

Índice

Presentación	3
Obtención y caracterización de biomateriales de interés tecnológico formulados a base de polímeros naturales y subproductos industriales.	4
Caracterización fisicoquímica de aislados de proteínas vegetales.	15
La construcción de derechos humanos a través de la investigación acción en un barrio precarizado de la ciudad de Rosario.	23
Evaluación de macrófitas autóctonas de flotación libre para su empleo en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.	31
Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de los NO _x sobre Cr ₂ O ₃ /γ- Al ₂ O ₃ en presencia de gases de efecto invernadero.	37
Recuperación de botellas plásticas desechadas para el diseño y conformación elementos que integran partes componentes de un sistema constructivo, con el propósito de facilitar el aislamiento térmico de viviendas vulnerables. Analizado desde la ingeniería ambiental en el B° San Francisquito.	48
Dispersión de contaminantes en cursos de agua. Estudios en el río Chumbao, Perú.	57
Proyecto Marginalidad urbana y organizaciones de la sociedad civil en el barrio San Francisquito de la ciudad de Rosario. “Pensando en Nuestro Barrio... Podemos Decir...”	70
Monitoreo de condiciones de Higiene y Seguridad del ambiente en entornos industriales: Recolección y análisis de datos obtenidos de una red de sensores.	79
Estudio de los procesos de transferencia de masa, cantidad de movimiento y energía en el secado de granos de origen agrícola	86
Herramientas y métodos para la caracterización de la sostenibilidad socio, productivo, ambiental en áreas representativas de la cuenca del río Carcarañá, en el sur de la Provincia de Santa Fe II.	96
Simulación Bidimensional de RMN Acoplada con Reconocimiento de Patrones vía Redes Neuronales: una poderosa herramienta de Validación Estructural.	100
Propuesta de un Observatorio de Productividad Regional.	107

Presentación

Con gran gusto publicamos esta edición número catorce de la revista Energeia, dedicada principalmente a la difusión de los trabajos de investigación de la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, de la Pontificia Universidad Católica Argentina.

En este número tenemos importantes contribuciones de los diferentes grupos de trabajo. Un primer grupo aborda problemas de caracterización de biomateriales y proteínas vegetales. Dentro de estos trabajos encontramos la obtención y caracterización de materiales formulados a base de polímeros naturales y subproductos industriales, por un lado, junto con la caracterización fisicoquímica de aislados de proteínas vegetales, por el otro.

Otro grupo de trabajos, desde diferentes perspectivas, estudia situaciones relacionadas con las aguas y la flora acuática tanto regional como fuera de nuestra zona. Dentro de ellos encontramos la evaluación de macrófitas autóctonas de flotación libre para su empleo en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, por un lado y el estudio de la dispersión de contaminantes en cursos de agua en el río Chumbao, Perú. La experiencia adquirida en el proyecto referido a las plantas de la región, se aplicó al curso de agua en el río indicado de Perú, permitiendo realizar una extensión de los resultados y adición de una nueva perspectiva en el marco de la realización de una tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental y Desarrollo Sustentable.

Un tercer grupo de trabajos involucra tanto estudios experimentales como de cálculo computacional en diferentes formas. El estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de los NOx sobre Cr₂O₃/γ- Al₂O₃ en presencia de gases de efecto invernadero, se completa con la identificación de mecanismos moleculares de adsorción por medio de simulación en un cluster de computadoras. Por su parte, también realizado en otro cluster, la simulación Bidimensional de RMN acoplada con reconocimiento de patrones vía redes neuronales para validación estructural.

Dentro del campo de la Ingeniería Industrial, se presentan los resultados del monitoreo de condiciones de higiene y seguridad del ambiente en entornos industriales, en particular el análisis de datos obtenidos de una red de sensores, por un lado y algunos resultados correspondientes al estudio de los procesos de transferencia de masa, cantidad de movimiento y energía en el secado de granos de origen agrícola, por el otro.

Involucrando ambiente y producción agropecuaria, se presentan los avances del proyecto de caracterización de la sostenibilidad socioproductiva y ambiental en áreas representativas de la cuenca del río Carcarañá, en el sur de la Provincia de Santa Fe. También involucrando ahora ambiente y hábitat, se exponen los últimos desarrollos del proyecto de recuperación de botellas plásticas desechadas para el diseño y conformación de elementos que integran partes componentes de un sistema constructivo, con el propósito de facilitar el aislamiento térmico de viviendas vulnerables, proyecto llevado adelante en el B° San Francisquito y cuyos resultados han sido premiados en dos oportunidades en el marco del concurso promovido por el Rector de la Universidad, Mons. Víctor Fernández, dirigido a docentes e investigadores de la UCA denominado: “Desarrollando ideas y talentos”. El proyecto anterior se funda filosóficamente en las reflexiones del proyecto “Marginalidad urbana y organizaciones de la sociedad civil en el barrio San Francisquito de la ciudad de Rosario”, cuyos avances orientados en este caso a pensar el barrio, se exponen también en esta revista. Dentro de este marco de proyectos de extensión, se presentan también los avances en la construcción de derechos humanos en un barrio precarizado de la ciudad de Rosario, a través de un proyecto centrado en la metodología de investigación-acción.

Cierra la presente revista una interesante propuesta basada en la metodología “Business Tendency Surveys” (encuesta de tendencias de negocios), para la realización de un Observatorio de Productividad Regional.

Agradecemos el compromiso de todos los grupos de trabajo y al interesado lector por acompañarnos en esta presentación anual, que expresa la diversidad de intereses y el trabajo interdisciplinario llevado adelante en docencia, investigación y extensión de esta Casa de Estudios de la Pontificia Universidad Católica Argentina.

Francisco Casiello, Ph. D.
Decano
Facultad de Química e Ingeniería del Rosario
Pontificia Universidad Católica Argentina
Campus Rosario
Rosario, junio 2017

Obtención y caracterización de biomateriales de interés tecnológico formulados a base de polímeros naturales y subproductos industriales

M. Lucía Burdisso¹, Lucas M. Salvatierra^{2,4}, Rodolfo M. Giordano³, Leonardo M. Pérez^{1,2}

¹ Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario (UNR) & Instituto de Química Rosario (IQUIR, UNR-CONICET), Suipacha 570 (2000) Rosario, Argentina.

² Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina (UCA-campus Rosario), Av. Pellegrini 3314 (2000) Rosario, Argentina.

³ Dirección General de Asistencia Técnica (DAT), Ministerio de la Producción, Santa Fe, Argentina.

⁴ Instituto de Físicoquímica Teórica y Aplicada (INIFTA, UNLP-CONICET), Dg. 113 y 64 (1900) La Plata, Argentina.

lucas_salvatierra@uca.edu.ar // leonardoperez@uca.edu.ar

Resumen. Los polímeros biodegradables derivados de fuentes naturales y renovables, han atraído la atención de los tecnólogos debido a su potencial para sustituir polímeros sintéticos derivados del petróleo en ciertas aplicaciones industriales. Especialmente en la industria plástica, el desarrollo de materiales utilizando polímeros biodegradables contribuiría a aliviar el problema de la contaminación ambiental con residuos sólidos y, en algunos casos, podría ser útil para encontrar nuevas aplicaciones a subproductos de la agroindustria. En particular, las proteínas aisladas o concentradas a partir del procesamiento del suero de quesería (lactosuero) han sido empleadas para la fabricación de films demostrando propiedades funcionales apropiadas para actuar como materiales para envoltura. Por lo tanto, su utilización en el desarrollo de envoltorios comestibles con potencial aplicación en la industria alimenticia sería una alternativa viable. En la literatura científica, se pueden encontrar numerosos estudios donde se utilizan proteínas del lactosuero para fabricar láminas o films con resultados promisorios mediante métodos que mayormente involucran el secado por evaporación, técnica conocida como «casting». Pero poco se conoce acerca del empleo de estas proteínas para el desarrollo de biomateriales sólidos, haciendo uso de tecnologías frecuentemente adoptadas por la industria plástica. En el presente estudio, se obtuvieron piezas plásticas por termocompresión empleando una prensa industrial calefaccionada a diferentes temperaturas combinando proteínas del lactosuero (WPC) y glicerol. Las propiedades mecánicas y físico-químicas del biomaterial desarrollado sufrieron modificaciones de acuerdo a la temperatura de procesamiento y obtención. Incluso, su capacidad de biodegradación se vio afectada debido al aumento en la generación de metabolitos tóxicos derivados de la reacción de Maillard.

Palabras clave: materiales sustentables, proteínas del lactosuero, bioplásticos, termocompresión, biodegradación.

Abstract. Biodegradable polymers derived from natural resources have attracted technologist attention since these materials are considered as a potential substitute for existing petroleum-based synthetic polymers. Especially at the plastic industry, materials development using biodegradable polymers could ease the solid waste contamination problem and, in some cases, also provide new applications for agro-industrial by-products. In particular, proteins isolated or concentrated from cheese whey (whey proteins) have been extensively employed for manufacturing films, and have demonstrated promising functional properties to act as wrapping materials. Therefore, the use of whey proteins for edible wrappings development with potential application at the food industry would be a suitable alternative. In the scientific literature, several studies can be found where whey proteins are used to make films mostly by methods that involved an evaporation drying step, usually known as «casting». But little is known about the use of these proteins for development of solid biomaterials making use of technologies frequently adopted by the plastic industry. In this work, plastic pieces were obtained by compression molding using an industrial press pre-heated at different temperatures, combining whey proteins (WPC) and glycerol. The mechanical and physic-chemical properties of the obtained bio-materials experienced modifications according to the processing temperature. Moreover, material biodegradability was also affected by the increase in the generation of toxic metabolites derived from the Maillard reaction.

Keywords: sustainable materials, whey proteins, bioplastics, compression molding, biodegradation.

INTRODUCCIÓN

Los plásticos que se emplean en la actualidad se constituyen básicamente de polímeros de origen no-renovable y, en general, representan una fuente importante de generación de residuos y contaminación (Arrieta y col., 2011). Su uso se ha extendido universalmente debido a las múltiples ventajas que ofrecen estos materiales, entre las que podemos mencionar su disponibilidad a gran escala, el relativo bajo costo de su producción, la ligereza del material, su gran versatilidad para adaptarse a diferentes aplicaciones y sus eficientes propiedades de barrera (Tharanathan, 2003). Sin embargo, a pesar de las numerosas ventajas que presentan estos materiales para la fabricación de envases y el moldeo de piezas plásticas, su empleo masivo trae consigo serios inconvenientes ambientales ya que no son biodegradables, ocasionando una gran acumulación de residuos sólidos al final de su ciclo de vida (Bucci y col., 2005).

