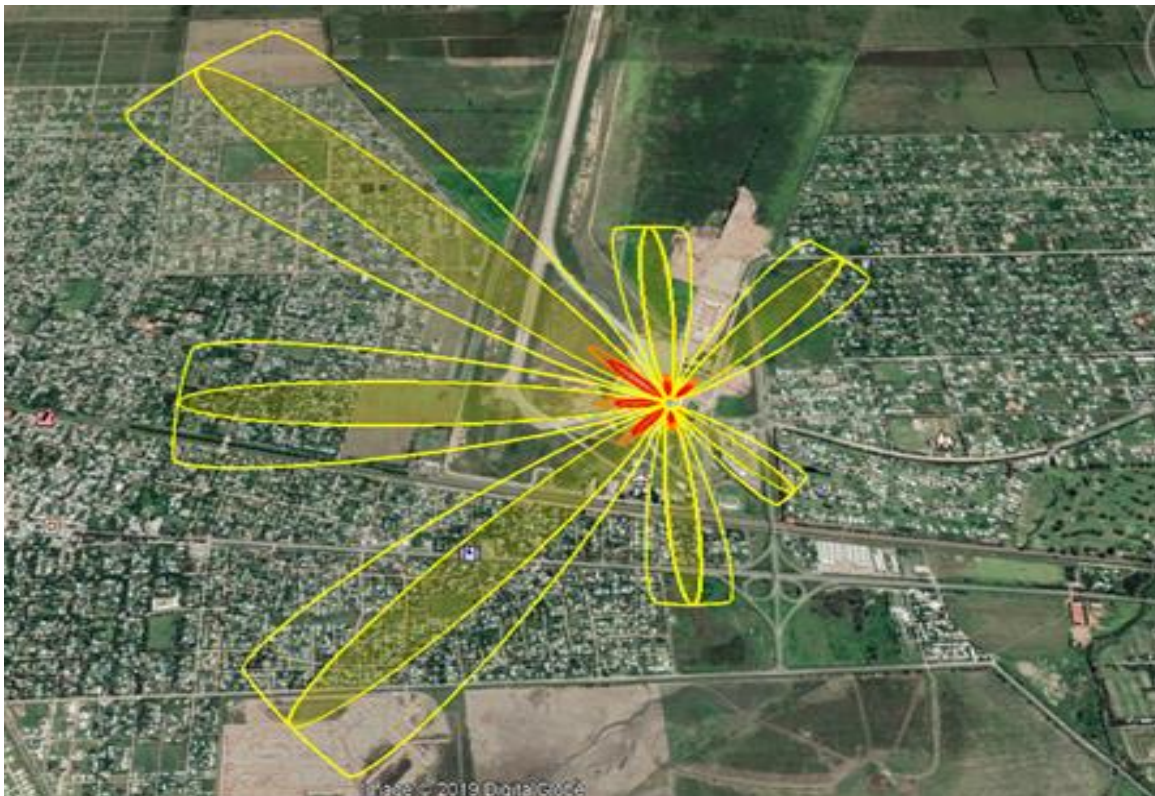
Asumiendo que la composición típica de NO<sub>x</sub> en procesos de combustión se distribuye en aproximadamente un 89% de NO (óxido nítrico), 10% de NO<sub>2</sub> (dióxido de nitrógeno) y 1% de N<sub>2</sub>O (óxido nitroso), obtenemos la distribución por contaminantes que se muestra en la Tabla 7, considerando finalmente que la emisión se concentra durante las horas de actividad pico en el aeropuerto: las 7:00 y las 20:00 hs.

Con los datos de concentración de contaminante en las horas pico de actividad (tercera columna en la Tabla 7), la Figura 2 muestra la estimación de dispersión por áreas de riesgo del contaminante potencialmente con mayor alcance (NO) en estado puro, siempre bajo las simplificaciones asumidas en los cálculos con el software ALOHA. Si bien podría superar la extensión que delimita el área del aeropuerto, lo haría bajo niveles eventualmente no preocupantes y distribuidos con breves picos de concentración durante el año. Nivel de máximo riesgo (hasta 20ppm): alcances del orden de 330m. Nivel de riesgo medio (hasta 12ppm): alcances hasta 430m. Nivel mínimo de riesgo (hasta 0,5 ppm): hasta aproximadamente 3100m, preponderantemente hacia las direcciones del sector Noroeste, Oeste y Sureste.



**Tabla 7.** Distribución temporal del total emitido anualmente de los principales contaminantes en promedio sobre 24 hs y también concentrados en las horas de actividad pico del aeropuerto.

Compuesto	t/año	kg/h sobre 24 hs	kg/h sobre horas pico (7:00 y 20:00)
CO	5798.56	661.94	7943.23
NO <sub>x</sub> (total)	3069.28	350.37	4204.49
NO (89% del total NO <sub>x</sub> )	2731.7	311.8	3742
NO <sub>2</sub> (10% del total NO <sub>x</sub> )	306.928	35.037	420.45
N <sub>2</sub> O (1% del total NO <sub>x</sub> )	30.693	3.504	42.045



**Figura 2.** Estimación de dispersión del contaminante con mayor alcance (NO) en estado puro.

Los resultados obtenidos se encuentran en el rango proporcional de emisiones, acorde a la magnitud del Aeropuerto Internacional Rosario en el contexto de estudios similares que han cuantificado emisiones de contaminantes en aeropuertos o redes de aeropuertos de otros países del mundo (Liu et al, 2019; Zhou et al, 2019; Yang et al, 2018; Stettler et al, 2011).

## 5. Conclusiones

Se han cuantificado las principales emisiones producidas por motores de combustión en el Aeropuerto Internacional Rosario “Islas Malvinas” y su entorno durante el año 2016. Se han estudiado las emisiones del gas de efecto invernadero CO<sub>2</sub> y de los contaminantes locales CO, NO<sub>x</sub> e Hidrocarburos, producidas por la suma de aeronaves y vehículos terrestres que realizan movimientos en la plataforma aérea, calles linderas y estacionamiento. La suma de los movimientos en el aeropuerto durante el año 2016 ocasionó emisiones de CO<sub>2</sub> por un total de 111.372 toneladas. Las emisiones de CO, fueron un total de 5.798 toneladas ese año y de NO<sub>x</sub> un total 3.070 t. Asumiendo que la composición típica de NO<sub>x</sub> en procesos de combustión se distribuye en aproximadamente un 89% de NO (óxido nítrico), 10% de NO<sub>2</sub> (dióxido de nitrógeno) y 1% de N<sub>2</sub>O (óxido nitroso) y haciendo uso de la modelización, se puede considerar que la

contaminación por NO<sub>x</sub> podría tener influencia de hasta uno o dos km, desde luego ya en baja concentración y en niveles mínimos de riesgo.

Este estudio constituye un primer relevamiento de los principales contaminantes gaseosos emitidos por fuentes móviles procedentes de motores de combustión en el Aeropuerto internacional Rosario “Islas Malvinas” y el alcance en su entorno, y alienta a nuevas investigaciones para cuantificarlos con mayor precisión, ampliar a contaminantes no estudiados e identificar potenciales riesgos para la salud. Una opción planteada a futuro es la toma de muestras de suelo y su posterior análisis. Es importante remarcar que anualmente se realizan estudios preventivos de salud al personal que trabaja en las tareas aeroportuarias.

## Referencias

- APEI (Air Pollutant Emission Inventory) guidebook. <https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook>. 2016.
- Chapela M. et al. Determinación de la Contaminación Gaseosa en el Aeropuerto Internacional de Ezeiza. II Jornadas de Investigación y Transferencia de la Facultad de Ingeniería. <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/37721>. 2013.
- ICAO (International Civil Aviation Organization) - Airport Air Quality Manual Doc 9889 (Second Edition). [https://www.icao.int/publications/Documents/9889\\_cons\\_en.pdf](https://www.icao.int/publications/Documents/9889_cons_en.pdf). 2020.
- Lamagni L.M. Cuantificación de las emisiones producidas por motores de combustión en el Aeropuerto Internacional Islas Malvinas de la ciudad de Rosario y su contribución contaminante en la zona. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental y Desarrollo Sustentable, Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina. 2019.
- Liu H., Tian, H., Hao, Y., Liu, S., Liu, X., Zhu, C., Wu, B. Atmospheric emission inventory of multiple pollutants from civil aviation in China: Temporal trend, spatial distribution characteristics and emission features analysis. *Science of The Total Environment*, 648, 871–879. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.07.407. 2019.
- Luccini E. y Pomar J. Caracterización de vientos en Rosario, Argentina, a partir de mediciones 2008-2011. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*. 16, 11.19-11.22. 2012.
- Urbaneja Marcano L. Estimación de emisiones de los ciclos de aterrizajes y despegues de las aeronaves en el aeropuerto Adolfo Suárez Madrid, Barajas. [http://oa.upm.es/42931/1/TFG\\_LUISANA\\_CAROLINA\\_URBANEJA\\_MARCANO.pdf](http://oa.upm.es/42931/1/TFG_LUISANA_CAROLINA_URBANEJA_MARCANO.pdf). 2016.
- Stettler M.E.J., S. Eastham, S.R.H. Barrett. Air quality and public health impacts of UK airports. Part I: Emissions. *Atmospheric Environment* 45, 5415-5424. 2011.
- Yang X., Shuiyuan Cheng, Jianlei Lang, Ran Xu, Zhe Lv. Characterization of aircraft emissions and air quality impacts of an international airport. *Journal of Environmental Sciences*. Volume 72, Pages 198-207. 2018.
- Yunos S., M. Ghafir, and A Wahab. Aircraft LTO emissions regulations and implementations at European airports. *AIP Conference Proceedings* 1831, 020006; doi: 10.1063/1.4981147. 2017.
- Zhou Y., Jiao Y, Lang J, Chen D, Huang C, Wei P, Li S, Cheng S. Improved estimation of air pollutant emissions from landing and takeoff cycles of civil aircraft in China. *Environ Pollut.* 25; 249: 463-471. doi: 10.1016/j.envpol.2019.03.088. 2019.

Proyecto: Evaluación de alternativas para el aprovechamiento de biomoléculas y materiales de interés a partir de subproductos de la industria alimentaria

## **Evaluación de la incorporación de bagazo cervecero en salchichas veganas.**

### **Evaluation of the brewers' spent grain incorporation in vegan sausages**

**Cristian Imanol Leiva<sup>1</sup>, Nicole Nahir Moreno<sup>1</sup>, Lucas Vitantonio<sup>1</sup>, Débora Natalia López<sup>1,2,3,4</sup>, Micaela Galante<sup>1,2,3</sup>, Pamela Soledad Forastieri<sup>1,2,3</sup>, María Laura Pedrido<sup>1</sup>, Darío Spelzini<sup>1,2,3</sup>, Enrique David V. Giordano<sup>1,3,4</sup>, Valeria Boeris<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup>Universidad Católica Argentina (UCA). Facultad de Química e Ingeniería del Rosario.

<sup>2</sup> Universidad Nacional de Rosario (UNR). Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas. Área Fisicoquímica.

<sup>3</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

<sup>4</sup> Instituto de Procesos Biotecnológicos y Químicos (IPROBYQ).

#### **Resumen:**

Considerando los principios de la economía circular, que permite el bienestar social y el desarrollo económico en el marco de una relación saludable con el medio ambiente, se propuso como objetivo del trabajo la incorporación del bagazo de cebada proveniente de una cervecería artesanal local como ingrediente en salchichas veganas. Este subproducto se secó y se molió para incrementar su estabilidad y facilitar su almacenamiento. Si bien el bagazo cervecero en polvo no resultó apropiado como estabilizante de emulsiones, se logró optimizar una fórmula y proceso de elaboración de manera de obtener embutidos veganos aceptables desde el punto de vista sensorial.

#### **Abstract:**

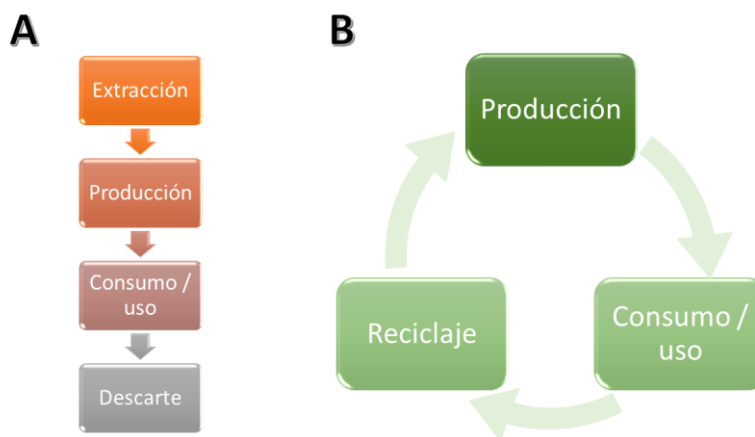
Considering the principles of the circular economy, which allows social welfare and economic development within the framework of a healthy relationship with the environment, the aim of this work was to incorporate barley bagasse from a local craft brewery as an ingredient in sausages. This by-product was dried and ground to increase its stability and facilitate its storage. Although powdered beer bagasse was not appropriate as an emulsion stabilizer, it was possible to optimize a formula and production process in order to obtain vegan sausages acceptable from a sensorial point of view.

## **Introducción**

### *Desarrollo sostenible y economía circular*

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, 2019) la forma en la que se producen, consumen y distribuyen los alimentos representa una fuerte conexión entre las personas y el planeta. Es por esto que el desarrollo sostenible e inclusivo, que se basa en el equilibrio entre el crecimiento económico, el cuidado del medio ambiente y el bienestar social (López y col., 2018), depende del modelo adoptado para la producción, distribución y consumo de los alimentos (Carmona González y col., 2018).

El modelo económico actual consiste en un enfoque lineal (Figura 1 A) en el que se utilizan recursos naturales como fuente de materia y energía para la producción y luego se descartan los subproductos. Este modelo extractivista ha permitido el desarrollo económico a expensas del consumo irreversible, del sub-aprovechamiento de recursos naturales y de la generación de una gran cantidad de residuos, por lo que no resulta sostenible en el tiempo. La alternativa a este enfoque es la economía circular (Figura 1 B), que se basa en los principios de reducir la cantidad de desperdicios, aumentar la eficiencia, incrementar la vida útil de los productos y aprovechar los subproductos, favoreciendo los procesos productivos cíclicos y considerando la conservación medioambiental y el desarrollo socio-económico (Morseletto, 2020).



**Figura 1:** A) Esquema del modelo de desarrollo lineal. B) Esquema del modelo de desarrollo circular. Fuente: elaboración propia.

Proceso de producción de cerveza

Según el artículo 1080 correspondiente al Capítulo XIII del Código Alimentario Argentino, “*Se entiende exclusivamente por cerveza la bebida resultante de fermentar, mediante levadura cervecera, al mosto de cebada malteada o de extracto de malta, sometido previamente a un proceso de cocción, adicionado de lúpulo. Una parte de la cebada malteada o de extracto de malta podrá ser reemplazada por adjuntos cerveceros.*”

En la Figura 2 se muestra un diagrama de las operaciones involucradas en el proceso de elaboración de cerveza. Los ingredientes básicos a partir de los que se produce la mayoría de las cervezas son cebada malteada, agua, lúpulo y levadura.



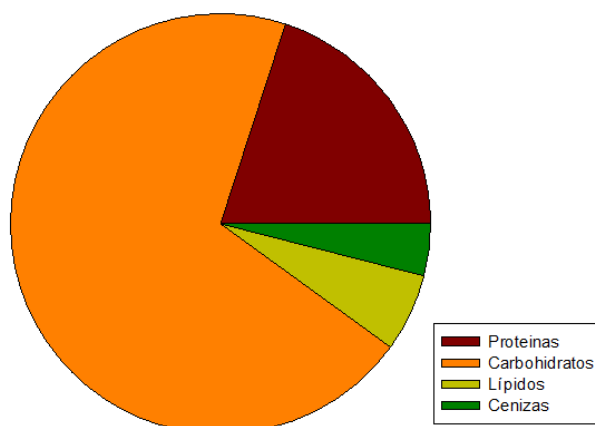
**Figura 2:** Esquema de las operaciones involucradas en el proceso de elaboración de cerveza. Fuente: elaboración propia, adaptado de Back y col., 2020.

El proceso de malteado de la cebada se lleva a cabo humedeciendo los granos del cereal y generando las condiciones de temperatura para la germinación; durante esta etapa se activa la producción de enzimas digestivas. A continuación se realiza un tratamiento térmico controlado para secar la cebada malteada y favorecer las reacciones de Maillard que generan productos que otorgan color, sabor y olor. El objetivo de la molienda es reducir el tamaño de partícula del material vegetal y favorecer su hidratación durante el proceso de maceración. Durante la maceración se produce la gelatinización del almidón, que permite su hidrólisis. Posteriormente, el mosto (líquido) se separa mediante filtración del bagazo (BC), que está compuesto por los restos sólidos de granos luego de la extracción de las moléculas solubles fermentables. Durante la cocción del mosto se incorpora el lúpulo; el hervor favorece la extracción de los compuestos amargos y aromáticos del lúpulo y permite la evaporación de agua para concentrar los sólidos disueltos, la inactivación de las enzimas, la floculación de las partículas en suspensión y la eliminación de microorganismos. Se regula la temperatura y se añade la levadura para iniciar la fermentación, que produce alcohol, dióxido de carbono y otros compuestos que otorgan sabores y olores característicos. La maduración de la cerveza a bajas temperaturas mejora su calidad y favorece su clarificación ya que permite la eliminación de proteínas sensibles al frío. Finalmente se envasa en recipientes apropiados para su comercialización (Bamforth, 2009; Briggs, 2004).