En los últimos años, se ha acrecentado el interés científico, político y social por la sostenibilidad de los materiales, tendientes no sólo a minimizar los riesgos medioambientales asociados al uso de materiales de origen no-renovable, sino a causa del elevado costo del petróleo y de las proyecciones acerca su agotamiento a futuro. En este sentido, se ha incrementado el interés por los biopolímeros como alternativa de reemplazo a los polímeros petroquímicos tradicionales en algunas aplicaciones industriales (Tharanathan, 2003; Tang y col., 2012). Estos materiales se obtienen a partir de fuentes naturales renovables y poseen la capacidad de ser biodegradables. En este contexto, en los últimos años se ha avanzado generosamente en el desarrollo de films a base de biopolímeros naturales biodegradables, siendo un campo de investigación y desarrollo tecnológico de amplio crecimiento (Javanmard, 2009; Janjarasskul y Krochta, 2010). En especial, las proteínas han demostrado ser excelentes materiales para la obtención de matrices plásticas debido a las características fisicoquímicas y estructurales de estas macromoléculas (Janjarasskul y Krochta, 2010). Estos biopolímeros se distinguen por la presencia de cargas electrostáticas y por la naturaleza anfifílica de sus cadenas polipeptídicas (Han y Gennadios, 2005). Las estructuras secundaria, terciaria y cuaternaria de las proteínas pueden verse afectadas por distintos tratamientos fisicoquímicos (calor, tratamiento mecánico, presión, irradiación, variaciones de pH, presencia de iones metálicos, etc.) y este hecho ha sido aprovechado frecuentemente para modificar la configuración espacial o las interacciones entre las cadenas proteicas, dando como resultado diferentes propiedades en los materiales obtenidos. Una característica negativa de los biomateriales obtenidos a base de proteínas es la susceptibilidad a presentar roturas, afectando seriamente sus propiedades mecánicas. Para disminuir esta fragilidad se requiere la inclusión en la formulación de compuestos plastificantes que reduzcan las interacciones entre las cadenas proteicas (Gounga y col., 2007; Sothornvit y col. 2007; Hernandez-izquierdo y col., 2008; Ramos y col., 2013). Entre ellos, el glicerol ha sido el plastificante más efectivo y ampliamente utilizado ya que permite obtener materiales estables, flexibles y menos quebradizos (Osés y col., 2009).

Otra desventaja suele ser la elevada solubilidad de estos biomateriales debido a la característica hidrofílica de las proteínas. Para sobrellevar este inconveniente suelen adicionarse a la formulación compuestos tales como fibras, resinas hidrofóbicas, pigmentos o sustancias de tipo oleoso (Shellhammer y Krochta, 1997; Pojanavaraphan y col., 2010; Soazo y col., 2013). Adicionalmente, los biomateriales que incluyen componentes de grado alimenticio (como las proteínas) en su estructura química pueden verse afectados por condiciones del proceso de obtención o a lo largo de un periodo almacenamiento, ocasionando alteraciones no sólo en la apariencia del biomaterial sino, además, en sus propiedades funcionales (Pérez y col., 2016).

Los biomateriales desarrollados a base de proteínas del lactosuero merecen una consideración especial. El lactosuero es el resultante líquido generado en el proceso de coagulación de las caseínas de la leche durante la fabricación de quesos (Tunick, 2008). Tradicionalmente, parte de este líquido conocido como “suero de quesería” se emplea como alimento de cerdos y ganado o como fertilizante, pero en su mayoría se desecha. En los últimos años, esta última práctica ha sido desestimada debido que al tratarse de una materia orgánica muy rica en nutrientes se convierte en un elemento contaminante de las aguas receptoras causando fenómenos de eutrofización (Carvalho y col., 2013). Por lo tanto, se ha promovido su procesamiento para obtener principalmente proteínas que se comercializan como aislados (WPI) o concentrados (WPC) (Balagtas y col., 2003). En la actualidad, existe un creciente interés por el uso de estas proteínas debido al impacto económico que se logra en las industrias lácteas al aumentar los ingresos derivados de la comercialización de un subproducto proveniente de la elaboración de quesos (Infotambo, 2013). Además de sus propiedades nutricionales (Bonnaillie y Tomasula, 2008; Tunick, 2008), las proteínas del lactosuero han demostrado ser excelentes materiales para la elaboración de bioplásticos (principalmente en forma de films) transparentes, flexibles y con propiedades de barrera adecuadas frente a vapores y gases (Javanmard, 2009; Jooyandeh, 2011). Además, algunos autores han demostrado la capacidad de estos biopolímeros para ser procesados por metodologías tradicionales de la industria plástica tales como termocompresión (Sothornvit y col. 2007) y extrusión (Hernandez-Izquierdo y col., 2008). Por lo tanto, su utilización para el desarrollo de envases o utensilios, tal como lo propone este proyecto, sería una alternativa viable para capitalizar las proteínas del lactosuero solventando los costos de su obtención en beneficio de su incorporación a la cadena productiva de la industria plástica.

METODOLOGÍA

Obtención de bioplásticos a base de concentrado de proteínas del lactosuero y glicerol

Los biomateriales se obtuvieron de acuerdo al procedimiento descrito por Sothornvit y col. (2007) con algunas modificaciones. Brevemente, se preparó una mezcla anhidra de concentrado de proteínas del lactosuero (WPC 80, Arla Food Ingredients S.A.) y glicerol (99% p/p) empleando un plastógrafo Plasti-Corder PLE 331 (Brabender®, Alemania; 50 rpm, 7 min.). Luego, porciones de 35 g de esta mezcla (WPC-Glicerol 2:1) se colocaron en un molde de acero inoxidable precalentado a diferentes temperaturas (90, 110, 120, 130, 150, 170 y 190°C) ejerciéndose una presión de 10 toneladas con una prensa Carver Press Laboratory Modelo M (Carver Inc., EE.UU.) durante 2 min. (Fig. 1).



Figura 1. Piezas plásticas obtenidas empleando la técnica de moldeo por termocompresión a partir de una mezcla constituida por proteínas del lactosuero (WPC) y glicerol.

Evaluación del porcentaje de humedad y de la solubilidad en agua

Estos ensayos se realizaron sobre porciones de 0,1 g de muestra secadas en estufa a 105°C durante 24 h para obtener el peso seco inicial, a partir del cual se determinó el porcentaje de humedad por diferencia de pesada. Luego, las piezas del biomaterial seco se colocaron en tubos de ensayo conteniendo 10 mL de agua destilada y se incubaron durante 24 h en un baño termostatzado a 25°C bajo condiciones de agitación suave (150 rpm). Posteriormente se filtraron, y los sólidos remanentes se secaron nuevamente en estufa durante 24 h a 105°C para obtener el peso seco final. La cantidad de sólidos solubles se calculó a partir de la diferencia entre el peso seco final y el peso seco inicial de cada muestra, expresándose como porcentaje (%) respecto al peso seco inicial (Sothornvit y Krochta, 2000).

Variación del color de las piezas

El color de los materiales se evaluó mediante análisis digital de imágenes (Soazo y col., 2015). Se utilizó una tarjeta de color it8 para obtener el perfil ICC de la cámara digital que luego le fue asignado a todas las fotografías empleando el programa Photoshop®. A partir de los valores L^* (luminosidad), a^* y b^* (asociados con la tonalidad) se calculó el parámetro ΔE como se describe en Pérez y col. (2016).

Evaluación de las características estructurales de los biomateriales obtenidos a diferentes temperaturas de termocompresión

Se estudiaron por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier bajo condiciones de reflectancia total atenuada (FTIR/ATR) registrando los espectros de absorción para cada material entre 650 a 4000 cm^{-1} utilizando un espectrofotómetro Shimadzu Prestige-21 (Shimadzu Corp., Japón). Se realizó un total de 20 espectros por muestra con una resolución de 4 cm^{-1} . Los valores de absorbancia de la señal registrada a 1715 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), fue normalizada frente a la señal más estable registrada a 1034 cm^{-1} relacionada con las interacciones entre el plastificante (grupos OH- de glicerol) y la estructura proteica del biomaterial (Bergo y Sobral, 2007; Hoque y

col., 2010). Los resultados se informaron como el promedio de tres determinaciones (n=3).

Cuantificación de metabolitos generados por la reacción de Maillard

La cantidad de metabolitos generados por la reacción de Maillard se determinó mediante la medición fluorométrica de los productos finales de glicosilación avanzada siguiendo la metodología propuesta por Delgado-Andrade y col. (2008) y mediante la cuantificación colorimétrica de melanoidinas (Palombo y col. 1984). Brevemente, se llevó a cabo una digestión ácida partiendo de 0.1 g de muestra de cada biomaterial en 1 mL de HNO₃ c.c. (24 h, 55 °C). Posteriormente, se midió la intensidad de fluorescencia para el Triptófano (IFTrp; $\lambda_{ex} = 290$ nm, $\lambda_{em} = 340$ nm) y para los productos avanzados de la reacción de Maillard (IFAMP; $\lambda_{ex} = 350$ nm, $\lambda_{em} = 440$ nm) empleando un espectrofluorómetro Shimadzu RF-5301 PC (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan). El valor de IFAMP se dividió por IFTrp para obtener el contenido relativo de productos avanzados de Maillard por unidad de proteína. Adicionalmente, las muestras fueron adecuadamente diluidas y se midió la capacidad de absorción de la solución a 420 nm empleando un espectrofotómetro Jasco V-530 (Jasco International, Tokyo, Japan), como método adicional para estimar la cantidad de melanoidinas.

Ensayos de biodegradación

La capacidad de biodegradación de los biomateriales obtenidos a diferentes temperaturas de termocompresión se valuó mediante un bioensayo colorimétrico indirecto desarrollado recientemente por el grupo de trabajo (Burdisso y col., 2015). Brevemente, la tasa de degradación microbiana de los diferentes bioplásticos se evaluó durante 5 días a 25 °C utilizando *Pseudomonas aeruginosa* como microorganismo modelo. Para ello, a tubos de ensayo de 20 mL de capacidad conteniendo 0,1 g de muestra de cada material como única fuente de carbono se adicionó una suspensión bacteriana (aprox. $2,5 \times 10^7$ UFC/mL) preparada en solución salina en presencia de 0.5 mg/mL de TTC (cloruro de 2,3,5-trifenil tetrazolio), un indicador de tipo redox que al entrar en contacto con los microorganismos metabólicamente activos es reducido por las deshidrogenasas bacterianas a 1,3,5-trifenilformazán de color rojo cuya absorbancia máxima se encuentra a 476 nm (Berridge y col., 2005). De esta manera, la cuantificación colorimétrica del grado de acumulación intracelular del colorante es proporcional a la cantidad de crecimiento bacteriano, el cual depende de la capacidad de los microorganismos para metabolizar el bioplástico.

Análisis estadísticos

Los datos experimentales fueron analizados aplicando el test de ANOVA (análisis de la variancia). Cuando el efecto de los factores estudiados fue significativo ($p < 0,05$) se procedió a realizar la prueba Honestly Significant Difference (HSD) de Tukey para efectuar comparaciones múltiples con un nivel de confianza del 95 %. El análisis estadístico fue realizado empleando el programa estadístico SigmaStat 3.5 (Systat Software Inc., Estados Unidos).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Humedad, solubilidad y color de los biomateriales a base de proteínas y glicerol

Como se observa en los resultados de la Tabla 1, los biomateriales obtenidos por termocompresión no presentaron diferencias considerables en el porcentaje de humedad ni en el valor calculado para su solubilidad en agua. Si bien, la composición del material y la elección del agente plastificante pueden afectar considerablemente el porcentaje de humedad (Pérez y col., 2016), en este caso, la relación WPC-Glicerol se mantuvo constante (2:1) sugiriendo entonces que el contenido de humedad de cada bioplástico puede atribuirse mayormente a la cantidad de glicerol en la formulación, capaz de unir moléculas de agua debido a su elevada capacidad higroscópica (Galus y col., 2010).

El pequeño aumento en el porcentaje de humedad que se observa en las piezas obtenidas a partir de los 150°C podría estar asociado a un incremento en las reacciones de condensación entre aminoácidos cercanos con el consiguiente desprendimiento de agua, la cual quedaría retenida mediante enlaces de hidrógeno con el esqueleto proteico del biomaterial (Huggins y Tidor, 2011).

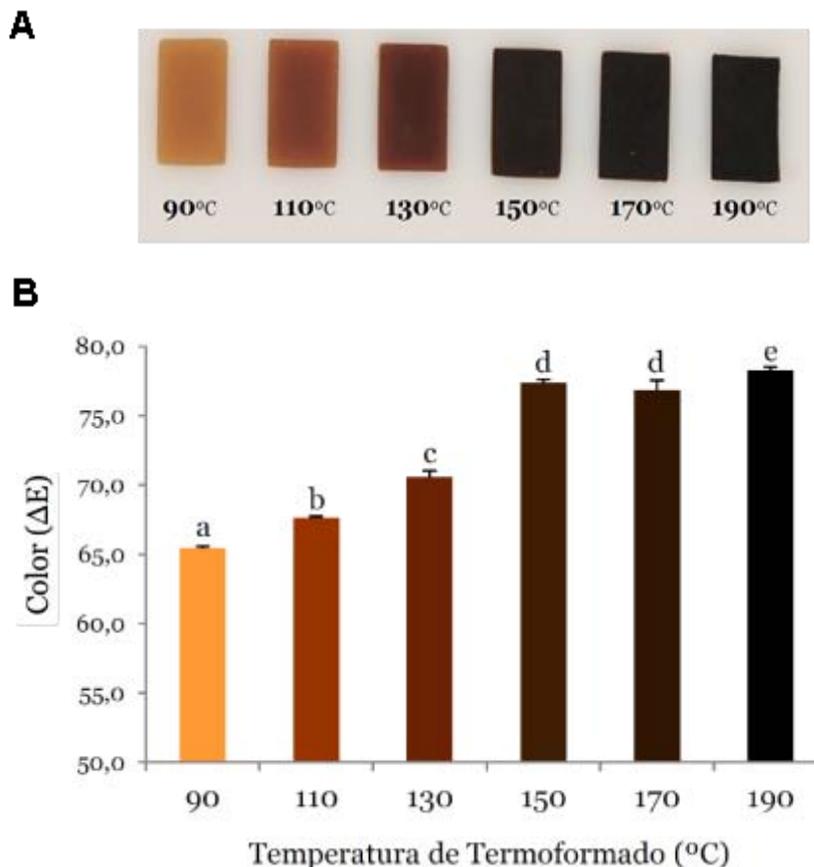
En especial, la solubilidad de un biomaterial es un parámetro importante a considerar, ya que aquellos con alta solubilidad tienen un uso muy limitado. En nuestro estudio, las piezas obtenidas mostraron ser parcialmente insolubles en agua, y esta propiedad no se vio afectada frente al incremento en la temperatura de obtención. Este atributo puede deberse a la formación de uniones intermoleculares fuertes (por ej., enlaces disulfuro) entre las proteínas que constituyen la matriz polimérica durante el proceso de termoformado (Ramos y col., 2013).

Tabla 1. Porcentaje de humedad y solubilidad en agua de biomateriales formulados a base de WPC-Glicerol, obtenidos a diferentes temperaturas de termocompresión.

Temperatura de Termofomado (°C)	Humedad (%)	Solubilidad (%)
90	11,5 ± 0,4 ^a	34,6 ± 0,9 ^a
110	11,6 ± 0,3 ^a	35,4 ± 0,5 ^a
120	11,5 ± 0,2 ^a	35,0 ± 0,9 ^a
130	11,0 ± 0,3 ^a	34,9 ± 0,9 ^a
150	13,4 ± 0,1 ^{bc}	34,8 ± 0,4 ^a
170	14,0 ± 0,1 ^c	34,4 ± 0,2 ^a
190	13,3 ± 0,1 ^b	36,0 ± 0,4 ^a

Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

Sin embargo, la temperatura de termocompresión afectó significativamente el color de las piezas (Fig. 2), fundamentalmente debido al pardeamiento no enzimático característico de la reacción de Maillard (reacción amino-carbonilo entre amino ácidos o proteínas y azúcares reductores) que tiene lugar durante el calentamiento de sustancias alimenticias y que conlleva a la formación de polímeros oscuros a causa de la generación de compuestos coloreados denominados melanoidinas (Markowicz Bastos y col., 2012). Estas sustancias son polímeros nitrogenados heterogéneos, de elevado peso molecular y de coloración pardo oscuro-marrón que se forman en las etapas finales de la reacción de Maillard (Delgado-Andrade y col., 2009). Además, las melanoidinas presentan diversas propiedades que inciden en las características organolépticas, nutricionales, funcionales y tecnológicas y de los productos que las contienen (Rufián-Henares y Morales, 2007).



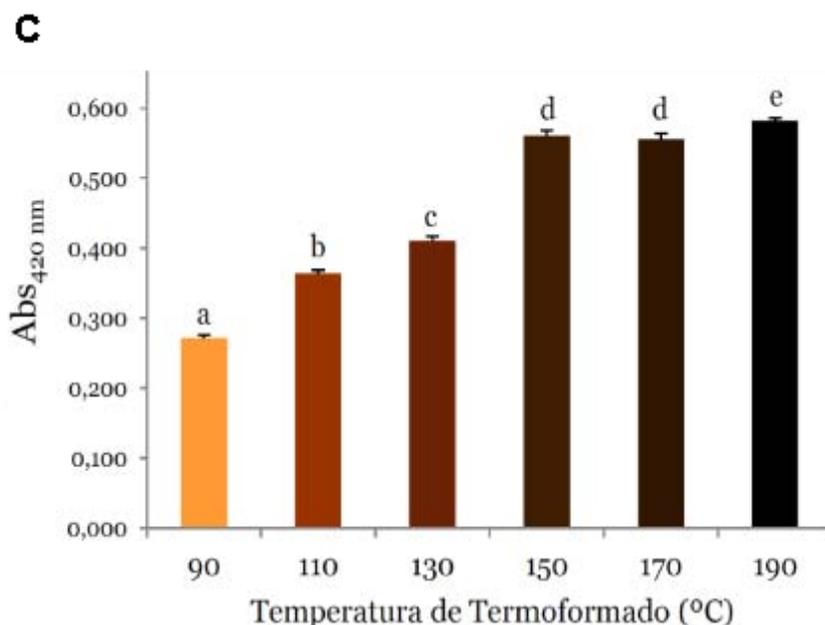


Figura 2. A) Variación del color de los bioplásticos formulados a base de WPC-Glicerol obtenidos a diferentes temperaturas de termocompresión. Se aprecia el oscurecimiento de las piezas conforme aumenta la temperatura del proceso de obtención. B) Cuantificación del color (ΔE) mediante análisis digital de imágenes. Nótese cómo el aumento en la coloración del biomaterial se correlaciona con el incremento en la formación de melanoidinas (C) asociadas a la reacción de Maillard. Estas sustancias, de color marrón, presentan un máximo de absorción a 420 nm. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

La extensión de la reacción de Maillard es proporcional a la severidad del tratamiento térmico y, por lo general, ocurre a temperaturas que oscilan entre los 100-250°C. Además, esta reacción implica la presencia de carbohidratos en la matriz polimérica, tales como sacarosa, glucosa u otros polisacáridos (Markowicz Bastos y col., 2012). En este sentido, es interesante notar que el concentrado de proteínas de lactosuero (WPC) utilizado en el presente trabajo contiene aproximadamente entre un 7-10% de lactosa, además de otros residuos como grasas, fosfolípidos, y cenizas (WPC 80, Arla Food Ingredients S.A.).

En efecto, estudios previos han reportado que es posible que la reacción de Maillard involucre a la lactosa residual del WPC y a los grupos tiol (-SH) y ϵ -amino (-NH₂) de los residuos de cisteína y lisina, respectivamente, que forman parte de la estructura primaria de las proteínas del lactosuero (Loveday y col., 2010). Además, se han observado reacciones de pardeamiento no enzimático entre el glicerol y aminoácidos a temperaturas iguales o superiores a 65 °C (Smarrito-Menozzi y col., 2013).

Por otro lado, el oscurecimiento del material que ocurre como consecuencia de las reacciones de Maillard implica la degradación de compuestos con enlaces dobles conjugados a grupos carbonilo. El incremento en la banda de absorción correspondiente al carbonilo (C=O) ubicada a 1715 cm⁻¹ en los espectros infrarrojos (FTIR-ATR) de las piezas termoformadas a temperatura creciente avalan esta hipótesis, indicando la existencia de un proceso oxidativo que se hace más significativo a partir de los 150°C (Fig. 3). Esta observación, también podría explicar en parte el aumento en el porcentaje de humedad informado para las piezas obtenidas a temperaturas a partir de los 150°C (Tabla 1), ya que los grupos carbonilos son capaces de interactuar y retener moléculas de agua con gran afinidad (Thijs y col., 2007).