Bagazo de cerveza

La separación del mosto mediante filtración da lugar al BC, que está conformado por aproximadamente un 30 % de la masa de la cebada utilizada. Éste es el principal subproducto del proceso de elaboración de la cerveza, representando alrededor del 85 % (Akermann y col., 2020). La cantidad de BC que se produce oscila cerca de los 200 g por cada litro de cerveza elaborada y asciende a 40 millones de toneladas anuales a nivel global (Petit y col., 2020). Si bien su composición presenta cierta variabilidad que depende de la materia prima y su procesamiento, se destaca por su elevado contenido de agua (entre el 70 y el 80%) (Robertson y col., 2010). En la Figura 3 se muestra una composición promedio del BC, expresada en base seca.



**Figura 3:** Composición promedio del BC en base seca. Fuente: elaboración propia en base a datos extraídos del trabajo de Ikram y col. (2017).

La disposición final del BC representa una problemática no solo para las industrias cerveceras sino para el Estado y es un desafío para la comunidad científica que se encuentra en permanente búsqueda de alternativas para su aprovechamiento (Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca, 2019; Winkelman y col., 2019). La estabilidad microbiológica de este producto es muy baja debido a su elevada humedad, que permite el crecimiento y desarrollo de microorganismos; por lo que el secado es una forma de incrementar su estabilidad y de abaratar el costo de su transporte.

Antecedentes en el aprovechamiento del bagazo cervecero

Actualmente el principal uso del BC es como alimento de ganado bovino (Pazmiño Lescano, 2021). También se ha ensayado como alimento para otro tipo de animales como pollos, cerdos y peces. En la región patagónica de nuestro país se ha analizado la utilización de BC secado y peletizado como alimento para ganado ovino y caprino (Ferrari y col., 2017). En los casos en los que no se utiliza inmediatamente, es necesario que el BC sea secado para su conservación. También incide sobre el costo del almacenamiento y del transporte la densidad aparente del material, que es una magnitud inversamente proporcional al volumen que ocupa una dada masa de producto. Los procesos como el secado, la molienda o la extrusión permiten compactar el material, con el consecuente incremento de su densidad aparente.

Otras alternativas para el aprovechamiento del BC incluyen su compostaje, su aplicación como material adsorbente para remediación, su uso en la producción de papel y en la elaboración de ladrillos. Asimismo, se ha utilizado como materia prima para extracciones y/o transformaciones químicas (Arauzo y col., 2019), enzimáticas y biológicas. En este sentido, se ha empleado como sustrato para la producción de energía, biomasa, enzimas y otras biomoléculas de interés mediante fermentación (Bianco y col., 2020).

En cuanto a la elaboración de productos destinados al consumo humano, el BC se ha incorporado principalmente en panes (Torbica y col., 2019), galletitas (Öztürk y col., 2002) y barras de cereales (Reis y col., 2014). Los beneficios nutricionales incluyen el aumento del contenido de fibra, el aporte de proteínas y de compuestos fenólicos con diferentes bioactividades. Además, se ha estudiado la percepción acerca del consumo de alimentos a base de cereales integrales y se encontró que remiten a una alimentación más saludable, en comparación con los alimentos a base de harinas refinadas, ya que se asocian con un mayor contenido de nutrientes y de mejor calidad. En el mismo estudio se indagó acerca de la aceptabilidad de productos conteniendo BC y se encontró que la mayoría de las personas consultadas estaba abierta a su consumo, aunque desde el punto de vista sensorial estos productos sólo resultarían agradables para consumidores habituados al consumo de cereales integrales (Combest y col., 2019).

Hasta el momento no se han encontrado aplicaciones del BC húmedo o seco en otro tipo de producto destinado al consumo humano, además de los mencionados anteriormente. Es por esto que resulta de interés la búsqueda de otras

opciones para su aplicación; más aún debido a la reciente iniciativa de incorporar el BC seco al Código Alimentario Argentino <sup>1</sup>.

## Objetivo

El objetivo de este trabajo fue contribuir al aprovechamiento del BC; en particular se propuso analizar su incorporación en la formulación de salchichas veganas.

## Materiales y Métodos

### Materia prima

Se trabajó con BC donado por una fábrica de cerveza artesanal local. El mismo se secó, incubando a 50°C durante 24 hs., inmediatamente después de obtenido para facilitar su conservación. El material seco se trituró usando un molino doméstico.

### Determinación de la densidad aparente

En una probeta de 100 mL previamente tarada, se colocó la cantidad de BC seco necesaria para alcanzar el enrase. Se determinó la masa total y por diferencia, la masa del material. Se determinó la densidad aparente como el cociente entre la masa y el volumen ocupado. Se repitió el mismo procedimiento para determinar la densidad aparente del BC seco molido (BCSM).

### Determinación de la capacidad estabilizante de emulsiones

Se prepararon emulsiones gruesas a partir de agua y aceite en una relación de volúmenes 3 a 1. La emulsificación se realizó utilizando una licuadora de mano doméstica. Se determinó la estabilidad de las emulsiones midiendo el índice de cremado a distintos tiempos de incubación. Se comparó la evolución temporal de la separación de fases para distintas proporciones de BCSM en la mezcla.

### Producción de salchichas veganas

Se probaron numerosas formulaciones y procesamientos hasta optimizar la elaboración de productos de calidad suficiente. Se realizaron evaluaciones sensoriales respecto de la textura de los productos teniendo en cuenta que los mismos sean autosustentables, con una pegajosidad baja y una firmeza intermedia. La fórmula optimizada consistió en: 100 g de BCSM, 200 g de sémola de trigo, 50 g de soja texturizada, 400 mL de agua, 45 g de aceite de girasol y 5 g de sal. En la Figura 4 se muestran algunas imágenes del proceso de elaboración.



**Figura 4:** Imágenes del proceso de elaboración. A) BC húmedo. B) Hidratación de los ingredientes secos de la fórmula. C) Fraccionamiento de la masa. D) Preparación de las salchichas crudas. E) Cocción. F) Producto final

<sup>1</sup> <https://www.argentina.gob.ar/noticias/agricultura-busca-incorporar-el-bagazo-cervezero-seco-al-codigo-alimentario-argentino>

### Análisis textural instrumental

Se realizaron ensayos de doble compresión. Las muestras se fraccionaron en cilindros de 2 cm de altura y se comprimieron al 20 o al 50% utilizando un texturómetro Perten. La velocidad de la sonda utilizada para la compresión fue 1 mm/s.

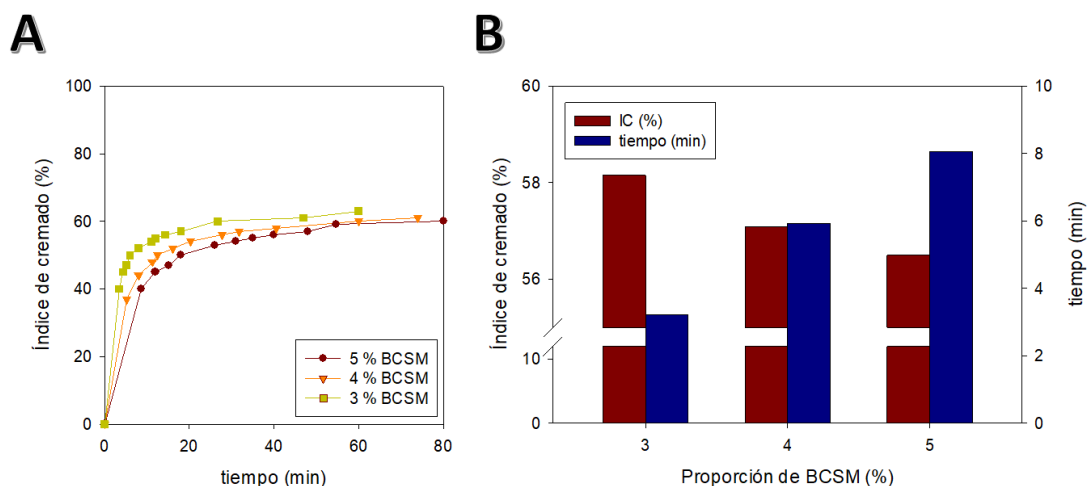
## Resultados y Discusión

### Densidad aparente

La densidad aparente (kg/L) del BC seco resultó  $0,21 \pm 0,01$ , significativamente superior al valor reportado por Ferrari y col. (2017), que fue 0,13 kg/L, lo que puede atribuirse a diferencias en el tamaño del grano. La densidad aparente (kg/L) del BCSM fue  $0,525 \pm 0,006$ , muy superior al valor previo a la molienda. Se destaca que el proceso de molienda permite que se almacene y/o transporte más del doble de masa de BC en un dado volumen. La densidad aparente del polvo producido en este trabajo resultó mayor que 0,31 kg/L, la del *pellet* obtenido por Ferrari y col. (2017) y que 0,462 kg/L, la de la fracción más fina de BCSM obtenida por Öztürk y col. (2002). Esto indicaría que el polvo obtenido en este trabajo es suficientemente fino, lo que permitiría, además de optimizar su conservación, buenas propiedades tecnológicas como aditivo alimentario.

### Capacidad estabilizante de emulsiones

Se determinó la evolución en el tiempo (t) del índice de cremado (IC) de las emulsiones (Figura 5 A) y se encontró que los datos ajustaban a una función exponencial del tipo:  $IC = a \cdot (1 - e^{-b \cdot t})$  donde  $a$  y  $b$  son parámetros empíricos del ajuste. En la Figura 5 B se muestran, para cada una de las proporciones de BCSM ensayados, los valores de los parámetros de ajuste  $a$  y  $b$ , interpretados como el IC (%) a tiempo infinito y el tiempo de vida de la emulsión, respectivamente.



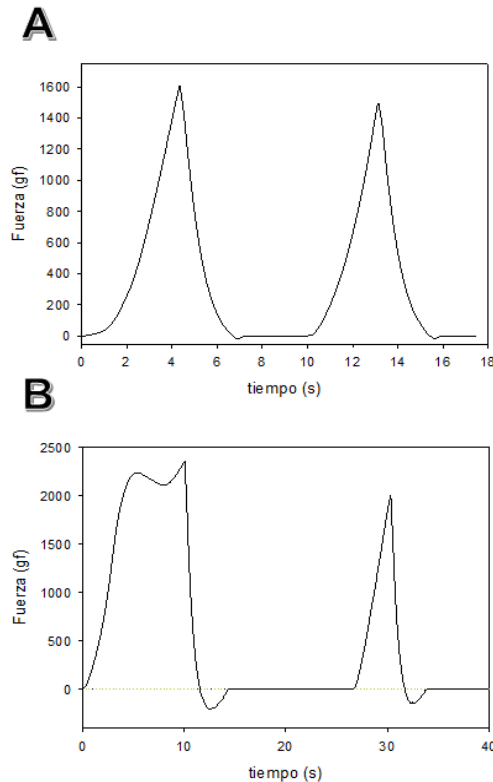
**Figura 5:** Capacidad estabilizante de emulsiones del BCSM. A) Evolución temporal del IC en función del tiempo. B) Parámetros de ajuste de las funciones exponenciales en función de la proporción de BCSM en la emulsión.

Las emulsiones estabilizadas con BCSM presentan tiempos de vida cortos (menores a 10 min) e IC superiores al 55 %, lo que indica que su capacidad estabilizante de emulsiones es baja. Este mismo comportamiento se observó previamente para la harina de cebada (Ahn y col., 2005) y otros materiales vegetales ricos en fibra (Guzmán, 2005). Para mejorar la capacidad estabilizante de emulsiones, Connolly y col. (2014) extrajeron e hidrolizaron las proteínas del BC.

Debido a que el BCSM no resulta un material apropiado para la estabilización de emulsiones, en la formulación de las salchichas veganas se incorporaron otros ingredientes con mayor capacidad de retención de aceite, emulsificación y estabilización de emulsiones, como la soja texturizada y la sémola de trigo.

### Análisis del perfil de textura de las salchichas veganas conteniendo BCSM

Se realizaron evaluaciones sensoriales de la textura de las salchichas durante la optimización de la formulación y el procesamiento (resultados no mostrados). Con el fin de obtener resultados comparables con trabajos previos, se realizaron ensayos de simulación del proceso de masticación analizando dos porcentajes de compresión: 20 y 50 %. Los perfiles de fuerza en función del tiempo se muestran en la Figura 6.



**Figura 6:** Perfiles de textura obtenidos por doble compresión de cilindros de muestra de 2 cm de altura. A) compresión al 20%. B) compresión al 50%.

En ensayo de doble compresión consiste en la deformación de una porción de muestra utilizando una sonda de mayor área que la de la propia muestra para evaluar su respuesta mecánica. Como se observa en la Figura 6 A, la fuerza se incrementa a medida que transcurre el tiempo, hasta alcanzar un máximo alrededor de los 4 s. En ese tiempo la sonda alcanza su máximo desplazamiento, reduciendo la altura del cilindro a un 80 % de la inicial. Una vez superado ese momento, la sonda se retira y el alimento recupera un porcentaje de su altura original.

Para una compresión del 20%, la firmeza, estimada a través de la pendiente de la zona lineal de la curva fuerza vs. distancia ( $\partial \text{Fuerza} / \partial \text{distancia}$ ) antes de alcanzar la máxima compresión, resultó 6,6 N/mm. La dureza, definida como la fuerza registrada para la máxima compresión, fue 15,75 N. Como la mayoría de los parámetros texturales, estos parámetros dependen no sólo de la estructura del material a analizar sino también de las condiciones del ensayo: la geometría de la sonda, la geometría de la muestra, la velocidad de compresión y el porcentaje de deformación. La resiliencia resultó 0,5, es decir que durante el primer ciclo de compresión-relajación, la porción de salchicha analizada recuperó la mitad de la altura que había perdido durante la compresión (la altura original era 20 mm, se comprimió hasta los 16 mm y la muestra recuperó una altura de 18 mm mientras la sonda se retiraba). Durante la retirada de la sonda la porción de salchicha se adhirió a la misma, por lo que se registró un pico negativo que permitió obtener el valor de la adhesividad (como el área encerrada en la zona negativa), 0,0455 N.mm y la pegajosidad (como el valor absoluto de la menor fuerza registrada), 0,18 N. En relación a esto, el cociente entre la distancia durante la cual la porción de salchicha permaneció adherida a la sonda y la altura original de la muestra permitió calcular la fibrosidad del producto, que resultó 0,11. La elasticidad, que es la profundidad que la sonda comprime a la muestra durante la segunda compresión, fue de 3 mm, indicando que la muestra perdió 1 mm de altura de manera irreversible durante la primera compresión. La cohesión, que se define como la fracción de energía requerida para comprimir el producto por segunda vez, relativo a la primera, fue 0,81 y mide (entre 0 y 1) la capacidad del alimento de mantener sus interacciones intermoleculares luego de la doble compresión. La masticabilidad fue 38,3 N.mm, que indica la energía requerida para masticar un alimento sólido hasta que el mismo adquiere la consistencia necesaria para ser tragado.

Los parámetros texturales obtenidos a partir del ensayo descrito se muestran en la Tabla 1. En la misma tabla se muestran también los parámetros obtenidos para otros productos, previamente publicados por otros autores, con el fin de comparar los resultados obtenidos en este trabajo. Para comparar los resultados obtenidos en el ensayo de doble compresión al 20 % se seleccionaron dos trabajos en los que analizaron la textura de salchichas veganas a base de soja texturizada. En el primero (Majzoobi y col., 2017), usaron almidón de maíz como gelificante mientras que en el segundo (Dreher y col., 2021), gluten de trigo. Si bien la geometría de las muestras analizadas fue similar, en los trabajos publicados el grado de deformación fue mayor, pero sin llegar a fracturar la muestra. La cohesión de las

muestras elaboradas en este trabajo fue similar a la reportada para las salchichas a base de texturizado de soja y almidón, aunque se encontraron diferencias en los demás parámetros ya que dependen directamente del grado de deformación.

**Tabla 1:** Parámetros de textura obtenidos para las muestras analizadas en el presente trabajo y en trabajos previamente publicados.