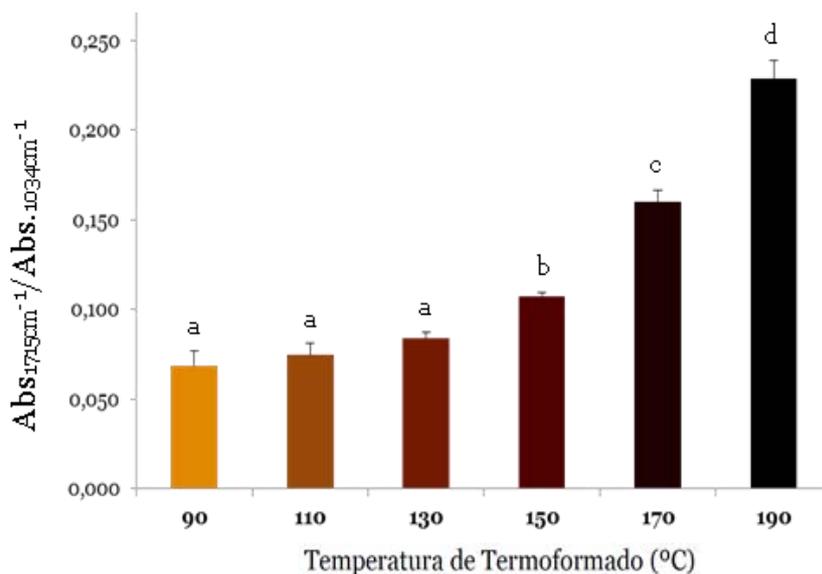


Figura 3. Intensidad normalizada de la señal relativa al grupo C=O en biomateriales formulados a base de WPC-Glicerol obtenidos a diferentes temperaturas de termocompresión. Se realizó el cociente entre la señal registrada a 1715 cm⁻¹ (C=O) en los espectros FTIR/ATR frente a la señal que se mantuvo más estable (1034 cm⁻¹), correspondiente a la presencia de glicerol. Se aprecia un incremento significativo a partir de los 150°C, indicativo de un proceso oxidativo.

Letras distintas indican diferencias significativas (p<0,05).

Cuantificación de metabolitos generados por la reacción de Maillard

La reacción de Maillard se describe a menudo para sistemas alimenticios, pero también ocurre en los organismos vivos. En los sistemas biológicos, los productos finales de esta reacción se denominan AGE por sus siglas en inglés (Advanced Glycation End products). Los AGE son un grupo heterogéneo de compuestos que surgen no-enzimáticamente por la reacción entre un azúcar reductor y compuestos α -carbonílicos con grupos amino libres que componen estructuralmente a diferentes macromoléculas (proteínas, lípidos y ácidos nucleicos). Existen evidencias de que estas sustancias pueden participar en varios procesos patológicos, por lo que la reacción de Maillard tiene implicancias no sólo en la industria alimenticia sino también en medicina (Markowicz Bastos y col., 2012).

La formación de productos finales de glicación avanzada (AGE) ocurre naturalmente en las personas a lo largo de su vida aunque de una manera muy lenta. Sin embargo, este proceso puede acelerarse bajo ciertas condiciones fisiológicas, tales como hiperglicemia o estrés oxidativo, contribuyendo a la acumulación de metabolitos secundarios de Maillard en los tejidos, favoreciendo el inicio y/o progresión de diferentes complicaciones metabólicas (Barbosa y col., 2008; Yamagishi, 2011).

Tradicionalmente, el monitoreo de la extensión de la reacción de Maillard se realiza mediante la evaluación espectrofotométrica del color de una muestra a 420 nm. Como se mencionó anteriormente, a esta longitud de onda absorben un grupo heterogéneo de compuestos denominados melanoidinas (ver Fig. 2 C). Sin embargo, más recientemente, se ha hecho habitual la evaluación de compuestos fluorescentes que son precursores de los pigmentos marrones formados en la reacción de Maillard (Delgado-Andrade y col., 2009). Además de su uso tradicional en sistemas alimenticios, la medición por espectroscopia de fluorescencia también ha sido útil para evaluar la generación de AGE en sistemas biológicos (Markowicz Bastos y col., 2012), ya que los métodos fluorométricos en general poseen mayor sensibilidad que las técnicas colorimétricas.

La cuantificación de la fluorescencia de los productos avanzados de Maillard y del triptófano soluble (ó FAST, por sus siglas en inglés, Fluorescence of Advanced Maillard products and Soluble Tryptophan) es un método bien establecido que se ha utilizado para medir la extensión de esta reacción. Esta técnica se basa en la cuantificación fluorescente de los productos de Maillard (IFAMP), tales como pirrol y derivados de imidazol, a longitudes de onda (λ) de excitación/emisión de 350/440 nm, y del aminoácido triptófano (IFTrp) a λ de excitación/emisión de 290/340 nm. Luego, el índice FAST se calcula según la siguiente expresión: IFAMP/IFTrp*100 (Delgado-Andrade y col., 2008).

En la Fig. 4, se muestra la cuantificación de AGE empleando la técnica FAST. Como puede observarse, la generación de estos metabolitos en los bioplásticos termoformados aumenta en función de la temperatura de obtención conforme a una mayor extensión de la reacción de Maillard. Estos resultados son compatibles con los mostrados previamente en la Fig. 2. Además, Liggins y Furth (1997) reportaron que a través de las reacciones oxidativas de Maillard se generan

compuestos carbonílicos en paralelo a los AGE. Estos resultados y los de la Fig. 3 sustentan estas afirmaciones.

Biodegradabilidad de biomateriales a base de proteínas del lactosuero y glicerol

Todos los bioplásticos obtenidos a las diferentes temperaturas de termocompresión mostraron ser biodegradables; sin embargo, se observó una tendencia negativa en la tasa de biodegradación a los 5 días (TD5) conforme el aumento en la temperatura de obtención. Las piezas producidas a 90°C mostraron una TD5 cuatro veces superior a aquellas obtenidas a 190°C, demostrando que la temperatura de procesamiento afecta directamente a la biodegradabilidad del material (Fig. 5).

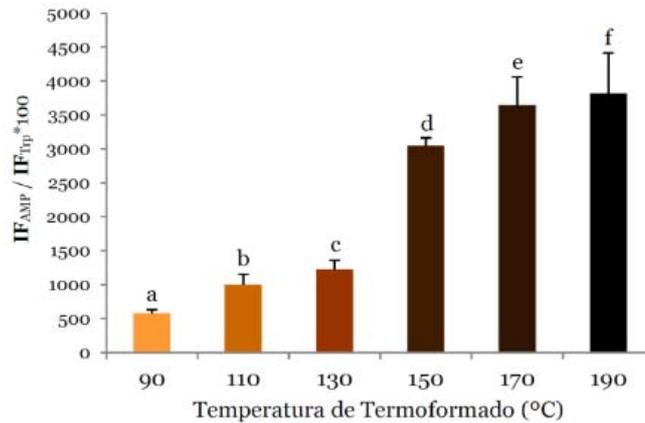


Figura 4. Cuantificación de productos finales de la reacción de Maillard (AGE) mediante el método FAST. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

Claramente, esta disminución en la capacidad de las células bacterianas para metabolizar el biomaterial puede estar vinculada al significativo aumento en la cantidad de metabolitos secundarios, potencialmente tóxicos, generados por la reacción de Maillard (Figs. 2 C y 4). Si bien, los productos mayoritarios de estas reacciones son moléculas que aportan sabor y aroma a los alimentos, se ha descrito su citotoxicidad tanto en células eucariotas (Barbosa y col., 2008; Yamagishi, 2011; Markowicz Bastos y col., 2012) como procariotas (Kim y Lee, 2003). Por lo tanto, es dable especular que los productos de la reacción de Maillard afecten la viabilidad de los microorganismos provocando una disminución en la tasa de biodegradación de los bioplásticos formulados a base de WPC-Glicerol.

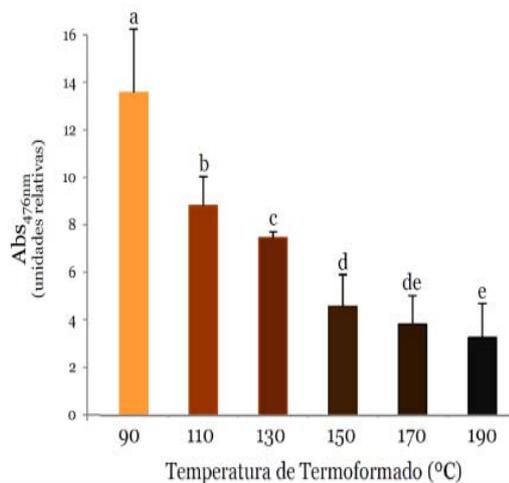


Figura 5. Estimación de la biodegradabilidad de los materiales formulados a base de WPC-Glicerol medida a 5 días (TD5). El valor de Abs.476 nm es indicativo del crecimiento bacteriano, el cual depende de la capacidad de los microorganismos para metabolizar el bioplástico utilizándolo como única fuente de nutrientes. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

CONCLUSIONES

Si bien existen numerosos estudios donde se han utilizado proteínas del lactosuero para fabricar films, poco se conoce acerca del empleo de estas proteínas para el desarrollo de biomateriales más sólidos haciendo uso de tecnologías comúnmente presentes en la industria plástica. En este trabajo, se obtuvieron piezas con atributos plásticos a partir de una mezcla anhidra de concentrado de proteínas del lactosuero (WPC) y glicerol, termo-prensada a diferentes temperaturas (90, 110, 120, 130, 150, 170 y 190°C). Las piezas obtenidas no presentaron diferencias considerables en cuanto al porcentaje de humedad o a su solubilidad en agua. Sin embargo, la temperatura de termocompresión afectó significativamente el color de las mismas debido al pardeamiento no enzimático característico de la reacción de Maillard, que se relaciona con la existencia de un proceso oxidativo. Si bien, todos los biomateriales demostraron ser biodegradables, esta capacidad se mostró disminuida a causa del aumento significativo en la cantidad de metabolitos tóxicos generados por dicha reacción.

AGRADECIMIENTOS

Los autores deseamos expresar nuestro agradecimiento al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva de la Provincia de Santa Fe y a la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario de la Pontificia Universidad Católica Argentina (UCA-campus Rosario) por los fondos suministrados para la ejecución de este proyecto. También agradecemos a la Dirección General de Asistencia Técnica (DAT) del Ministerio de la Producción de la Provincia de Santa Fe por el aporte técnico brindado durante la realización de este trabajo.

Referencias bibliográficas

- Arrieta, M.P.; Peltzer, M.A.; Garrigós Selva, M.C.; Jiménez Migallón, A. (2011). Envases alimentarios sostenibles. *Seguridad y Medio Ambiente*, 121: 46-56.
- Balagtas, J.V.; Hutchinson, F.M.; Krochta, J.M.; Sumner, D.A. (2003). Anticipating market effects of new uses for whey and evaluating returns to research and development. *Journal of Dairy Science*, 86: 1662-1672.
- Barbosa, J.H.P.; Oliveira, S.L.; Seara, L.T. (2008). The role of advanced glycation end-products (AGEs) in the development of vascular diabetic complications. *Brazilian Archives of Endocrinology and Metabolism*, 52(6): 940-950.
- Bergo, P.; Sobral, P. J. A. (2007). Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. *Food Hydrocolloids*, 21: 1285-1289.
- Berridge, M.V.; Herst, P.M., Tan, A.S. (2005). Tetrazolium dyes as tools in cell biology: new insights into their cellular reduction. *Biotechnology Annual Review*, 11: 127-152.
- Bonnaillie, L.M.; Tomasula, P.M. (2008). Whey protein fractionation. En: *Whey processing, functionality and health benefits*. (C.I. Onwulata y P. J. Huth. Eds.), pp. 15-38.
- Bucci, D.Z.; Tavares, L.B.B.; Sell, I. (2005). PHB packaging for the storage of food products. *Polymer Testing*, 5: 564-571.
- Burdisso, M.L.; Salvatierra, L.M.; Pérez, L.M. (2015). Nueva metodología de screening para una rápida evaluación de la biodegradabilidad de materiales poliméricos. XI Simposio Argentino de Polímeros (SAP 2015), Santa Fe, Argentina.
- Carvalho, F.; Prazeres, A.R.; Rivas, J. (2013). Cheese whey wastewater: characterization and treatment. *Science of the Total Environment*, 445-446: 385-396.
- Delgado-Andrade C.; Rufián-Henares J. A.; Morales F. J. (2008): Optimised procedure to analyse Maillard reaction-associated fluorescence in cereal-based products. *Czech Journal of Food Sciences*, 26(5): 339-346.
- Delgado-Andrade, C.; Rufián-Henares, J.; Morales, F. (2009). Colour and fluorescence measurement as unspecific markers for the Maillard reaction. En: *Assessing the generation and bioactivity of neo-formed compounds in thermally treated foods*, Delgado-Andrade, C.; Rufián-Henares, J.. 1º ed., Granada: Atrios.
- Gounga, M.E.; Xu, S.; Wang, Z. (2007). Whey protein isolate-based edible films as affected by protein concentration, glycerol ratio and pullulan addition in film formation. *Journal of Food Engineering*, 83: 521-530.
- Han, J.H.; Gennadios, A. (2005). Edible films and coatings: a review. En: *Innovations in Food Packaging*. (J. Han, Ed.), pp. 3-11.
- Hernandez-Izquierdo, V.M.; Reid, D.S, McHugh, T.H.; Berrios, J. de J.; Krochta, J.M. (2008). Thermal transitions and extrusion of glycerol-plasticized whey protein mixtures. *Journal of Food Science*, 73(4): E169-E175.

- Hoque, M. S.; Benjakul, S.; Prodpran, T. (2010). Effect of heat treatment of film-forming solution on the properties of film from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin gelatin. *Journal of Food Engineering*, 96: 66-73.
- Huggins, D.J.; Tidor, B. (2011). Systematic placement of structural water molecules for improved scoring of protein–ligand interactions. *Protein Engineering Design & Selection*, 24(10): 777-789.
- Infotambo (2013). Disponible en: <http://www.infotambo.com.ar/web/detalle-base/Los-beneficios-y-usos-del-suero.cnt/17300042/> y <http://www.infotambo.com.ar/web/detalle-base/Las-exportaciones-de-derivados-del-lactosuero-crecieron-un-50.cnt/17300128/>
- Janjarasskul T.; Krochta, J.M. (2010). Edible packaging materials. *Annual Review in Food Science and Technology*, 1: 415-448.
- Javanmard, M. (2009). Biodegradable whey protein edible films as a new biomaterials for food and drug packaging. *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 5(3): 129-134.
- Jooyandeh, H. (2011). Whey protein films and coatings: A review. *Pakistan Journal of Nutrition*, 10(3): 296-301.
- Kim, K.W.; Lee, S.B. (2003). Inhibitory effect of Maillard reaction products on growth of the aerobic marine hyperthermophilic archaeon *Aeropyrum pernix*. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(7): 4325-4328.
- Liggins, J.; Furth, A.J. (1997). Role of protein-bound carbonyl groups in the formation of advanced glycation endproducts. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1361: 123–130
- Loveday, S. M., Hindmarsh, J. P., Creamer, L. K., Singh, H. (2010). Physicochemical changes in intermediate-moisture protein bars made with whey protein or calcium caseinate. *Food Research International*, 43: 1321-1328.
- Markowicz Bastos, D.; Monaro, E.; Siguemoto, E.; Séfora, M. (2012). Maillard reaction products in processed food: Pros and cons. In B. Valdez (Ed.), *Food industrial processes - Methods and equipment* (pp. 281-300). Rijeka: InTech-Open Acces.
- Palombo, R.; Gertler, A.; Saugy, I. (1984). A simplified method for determination of browning in dairy powders. *Journal of Food Science*, 49: 1609-1613.
- Pérez, L.M.; Piccirilli, G.N.; Delorenzi, N.; Verdini, R.A. (2016). Effect of different combinations of glycerol and/or trehalose on physical and structural properties of whey protein concentrate-based edible films. *Food Hydrocolloids*, 56: 352-359.
- Pojanavaraphan, T.; Magaraphan, R.; Chiou, B-S.; Schiraldi, D.A. (2010). Development of biodegradable foam-like materials based on casein and sodium montmorillonite clay. *Biomacromolecules*, 11: 2640-2646.
- Ramos, O.L.; Reinas, I.; Silva, S.I.; Fernandes, J.C.; Cerqueira, M.A.; Pereira, R.N.; Vicente, A.A.; Poças, M.F.; Pintado, M.E.; Malcata, F.X. (2013). Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured therefrom. *Food Hydrocolloids*, 30(1): 110-122.
- Rufián-Henares, J. A.; Morales, F.J. (2007) Functional properties of melanoidins: In vitro antioxidant, antimicrobial and antihypertensive activities. *Food Research International*, 40: 995-1002.
- Shellhammer, T.H.; Krochta, J.M. (1997). Whey protein emulsion film performance as affected by lipid type and amount. *Journal of Food Science*, 62(2): 390-394.
- Smarrito-Menozi, C., Matthey-Doret, W., Devaud-Goumoens, S., & Viton, F. (2013). Glycerol, an underestimated flavor precursor in the maillard reaction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61: 10225-10230.
- Soazo, M.; Pérez, L.M.; Rubiolo, A.C.; Verdini, R.A. (2013). Effect of freezing on physical properties of whey protein emulsion films. *Food Hydrocolloids*. 31(2): 256-263.
- Soazo, M.; Pérez, L.M.; Rubiolo, A.C.; Verdini, R.A. (2015). Pre-freezing application of whey protein based edible coating to maintain quality attributes of strawberries. *International Journal of Food Science & Technology*, 50(3): 605-611.
- Sothornvit, R.; Krochta, J.M. (2000). Water vapor permeability and solubility of films from hydrolyzed whey protein. *Journal of Food Science*, 65(4): 700-703.
- Sothornvit, R.; Olsen, C.W.; McHugh, T.H.; Krochta, J.M. (2007). Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: Determination of molding condition and glycerol-content effects and comparison with solution-cast films. *Journal of Food Engineering*, 78: 855-860.
- Tang, X.; Kumar, P.; Alavi, S.; Sandeep, K. (2012). Recent advances in biopolymers and biopolymer-based nanocomposites for food packaging materials. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52: 426–442.

Tharanathan, R. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology*, 14: 71-78.

Thijs, H.M.L.; Becer, C.R.; Guerrero-Sanchez, C.; Fournier, D.; Hoogenboom, R.; Schubert, U.S. (2007). Water uptake of hydrophilic polymers determined by a thermal gravimetric analyzer with a controlled humidity chamber. *Journal of Materials Chemistry*, 17(46): 4864-4871.

Tunick, M.H. (2008). Whey protein production and utilization: a brief history. En: *Whey processing, functionality and health benefits*. (C.I. Onwulata; P.J. Huth, Eds.), pp. 1-13.

Yamagishi, S. (2011). Role of advanced glycation end products (AGEs) and receptor for AGEs (RAGE) in vascular damage in diabetes. *Experimental Gerontology*, 46(4): 217-224.

Caracterización fisicoquímica de aislados de proteínas vegetales

Julia Bonino¹, Leonela Cagnassi¹, Aldana Giudicci¹, Jorge Ibarra¹, Paulina Oriolani March¹, Andrea Vidal¹, Mara Molina¹, Alejandro Flores¹, Débora López^{1,2}, Natalia Montellano Duran², Micaela Galante², Darío Spelzini^{1,2}, Valeria Boeris^{1,2}

Proyecto: "Caracterización fisicoquímica de péptidos obtenidos por hidrólisis de proteínas vegetales"

¹ Universidad Católica Argentina. Facultad de Química e Ingeniería del Rosario.

² Universidad Nacional de Rosario – CONICET. Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas. Área Físicoquímica

valeriaboeris@hotmail.com

Resumen. Las proteínas vegetales constituyen una fuente de nutrientes e ingredientes funcionales de interés y presentan amplia versatilidad en cuanto a sus características fisicoquímicas. La quinua y la chía han sido reconocidas debido a su alto contenido de proteínas y su apropiado balance de aminoácidos. Se prepararon aislados de proteínas de quinua y de chía por extracción alcalina seguida de precipitación en medio levemente ácido. Se optimizaron las condiciones de obtención de los aislados: la relación materia prima/solvente, el pH de extracción y el pH de precipitación. Se determinó el contenido de estructura secundaria de las proteínas y el potencial ζ de los aislados proteicos en suspensión. Se estudió el proceso de agregación ácida de las proteínas vegetales estudiadas mediante turbidimetría. Se determinó la capacidad del aislado de proteína de quinua de inhibir parcialmente el pardeamiento enzimático en banana.

Palabras clave: Aislado de proteína de chía y quinua, Propiedades estructurales de proteínas, Agregación proteica

Abstract. Vegetable proteins have wide versatility in their physico-chemical characteristics and constitute an interesting source of nutrients and functional ingredients. Quinoa and chia have been recognized because of their high protein content and their appropriate amino acid balance. Quinoa and chia protein isolates were prepared by alkaline extraction followed by precipitation in mild acid medium. Conditions of isolates obtainment were optimized: raw material / solvent ratio, pH of extraction and pH of precipitation. Secondary structure content of the proteins and ζ -potential of the protein isolates in suspension were determined. Acid aggregation process of these proteins was studied by turbidimetry. Ability of the quinoa protein isolate to partially inhibit enzymatic browning in banana was determined.

Keywords: Chia and quinoa protein isolate, Structural properties of proteins, Protein aggregation

Introducción

En Latinoamérica existe una gran variedad de cultivos: cereales, oleaginosas, legumbres, entre otros. Este tipo de cultivo constituye una fuente de proteína, generalmente no bien aprovechada, con potencial aplicación en la industria alimentaria. Es por esto que resulta de interés el desarrollo racional de procesos químicos que permitan recuperar las proteínas para poder utilizarlas en distintos productos, de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas, funcionales y biológicas.

Las proteínas vegetales (PV) constituyen una fuente de nutrientes e ingredientes funcionales de interés por su variedad, disponibilidad y costo [1-2], presentan amplia versatilidad en cuanto a sus características fisicoquímicas [3-4] y durante las últimas décadas, diferentes investigadores han realizado un amplio esfuerzo para mejorar la funcionalidad de las mismas a través de modificaciones químicas o enzimáticas [5-6]. Las posibilidades de su aprovechamiento en la industria alimentaria dependen tanto de su resistencia al procesamiento como de la presencia de compuestos antinutricionales. La quinua y la chía han sido reconocidas como alimentos completos debido a su calidad proteica, tanto por su alto contenido de proteínas como por su balance de aminoácidos.