Parámetro	Muestra propia	Majzoobi y col., 2017	Dreher y col., 2021	Muestra propia	Savadkoohi y col., 2014
Altura muestra (mm)	20	20	15	20	12
Diámetro (mm)	20	20	20	20	10
Área de contacto (mm <sup>2</sup> )	314,16	314,16	314,16	314,16	78,54
Compresión (%)	20	25	30	50	50
Firmeza (N/mm)	6,6	n.i.	n.i.	6,6	n.i.
Fuerza de fractura (N)	n.c.	n.i.	n.c.	21,95	n.i.
Deformación de fractura	n.c.	n.i.	n.c.	25 %	n.i.
Dureza (N)	15,75	21,21	100	23,13	18,34
Pegajosidad (N)	0,18	n.i.	n.i.	2,03	n.i.
Adhesividad (N.mm)	0,0455	n.i.	n.i.	3,47	0,17
Resiliencia	0,5	n.i.	n.i.	0,061	n.i.
Fibrosidad	0,11	n.i.	n.i.	0,271	n.i.
Elasticidad (mm)	3	4,8	3,4	3,7	2,69
Cohesión	0,81	0,80	0,51	0,23	0,36
Masticabilidad (N.mm)	38,3	81,5	173,4	19,68	17,81

n.c.: no corresponde debido a que no se produce fractura del material.

n.i.: datos no informados en los trabajos citados.

En la Figura 6 B se muestra el perfil de textura para el ensayo de doble compresión al 50 %. En este caso la deformación inducida es mayor y produce la fractura del alimento (al 25 % de deformación), que se evidencia como un pico a los 5,5 s. Este pico, a diferencia del obtenido a los 10 s, se produce mientras la sonda continúa descendiendo y representa la fuerza máxima que soporta la porción de alimento analizada antes de perder su integridad mecánica (fuerza de fractura). La profundidad a la cual ocurre la fractura del alimento es inversamente proporcional a su rigidez. Al igual que en el ensayo anterior, pueden determinarse los parámetros texturales, que se muestran en la Tabla 1. Se destaca que los valores difieren de los obtenidos mediante la doble compresión hasta el 20 % ya que en este caso el producto se ha deformado de una manera más irreversible, lo que incide sobre todos los parámetros. La firmeza es el único parámetro determinado con anterioridad a la máxima compresión, lo que explica que en ambos ensayos coincida el valor obtenido. En el trabajo de Savadkoohi y col. (2014), se analiza una salchicha vegetariana a base de aislado de proteína de soja, ovoalbúmina y almidón de maíz. La presión para la máxima deformación (obtenida como el cociente entre la dureza y el área de contacto) y la cohesión de las salchichas elaboradas en el presente trabajo resultaron menores que las de Savadkoohi y col., probablemente debido a la ausencia de ovoalbúmina.

## Conclusiones

El secado y la molienda del BC permitieron obtener un producto estable, con características apropiadas para su almacenamiento, transporte e incorporación en alimentos. Si bien la capacidad estabilizante de emulsiones del BCSM fue muy baja, la incorporación de este producto en una matriz conteniendo texturizado de soja y sémola de trigo resultó apropiada para la formulación de una emulsión sólida y la elaboración de salchichas veganas. Se analizó la textura de las mismas y se encontró que si bien hay diferencias con otros productos desarrollados con anterioridad, las características mecánicas resultan apropiadas. Como perspectiva futura se propone llevar a cabo el análisis sensorial de este producto para evaluar su aceptabilidad. En función de esto podrá evaluarse la factibilidad de la elaboración y comercialización de un nuevo tipo de alimento en el cual pueda incorporarse el BC. De esta manera se busca alentar su



aprovechamiento en la alimentación humana evitando su descarte, contribuyendo a la promoción de la economía circular.

## Agradecimientos

El equipo de trabajo agradece el financiamiento recibido a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 2017-0937 y PICT 2018-02872) y a la Universidad Nacional de Rosario (80020190100129UR y 80020180300078UR).

## Referencias

- Ahn, H. J., Kim, J. H., & Ng, P. K. W. (2005). Functional and thermal properties of wheat, barley, and soy flours and their blends treated with a microbial transglutaminase. *Journal of Food Science*, 70(6), c380-c386.
- Akermann, A., Weiermüller, J., Christmann, J., Guirande, L., Glaser, G., Knaus, A., & Ulber, R. (2020). Brewers' spent grain liquor as a feedstock for lactate production with *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *lactis*. *Engineering in life sciences*, 20(5-6), 168-180.
- Arauzo, P. J., Du, L., Olszewski, M. P., Zavala, M. M., Alhnidi, M. J., & Kruse, A. (2019). Effect of protein during hydrothermal carbonization of brewer's spent grain. *Bioresource technology*, 293, 122117.
- Back, W., Gastl, M., Krottenthaler, M., Narziß, L., Zarnkow, M. (2020). *Brewing Techniques in Practice: An In-depth Review of Beer Production with Problem Solving Strategies*. Editor: Fachverlag Hans Carl. ISBN 3418009255, 9783418009254. 394 p.
- Bamforth, C. (2009) *Beer: Tap into the Art and Science of Brewing*. Tercera edición. Editor Oxford University Press, ISBN 0199756368, 780199756360. 272 p.
- Bianco, A., Budroni, M., Zara, S., Mannazzu, I., Fancello, F., & Zara, G. (2020). The role of microorganisms on biotransformation of brewers' spent grain. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 104, 661–8678.
- Briggs, D. E. (2004). *Brewing: Science and Practice - Woodhead Food Series - Woodhead Publishing in food science and technology*. Editor CRC Press. ISBN 1855734907, 9781855734906. 881 p.
- Carmona González, N., & Díaz Roldán, C. (2018). El desarrollo socioeconómico en Latinoamérica: Un análisis a la luz de los objetivos de desarrollo sostenible de las Naciones Unidas. *Atlantic Review of Economics (ARoEc)*, 1(1).
- Combost, S., & Warren, C. (2019). Perceptions of college students in consuming whole grain foods made with Brewers' Spent Grain. *Food science & nutrition*, 7(1), 225-237.
- Connolly, A., Piggott, C. O., & FitzGerald, R. J. (2014). Technofunctional properties of a brewers' spent grain protein-enriched isolate and its associated enzymatic hydrolysates. *LWT-Food Science and Technology*, 59(2), 1061-1067.
- Dreher, J., König, M., Herrmann, K., Terjung, N., Gibis, M., & Weiss, J. (2021). Varying the amount of solid fat in animal fat mimetics for plant-based salami analogues influences texture, appearance and sensory characteristics. *LWT-Food Science and Technology*, 143, 111140.
- FAO. (2019). *El apoyo de la FAO para alcanzar los Objetivos de Desarrollo Sostenible en América del Sur – Panorama*. Santiago de Chile. 72 pp. Licencia: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
- Ferrari, J. L., Villagra, S., Claps, L., & Tittone, P. (2017). Reutilización de bagazo de cebada cervecera por secado y pelletización como suplemento forrajero. *INTA EEA Bariloche*, 1(67), 43-46.
- Guzmán, B. S. S. (2005). *Caracterización Físicoquímica y Funcional de la Fibra Dietética del Fruto del Níspero (Eriobotrya japonica) y de la Cáscara de Mango Obo (Mangifera indica L)*. Tesis doctoral. Universidad Tecnológica de La Mixteca.
- Ikram, S., Huang, L., Zhang, H., Wang, J., & Yin, M. (2017). Composition and nutrient value proposition of brewers spent grain. *Journal of food science*, 82(10), 2232-2242.
- López, I., Arriaga, A., & Pardo, M. (2018). La dimensión social del concepto de desarrollo sostenible: ¿La eterna olvidada? (No. ART-2018-105999).
- Majzoobi, M., Talebanfar, S., Eskandari, M. H., & Farahnaky, A. (2017). Improving the quality of meat-free sausages using  $\kappa$ -carrageenan, konjac mannan and xanthan gum. *International Journal of Food Science & Technology*, 52(5), 1269-1275.

- Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca (2019). Bagazo de cerveza: un subproducto con múltiples aplicaciones. <http://www.alimentosargentinos.gob.ar/HomeAlimentos/Nutricion/documentos/TendenciaBagazo.pdf>
- Morseletto, P. (2020). Targets for a circular economy. *Resources, Conservation and Recycling*, 153, 104553.
- Öztürk, S., Özboy, Ö., Cavidoğlu, İ., & Köksel, H. (2002). Effects of brewer's spent grain on the quality and dietary fibre content of cookies. *Journal of the Institute of Brewing*, 108(1), 23-27.
- Pazmiño Lescano, A. F. (2021). Diseño de una procesadora de alimentos para ganado bovino para la hacienda ganadera "el placer", ubicada en la provincia de Pichincha, cantón Mejía, parroquia de Aloag. Tesis doctoral. Quito. UIDE.
- Petit, G., Korbel, E., Jury, V., Aider, M., Rousselière, S., Audebrand, L. K., Turgeon, S. L., & Mikhaylin, S. (2020). Environmental Evaluation of New Brewer's Spent Grain Preservation Pathways for Further Valorization in Human Nutrition. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(47), 17335-17344.
- Reis, S. F., & Abu-Ghannam, N. (2014). Antioxidant capacity, arabinoxylans content and in vitro glycaemic index of cereal-based snacks incorporated with brewer's spent grain. *LWT-Food Science and Technology*, 55(1), 269-277.
- Robertson, J. A., I'Anson, K. J., Treimo, J., Faulds, C. B., Brocklehurst, T. F., Eijsink, V. G., & Waldron, K. W. (2010). Profiling brewers' spent grain for composition and microbial ecology at the site of production. *LWT-Food Science and Technology*, 43(6), 890-896.
- Savadkoohi, S., Hoogenkamp, H., Shamsi, K., & Farahnaky, A. (2014). Color, sensory and textural attributes of beef frankfurter, beef ham and meat-free sausage containing tomato pomace. *Meat science*, 97(4), 410-418.
- Torbica, A., Škrobot, D., Hajnal, E. J., Belović, M., & Zhang, N. (2019). Sensory and physico-chemical properties of wholegrain wheat bread prepared with selected food by-products. *LWT-Food Science and Technology*, 114, 108414.

## **Botellas de PET Aplastadas Verticalmente B-PET-AV destinadas a integrar partes constructivas de viviendas económicas. Verificación sobre su contribución a favorecer el bienestar ambiental interior con impacto en la salud de sus habitantes.**

Directora: **Espinosa A. E.**, Codirectora: **Aradas Diaz, M. E.**

Integrantes: **Fernández C., Alvarez J., Enria G. Auxiliares: Fidelef S., Quaglino C., Coradello J., Baraldi M., Tabbuso M., Dulcich B., Cullen C., Brignoli O., Serra F., Demicco O., Chenevier D., Santa Cruz D., Asenjo F., Maderna J., Vignoli A., Roncoroni, L.**

### **Abstract**

Our project is framed from "Building, inhabiting and thinking as an experience of community salvation from a specific Geoculture". The encounter with the other, their contributions and needs from a certain place and time continue to challenge and challenge us, to continue with what we have been doing for some time. "" The existence of each one of us is linked to that of the others: life is not a time that passes, but a time of encounter " (FT 66).

Taking charge of what was expressed in "FT 66", we analyzed the precarious situation in which many families in the San Francisquito neighborhood live, which was described in previous articles. This led the UCA-CEFEDER team to work on action guidelines with the neighbors in order to build tools that improve their daily lives. In the implemented strategy, learning is intended for the students of the faculty that participate in it, this being a transcendent academic institution, the appropriation of concepts makes the possibility of scientific positions that break with what is naturalized from common sense, which many times lead to misunderstandings. For a decade the concept of "Positive Health" has been enunciated, which refers to collective, populational, not individual facts. They reaffirm the possibilities of recognizing their life problems and negotiating the tensions to find ways to solve them. Deepening the thought described and fully expressed in the commented texts of "Fratelli Tutti", in the concept of "Positive Health and in" the right to the environment as a human right ", we rethink from the theoretical - practical - methodological how to improve the technical proposal for the outer walls. Thus arises the idea of a reinforcement in thermal insulation and the possibility of having a vapor barrier for the prototype of wall cladding. The proposal to recover other material from urban solid waste, which is based on inquiries made when observing the great availability of tetrabrik boxes that are available in domestic waste. This approach allows us to diversify and complement the protections designed for walls, which are registered in a previous investigation of which is a continuation.

Our research-action project, then, is a humble contribution to the purpose of training young people as agents of change, articulating with the neighbors proposals that make visible transformations that challenge public decision-makers. It intends to accompany the Barrio in its empowerment of the exercise of its rights..

Como lo viniéramos haciendo y diciendo en nuestras publicaciones anteriores, nuestro proyecto se encuadra desde el "*Construir, habitar y pensar como experiencia de salvación comunitaria desde una Geocultura determinada*".<sup>2</sup>El encuentro con el otro, sus aportes y necesidad desde un lugar y tiempo determinado nos siguen interpelando y desafiando, para continuar con aquello que ya hace un tiempo venimos realizando. "*«la existencia de cada uno de nosotros está ligada a la de los demás: la vida no es tiempo que pasa, sino tiempo de encuentro»*". (FT 66)<sup>3</sup>

No obstante, siempre es necesario revisar, no solo mirando a los resultados, sino y sobre todo, desde la perspectiva de aquello que le da el sentido último a lo que hacemos: el por qué y para qué de nuestro actuar. En esta oportunidad lo estamos haciendo, es decir, seguimos pensando y actuando, no porque estemos confundidos, sino porque buscamos reafirmar, compartir y contagiar desde lo ya vivido y conseguido, pues como dijera un pensador de nuestra tierra, R. Kusch: "Se conoce para vivir, y no por el puro hecho de conocer"<sup>4</sup>. De esta forma seguimos buscando realizar con algunos gestos concretos aquellos que Papa Francisco nos planteara como "experiencia de salvación comunitaria" (LS 149)<sup>5</sup>.

<sup>2</sup>Revista Energeia (2019) UCA- Facultad de Ingeniería y Química del Rosario.

<sup>3</sup>Francisco, "*FratelliTutti: sobre la fraternidad y la amistad social*". Carta Encíclica, , CEA (Oficina del Libro), CABA 2020

<sup>4</sup>Kusch, R. "*La negación en el pensamiento popular*", *Obras Completas, Tomo II, Ed. Ross, 2000- Rosario*.

<sup>5</sup>Francisco, "*Laudato Si: sobre el cuidado de la casa común*", Carta Encíclica, CEA (Oficina del Libro), CABA 2015

Pero el Papa fue por más en su propuesta e intentó mostrarnos desde un pensamiento existencialmente encarnado en la buena nueva de Jesús (Evangelio) que dicha experiencia solo se realiza desde la fraternidad misma, sin ella, no solo no es posible la equidad, ni siquiera experimentaremos la verdadera libertad.

*“El hecho es que «una libertad económica sólo declamada, pero donde las condiciones reales impiden que muchos puedan acceder realmente a ella [...] se convierte en un discurso contradictorio». Palabras como libertad, democracia o fraternidad se vacían de sentido. Porque el hecho es que «mientras nuestro sistema económico y social produzca una sola víctima y haya una sola persona descartada, no habrá una fiesta de fraternidad universal». (FT 110)*

Ahora bien, nuestra investigación, desde sus aportes técnicos, científicos y operativos, pretende ser una ayuda un poco más real y concreta, respondiendo, hoy más desde una “urgencia”, para contribuir en mejoras, e intentando por lo mismo, hacer más humanamente habitables viviendas de bajos costos, precarias, pero que no siempre están a la altura misma de la dignidad de aquellos que la habitan... y aquí está el punto clave que busca un sentido que va más allá de lo que venimos realizando desde nuestra investigación, aceptando la propuesta que Papa nos hiciera desde su última encíclica.