Aislamiento de las proteínas vegetales

Las PV se obtienen a partir de las semillas trituradas o bien a partir de harinas desgrasadas mediante distintos métodos, que varían tanto en complejidad como en el producto que se obtiene. Los fraccionamientos en seco permiten obtener, por trituración y posterior tamizado de las semillas, fracciones enriquecidas en proteínas [7]. El tratamiento de harinas con solventes orgánicos y/o alcoholes permite eliminar lípidos e hidratos de carbono, dando lugar a concentrados proteicos [8]. Los aislados proteicos son las preparaciones de proteínas de mayor pureza y se obtienen por extracción alcalina seguida de precipitación isoeléctrica [9] o bien por micelización [10], solubilizando las proteínas en medios de alta fuerza iónica y diluyendo, lo que permite la precipitación de las proteínas. La metodología y las condiciones utilizadas para concentrar y/o aislar las proteínas afectan significativamente las propiedades fisicoquímicas de las mismas, por lo que resulta de interés caracterizar los productos que se obtienen.

En la Figura 1 se muestran imágenes de las etapas del proceso de obtención de los aislados de quinua (APQ). Se partió de harina desgrasada de quinua comercial que fue dispersada en medio alcalino, de manera de solubilizar las proteínas así como parte de los carbohidratos. Por centrifugación se eliminó la fracción insoluble y se acidificó la fracción soluble. De esta manera se eliminan los carbohidratos solubles, ya que las proteínas precipitan, y se descarta el sobrenadante. Los pasos posteriores de resuspensión y liofilización disminuyen las interacciones irreversibles entre las proteínas que pueden afectar negativamente su solubilidad.

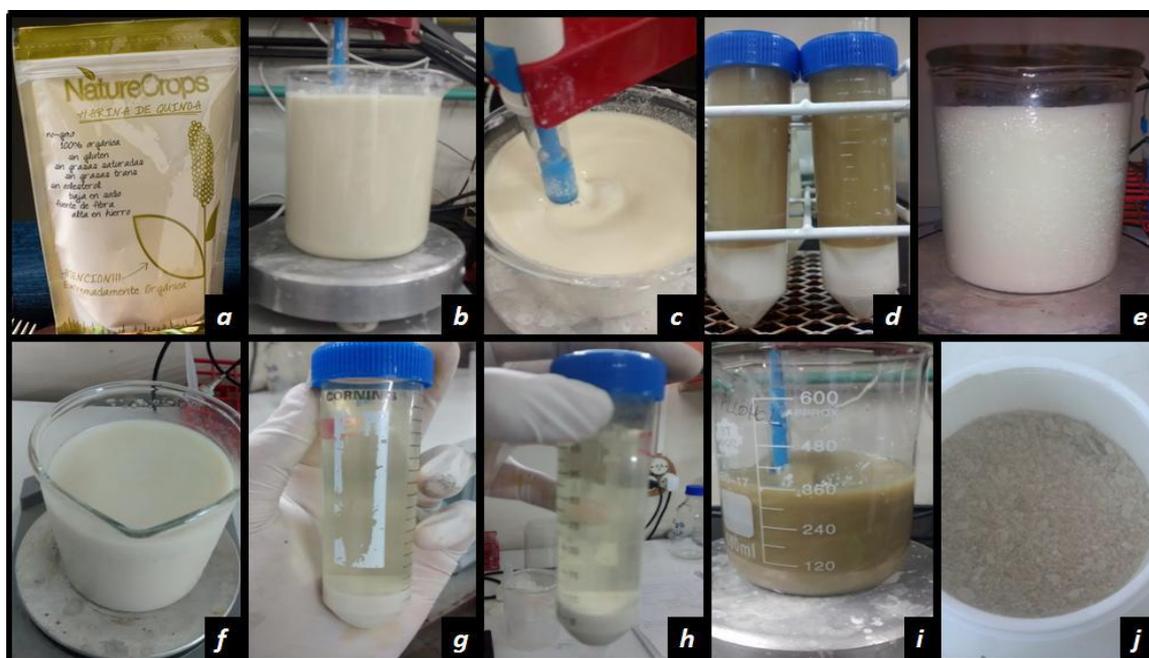


Figura 1: Proceso de obtención de los aislados de proteína de quinua. a) Materia prima: harina desgrasada de quinua; b y c) dispersión en medio alcalino; d) centrifugación y remoción de la fase sólida; e y f) acidificación; g y h) centrifugación, remoción del sobrenadante y lavado del precipitado; i) resuspensión del precipitado en medio alcalino; j) aislado liofilizado.

En la Figura 2 se esquematiza el proceso de obtención de los aislados de proteínas de chía (APC) a partir de semillas de chía trituradas, parcialmente desgrasadas. Las semillas de chía son ricas en aceites y se caracterizan por la presencia de un xiloglucano aniónico denominado mucílago de chía [11]. Por esta razón el proceso de extracción de las proteínas involucra algunas operaciones adicionales, respecto al proceso de obtención del APQ, tendientes a eliminar tanto el aceite como el mucílago.

Se calcularon los rendimientos para cada uno de los tratamientos ensayados y se determinó que las mejores condiciones para aislar las proteínas de quinua son dispersando 350 g de harina de quinua por litro de medio acuoso de extracción a pH 8 y precipitando a pH 4,5. De esta manera se obtiene un rendimiento del 10%. Por otro lado, las proteínas de chía requirieron etapas adicionales de extracción de mucílago y el mejor rendimiento (7%) se obtuvo cuando se usó una relación semilla triturada / medio líquido de 1:20, extrayendo a pH 12 y precipitando a pH 4,5. Los rendimientos obtenidos son muy buenos si se considera que prácticamente se recuperó la totalidad del contenido de proteínas del material de partida.

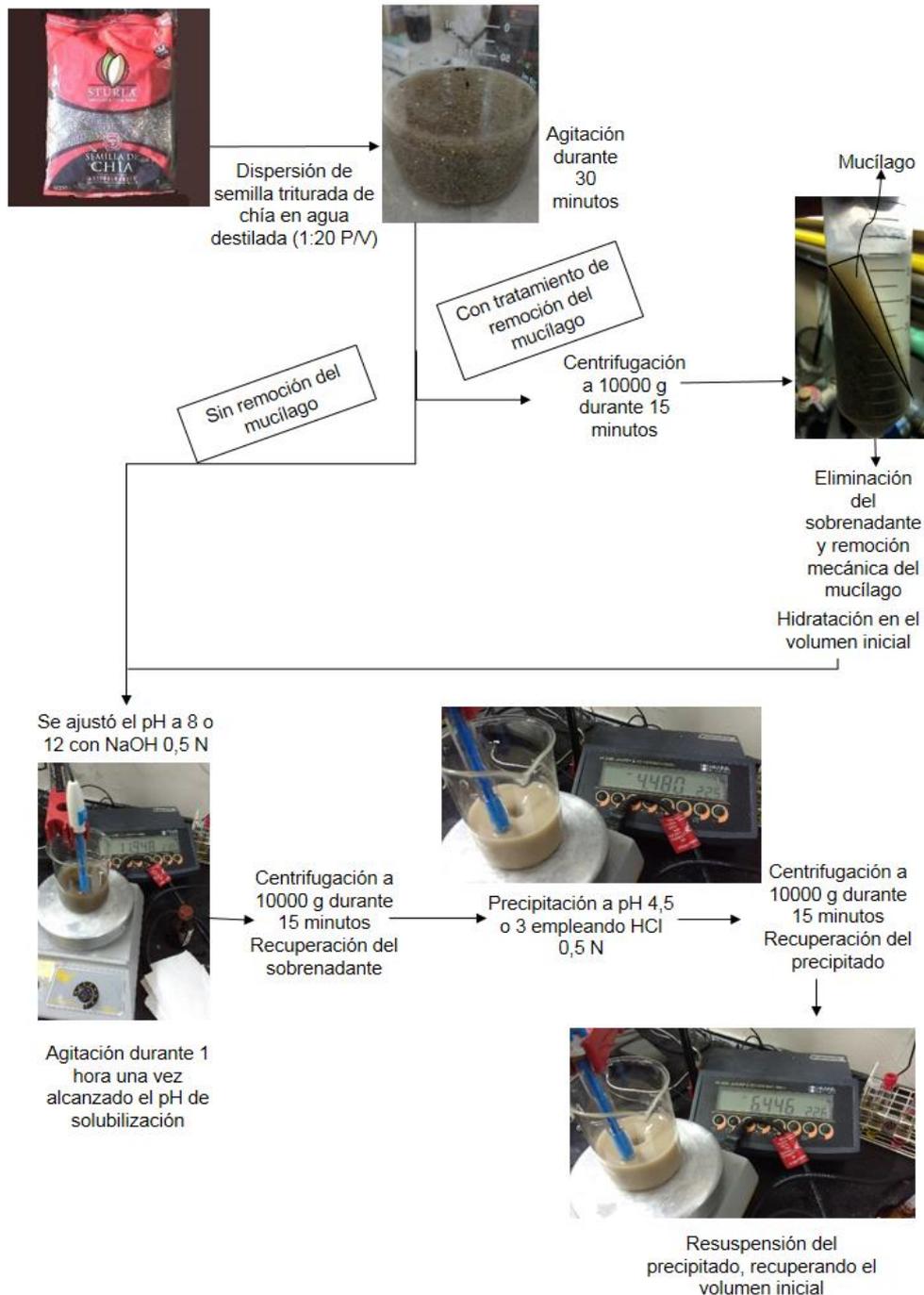


Figura 2: Proceso de obtención de los aislados de proteína de chíá.

Cuantificación de proteínas

Se cuantificaron las proteínas en las distintas muestras mediante el método de Bradford, que emplea Coomassie Brilliant Blue G-250 [12]. Se realizaron diluciones seriadas de las PV, se tomaron 100 μ L de cada una de ellas y se les adicionó 1 mL de reactivo de Bradford. La mezcla se incubó durante 30 min a temperatura ambiente, luego se determinó la absorbancia a 595 nm.

Se realizó una curva de calibración con caseinato de sodio y se calcularon las cifras de mérito correspondientes [13], que se muestran en la Tabla 1. Se hizo hincapié en esta actividad para enfatizar la importancia del correcto análisis de las curvas de calibración previo a la cuantificación de un analito de interés así como también para favorecer la aplicación de lo aprendido por los estudiantes en un ejemplo de aplicación concreto.