Por eso nos parece muy oportuno, a la luz de lo que Francisco nos está enseñando, clarificar que nuestro aporte, desde nuestros saberes, trabajo y dedicación, están, desgraciadamente, más ligado a la “urgencia” de contribuir a una realidad, que no podremos ni quereremos, por lo mismo, nunca justificar: la mejora de viviendas que no estén a la altura de la dignidad que todo ser humano está llamado a habitar. *“Porque «en la sociedad globalizada, existe un estilo elegante de mirar para otro lado que se practica recurrentemente: bajo el ropaje de lo políticamente correcto o las modas ideológicas, se mira al que sufre sin tocarlo, se lo televisa en directo, incluso se adopta un discurso en apariencia tolerante y repleto de eufemismos». (FT 76)*

Es desde esta perspectiva que queremos enmarcar nuestro continuar andando tras los vestigios y en este caso, tras los vestigios que Francisco tan claramente nos regala: *“Todo ser humano tiene derecho a vivir con dignidad y a desarrollarse integralmente, y ese derecho básico no puede ser negado por ningún país. Lo tiene, aunque sea poco eficiente, aunque haya nacido o crecido con limitaciones. Porque eso no menoscaba su inmensa dignidad como persona humana, que no se fundamenta en las circunstancias sino en el valor de su ser. Cuando este principio elemental no queda a salvo, no hay futuro ni para la fraternidad ni para la sobrevivencia de la humanidad.” (FT 107)*

Encuentro una directriz que me permite ver cómo esto ha venido haciéndose posible, a fin que estos pensamientos puedan ser mucho más que un marco teórico: Mons. Bergoglio y su andar por la villa 31, así como nuestros encuentros con la comunidad del Colegio San Francisquito y con la gente del mismo barrio, ubicado tras el mercado de concentración de frutas y verduras. El mismo hoy Papa Francisco con su FratelliTutti, abarcando las periferias todas del mundo, siempre con la gente, con el pueblo desde los márgenes, sin miedo a la periferiani a los que buscan y quieren que nunca éstas dejen de serlo:

*“Entonces, ya no digo que tengo “prójimos” a quienes debo ayudar, sino que me siento llamado a volverme yo un prójimo de los otros (FT 81)*

*“El amor implica entonces algo más que una serie de acciones benéficas. Las acciones brotan de una unión que inclina más y más hacia el otro considerándolo valioso, digno, grato y bello, más allá de las apariencias físicas o morales. El amor al otro por ser quien es, nos mueve a buscar lo mejor para su vida. Sólo en el cultivo de esta forma de relacionarnos haremos posibles la amistad social que no excluye a nadie y la fraternidad abierta a todos.” (FT 94)*

*Hay periferias que están cerca de nosotros, en el centro de una ciudad, o en la propia familia. También hay un aspecto de la apertura universal del amor que no es geográfico sino existencial. Es la capacidad cotidiana de ampliar mi círculo, de llegar a aquellos que espontáneamente no siento parte de mi mundo de intereses, aunque estén cerca de mí.”(FT 97)*

Desde la actitud del samaritano que Jesús retratara con su historia, casi a modo de invitación para que nos animemos a un accionar verdaderamente humano, rompiendo paradigmas éticos y religiosos del momento en aras a que entendamos cual es el alcance de la fraternidad, sin la cual no habría caridad, y que, por lo mismo, Francisco la vuelve a proponer como eje central de su encíclica. Nos disponemos a continuar con nuestros aportes, sabiendo y creyendo firmemente que al intentar resolver esta urgencia, buscamos un humilde aporte para seguir indagando aquella equidad tan fuertemente negada a tantos, para intentar realizar la verdadera libertad que supone el bien común. *“La parábola nos muestra con qué iniciativas se puede rehacer una comunidad a partir de hombres y mujeres que hacen propia la fragilidad de los demás, que no dejan que se erija una sociedad de exclusión, sino que se hacen prójimos y levantan y rehabilitan al caído, para que el bien sea común.” (FT 67)*

Haciéndonos cargo de lo expresado en (FT 67) analizamos la situación de precariedad en la que viven muchas familias del Barrio San Francisquito, que fue descripta en artículos anteriores, condujo al equipo UCA-CEFEDER a trabajar en

estrategias de acción con los vecinos bajo el propósito de construir herramientas que mejoren su vida cotidiana.

En la estrategia implementada se pretende un aprendizaje para los estudiantes de la facultad que participan de ella, siendo esta una institución académica trascendente, la apropiación de conceptos hacen a la posibilidad de posicionamientos científicos que rompan con lo naturalizado desde el sentido común, que muchas veces guían a equívocos.

El tema de la salud es uno de ellos. La definición que enunciaran los egipcios en el S VII a.C “salud es ausencia de enfermedad” ha prevalecido hasta nuestros tiempos y hace que se asemeje la idea de salud con sistema de atención de la enfermedad y/o accesibilidad a los medicamentos.

Desde los escritos de Hipócrates, de la misma época, se describe la forma de vida de las poblaciones con la salud. No obstante, ello, todos los enunciados ratifican la homologación de la salud a los conceptos de atención de la enfermedad.

Por ello desde hace una década se ha dado en enunciar el concepto de SALUD POSITIVA, que hace referencia a hechos colectivos, poblacionales, no individuales. Reafirman las posibilidades de reconocer sus problemas de vida y negociando las tensiones encontrar caminos para resolverlos.

En 1978 el acta de ALMA ATTA la define como “la asistencia sanitaria esencial” involucrando a Estado en la responsabilidad de esa asistencia. Expresando en la evaluación internacional llevada adelante en OTTAWA los pre-requisitos de la salud a considerar por los estados y que en su ausencia conforman la descripción de la pobreza estructural. “Paz, educación, vivienda, alimentación, ecosistema estable, distribución de la renta con justicia social y equidad” constituyen las dimensiones a considerar cuando se habla de SALUD POSITIVA en una población.

Como equipo hemos decidido aportar como problema tractor (planificación estratégica situacional) a la calidad de la vivienda, que en las descripciones se visualizan húmedas, con dificultades de calefacción, sin acceso a agua potable de consumo y para la higiene sumado a la falta de asequibilidad en provisión de energía.

Involucrar a la población en la mejora de sus viviendas, provoca, además, encuentros, discusiones de propuestas, uno de los descriptores negativos que habían enunciado como hallazgo los jóvenes en el primer trabajo. Por otra parte, los pone en movimiento como colectivo que puede ser y transformarse en un espacio poblacional que busca ejercer sus derechos para alcanzar la SALUD

Profundizando el pensamiento descrito y expresado íntegramente en los textos comentados de “Fratelli Tutti” y en el concepto sobre “Salud Positiva, repensamos desde lo teórico – práctico - metodológico como mejorar la propuesta técnica para los muros exteriores. Surge, de este modo la idea de un refuerzo en la aislación térmica y la posibilidad de disponer una barrera de vapor para el prototipo de revestimiento en muros. Habíamos superado en diseño y forma de construcción a la propuesta original que utilizaba un aplastador para reducir el volumen de las botellas de plástico de 500 cm<sup>3</sup> con el objetivo de descontar la menor superficie a las dimensiones de la habitación que se habría de intervenir. La propuesta surge de recuperar otro material de los residuos sólidos urbano, que se encuentra basada en indagaciones realizadas antes observar la gran disponibilidad de cajas tetrabrik que se encuentran a disposición en los residuos doméstico que se desechan sin ningún tipo de valoración considerando las propiedades que las mismas presentan por su capacidad aislante. Este planteo nos permite diversificar y complementar las protecciones propuestas para muros, las cuales se encuentra registradas en una investigación precedente de la cual es continuación. Ante la situación planteada por la pandemia, dicho proyecto no pudo continuar en el 2020 con las prácticas en la Planta Piloto de la Facultad que llevaban a cabo alumnos de 5º año de la carrera de ingeniería ambiental con gran compromiso y dedicación. Estos jóvenes aceptaron el desafío de compartir sus saberes de formación profesional universitaria con saberes del nivel secundarios de alumnos de la “Escuela Técnica San Francisquito”. Estas prácticas intentaban transferir la experiencia basada en el “aprender a saber hacer” interactuando a través de los alumnos de la escuela, institución referente, con la comunidad del Barrio San Francisquito. El concepto radica en ser puentes que faciliten la cooperación y el trabajo colaborativo entre facultad, escuela y Barrio. La esencia es la construcción colectiva de la solidaridad, mediados por el conocimiento compartido disponible en la universidad, que se transfieren a cualquier persona, familia o grupo que necesite disponer de ellos para mejorar su vivienda.

En la primera etapa se enfrentaron con dificultades sobre la preparación y producción del material para revestir, porque la materia prima procesada disponible era diversa en dimensiones, espesores y texturas. Como el material básico se encuentra integrado por botellas de distintas marcas, características de plásticos y formas irregulares, con distintos diámetros y longitudes, se observa que arroja como resultados variaciones difíciles de emplear en la aplicación del revestimiento que modificaría la temperatura interior para adecuar el local al confort ambiental. El posible revestimiento, entonces, es muy heterogéneo, sumado a la incertidumbre en los elementos que sirven para vincular y apoyarlos sobre el muro que se debe mejorar el “Factor “K” de transmitancia térmica.

Analizando esta circunstancia y los resultados obtenidos, la idea es probar una nueva técnica constructiva. Para ello se procedió en realizar un corte a las botellas de 500ml, se mantiene su estructura y se descarta la parte que conforma la base, lo que facilita el encastrado entre botellas, sistema verificado en la práctica de encastrados de tejas. Se conforma una

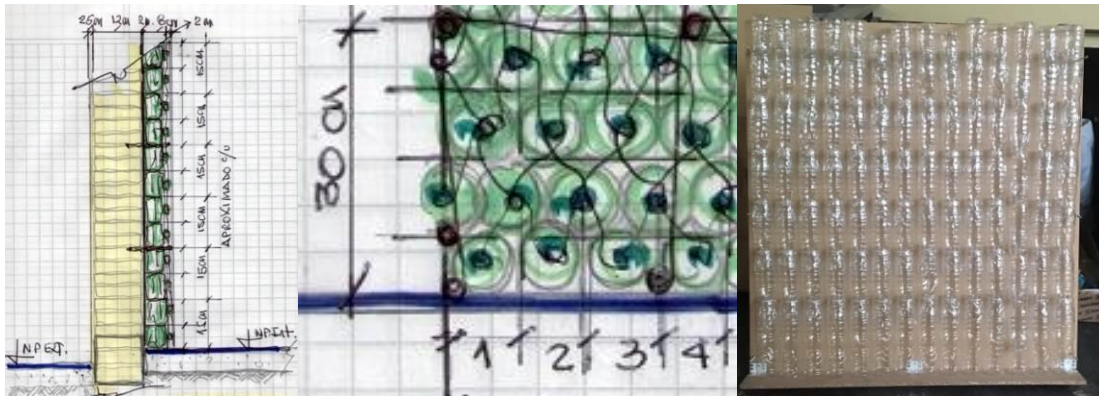


columna con 7 botellas que compone una unidad, libres de etiquetas, lo que permite completar un 1 metro lineal de altura. Integrando varias de las columnas, estas componen el 1 metro cuadrado (M2) que es la unidad de trabajo. En la Planta Piloto se conformó el revestimiento de botellas en una placa de madera de 1 x 1 metro y se necesitaron 15 columnas de botellas para cubrir la superficie de la plancha, con un total de 105 botellas para componer un metro cuadrado. Mediante varillas roscadas de  $\varnothing$  6mm colocadas cada 33 cm en ambos sentidos con tuercas a sus extremos para fijarlas. Según las mediciones relevadas, el espesor ocupado por las botellas es de 6cm promedio, por lo que las varillas metálicas roscadas sobresalen 1,50 cm, a los fines de ligar y trabar mediante una urdimbre con alambre sobre la cual se apoya una red de plástico a los fines esta reciba la terminación de los revoques interiores o cualquier otro tipo de mortero o revestimientos final que la familia disponga. Todavía se encuentra pendiente realizar las mediciones de temperaturas con ambos prototipos en proceso de diseño. Se deben efectuar las pruebas sobre transmisión térmica, corroborando las diferencias en una serie de lectura en las distintas estaciones para determinar si son significativas. Lo importante es alcanzar al menos 2 C° a 3 C° -grados centígrados- de diferencia del exterior y el interior, sobre todo en la estación de invierno y/o verano.

Revestimiento original

Detalle de colocación

Detalle nueva propuesta.



Como la propuesta es contribuir para mejorar el confort ambiental de una habitación, esto impacta en la salud positiva de sus habitantes. Se ha seguido indagando sobre la posibilidad de disponer de envases de tetrabrik del reciclado en origen por parte de los ciudadanos. Estos envases poseen propiedades aislantes hidrófugas y como barrera de vapor. La composición de los Tetra Pak® - Tetra Brik® Aseptic: es un material mixto cartón procedente de fuentes responsables FCS® C014047 ([www.fsc.org](http://www.fsc.org)) que se encuentra cubierto en el interior por un film de aluminio. Estos componentes garantizan las propiedades indicadas.



La ubicación de los Tetra Brik sería entre el muro, de la cara interior, y el revestimiento con las botellas recicladas que han sido procesadas. De igual modo las cajas de tetra brik son intervenidas, en principio deben estar limpias porque pueden tener diferentes procedencias como cajas de leche, jugos, vinos, etc. Luego se debe despegar las bases, aplanar el formato y es a partir de esta etapa que se las corta en tres de sus perímetros- dos (2) anchos y un (1) largo a los fines quede como una lámina. Se debe vincular cada lamina en sus dos sentidos mediante broches con filtro en su borde, conformado de esta manera una lámina de mayor superficie. Esta se apoya sobre el muro del lado de film de aluminio para que cumpla la función de barrera de vapor, lo que evita la condensación de la humedad del aire tibio interior al entrar en contacto con el muro que se encuentra más frío.



El proyecto de investigación se vio interpelado en el año 2019 por una propuesta de servicio a la comunidad con la cual interactúa y participa, ante la crisis multidimensional, que golpea fuertemente a la mayoría de las familias por los costos de la energía y por la imposibilidad de cubrir los consumos. El desafío fue el desarrollo y puesta a prueba de un termotanque o “calentador solar”, ejecutado con materiales reciclados, que aportan autonomía en la disponibilidad de agua caliente contribuyendo a la asequibilidad y la Soberanía Energética de las familias más vulnerables. Construidos con un 70% de materiales reciclados, funcionan en base a la energía solar disponible en nuestra zona y gratuita. El equipo de trabajo intenta mejorar la disponibilidad de agua caliente para las viviendas en riesgo social del Barrio San Francisquito, compartiendo conocimientos con los alumnos de secundaria, con quienes se construyen el calentador, fomentando el uso de los materiales residuales como recursos a disponer o materia prima.

Este proyecto inserto en el trabajo barrial permitió el desarrollo de un proyecto asociado que dimos en llamar: Soberanía Energética: Hogares Solares: Termotanques sustentables con materiales reciclados, que fue uno de los dos proyectos ganadores del Premio Enrique Saw 2019, premio promovido por la UCA en el marco de Compromiso Social. El mismo fue desarrollado por estudiantes de la carrera de ingeniería ambiental, Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, alumnos de quinto año que integran este equipo de investigación.

El proyecto se llevó adelante articulando las actividades con la Escuela Barrial, a través del vínculo que ésta tiene con el CEFEDER de nuestra institución. Se propuso que los mismos alumnos de la escuela fueran nuestro nexo con el barrio. Se conectó con el grupo “Tejiendo Redes”, organización que pertenece al barrio, con la cual trabajamos, y con el sacerdote responsable de la Parroquia Local.

#### El objetivo general que se propuso:

+ Diseñar y construir termotanques solares a partir de la reutilización de botellas plásticas, tetrabricks y latas, junto con otros materiales; transmitiendo las técnicas y conocimientos a los alumnos de una escuela Barrial, animándolos a emprender y realizarlo en las casas del barrio. En paralelo, se realizaba la promoción de la educación ambiental en la comunidad.

#### Los objetivos específicos seguidos:

- + Dar una respuesta económica y sustentable al barrio con el cual trabajaremos, para que puedan disponer de agua caliente en sus hogares.
- + Trabajar en equipo para mejorar la calidad de vida de los vecinos del barrio.
- + Transmitir la importancia de la reutilización y reciclaje de materiales, dando a conocer que nuestros residuos muchas veces pueden convertirse en recursos.
- + Informar a la comunidad educativa y a los vecinos cuáles son los residuos que vamos a utilizar como materia prima, y enseñarles cómo deben limpiarse y almacenarse.
- + Transmitir técnicas y enseñanzas de un modo particular de construcción de artefactos para el hogar

Propuesta de Ejecución 2019-2020; las actividades involucradas en el desarrollo del proyecto son: investigación de técnicas sustentables, materiales y funcionalidades, recolección de materiales reutilizables, adecuación y almacenamiento, adquisición de las herramientas y demás materiales necesarios para la construcción, preparación de los materiales para el ensamble de la parrilla colectora, recorrida por el barrio y reconocimiento de las posibles casas para hacer la instalación, armado de prototipos en el taller, en conjunto con los alumnos de los cursos superiores de la escuela, capacitación al resto de la comunidad educativa., instalación de los prototipos, control hidráulico y ajustes con apoyo para la multiplicación de esta idea en el Barrio.

#### Plan De Acción del Año 2019:

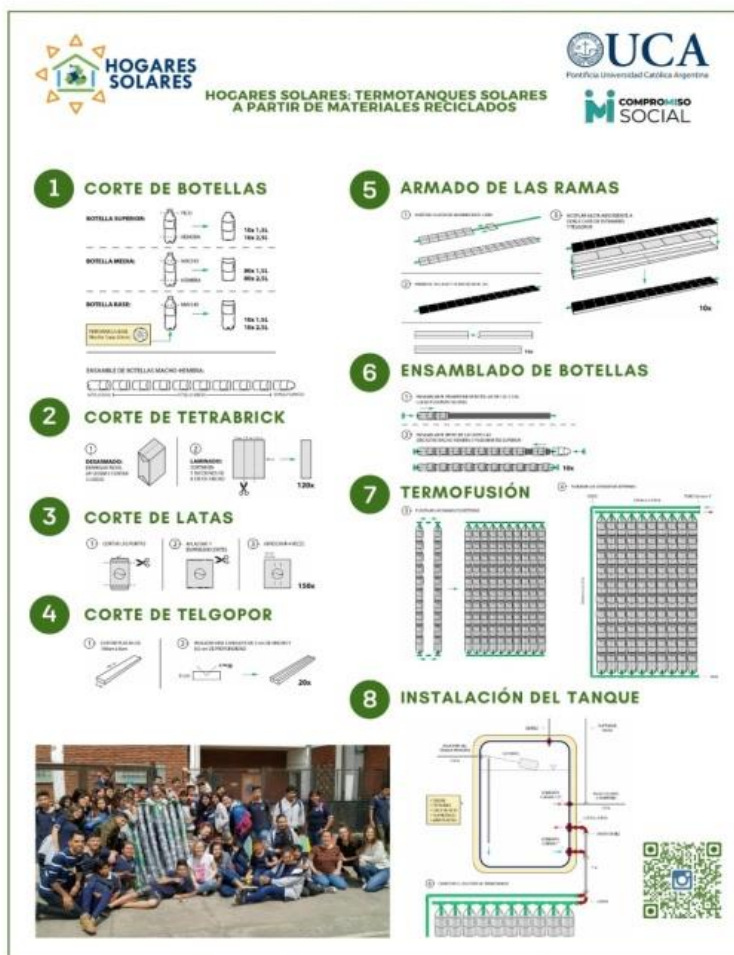
- 1) CAPACITACIÓN. Capacitar a la comunidad del barrio para comenzar la recolección de materiales reciclables, y su adecuación para ser empleado, es decir cómo deben ser lavados, cortados y almacenados (envases lavados, latas

sanas y sin aplastar, tetrabriks cortados por el borde inferior y lateral). En paralelo, los alumnos de la facultad se encargaban de conseguir el resto de los materiales, como los insumos de ferretería y los caños. A la par de las capacitaciones en la escuela, se realizaba el reconocimiento del barrio y casa modelo, donde se instalaría el termotanque para poder perfeccionar las técnicas y definir materiales, para corroborar si los equipos se adaptan adecuadamente a las necesidades de sus habitantes

- 2) **PREPARACIÓN DE MATERIALES.** Para construir los equipos, debe haber un trabajo previo en la planta piloto de la facultad, consistente en preparar y adecuar los elementos a utilizar (cortar los tubos a medida, aplastar las latas, etc). A los fines de disponer de materias primas elaborada para ensamblar y poder exponer como ejemplo.
- 3) **PROTOTIPOS.** Los primeros prototipos se realizarán directamente en el taller de la escuela, que es de orientación técnica, por lo que cuentan con el espacio adecuado y herramientas necesarias para el proceso de construcción. Actividad que fue dedicada a la enseñanza y el intercambio de ideas, con el fin de identificar errores y técnicas más adecuadas de construcción, ante la posibilidad de combinación muy variada de distintos materiales.

Plan De Acción del Año 2020 queda en espera ante la situación planteada por el COVID:

- 4) **INSTALACIÓN DE PROTOTIPOS.** Teniendo los prototipos terminados y en condiciones, se procederá a instalarlos en los lugares que la comunidad del Barrio designe. Cursando invitación a los vecinos y docentes, en conjunto con los alumnos que participen en el taller, instalaremos los equipos y los pondremos en funcionamiento. Se estudiará su desempeño con el objetivo de realizar los ajustes, arreglos y cambios necesarios.
- 5) **IMPULSO PARA MULTIPLICAR LA TÉCNICA EN EL BARRIO.** Se motivará a los chicos de secundaria con quienes trabajemos en el taller, a continuar con esta idea, y que sean ellos los actores principales que lleven mejores condiciones de vida a los hogares del barrio.



Las diferentes aristas abordadas por el proyecto se fundamentan en: “El derecho al ambiente como derecho humano”. Porque el presente proyecto, valora el derecho a vivir en un ambiente sano, como derecho humano. Toda acción que, de forma espontánea, generada por sectores privados o desde el propio Estado, tienda a mejorar la calidad de vida de las personas, encuadra en la señalada perspectiva.

El derecho a un ambiente sano como derecho humano encuentra sus fundamentos en distintos documentos internacionales. Es así, que la protección internacional del derecho al ambiente no queda limitado a los Tratados Internacionales del Ambiente, sino que se profundiza más con los denominados “derechos humanos”. En el Sistema Internacional de DDHH, también tiene su reconocimiento “el derecho al ambiente”. Las Naciones Unidas, la Comisión Africana de DDHH y de los Pueblos, etc. se han pronunciado sobre el mismo.

Particularmente citamos, el **Sistema Interamericano de DDHH**, puntualmente la *Corte Interamericana de DDHH*, se pronunció en la *Opinión Consultiva N° 23 del 2017*. Siendo un documento sumamente rico en el tema, en cuanto que analiza pormenorizadamente los alcances del derecho ambiental como DDHH, sentando con ello un precedente de superior jerarquía.

Los conceptos dados por la Corte Interamericana, en este pronunciamiento se pueden extender a otros ámbitos, sobre todo atendiendo que ella es la intérprete última de un posible control de convencionalidad. Colombia realiza una consulta en referencia al ambiente marino en la Región del Gran Caribe, pero el pronunciamiento del tribunal interamericano se irradia de modo general. Es facultad de la Corte tanto pronunciarse jurisdiccionalmente, como emitir opiniones consultivas, en relación con la interpretación del Pacto de San José de Costa Rica, sobre todas sus disposiciones, e incluso aquellas de carácter procesal.

“En el caso de la Convención Americana”, el objetivo y fin del tratado es “la protección de los derechos fundamentales de los seres humanos; a propósito de lo cual fue diseñado para proteger los ddhh de las personas independientemente de su nacionalidad, frente a su propio Estado o a cualquier otro”. (CIDH. 2017, 9. pto 41).

“La Corte señala claramente dos vinculaciones que se dan entre el derecho al medio ambiente y los ddhh. Por un lado, sin un ambiente adecuado, no se pueden desarrollar los ddhh. Y por otro lado, los ddhh afectados por causa de la degradación del ambiente. Ya sean derechos sustantivos, como el derecho a la vida, a la salud, etc.; como derechos de procedimiento como el derecho a la libertad de expresión, derecho de asociación, derecho de información”. (CIDH. 2017, 21. pto. 46).

“La Corte ha reconocido la existencia de una relación innegable entre la protección del medio ambiente y la realización de otros derechos humanos, en tanto la degradación ambiental y los efectos adversos del cambio climático afectan el goce efectivo de los derechos humanos”. (CIDH. 2017, 21. pto. 47).

Asimismo, “el preámbulo del Protocolo Adicional a la Convención Americana sobre DDHH en materia de Derechos Económicos, Sociales y Culturales (Protocolo de San Salvador) resalta la estrecha relación entre la vigencia de los derechos económicos, sociales y culturales - que incluye el derecho a un medio ambiente sano - y la de los derechos civiles y políticos, e indica que las diferentes categorías de derechos constituyen un todo indisoluble que encuentra su base en el reconocimiento de la dignidad de la persona humana; por lo cual exige una tutela y promoción permanente con el objeto de lograr su vigencia plena, sin que jamás pueda justificarse la violación de unos en aras de la realización de otros”. (CIDH. 2017, 22. pto 47).

“La Comisión Interamericana ha resaltado que varios derechos de rango fundamental requieren, como una precondition necesaria para su ejercicio, una calidad medioambiental mínima, y se ven afectados en forma profunda por la degradación de los recursos naturales. En el mismo sentido, la Asamblea General de la OEA ha reconocido estrecha relación ente la protección al medio ambiente y los derechos humanos y destacado que el cambio climático produce efectos adversos en el disfrute de los ddhh”. (CIDH. 2017, 22. pto. 49)

“El ddhh a un medio ambiente sano se ha entendido como un derecho con connotaciones tanto individuales como colectivas. En su dimensión colectiva, el derecho a un medio ambiente sano constituye un interés universal, que se debe tanto a las generaciones presentes y futuras...”. (CIDH. 2017: 27. pto 59).

En su dimensión individual, la Corte Interamericana de DDHH considera entre los derechos particularmente afectados por la vulneración al ambiente, el derecho a la vida, la integridad personal, la vida privada, la salud, el agua, la alimentación, la vivienda, la participación en la vida cultural, derecho a la propiedad, el derecho a no ser desplazados forzosamente, el derecho a no infringir el deber de conducirnos fraternalmente entre personas humanas, a vivir en paz, ya que generalmente se generan situaciones de violencia, desplazamientos, etc. En razón de lo anterior se encuadra en el art. 4 de la Convención la violación al derecho mencionado.

Como conclusión debemos señalar que la Corte ha incluido la protección al medio ambiente como condición para la vida digna. (CIDH. 2017: 48). La obligación de los Estados miembros de respetar y garantizar la efectividad de los derechos humanos es de carácter “**erga omnes**”. Implica respetar los derechos y libertades reconocidos en el tratado. Como también adoptar todas las medidas apropiadas para proteger y preservar los derechos a la vida y a la integridad.

Nuestro proyecto investigación- acción, es entonces, un humilde aporte a los fines de formar a los jóvenes como agentes de cambio, articulando con los vecinos propuestas que visibilicen transformaciones que interpelan a los decisores públicos. Pretende acompañar al Barrio en el empoderamiento del ejercicio de sus derechos.

## Bibliografía

- Revista Energeia (2019) UCA- Facultad de Ingeniería y Química del Rosario.  
Francisco, “*FratelliTutti: sobre la fraternidad y la amistad social*”. Carta Encíclica, , CEA (Oficina del Libro), CABA 2020
- Kusch, R. “*La negación en el pensamiento popular*”, *Obras Completas, Tomo II, Ed. Ross, 2000- Rosario*.  
Francisco, “*Laudato Si: sobre el cuidado de la casa común*”, Carta Encíclica, CEA (Oficina del Libro), CABA 2015
- “*Geocultura del Hombre Americano*”, *Obras Completas, Tomo III, Ed. Fundación Ros, Rosario 2000*.
- CORTE INTERAMERICANA DE DERECHOS HUMANOS. *Opinión Consultiva n° 23. 2017*.
- Autores Varios, Grupo Farell, “*LaudatoSi. Lectura desde América Latina. Desarrollo, exclusión social y ecología integral*”. Ediciones Ciccus, CABA 2017.
- Autores Varios, *La Solidaridad como Excelencia*, VI Jornada de Reflexión Ético-Teológica, Ed. San Benito, Bs. As. 2003.
- Aradas Díaz; M.E.; Dachesky, M.; Enria, G.. **La construcción de derechos humanos a través de la investigación acción en un barrio precarizado de la ciudad de Rosario** (2017). CEFEDER UCA sede Rosario.
- Aradas Diaz, ME.; Enria, G.; Dachesky, M. y Fernández, C. (2017). El Barrio San Francisquito: **Una mirada construida participativamente**. ISBN: 978-987-28928-4-5 Ed. CEFEDER UCA ROSARIO
- Aradas Díaz, María Elena; Enria, Graciela; Dachesky, Melina; Fernández, Carlos; Ruiz, Luciana; Alsop, Alexis; Bonanno, Carina; Fleba, Roberto; Mansilla, Verónica. “**Pensando en nuestro Barrio Podemos decir**”...(2016)
- Espinosa, Ana Emilia; Enria, Graciela, Aradas Diaz, María Elena. **Construyendo talentos barriales de habitabilidad y solidaridad (2017)** Centro Franciscano de Estudios y Desarrollo Regional (CEFEDER) y Facultad de Química e Ingeniería del Rosario.
- Yepes Stork, Ricardo, Aranguren Echavarria, Javier, **Fundamentos de Antropología: Un ideal de la excelencia humana**. EUNSA. NAVARRA – 1998  
NCCyCN. Nuevo Código Civil y Comercial de la Nación. Agosto 2015.-
- Lluis Jutglar i Banyeras. **Aislamiento térmico**. Editorial ceac. Barcelona Año 1998.
- Braun, D., Carl Hanser Verlag **Métodos Sencillos de Identificación de Plásticos**. Munchen, 1989
- Garrido L., Ibarra M., Marco C. Coordinadores **Ciencia y tecnología de materiales polímeros (volumen I y volumen II)** Edición Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid, 2004.
- Hogares Solares
- [https://www.facebook.com/proyectohogaresuca/videos/2162116487244188/?\\_\\_tn\\_\\_=%2Cd%2CP-R&eid=ARBPSNDT7WhAErzGjJpB9-56nLM-ttqHhMxAVHzAiqFiXHIjOmV4K0i6PLg7DISs71R4IUdswfAC97Cf](https://www.facebook.com/proyectohogaresuca/videos/2162116487244188/?__tn__=%2Cd%2CP-R&eid=ARBPSNDT7WhAErzGjJpB9-56nLM-ttqHhMxAVHzAiqFiXHIjOmV4K0i6PLg7DISs71R4IUdswfAC97Cf)



## Gestión de la Recolección de Residuos Informáticos en la ciudad de Rosario

**Majul, M. Florencia; Hernández, Juan Manuel; Santillán, Ricardo; Rodríguez Eduardo; Burzacca, Luciana; Deco, Claudia; Bender, Cristina; Costa, Santiago**

Facultad de Química e Ingeniería del Rosario. Pontificia Universidad Católica Argentina  
Av. Pellegrini 3314, (2000) Rosario, Santa Fe, Argentina.

### Resumen

Este trabajo propone una mejora en la gestión de recolección de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE) en la ciudad de Rosario. Actualmente ésta consiste en que cada ciudadano entregue estos residuos en Centros asignados dos días al mes. El volumen recolectado es poco significativo en relación al volumen generado. Este último se estimó por inferencia a partir de información nacional de volumen y peso de equipos en desuso suministrada por la Cámara Argentina de Multimedia, Ofimática, Comunicaciones y Afines. El estudio se delimitó a residuos de aparatos eléctricos y electrónicos de informática y telecomunicaciones (RAEEIT). Fijamos prioridades y lineamientos de cómo desarrollar un plan de gestión de RAEE que cumpla con todas las normativas vigentes desde la elección del transporte adecuado al cuidado de los equipos en su traslado. Clasificamos los mismos en categorías acorde a tamaños y pesos respetando para la manipulación los pesos mínimos de seguridad según el convenio de Trabajadores de Carga y Descarga. Seleccionamos contenedores donde los RAEEIT serán trasladados de forma segura desde los centros verdes hacia el centro de acopio para su posterior tratamiento. Estos centros verdes fueron analizados y asignados a una ubicación como resultado de la distribución de los volúmenes a tratar. Asimismo se determinó la ruta óptima y se estimaron frecuencia de recolección apropiada y costos de transporte contemplando todos los rubros asociados a la logística.

**Palabras Claves:** Logística, Recolección, Residuos Informáticos, RAEE, Rosario.

### Abstract

This work proposes an improvement in the collection management of Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) in the city of Rosario. Currently this consists of each citizen delivering this waste in assigned Centers two days a month. The volume collected is not very significant in relation to the volume generated. The latter was estimated by inference from national information on the volume and weight of disused equipment provided by CAMOCA. The study was delimited to waste electrical and electronic equipment for computing and telecommunications (WEEEIT). We set priorities and guidelines on how to develop a WEEE management plan that complies with all current regulations from the choice of adequate transport to the care of the equipment in its transfer. We classify them into categories according to sizes and weights, respecting the minimum safety weights for handling according to the Loading and Unloading Workers' agreement. We select containers where WEEEITs will be transferred safely from the green centers to the collection center for subsequent treatment. These green centers were analyzed and assigned to a location as a result of the distribution of the volumes to be treated. Likewise, the optimal route was determined and appropriate collection frequency and transportation costs were estimated considering all items associated with logistics.

**Keywords:** Logistics, Recollection, Computer Waste, WEEE, Rosario

## 1. Introducción

En el mundo la constante innovación tecnológica genera un incremento exponencial de los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE). Nuestro país, al igual que nuestra ciudad, no escapa a esta realidad. Los Aparatos Eléctricos y Electrónicos (AEE) son aparatos que funcionan con corriente eléctrica o campos electromagnéticos y que se utilizan con una tensión nominal menor a 1.000V en corriente alterna y 1.500V en corriente continua; también son aquellos aparatos necesarios para generar, transmitir y medir tales corrientes y campos. Esto incluye desde electrodomésticos a equipos de informática y telecomunicaciones, aparatos de iluminación, herramientas eléctricas o equipos médicos. Un AEE se convierte en un RAEE cuando el usuario lo descarta sin intención de que vuelva a utilizarse. La vida útil varía considerablemente según el tipo de aparato y de factores como la existencia de una cultura de la reutilización, la facilidad de acceso a nuevas tecnologías, la situación económica, entre otros. Los AEE son aparatos complejos que incluyen numerosas partes y componentes de materiales muy diversos. Algunos con alto valor de mercado, como chatarra ferrosa y plástica, aluminio, oro, plata o estaño, y otros que pueden ser riesgosos para los ecosistemas y las personas, como plomo, compuestos fluorocarbonados, mercurio, entre otros. Esto hace que, por un lado, cuando un AEE se descarta tenga sentido recuperar los materiales y componentes valiosos para reinsertarlos en el

ciclo productivo - algunas estimaciones indican que el 97% de los componentes y materiales contenidos en un AEE son recuperables o reciclables. Al mismo tiempo, resulta imprescindible hacer una gestión adecuada que minimice los riesgos ambientales. La gestión de los RAEE representa un problema creciente en un mundo donde el recambio tecnológico es cada vez más acelerado y en el que apenas una fracción mínima de los mismos se recicla o refuncionaliza. Se estima que el 50% de estos residuos están arrumbados en oficinas, hogares, entes públicos o depósitos; más del 40% se entierra o se descarta en basurales y rellenos y cerca del 10% ingresa en esquemas informales o formales de gestión de residuos [1].