Tabla 1: Cifras de mérito correspondientes a la curva de calibración

Sensibilidad (UA.L/g)	4,26
Límite de detección (g/L)	0,0156
Límite de cuantificación (g/L)	0,0446
Coefficiente de correlación	0,975

Caracterización fisicoquímica de los aislados proteicos

La luz polarizada en el plano está compuesta por 2 componentes circularmente polarizadas de igual magnitud, una en sentido dextrógiro y otra en sentido levógiro. La espectroscopía de dicroísmo circular (DC) se basa en la absorción diferencial de estas dos componentes por parte de compuestos quirales. Los diferentes tipos de estructura secundaria de las proteínas dan lugar a espectros de DC característicos en el UV lejano, lo que permite estimar el contenido de estructura secundaria de una proteína a través de su espectro de DC [14].

Se evaluaron los espectros de dicroísmo circular de cada uno de los aislados de PV y se cuantificó el porcentaje de estructura secundaria utilizando el algoritmo K2D2 [15]. En la tabla 2 se muestra el porcentaje de estructura secundaria de cada uno de los aislados estudiados. Como puede observarse, se encontró que las PV se encuentran mayoritariamente en conformación de ovillo estadístico, lo que podría explicarse teniendo en cuenta que durante el proceso de extracción las mismas se vieron sometidas a pH alcalinos durante tiempos prolongados. La conformación de las PV afecta su estabilidad en solución, debido a que la exposición de residuos hidrofóbicos puede favorecer las interacciones proteína-proteína por sobre las interacciones proteína - solvente, lo que podría dar lugar a la formación de agregados proteicos cuyo tamaño depende de las condiciones del medio.

Las proteínas son macromoléculas que contienen grupos ionizables. Cuando las mismas se encuentran cargadas eléctricamente en medio acuoso, pequeños iones de carga opuesta se acumulan la superficie de la partícula proteica formándose una doble capa de iones: una capa fija, denominada capa de Stern, y otra difusa. Se define el potencial ζ como el potencial en la superficie donde se encuentran la capa de Stern y la capa difusa. La magnitud del potencial ζ puede definir el comportamiento de un sistema coloidal ya que regula las fuerzas electrostáticas entre cada una de las partículas cargadas [16].

Se determinó el potencial ζ de suspensiones acuosas de cada aislado utilizando un analizador de tamaño de partícula y los resultados se muestran en la Tabla 2. Los valores obtenidos indican que las partículas proteicas poseen una carga superficial negativa que les otorga cierta estabilidad en suspensión, evitando su floculación. La adición de iones así como la acidificación del medio podría provocar la desestabilización de las partículas en suspensión, dando lugar a agregados proteicos.

Tabla 2: Contenido de estructura secundaria y potencial ζ de los aislados de proteína

Muestra	potencial ζ (mV)	% hélice α	% lámina β	% ovillo estadístico
APQ	-39 \pm 5	2	8	90
APC	-56 \pm 6	-	-	100

Evaluación de la capacidad de agregación de las PV por acidificación

Las propiedades funcionales de las proteínas son aquellas propiedades no nutricionales que son capaces de impartir una característica tecnológica específica deseable a un producto alimenticio. Estas propiedades dependen fundamentalmente de factores intrínsecos propios de la proteína (conformación, relación y disposición de los aminoácidos, hidrofobicidad, carga eléctrica, forma, peso molecular, etc.), así como de factores extrínsecos del medio que la rodea, y que en ocasiones pueden modificarse (pH, fuerza iónica, temperatura, actividad acuosa, constante dieléctrica, etc.) [17]. Las propiedades funcionales de las proteínas pueden clasificarse en tres grupos principales de acuerdo a la interacción de las moléculas proteicas entre sí o con el solvente [18]. Las propiedades de solvatación dependen de las interacciones de las proteínas con el solvente, mientras que las propiedades texturales se relacionan con las interacciones proteína-proteína, y las propiedades superficiales dependen de la interacción de las proteínas con las interfases.

El estudio de las propiedades funcionales es importante para determinar los usos que pueden darse a las proteínas y aislados proteicos en la industria alimentaria. La disociación y agregación de proteínas debido a la acidificación del medio resulta, si las condiciones son apropiadas, en estructuras de gel. Cuando el pH alcanza el punto isoeléctrico de las proteínas, las mismas pierden su carga neta y disminuye la repulsión entre ellas. Esto permite que interaccionen, formando agregados, y se desestabilicen los coloides que se forman en solución [19]. La formación de los agregados

influye directamente en la estructura y las características de los geles.

La glucono- δ -lactona (GDL) es un aditivo alimentario que permite la acidificación lenta del medio. El pH final del sistema puede regularse según la cantidad de GDL adicionada. La velocidad de descenso de pH depende no sólo de la concentración de GDL sino también de la temperatura

Se estudió la agregación de los aislados de las PV, acidificando con GDL, por turbidimetría. Los cambios de tamaño de los agregados proteicos durante la acidificación se estudiaron basándose en la dependencia de la turbidez (τ) con la longitud de onda (λ) en un rango de 420-650 nm, en donde no hay absorción de los grupos cromóforos de las proteínas. Como las muestras no son monodispersas, la τ es función del peso molecular promedio en peso (M) de partículas de concentración c y del factor de disipación promedio (Q) de los agregados, que depende de la forma de los mismos. Este factor cuantifica las interferencias internas de la luz dispersada por las partículas a todos los ángulos, siendo significativo cuando las partículas poseen un tamaño mayor que la λ incidente:

$$\tau = HcMQ$$

Además, τ también depende de H , una función que involucra al índice de refracción de la solución (n_1) y del solvente puro (n_0) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$H = \frac{32\pi^2 n_0^2 \left(\frac{\partial n_1}{\partial c} \right)}{3N\lambda^4}$$

Trabajando matemáticamente, se puede llegar a la siguiente ecuación:

$$\beta = 4,2 + \frac{\partial(\log[Abs])}{\partial(\log[\lambda])}$$

donde Abs es la absorbancia y β es un parámetro relacionado con M y Q y, por lo tanto, con la forma y el tamaño de las partículas [20-21].

Se prepararon suspensiones acuosas de los aislados de PV y se les adicionó GDL para producir la acidificación lenta de los mismos. A intervalos de 1 minuto se determinó tanto el pH como el valor de β , a través de los espectros de absorbancia de las muestras. Se graficó $\log Abs$ vs. $\log \lambda$ para los distintos tiempos medidos y se calcularon las pendientes de cada una de las rectas obtenidas. Con los valores de las pendientes se calculó un valor de β para cada tiempo a través de la ecuación correspondiente. En la Figura 3 se muestra la variación de los valores de β con el tiempo y el pH.

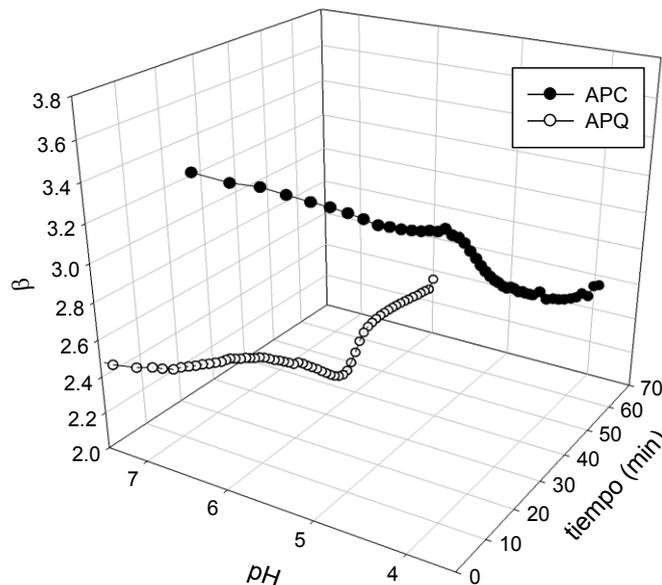


Figura 3: Evolución del parámetro β en el tiempo durante la acidificación lenta de suspensiones acuosas de APC y APQ.

Determinación de la capacidad antioxidante de las proteínas de quinua

Las PV son potenciales fuentes de péptidos bioactivos (PB), es decir, péptidos con actividad biológica. La capacidad antioxidante de los PB es una cualidad de interés ya que puede ser aplicable a la inhibición de distintos procesos oxidativos en alimentos. El pardeamiento enzimático de las frutas es un proceso no deseado ya que deteriora la aceptabilidad de dichos alimentos por parte de los consumidores. Sin embargo, previo a la obtención y ensayo de la capacidad antioxidante de los péptidos obtenidos por hidrólisis de las PV, resulta de interés ensayar la actividad antioxidante de las PV, debido a que es probable que las mismas presenten cierta actividad basal.

Se utilizó como modelo la oxidación de rodajas de banana expuestas al medio ambiente. La oxidación puede cuantificarse a través del color marrón que se desarrolla debido a la acción de la polifenol oxidasa. Analizando las imágenes de las distintas muestras, capturadas con una cámara de alta resolución bajo las condiciones de iluminación apropiadas, pueden obtenerse los parámetros de color L^* , a^* y b^* . L^* es la luminosidad y adquiere los valores de 0 (negro) a 100 (blanco), a^* representa el componente cromático verde cuando adquiere valores negativos y rojo cuando el mismo es positivo y b^* cuantifica la intensidad de azul o amarillo, dependiendo de su signo. Los componentes cromáticos adquieren valores que van desde -120 a +120 [22]. Debido a que las alteraciones en el color de las muestras de fruta debido a la oxidación se perciben como un aumento del color marrón, se calculó el índice de pardeamiento (IP) a partir de los parámetros L^* , a^* y b^* , de la siguiente manera:

$$IP = 581,4 \left[\left(\frac{a + 1,75L}{5,645L + a - 3,012b} \right) - 0,31 \right]$$

Se adicionó sobre cada una de las muestras una alícuota de una suspensión acuosa de APQ. Como control, se realizaron dos blancos: muestras sin tratar (control 1) y muestras adicionadas con agua (control 2). Las imágenes de las muestras antes (arriba) y después (abajo) de la exposición al aire durante 3 horas se muestran en la Figura 4. Puede notarse un incremento de la percepción de la intensidad del color marrón en las muestras luego de la incubación de 3 horas, lo cual se debe a la acción de la enzima polifenoloxidasa. Sin embargo, resulta apreciable a simple vista que el incremento en la coloración resultó de menor intensidad en las muestras tratadas con APQ que en las muestras control.