En la Argentina, ésta tampoco es una problemática menor: según los datos del Observatorio Mundial de Residuos Electrónicos [2] se generan anualmente alrededor de 8,4 kg de RAEE por persona. Si se multiplica por los 42 millones de habitantes, se obtienen unas 360 mil toneladas de RAEE generados anualmente. Fernández Protomastro [3][4] estima que entre 50 y 60% de este volumen (entre 180 y 216 mil toneladas) es almacenado en hogares y pequeñas instituciones por desconocimiento sobre el procedimiento de descarte. Entre el 10% y 15% llega a talleres de reparación y servicios técnicos y entre el 5% y 10% se recicla para recuperar materiales. Luego de pasar un tiempo almacenado o de atravesar las distintas etapas de recuperación, se calcula que un 60% de los RAEE termina en basurales o rellenos sanitarios.

La ciudad de Rosario desde hace unos años experimenta una tendencia de crecimiento de basura informática que se recepciona en los centros de distritos: en el 2017 se recolectaron 9.072 aparatos (que representan 40,5 toneladas de residuos), mientras que en el 2016 fueron 7.612. Respecto al volumen de RAEE generado en la ciudad a partir de los informes de RAEE 2018 [5] elaborado por la Cámara Argentina de Multimedia, Ofimática, Comunicaciones y Afines (CAMOCA) se infiere dicho valor de residuos que se generan en la ciudad de Rosario. Actualmente Rosario genera un total de 104.267,77 Kg/mes de RAEE y teniendo en cuenta la información sobre la recolección del año 2017 de 40.500Kg., se concluye que los distritos recolectan 3.375Kg/mes, lo que implicaría tan sólo un 3.24% del total generado.

Respecto a los productores, no existe al momento entidad que regule o controle el impacto ambiental de lo producido a lo largo del tiempo, ya que éstos sólo producen en función de la demanda sin contemplar la disposición de los productos ya obsoletos o próximos al final de su vida útil. Argentina posee regulaciones dispersas y no homogéneas. A nivel nacional, con respecto a RAEE nos encontramos con que no hay ninguna ley vigente. Actualmente hay registrados dos proyectos de ley de presupuestos mínimos de gestión de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos en la Cámara de Diputados: el Proyecto 0072-D-2018 presentado por el Dip. Villalonga y el Proyecto 5563- D-2018 presentado por el Dip. Filmus. Ambos proyectos incorporan el principio político de Responsabilidad Extendida del Productor (REP) y ponen foco en incorporar el análisis de Ciclo de Vida de un producto.

Este trabajo tiene por objetivo estimar el volumen de RAEE de la ciudad de Rosario, analizar la logística que actualmente se utiliza y proponer una mejora en la gestión de recolección y transporte de los mismos. Se delimita el estudio a la gestión de la recolección y transporte únicamente de los Residuos Informáticos y de Telecomunicaciones (RAEEIT) a través del análisis de la fuente generadora (productor, distribuidor y consumidor).

## 2. Análisis de la Situación Actual

Como punto de partida es fundamental tener conocimiento sobre el volumen de RAEEIT generado en la ciudad. El mismo lo obtuvimos por inferencia a partir del informe de RAEE 2018 elaborado por CAMOCA. Este informe es realizado a nivel nacional.

Considerando sólo la categoría de RAEEIT que son de nuestro interés (residuos informáticos y de telecomunicaciones) obtuvimos un porcentaje de 16,23%. Con estos datos (Kgs DESUSO 2018) podemos obtener el factor de generación (FG) de RAEEIT. Cada argentino se estima que genera 8.7Kg de RAEE de un total aproximado de 400,000 toneladas al año [6] [7], en relación con los Kg de RAEE a investigar (RAEEIT). Tenemos:

$$FG = \frac{\text{Total Anual de RAEE a Investigar en Arg.} * \text{Cant. Generado por Hab. en Arg.}}{\text{Total Anual de RAEE en Arg.}}$$

$$FG = \frac{64.918.000 \text{ Kg} * 8.7 \text{ Kg}}{400.000.000 \text{ Kg}} = 1.41 \text{ Kg}$$

Usando este factor de generación de RAEEIT (1.41 kg/Hab) se obtiene un total de 115,811.055 Kg/mes de RAEEIT generados en Rosario según su población y distritos se genera la siguiente Tabla 1.

Tabla 1. Población por distrito de Rosario.

Población por Distrito	Habitantes	Área (Km <sup>2</sup> )	Porcentaje Área (%)	Kg RAEE / Año (Hab.*1,41)	KG RAEE / Mes
Centro	253.499	20,66	11,56	357.433,59	29.786,1325
Norte	143.070	34,88	19,52	201.728,70	16.810,7250
Noroeste	178.157	43,82	24,52	251.201,37	20.933,4475
Oeste	138.825	40,42	22,62	195.749,25	16.311,93,75
Sudoeste	120.299	20,13	11,27	169.621,59	14.135,1325
Sur	151.776	18,78	10,51	214.004,16	17.833,6800
TOTAL	985.626	178,69	100,00	1.389.732,66	115.811,0550

Disponiendo de información sobre la recolección del año 2017 de 40.500Kg [1] RAEEIT, se concluye que los distritos sólo recolectan 3.375Kg/mes de RAEEIT que implicaría un 3.24% del total de RAEEIT generado (correspondería a lo generado por 31900 habitantes).

### 3. Propuesta para la Gestión de la Recolección de Residuos Informáticos

**Análisis de la Recolección Diferenciada:** Se realizó un estudio geográfico con la herramienta Google Maps para identificar correctamente el alcance de las zonas. Se demarcaron puntos que unidos forman un área y se identificaron a aquellos distribuidores que ocupan una superficie cubierta destinada a la exposición y venta de más de 500 m<sup>2</sup>, ya que en los proyectos de ley se define que deben de disponer de un sitio para la recepción de los correspondientes RAEE. Se los considera en esta investigación posibles nuevos Centros Verdes. Ellos son (ver Fig. 1): Centro verde Musimundo (distrito norte), Centro verde Air Computers (distrito centro), Centro verde Musimundo (distrito sur), Centro verde D' Ricco (distrito noroeste), Centro verde D' Ricco (distrito oeste) y Centro verde Outlet de Electrodomésticos (distrito sudoeste). Además, en Rosario también existe una planta de gestión de residuos llamada Nodo Tau, en convenio con el programa provincial Nueva Oportunidad, inaugurada recientemente, de 500 m<sup>2</sup> de superficie ubicada en el barrio Fisherton Industrial. Esta planta es apropiada para nuestro proyecto y la consideraremos como centro de origen o punto de referencia para la gestión de logística.



Fig. 1. Centros Verdes para las RAEEIT

**Evaluación de Alternativas de Transporte:** Para realizar un análisis sobre los tipos de transporte posibles para la recolección de los RAEEIT se definieron los requerimientos y características que debe tener el transporte para cumplir con los mismos. Los requerimientos son: Ingreso al centro de la ciudad de forma fluida, Estacionamiento sin inconvenientes en zonas de carga y descarga, Capacidad de carga acorde a nuestras necesidades, Bajo consumo de combustible, Alta autonomía, Mayor longitud carrozable (caja cubierta) y Cumplimiento con todas las normativas de Tránsito vigentes para los vehículos de transporte de carga. Por esto, las características necesarias para el vehículo son: mediano de 2 o 3 ejes de transmisión, capacidad de carga de 1000 a 6000 kg, Peso Bruto Vehicular (PBV) <= 10000 kg) reglamentario, Volumen, largo carrozable hasta 7.5m, Autonomía, 50 a 150 lts. Ubicando estas necesidades en el parque automotor de transporte de carga se identificaron 10 posibles alternativas de vehículos: Mercedes Benz Accelo 815, Hino 300 816, Iveco Daily 55c17, Hyundai Hd 78, DFM Duolica 1064, JMC N900, Isuzu Npr75, Mercedes Benz Accelo 915, Volkswagen 6.160, y Mercedes Benz Sprinter 515.

La herramienta de análisis utilizada para la selección del transporte es el método de Ponderación Lineal, que es una manera rápida y sencilla para identificar la alternativa preferible en un problema de decisión multicriterio. La Ponderación Lineal (Scoring) es una función de valor para cada una de las alternativas. Permite: Abordar situaciones de incertidumbre o con pocos niveles de información, Usar una función de valor para cada alternativa, Suponer la transitividad de preferencias o la comparabilidad, Completar compensatorio, puede resultar dependiente, y manipulable, de la asignación de pesos a los criterios o de la escala de medida de las evaluaciones. Las etapas de este método son las siguientes:

1. Identificar la Meta del Problema: Seleccionar el mejor vehículo para transporte.
2. Identificar las Alternativas: Mercedes Benz Accelo 815, Hino 300 816, Iveco Daily 55c17, Hyundai Hd 78, DFM Duolica 1064, JMC N900, Isuzu Npr75, Mercedes Benz Accelo 915, Volkswagen 6.160, y Mercedes Benz Sprinter 515.
3. Listar los Criterios a emplear en la toma de decisión: Carga Útil [Kg], Peso Bruto Vehicular (PBV), Volumen Útil [m<sup>3</sup>], Largo total [m], Capacidad Combustible [lts], Cilindrada [lts], Potencia [cv/rpm], Costo Mantenimiento [USD], Poder de recambio, Costo vehículo [USD].
4. Asignar una ponderación para cada uno de los criterios: Se utilizó una escala de 5 puntos rating de satisfacción para cada Alternativa.
5. Establecer en cuánto satisface cada alternativa a nivel de cada uno de los criterios empleando una escala de 9 puntos: 1 = extra bajo; 2 = muy bajo; 3 = bajo; 4 = poco bajo; 5 = medio; 6 = poco alto; 7 = alto; 8 muy alto; 9 = extra alto.
6. Calcular el Score para cada una de las alternativas. La alternativa con el Score más alto representa la alternativa a recomendar. El modelo utilizado para calcular el Score es:  $S_j = \sum w_i r_{ij}$  donde:  $r_{ij}$ = rating de la Alternativa j en función del Criterio i;  $w_i$ = ponderación para cada Criterio i;  $S_j$ = Score para la Alternativa j.
7. Los resultados de la aplicación de este método se muestran en las Tablas 2.

**Tabla 2. Criterio de selección de vehículos.**

CRITERIOS DE SELECCIÓN DE VEHICULO		
Nombre del Criterio	Peso (% de Importancia)	
Carga Util	5	[1]
Volumen Util	25	[5]
Cap. Tanque combustible	5	[1]
Potencia	10	[2]
Cilindrada	15	[3]
Costo del vehículo	20	[4]
Poder de Recambio	5	[1]
Costo de Mantenimiento	15	[3]
Total	100%	

El análisis realizado arrojó como resultado que el transporte óptimo para nuestro proyecto es el vehículo Mercedes Benz Accelo 815 r1l.

**Análisis de Carrocería:** Se analizó el tipo de caja (carrocería) de acuerdo al largo carrozable, la disposición de los equipos en la caja y la cantidad de viajes a realizar. La caja debe estar totalmente cubierta, adaptada para transportar los diferentes productos informáticos y de telecomunicaciones, la prioridad es el cuidado de los mismos y la ergonomía en la carga y descarga (por ambos laterales ya que el sistema de apertura y cierre de la caja será mediante cortinas). Cada compartimento tendrá la posibilidad de adaptarse desplazando estanterías para los productos de mayor tamaño. Para los productos medianos y pequeños utilizaremos contenedores de plástico adaptados a los volúmenes que venimos trabajando. De acuerdo a la ficha técnica del vehículo elegido, podemos calcular el volumen de la caja según el largo carrozable L (5.2m), el ancho de eje C (2.176m) y la altura del techo de la cabina/chasis I (1.632m) más lo que sobresale del techo de la cabina estimado en 1/2I (0.816). Así, el volumen de la caja será:  $V = L \times C \times (I + 1/2I) = 27.7 \text{ m}^3$ . La oferta de cajas en el mercado es escasa, el volumen de caja cubierta aproximado es de 27.22m<sup>3</sup> que fue seleccionada para nuestro estudio.

**Disposición de RAEEIT para transporte:** Para la elección del contenedor conveniente fue necesario conocer la Cantidad de Equipos en desuso en Rosario y calcular el volumen (m<sup>3</sup>/Año) de cada equipo. Con esos datos, se dedujo el volumen mensual acopiado en cada uno de los centros de recepción de RAEEIT (6 distritos y 6 centros verdes). Todos los equipos, en lo posible, estarán dispuestos en cajas plásticas para su transporte. Las ventajas de elegir este tipo de cajas son: reducir costos de embalaje hasta en un 90%, optimizar el espacio (apilables) y reducir volumen, disminuyendo así costos en transporte en el retorno de las cajas vacías y protección de los residuos. Contemplando el tamaño de los diferentes equipos se determinó el uso de 2 tipos de cajas plásticas, considerando que en labores donde la

manipulación de cargas es inevitablemente manual y las ayudas mecánicas no pueden usarse, los trabajadores no deben operar cargas superiores a 25kg. Las formas y volúmenes de las cajas se muestran en la Figura 2.



Fig. 2 Volumen cajas

Los equipos se clasificaron en 3 categorías según su volumen unitario para su disposición en las cajas y se muestran en las Tablas 3, 4 y 5.

Tabla 3. Categoría 1: Equipos Grandes: volumen > 0,25 m3

Equipos Grandes	Vol. Rosario (m <sup>3</sup> )/año	Volumen (m <sup>3</sup> )/mes	Vol. (m <sup>3</sup> )/12 Centros Rep.	Volumen (m <sup>3</sup> )/3 viajes
Impresoras	2351,37	195,95	16,33	5,44
Fotocop. y Copiadoras	419,46	34,95	2,91	0,97

Tabla 4. Categoría 2: Equipos Medianos: 0,025 m3 < volumen < 0,25 m3

Equipos Medianos	Vol. Rosario (m <sup>3</sup> )/año	Volumen (m <sup>3</sup> )/mes	Vol. (m <sup>3</sup> )/12 Centros Rep.	Volumen (m <sup>3</sup> )/3 viajes
PC	1435,83	119,65	9,97	3,32
MONITORES	1637,95	136,50	11,37	3,79
Otros sist. de impresión	783,14	65,26	5,44	1,81
Multifunción	621,16	51,76	4,31	1,44
Otras Computadoras	341,68	28,47	2,37	0,79

Tabla 5. Categoría 3: Equipos Pequeños: volumen < 0,025 m3

Equipos Pequeños	Vol. Rosario (m <sup>3</sup> )/año	Volumen (m <sup>3</sup> )/mes	Vol. (m <sup>3</sup> )/12 Centros Rep.	Volumen (m <sup>3</sup> )/3 viajes
Teléfonos celulares	37,40	3,12	0,26	0,009
Partes piezas, Acc., etc	432,81	36,07	3,01	1,00
Teléfonos	308,58	25,71	2,14	0,71
Comp. portátiles	389,00	32,42	2,70	0,90
Comunicaciones	547,69	45,64	3,80	1,27
MOUSES	14,20	1,18	0,10	0,03
TECLADOS	67,73	5,64	0,47	0,16
Calculadoras de bolsillo	12,62	1,05	0,09	0,03
Cámaras Digitales	40,40	3,37	0,28	0,09
Centrales telefónicas	18,61	6,55	0,55	0,18
Teléfonos inalámbricos	8,28	0,69	0,06	0,02
Escaners	12,62	1,05	0,09	0,03

En la carrocería del transporte seleccionado, los equipos se disponen según las 3 categorías clasificadas con la siguiente distribución (Figura 3):

Chicos ( 21%)	
Medianos ( 28 %)	
Grandes ( 25,5%)	Medianos (12,75%)
	Medianos (12,75%)

Fig. 3 Distribución de las tres categorías.



**Recolección de RAEEIT:** Contando con volúmenes calculados para los 6 distritos y los 6 centros verdes agregados para Rosario, es necesario determinar la frecuencia con la que los usuarios dispondrán de los RAEEIT en los distintos centros. Al ser un dato no conocido, se utilizó el método de Montecarlo que realiza una simulación sobre la experimentación con elementos aleatorios o probabilísticos mediante un muestreo al azar. La técnica se compone de cinco pasos:

*Paso 1. Establecer distribuciones de probabilidad.* La idea fundamental es crear valores válidos para las variables que conforman el modelo objeto de estudio. Una forma habitual de establecer una distribución de probabilidades para una variable dada es mediante el análisis de los datos históricos. La probabilidad o frecuencia relativa de cada resultado posible de una variable se encuentra dividiendo la frecuencia de la observación por el número total de observaciones. Al no contar con datos históricos, se consideran volúmenes máximos a los calculados por distrito (100%) con un margen de -50% divididos en cuartos, es decir 25%; 50%;75%;100%. Como ejemplo, de la Tabla 6 se tomó el volumen total mensual del distrito sudoeste de 97m3. Dividiendo este volumen en cuartos tendremos 24, 49, 73 y 97m3 que serán nuestra demanda de RAEEIT.

**Tabla 6. Volumen mensual por distrito**

Equipos Chicos	Volumen en Rosario (m3)/Año	Volumen (m3)/mes	Distrito Centro	Distrito Norte	Distrito Noroeste	Distrito Oeste	Distrito Sudoeste	Distrito sur
Teléfonos Celulares	37,40	3,12	0,80	0,45	0,56	0,44	0,38	0,48
Partes Piezas, Accesorios de Computación	432,81	36,07	9,28	5,24	6,52	5,08	4,40	5,55
Teléfonos	308,58	25,71	6,61	3,73	4,65	3,62	3,14	3,96
Computadoras Portátiles	389,00	32,42	8,34	4,71	5,86	4,57	3,96	4,99
Comunicaciones	547,69	45,64	11,74	6,63	8,25	6,43	5,57	7,03
MOUSES	14,20	1,18	0,30	0,17	0,21	0,17	0,14	0,18
TECLADOS	67,73	5,64	1,45	0,82	1,02	0,79	0,69	0,87
Calculadoras de Bolsillo	12,62	1,05	0,27	0,15	0,19	0,15	0,13	0,16
Cámaras Digitales Fotos / Films	40,40	3,37	0,87	0,49	0,61	0,47	0,41	0,52
Centrales Telefónicas	78,61	6,55	1,68	0,95	1,18	0,92	0,80	1,01
Teléfonos inalámbricos	8,28	0,69	0,18	0,10	0,12	0,10	0,08	0,11
Escanners	12,62	1,05	0,27	0,15	0,19	0,15	0,13	0,16
PCs.	1435,83	119,65	30,77	17,37	21,63	16,85	14,60	18,43
MONITORES	1637,95	136,50	35,11	19,81	24,67	19,23	16,66	21,02
Otros sistemas de Impresión	783,14	65,26	16,78	9,47	11,80	9,19	7,97	10,05
Multifunción	621,16	51,76	13,31	7,51	9,36	7,29	6,32	7,97
Impresoras	2351,37	195,95	50,40	28,44	35,42	27,60	23,92	30,17
Las Demás Computadoras	341,68	28,47	7,32	4,13	5,15	4,01	3,48	4,38
Fotocopiadoras y Copiadoras	419,46	34,95	8,99	5,07	6,32	4,92	4,27	5,38
<b>TOTALES</b>	<b>9540,54</b>	<b>795,04</b>	<b>204,48</b>	<b>115,41</b>	<b>143,71</b>	<b>111,98</b>	<b>97,04</b>	<b>122,43</b>

La frecuencia desconocida con la que los usuarios dispondrán de los RAEEIT se calculó utilizando 365 números aleatorios simulando un año en razón de los rangos formados por los cuartos de volumen del distrito sudoeste.

*Paso 2. Construir una distribución de probabilidades acumuladas para cada variable.* La conversión de una distribución de probabilidad regular, tal como aparece en la tercera columna de la Tabla 7, en una distribución de probabilidad acumulada es una tarea sencilla. En la cuarta columna se observa que la probabilidad acumulada en cada nivel de demanda es la suma del número que aparece en la columna de probabilidades sumado a la probabilidad acumulada anterior.

**Tabla 7. Distribución de probabilidades acumuladas**

Demanda de RAEEIT	Frecuencia	Probabilidad del suceso	Probabilidad acum.	Intervalos	
24	92	0,25	0,25	0	0,25
49	95	0,26	0,51	0,25	0,5
73	94	0,26	0,77	0,5	0,75
97	84	0,23	1	0,75	1

*Paso 3. Establecer intervalos de números aleatorios.* Una vez establecida la distribución de probabilidad acumulada para cada variable que se incluye en la simulación, se asigna una serie de números que represente cada posible valor o resultado, los cuales se denominan intervalos de números aleatorios. Tal como se muestra en la tabla anterior, la longitud de cada intervalo de la derecha corresponde a la probabilidad de cada una de las posibles demandas diarias.

*Paso 4. Generar números aleatorios.* Si la simulación se efectúa manualmente, pueden seleccionarse los números de una tabla de dígitos al azar.

*Paso 5. Simular el experimento.* Podemos simular los resultados de un experimento mediante una simple selección de los números aleatorios. Empezando en un punto aleatorio cualquiera se simulan 12 meses de demanda de RAEEIT según se ve en la tabla siguiente:



**Tabla 8. Demanda mensual media de RAEEIT.**

1	0,23	24
2	0,67	73
3	0,82	97
4	0,82	97
5	0,81	97
6	0,88	97
7	0,16	24
8	0,07	24
9	0,64	73
10	0,35	49
11	0,86	97
12	0,74	73
		825
		Demanda total de 12 meses
825/12 = 68,75		Demanda mensual media de RAEEIT

La demanda media resultante es de 68,75m<sup>3</sup> de RAEEIT en este simulacro de 12 meses. Esto difiere de manera significativa de la demanda mensual esperada D<sub>e</sub> de 60,03 m<sup>3</sup>, calculada mediante la siguiente fórmula:

$$D_e = \sum_{k=1}^n (\text{Probabilidad de } i \text{ unidades}) * (\text{Demanda de } i \text{ unidades})$$

$$= (0,25 * 24) + (0,26 * 49) + (0,26 * 73) + (0,23 * 97) = 60,03$$

Sin embargo, si esta simulación se repitiera cientos o miles de veces, la demanda media simulada sería casi la misma que la esperada. Siguiendo la misma metodología se realizó la simulación con los volúmenes de los distritos restantes para obtener las demandas esperadas que son utilizados en cálculos posteriores.

**Tabla 9. Demanda mensual media por distrito**

	Distrito Centro	Distrito Norte	Distrito Noroeste	Distrito Oeste	Distrito Sudoeste	Distrito sur
Demanda mensual media	119	69,48	90	79,33	68,75	68,625
Demanda esperada	125,97	78,655	88,92	74,2	60,03	76,26

#### 4. Definición de Rutas de Recolección

Al contar con un punto de origen y destino coincidente y único (se supone que hay un depósito central desde el que el vehículo parte a efectuar la recolección, regresando al terminar), el método de barrido es un procedimiento que genera buenas soluciones cercanas al verdadero óptimo en tiempos razonablemente breves. Este método es sencillo de aplicar aún cuando haya muchas paradas. La precisión reportada al usar este método en una variedad de problemas distintos ha sido con errores del 10% del mejor valor posible (para minimizar costos, por ejemplo). Este nivel de error, aunque no es muy pequeño resulta aceptable cuando el transportista requiere de soluciones medianamente buenas en tiempos muy cortos. Se trabaja en dos etapas: asignar a cada vehículo sus paradas hasta completar la carga máxima que puede llevar y luego se determina el orden en que se visitarán las paradas por el vehículo, tratando de seguir principios de buen ruteo. Los pasos del método de barrido son los siguientes:

*Paso 1.* Se localizan todos los puntos de entrega (paradas) en un mapa o diagrama con coordenadas cartesianas y se enlistan los vehículos en orden de mérito por su capacidad de carga, eligiendo primero al de mayor capacidad (en nuestro caso, 27m<sup>3</sup>).

*Paso 2.* A partir del depósito se dibuja una línea recta en cualquier dirección. Esta línea hará las veces de una “aguja giratoria” que irá tocando todas las paradas. Se gira la línea recta alrededor del depósito hasta tocar una parada. Si la demanda en esta parada no excede la capacidad disponible del vehículo, se incluye en la ruta, continuando con el giro de la recta hasta tocar la siguiente parada. Otra vez, si la demanda en la nueva parada no rebasa la capacidad disponible del vehículo, se incluye en la ruta y se prosigue con el giro de la recta. Continuando así, se completan las paradas para el primer vehículo en el momento en que la parada que se examina tiene una demanda que rebasa la capacidad disponible del vehículo. Esta parada es la que inicia el próximo ciclo para determinar la ruta, usando el siguiente vehículo de mayor capacidad. Este procedimiento se muestra en la Figura 4.

*Paso 3.* Una vez determinadas las paradas que cubrirán los vehículos, se procede a determinar el orden en que se visitarán, que en nuestro caso será de la siguiente manera: 9 - 2 - 8 - 3 - 10 - 13 - 4 - 11 - 12 - 7 - 5 - 6. Para esto se

puede seguir el principio de formar patrones de gota en la ruta, o si se tiene tiempo y software, encontrar soluciones del problema del agente viajero para cada grupo de paradas.

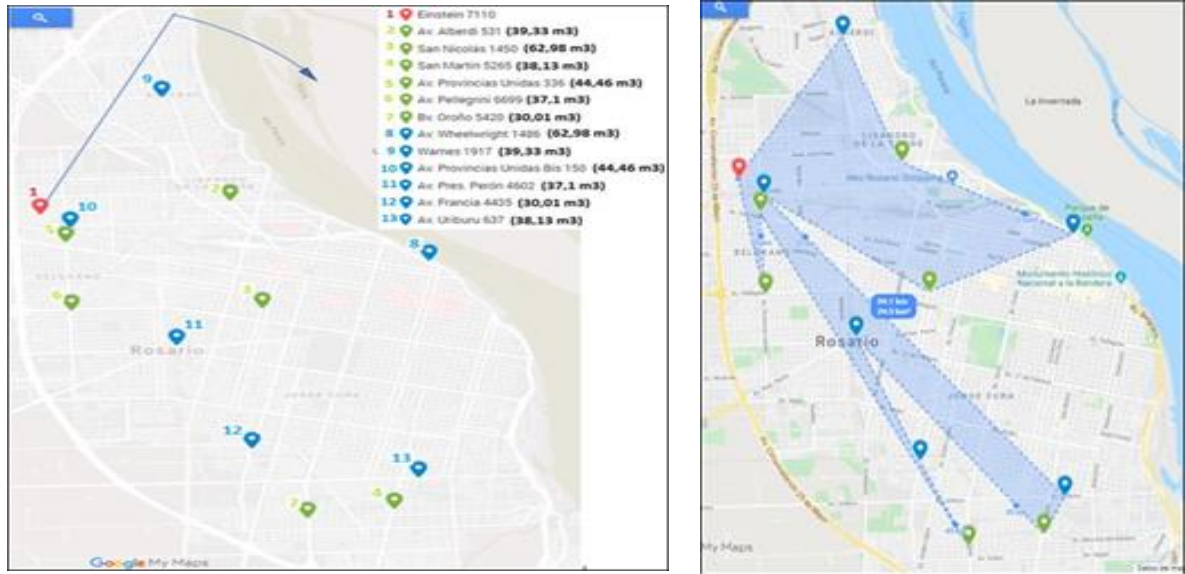


Fig. 4 Bosquejo del método de barrido para la ruta de recolección de RAEEIT

A partir de esto, se propuso el recorrido que deberá realizar el camión, el cual comienza en el nodo 1 (centro de acopio) y pasa por todos los Centros Verdes hasta terminar finalmente en el nodo 1. Si bien el camión tiene un volumen de carga total igual a 27,22 m<sup>3</sup>, se utiliza un volumen de carga de 22 m<sup>3</sup> como capacidad de carga del camión en cada viaje. El camión sale del centro de acopio (nodo 1) hasta el nodo 9, el cual tiene un volumen de 39,33 m<sup>3</sup>, donde recolecta su capacidad máxima (22 m<sup>3</sup>) dejando un remanente de 17,32 m<sup>3</sup>. Luego emprende la vuelta hasta el centro de acopio (nodo 1) en donde descarga la totalidad de lo recolectado. Una vez que el camión está vacío retorna al nodo 9 a recolectar el remanente. Una vez completado el primer viaje, se dirige al siguiente destino (nodo 2) donde recolecta el volumen restante para completar los 22 m<sup>3</sup> de carga máxima. De ahí emprende nuevamente viaje hasta el centro de acopio (nodo 1) para descargar lo recolectado. Sigue esa metodología de carga y descarga por cada uno de los nodos hasta completar la recolección total de RAEEIT. Estimando un tiempo promedio de 5 minutos para poder cargar un m<sup>3</sup> en el camión y contemplando también el mismo tiempo para la descarga, se obtiene un tiempo total de carga y descarga de 5041 minutos (84,91 horas), sumando el tiempo de recorrido que es igual a 749 minutos (12,48 horas) se totaliza un tiempo total de 5790 minutos (96,5 horas). Estableciendo una jornada laboral de 8 horas diarias se concluye que con una frecuencia de 3 veces por semana (lunes, miércoles y viernes se recolecta la totalidad de los RAEEIT de todos los centros verdes acumulados en un mes).

## 5. Costo de Transporte:

Se procedió a analizar los determinantes de los costos y de los precios del sector de transporte de cargas, basándose en estimaciones de Cámaras que intentan replicar la función de producción de la actividad bajo determinados supuestos que hacen a los equipos utilizados, a su uso y al tipo de tráfico realizado. En este sentido, según (<http://www.edutecne.utn.edu.ar/transporte/costos.pdf>) la incidencia de cada rubro de costo en porcentaje de costo total es: Combustible 30,3%, Lubricante 3,2%, Neumáticos 2,8%, Reparaciones 5,6%, Personal 41,3%, Patentes y Tasas 6,9%, Gastos generales 6,0% y Peaje 3,9%. Se siguió una estructura de costo estimada que obtuvimos mediante información de la Federación Argentina de Entidades Empresarias del Autotransporte de Cargas (FADEEAC). Esta estructura contiene los siguientes rubros: Remuneraciones personales operativas, Cargas sociales directas personal operativo, Cargas sociales derivadas personal operativo, Combustibles, Lubricantes, Filtros, Mantenimientos, Neumáticos, Seguro vehículo, patente vehículo, Comunicaciones, peajes, Lavados, Inspección técnica, Amortización vehículo, R.U.T.A., Licencia nacional habilitante. De esta forma se obtuvo que el Costo total anual resulta de \$2.718.840, que se resume en la tabla siguiente:

<b>Costos ANUALES</b>	<b>TOTALES</b>
Remuneraciones personales operativas.	1.011.120
Cargas sociales directas personal operativo.	288.472
Cargas sociales derivadas personal operativo.	224.949
Combustibles.	523.630
Lubricantes.	10.577
Filtros.	10.150
Mantenimientos.	40.200
Neumáticos.	65.600,00
Seguro vehículo.	84.000
Patente vehículo.	34.320,75
Comunicaciones.	12.000
Peajes.	N/A
Lavados.	6.000
Inspección técnica.	-
Amortización vehículo.	402.000
R.U.T.A.	4.550
Licencia nacional habilitante.	1.271
<b>TOTAL, COSTOS</b>	<b>\$ 2.718.840</b>

## 6. Conclusión

En este trabajo se tomó conocimiento de la gestión actual de RAEE en Rosario y la evidencia muestra que existe muy poca difusión acerca del tipo de recolección y su tratamiento, ya que sólo consiste en que cada ciudadano entregue estos residuos en los Centros Municipales de Distrito, el último viernes y sábado de cada mes. El volumen recolectado es poco significativo en relación a lo generado. Para atacar esta problemática es claro que se requiere la participación de todos los actores y responsables como fuentes generadoras de residuos. Esta investigación se delimitó a estudiar un plan para la gestión logística de los RAEE en Rosario. Para tomar conocimiento de los volúmenes a tratar, se utilizó la información nacional de equipos en desuso generada por CAMOCA (Cámara Argentina de Multimedia, Ofimática, Comunicaciones y Afines) cuyos informes proporcionan cantidades y peso, infiriendo de aquí valores proporcionales a la población de la ciudad de Rosario. Se fijaron prioridades y lineamientos de cómo desarrollar un plan de gestión de RAEE que cumpla con las normativas vigentes, desde la elección del transporte adecuado y el cuidado de los equipos en su traslado. Para esto, se clasificaron los residuos en categorías acorde a sus tamaños y pesos respetando para la manipulación los pesos mínimos de seguridad según el convenio de trabajo de la Unión de Trabajadores de Carga y Descarga de nuestro país. Asimismo se puso énfasis en la selección de contenedores donde los RAEEIT serán trasladados de forma segura. Además, se propuso adicionar 6 nuevos centros verdes, a los 6 ya existentes en los distritos. Se determinó la ruta óptima y la frecuencia de recolección aplicando métodos y simulaciones. Además se efectuó un análisis de costos asociados a todos los rubros logísticos. Se espera en un futuro cercano contar con una ley de gestión de RAEE y con el apoyo y el compromiso de todos los usuarios, productores, distribuidores y autoridades.

## Bibliografía

1. Residuos Electrónicos, Disponible en <https://www.greenpeace.org/argentina/el-peligro-de-los-residuos-electronicos/> Consultado 03/10/2019
2. Baldé, C. P., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R., & Stegmann, P. (2017). Observatorio Mundial de los Residuos electrónicos. 2017. Ginebra: ONU. 2017
3. Fernández Protomastro, G. (2014). Buenas Prácticas para la gestión de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos - RAEE. 1a ed. CABA: Grupo Uno. 178 p. ISBN 978-987-29862-3-0. 2014
4. Fernández Protomastro, G. (2013). Minería Urbana y la Gestión de los Residuos Electrónicos. 1a ed. CABA: Grupo Uno. 317 p. ISBN 978-987-29862-1-6. 2013
5. Cámara Argentina de Multimedia, Ofimática, Comunicaciones y Afines (CAMOCA). Disponible en: <http://www.camoca.com.ar/> Consultado 02/09/2019
6. [unlp.edu.ar/vinculacion\\_tecnologica/programa\\_e\\_basura-7876](http://unlp.edu.ar/vinculacion_tecnologica/programa_e_basura-7876). Consultado 11/08/2019
7. [ria.utn.edu.ar/bitstream/handle/123456789/1572/PLANTA%20DE%20ACOPIO%20Y%20DEENSAMBLE%20E%20RAEE.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://ria.utn.edu.ar/bitstream/handle/123456789/1572/PLANTA%20DE%20ACOPIO%20Y%20DEENSAMBLE%20E%20RAEE.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Consultado 11/08/2019
8. [www.unioncargaydescarga.org/user/files/CCT\\_508\\_07-TEXTO\\_ORDENADO\\_2015.pdf](http://www.unioncargaydescarga.org/user/files/CCT_508_07-TEXTO_ORDENADO_2015.pdf). Consultado 21/10/2019

## Pensamiento Computacional en carreras de Ingeniería

**Pamela Viale, Claudia Deco, Cristina Bender**

Facultad de Química e Ingeniería del Rosario,  
Universidad Católica Argentina, Campus Rosario, Argentina.

### Resumen

Actualmente todos los profesionales, independientemente del área en que se desarrollen, es importante que adquieran conocimientos básicos sobre ciencias de la computación para poder hacer uso de la tecnología para la resolución de problemas a través de aplicaciones. Esta asistencia puede ser completamente automática o semiautomática. La enseñanza del Pensamiento Computacional permite que en particular los ingenieros puedan hacer uso de las nuevas tecnologías para resolver diferentes problemas que se les presentan en su actividad profesional de manera más rápida y eficiente. El Pensamiento Computacional se refiere a un conjunto de calificaciones necesarias para la formulación y resolución de problemas. El estudio del Pensamiento Computacional ha tenido mucha influencia estos últimos años en la investigación sobre los procesos de enseñanza y aprendizaje, lo cual ha llevado a que las instituciones educativas comiencen a abordar estos temas durante la formación. Teniendo esto en cuenta se propuso agregar contenidos sobre Pensamiento Computacional en materias del ciclo básico de las carreras de Ingeniería de la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario (UCA). Se desarrollaron algunas primeras experiencias con este nuevo enfoque en los cursos iniciales de dichas carreras y los resultados son promisorios.

**Palabras clave:** Pensamiento Computacional, Programación, Carreras de Ingenierías.

### Introducción

Desde hace ya varios años, estudiosos de todo el mundo afirman que la enseñanza del Pensamiento Computacional (PC) resulta beneficiosa para cualquier profesional, independientemente de la especialidad en la que se desarrolle. Se usa el término Pensamiento Computacional para hacer referencia a un conjunto de competencias necesarias para la formulación y resolución de problemas de manera que puedan ser resueltos por un agente de procesamiento de información [1;2;3].

El PC promueve la utilización de cuatro estrategias principales para la solución de problemas:

- (1) Descomposición de un problema en subproblemas: involucra el análisis de problemas complejos y su descomposición en problemas más pequeños, más fáciles de analizar.
- (2) Reconocimiento de patrones: cada uno de estos problemas más pequeños puede ser analizado en profundidad para identificar problemas similares ya resueltos.
- (3) Abstracción: para buscar las soluciones a los problemas encontrados es necesario focalizarse en los detalles importantes e ignorar información no relevante.
- (4) Pensamiento algorítmico: pueden proponerse una serie de pasos o reglas a seguir para crear una solución para cada uno de los subproblemas encontrados.

Una solución elaborada utilizando las estrategias del PC, puede ser fácilmente implementada en un sistema computacional, construyendo así una solución eficiente a un problema inicial complejo.

El estudio del Pensamiento Computacional ha tenido influencia en las investigaciones relacionadas al entendimiento y desarrollo de los procesos de enseñanza y aprendizaje, provocando que se aborde el tema desde el punto de vista de la formación en los distintos niveles educativos [4, 5, 6].

Se ha decidido entonces focalizar este trabajo en la formación de estudiantes de las carreras de Ingeniería de la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario (UCA) en las competencias relacionadas al Pensamiento Computacional. Para esto, se está trabajando en la elaboración y adaptación de los materiales didácticos para la materia Informática del ciclo básico de las carreras de Ingeniería de nuestra facultad.

## Planteo del Problema

Según la ISTE (International Society for Technology in Education) y CSTA (Computer Science Teacher Association) el Pensamiento Computacional es un proceso para la resolución de problemas. Este proceso permite, entre otras cosas, aprender a formular problemas de manera que una computadora u otras herramientas puedan asistir en su resolución, permite analizar y organizar datos según cierta lógica, modelar y simular datos, automatizar algoritmos, identificar, analizar e implementar diferentes alternativas de solución para lograr un objetivo, y generalizar y transferir el proceso de solución de un problema a otros similares.

Una forma de lograr la aprehensión de estos conceptos y prácticas de resolución de problemas es mediante la implementación de dichas soluciones en lenguajes que puedan ser interpretados y ejecutados por un ordenador, o sea, en algún lenguaje de programación.

Existen numerosos grupos de investigación que hacen del pensamiento computacional su principal objeto de estudio. Son de interés particularmente para este trabajo, dos equipos: el grupo de investigación de Karen Brennan de la Universidad de Harvard, perteneciente a la Graduate School of Education, Cambridge, Estados Unidos, y el equipo de Marcos Román-González de la Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), de Madrid, España.

K. Brennan y su equipo [2] han desarrollado un marco de referencia para el estudio del pensamiento computacional a través del uso online de su herramienta Scratch. El estudio de esta herramienta y, a su vez, la participación en workshops, les ha permitido proponer una definición propia de pensamiento computacional que involucra tres dimensiones diferentes. La primera de estas dimensiones involucra los conceptos computacionales, conceptos que no son exclusivos de la herramienta en cuestión, sino que son comunes a la mayoría de los lenguajes de programación, como por ejemplo, secuencias, bucles, paralelismo, eventos, condicionales, operadores lógicos y matemáticos, datos, etc. La segunda dimensión consiste en el uso de estrategias o prácticas computacionales, entre ellas podemos citar la experimentación e iteración, el testeo y debugging, la reutilización de proyectos anteriores, la abstracción y modularización, entre otras. La última de las dimensiones trata las perspectivas computacionales, esto involucra el cambio de mirada que produce el uso de la herramienta en sus usuarios: cambia su forma de expresarse con respecto al área de las ciencias de la computación, aprecian la importancia de conectarse con otros y producir colaborativamente, y se cuestionan sobre el mundo, les permite darse cuenta que podrían ayudar a resolver problemas cotidianos mediante el desarrollo de herramientas propias.

Con respecto a Marcos Román-González y su equipo, nuestro principal interés se centra en un test que permite evaluar los conocimientos que posee un individuo sobre el pensamiento computacional [7].

En 2019 y en 2020 se aplicó el test a los alumnos durante el primer día de clases, tratando así de obtener una idea de los conocimientos sobre el pensamiento computacional con los cuales llegan a nuestra universidad. A partir de esto se pudo armar una primera fase de mejora del proceso de enseñanza - aprendizaje para fortalecer en los estudiantes los aspectos más débiles. En este sentido, durante el dictado, se hace fundamental hincapié en aquellos relacionados al pensamiento computacional. Los principales temas abordados fueron los siguientes: introducción a la algoritmia, abstracción y generalización, funciones y colecciones. Al finalizar el cuatrimestre se solicitó a los mismos alumnos que respondan nuevamente a las mismas preguntas. Analizando las respuestas de estos alumnos que realizaron el test antes de tomar el curso y luego del mismo, se observó que se obtuvo un mejor desempeño por parte de los estudiantes [9]. Por esto se ha decidido realizar la experiencia presentada en este trabajo.

## Descripción de la Experiencia

El objetivo es mejorar los procesos de enseñanza y aprendizaje de las competencias involucradas en el Pensamiento Computacional, para que los futuros ingenieros estén más preparados para asumir los retos que demanda la sociedad contemporánea. La viabilidad del proyecto está sustentada en los avances obtenidos mediante trabajos previos de los integrantes en el área y su interacción con otros grupos de investigadores latinoamericanos [10]. Se propone desarrollar una didáctica para la enseñanza del pensamiento computacional y la programación para estudiantes de las carreras de ingeniería y a su vez proponer metodologías activas y lúdicas para la utilización y entrega de los materiales en experiencias educativas presenciales y en línea.

En 2020 se comenzó con las primeras experiencias en la materia Informática que se dicta en el primer año de las carreras de Ingeniería. Se desarrolló material para estas asignaturas centrados en aquellos conocimientos principales del Pensamiento Computacional, como ser, la abstracción, la descomposición de problemas en subproblemas, el reconocimiento de patrones y algoritmos. En las prácticas se utiliza la estrategia de aprendizaje basado en proyectos. Se busca motivar a los estudiantes de las diferentes carreras mediante el desarrollo de prototipos que les sean de utilidad en su profesión. La idea es que los estudiantes comprendan, a través del desarrollo de estos proyectos, la importancia que estas habilidades tienen para su vida profesional y personal futura. Se busca incentivarlos mediante el desarrollo de proyectos de su elección. Los temas de los mismos son libres, pero se les pide a los alumnos que reflexionen sobre

prototipos y/o herramientas que les puedan ser de utilidad en su labor futura como profesionales, y con eso en mente propongan un proyecto a desarrollar. La dificultad del mismo es evaluada por el docente, quien, teniendo en cuenta la propuesta de los estudiantes, brinda el acuerdo o adecúa la dificultad teniendo en mente los alcances de la materia. Con este plan de innovación se busca que nuestros egresados puedan hacer uso de las tecnologías para resolver los problemas que se les presenten en su actividad profesional, para dar soluciones a una sociedad cada vez más exigente, que demanda respuestas cada vez más rápidas y eficientes.

En este sentido se pidió a los alumnos que propusieran y desarrollaran proyectos vinculados a su carrera. Entre estos proyectos los estudiantes han desarrollado prototipos para: informar sobre las peligrosidades de reactivos en laboratorios, aceptar o rechazar medios de cultivos coloreados en función de su absorbancia, calcular pesos moleculares, realizar cálculos estequiométricos y calcular energía en celdas electroquímicas, con el objetivo de optimizar la generación de energía en baterías.

Durante estas primeras experiencias se ha notado una mayor participación de los estudiantes en el proceso de aprendizaje así como también una mayor motivación por la programación. Creemos que esto se debe fundamentalmente a la propuesta de trabajo basado en proyectos de su interés profesional.

Como cierre de la experiencia se solicitó a los alumnos que comenten lo realizado mediante las respuestas a tres preguntas: ¿Qué dificultades encontraron al realizar el trabajo práctico?, ¿Creen que los contenidos vistos sobre el pensamiento computacional / algoritmia podrán serles de utilidad en un futuro?, y ¿Qué se podría mejorar en la materia para otros años?

Podemos compartir algunos de los comentarios hechos por los alumnos al finalizar el cursado:

- “Nos encontramos, en primera instancia, frente al desafío de pensar en algún tipo de programa que nos ayude a llevar a cabo con menor dificultad alguna tarea relacionada con nuestra carrera. Una vez que decidimos cuál sería la tarea que el programa debería realizar, nos encontramos frente a otra dificultad: pensar en la estructura del mismo y armarlo. Creemos que estos contenidos nos servirán para tener una idea general, sobre qué es el pensamiento computacional o la algoritmia. Esto, nos será de mucha utilidad en un futuro, ya que cada vez, se van introduciendo más y más estos conceptos en el mundo del trabajo. Nos pareció que la materia fue dictada de forma muy ágil, didáctica y clara. Se llegaron a entender muy bien los conceptos y ejemplos planteados.”
- “Creemos completamente que los contenidos dados sobre pensamiento computacional y algoritmia nos van a ser útil al finalizar la carrera ya que nos plantea nuevas formas de ver los problemas y encontrarle soluciones más sencillas apoyándonos en la tecnología”
- “Creemos y esperamos que nos ayude ya que es una nueva manera de pensar y ver las cosas en este mundo tan tecnológico, que va a seguir creciendo en cuanto a la tecnología y por lo tanto cada vez más vamos a tener que apoyarnos en este tipo de contenidos.”

Los trabajos realizados por los estudiantes han sido de calidad y mostraron la adquisición de los conceptos de pensamiento computacional. Consideramos que estas primeras experiencias son muy positivas y seguiremos planteando nuevas estrategias para guiar y motivar a nuestros alumnos.

## Conclusiones

La inclusión de la enseñanza del Pensamiento Computacional en diferentes carreras permite que los nuevos profesionales puedan hacer uso de las nuevas tecnologías para resolver de manera más eficiente diferentes situaciones problemáticas que se les presentan en su actividad laboral. Propusimos entonces, no sólo enseñar sino también evaluar el grado de aprendizaje de conocimientos básicos en ciencias de la computación. Para esto se trabajó, en particular, en las materias del ciclo básico de las carreras de Ingeniería de nuestra Facultad. En este sentido, se planteó evaluar la didáctica aplicada y el grado de entendimiento por parte de nuestros alumnos, para proponer cambios donde se detectaron problemas de aprehensión de conceptos.

En este trabajo se presentaron las experiencias realizadas en la carrera de Química donde se propuso a los estudiantes solucionar problemas propuestos por ellos y vinculados a su carrera mediante la utilización de estrategias de Pensamiento Computacional. En este sentido, los trabajos realizados por los estudiantes han sido de calidad y mostraron la adquisición de los conceptos de Pensamiento Computacional. Consideramos que estas primeras experiencias son muy positivas y seguiremos planteando nuevas estrategias para guiar y motivar a nuestros alumnos.



## Referencias

1. Wing J. Computational Thinking Benefits Society. *Social Issues in Computing*. 2014.
2. Brennan K., Resnick M. New frameworks for studying and assessing the development of computational thinking. In *Proceedings of the 2012 annual meeting of the american educational research association (Vancouver, Canada)*. 2012.
3. Román-González M., Perez-González J. C., Jiménez-Fernández C. Which cognitive abilities underlie computational thinking? Criterion validity of the Computational Thinking Test. *Computers in Human Behavior*, 72: 678-691. 2017.
4. García M., Deco C., Bender C., Collazos C. Invited paper: Robotics Based Strategies to Support Computational Thinking: The Case of the Pascual Bravo Industrial Technical Institute. *Journal of Computer Science and Technology (JCS&T)* Vol. 17 No. 1. April 2017. pp 59-67. 2017.
5. García M., Deco C., Bender C., Collazos C. . Herramientas de Diseño para el Desarrollo de Competencias en Educación Básica, Media y Tecnológica: Experiencia en el Instituto Técnico Industrial Pascual Bravo de Colombia. *Revista TE&ET (Argentina)*. Mayo 2017.
6. Casali A., Deco C., Viale P., Bender C., Zanarini D., Monjelat N. Enseñanza y aprendizaje del pensamiento computacional y la programación en los distintos niveles educativos. Mayo 2020 - XXII Workshop de Investigadores en Ciencias de la Computación (WICC 2020, El Calafate, Santa Cruz). pp 595-599. 2020.
7. Román-González M., J. C. Perez-González, C. Jiménez-Fernández. Which cognitive abilities underlie computational thinking? Criterion validity of the Computational Thinking Test. *Computers in Human Behavior*, 72: 678-691, 2017
8. C. P. Brackmann. Desenvolvimento do pensamento computacional através de atividades desplugadas na educação básica. Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Centro interdisciplinar de novas tecnologias na educação, Programa de Pós-Graduação em informática na educação, 2017.
9. Viale P., Deco C., Bender C. Introduciendo conocimientos sobre el Pensamiento Computacional en los primeros años de las carreras de Ingeniería. En *Proceedings del XIII Congreso Argentino Ingeniería Industrial (COINI)*. Organizado por Asociación Argentina de Carreras de Ingeniería Industrial y Afines (AACINI). Virtual. 19 al 24 Octubre 2020.
10. Rodríguez del Rey Y., Cawanga Cambinda I., Deco C., Bender C., Avello-Martínez R., Villalba-Condori K. Developing Computational Thinking with a Module of Solved Problems. In *Computer Applications in Engineering Education*. March 2020.



Pontificia Universidad Católica Argentina

**FACULTAD DE  
QUÍMICA E INGENIERÍA  
DEL ROSARIO**

Av. Pellegrini 3314 - Tel. 0810-2200-822 - Rosario

[uca.edu.ar/rosario](http://uca.edu.ar/rosario)