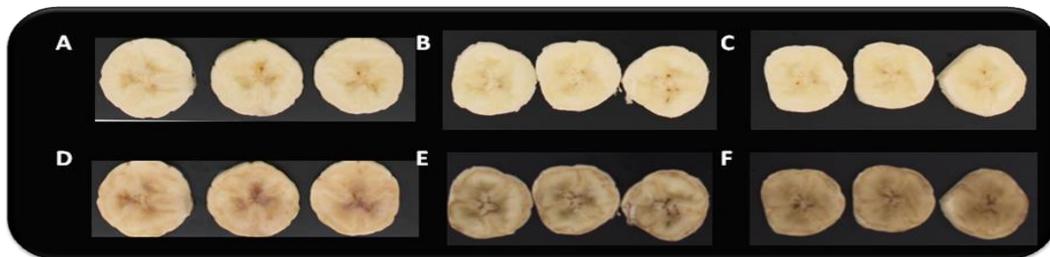


Figura 4: Imágenes de las rodajas de banana antes (A, B, C) y después (D, E, F) del período de exposición de 3 horas al aire. A y D: Muestras adicionadas con suspensiones acuosas de APQ. B y E: Muestras control 1, sin adición. C y F: Muestras control 2, adicionadas con agua.

En la Figura 5 se muestra la evolución del índice de pardeamiento de las muestras con el tiempo de incubación. Los datos muestran que los resultados son alentadores, ya que las muestras tratadas con APQ desarrollan menos coloración que las muestras control, en ambos tratamientos. Por otra parte, sería de esperar que cuando las proteínas de quinua sean hidrolizadas se vea incrementado este efecto inhibitorio del pardeamiento enzimático.

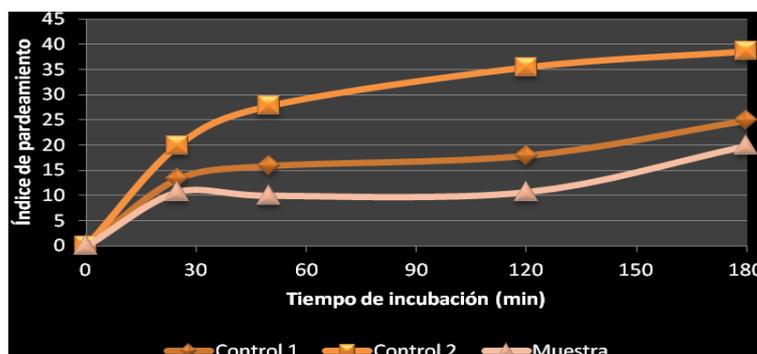


Figura 5: Evolución del índice de pardeamiento promedio de las muestras de rodajas de banana tratadas y sin tratar.

Conclusiones y Perspectivas

Se determinaron algunas de las propiedades fisicoquímicas, funcionales y biológicas de los aislados de proteínas vegetales estudiadas como paso previo a la hidrólisis de los mismos. Se plantea para el próximo período la profundización de este estudio y la obtención de los péptidos por hidrólisis de las PV.

Agradecimientos

Los investigadores agradecen a la Universidad Católica Argentina, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 2014-1571) y a la Universidad Nacional de Rosario (1BIO430) por el financiamiento. Se agradece a la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, a la Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas y a CONICET por el lugar de trabajo. Se agradece la colaboración de los siguientes investigadores: Dra. Romina Ingrassia por participación en la preparación de los aislados de chíá, Dr. Pablo Busti por la liofilización de los aislados proteicos y Dra. Marina Soazo por las fotografías en la de las muestras de rodajas de banana.

Bibliografía

1. Kinsella, J.E. and N. Melachouris, Functional properties of proteins in foods: a survey. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 1976. 7(3): p. 219-280.
2. Venskutonis, P.R. and P. Kraujalis, Nutritional components of amaranth seeds and vegetables: a review on composition, properties, and uses. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2013. 12(4): p. 381-412.
3. Repo-Carrasco, R., C. Espinoza, and S.E. Jacobsen, Nutritional Value and Use of the Andean Crops Quinoa (*Chenopodium quinoa*) and Kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*). *Food Reviews International*, 2003. 19(1-2): p. 179-189.
4. Alfredo, V.-O., et al., Physicochemical properties of a fibrous fraction from chia (*Salvia hispanica* L.). *LWT - Food Science and Technology*, 2009. 42(1): p. 168-173.
5. Guo, L., et al., Food protein-derived chelating peptides: Biofunctional ingredients for dietary mineral bioavailability enhancement. *Trends in Food Science & Technology*, 2014. 37(2): p. 92-105.
6. Segura-Campos, M.R., et al., Biological potential of chia (*Salvia hispanica* L.) protein hydrolysates and their incorporation into functional foods. *LWT - Food Science and Technology*, 2013. 50(2): p. 723-731.
7. Vázquez-Ovando, A., D. Betancur-Ancona, and L. Chel-Guerrero, Physicochemical and functional properties of a protein-rich fraction produced by dry fractionation of chia seeds (*Salvia hispanica* L.). *CyTA-Journal of Food*, 2013. 11(1): p. 75-80.
8. Millán, F., et al., Obtención y aplicaciones de concentrados y aislados protéicos. *Grasas y Aceites*, 2001. 52: p. 127-131.
9. Kaur, M. and N. Singh, Characterization of protein isolates from different Indian chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars. *Food Chemistry*, 2007. 102(1): p. 366-374.
10. Cordero-De-Los-Santos, M., et al., Physicochemical and functional characterisation of amaranth (*Amaranthus hypochondriacus*) protein isolates obtained by isoelectric precipitation and micellisation. *Food science and technology international*, 2005. 11(4): p. 269-280.
11. Dick, M., et al., Edible film production from chia seed mucilage: effect of glycerol concentration on its physicochemical and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 2015.
12. Bradford, M.M., A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical biochemistry*, 1976. 72(1-2): p. 248-254.
13. Olivieri, A.C., et al., Uncertainty estimation and figures of merit for multivariate calibration (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2006. 78(3): p. 633-661.
14. Kelly, S.M., T.J. Jess, and N.C. Price, How to study proteins by circular dichroism. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics*, 2005. 1751(2): p. 119-139.
15. Perez-Iratxeta, C. and M.A. Andrade-Navarro, K2D2: estimation of protein secondary structure from circular dichroism spectra. *BMC structural biology*, 2008. 8(1): p. 25.
16. Moreno, R., J. Moya, and J. Requena, Electroquímica de suspensiones cerámicas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr*,

1987. 26(6): p. 355-365.

17. Petruccelli, S. and M.C. Anon, Relationship between the Method of Obtention and the Structural and Functional Properties of Soy Proteins Isolates. 1. Structural and Hydration Properties. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994. 42(10): p. 2161-2169.
18. Kinsella, J.E., Functional properties of soy proteins. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1979. 56(3): p. 242-258.
19. de Kruif, C.G., Skim Milk Acidification. Journal of Colloid and Interface Science, 1997. 185(1): p. 19-25.
20. Risso, P., et al., Effect of size, proteic composition, and heat treatment on the colloidal stability of proteolyzed bovine casein micelles. Colloid and Polymer Science, 2007. 285(7): p. 809-817.
21. Horne, D.S., Determination of the fractal dimension using turbidimetric techniques. Application to aggregating protein systems. Faraday Discussions of the Chemical Society, 1987. 83: p. 259-270.
22. Yam, K.L. and S.E. Papadakis, A simple digital imaging method for measuring and analyzing color of food surfaces. Journal of Food Engineering, 2004. 61(1): p. 137-142.

La construcción de derechos humanos a través de la investigación acción en un barrio precarizado de la ciudad de Rosario

Constructing Human Rights through the investigation action in a poors neighborhood of Rosario city.

Mg. María Elena Aradas Díaz; Tec. Melina Dachesky; Mg. Graciela Enria;
Lic. Luis Scozzina

Centro Franciscano de Estudios y Desarrollo Regional (CEFEDER). UCA Rosario

Resumen. *Construir conciencia de Sujeto de Derecho en una población, es el desafío que se propuso el Centro Franciscano de Estudios y Desarrollo Regional (CEFEDER UCA) al desplegar el Proyecto de Investigación "Marginalidad Urbana en el Barrio San Francisquito de la ciudad de Rosario". El equipo del CEFEDER UCA motorizó la integración de un equipo interdisciplinario e interinstitucional, Universidad – Escuela – Comunidad para llevar adelante el Proyecto. Eligiendo como metodología una propuesta de investigación – acción, donde el equipo (CEFEDER –Escuela EETPI N° 2076 "San Francisquito") se constituyó en el promotor de la construcción de herramientas destinadas a reconocer los problemas que hacen a las condiciones objetivas de existencia y en apoyo técnico para la construcción participativa de soluciones, en un proceso estrecho de colaboración con la población barrial que se transformó en sujeto activo del proceso de investigación (metodología). Resultados: El análisis de los hallazgos por parte de los jóvenes, estudiantes de los últimos años, actores protagonistas de la investigación, con su mirada crítica y comprometida de la realidad en la que habitan diariamente, propician las acciones a desplegar. El reconocimiento de sus desafíos, aciertos y frustraciones en un Barrio que tiene todo para construir juntos un presente y futuro son la muestra de las posibilidades de una ciudad futura desarrollada colectiva y solidariamente. Un joven estudiante reconoce el trabajo cómo "...una forma de integrar toda la comunidad y los distintos tipos de nivel social".*

Palabras claves: *derechos humanos – investigación acción – barrios precarizados*

Summary. *Building awareness of the subject of law in a population is the challenge that was proposed by the Centro Franciscano de Estudios y Desarrollo Regional (CEFEDER UCA) to develop the Research Project "Urban Marginality in the San Francisquito Neighborhood of the city of Rosario." The team of CEFEDER UCA motorized the integration of an interdisciplinary and interinstitutional team, University - School - Community to carry out the Project. Choosing as a methodology a research - action proposal, where the team (CEFEDER - School EETPI N° 2076 "San Francisquito") was constituted in the promoter of the construction of tools destined to recognize the problems that make to the objective conditions of existence and in technical support for the participatory construction of solutions, in a narrow process of collaboration with the neighborhood population that became an active subject of the research process (methodology). Results: The analysis of the findings by the young people, students of the last years, protagonists of the research, with their critical and committed view of the reality in which they live daily, propitiates the actions to be deployed. The recognition of its challenges, successes and frustrations in a neighborhood that has everything to build together a present and future are the sample of the possibilities of a future city developed jointly and severally. A young student recognizes work as "... a way to integrate the whole community and the different types of social level".*

Keywords: *Human rights – investigation action - poors neighborhoods*

Introducción

El concepto de desarrollo humano busca garantizar el ambiente para que las personas y los grupos humanos puedan desarrollar sus potencialidades y así llevar adelante una vida creativa y productiva conforme con sus necesidades e intereses. Para ampliar estas opciones es fundamental construir *capacidades humanas*. Las capacidades esenciales para

lograr un desarrollo humano que garanticen una vida larga y saludable consisten en tener acceso a los recursos que permitan a las personas vivir dignamente y tener la posibilidad de participar en las decisiones que afectan a su comunidad. En ese sentido, parafraseando a Thomas y Znaniecki, *libertad es la posibilidad de elegir*, posibilidad que está condicionada por el conocimiento de los satisfactores que existen para elegir aquellos posibles de paliar las necesidades. En gran parte esos satisfactores y las posibilidades de acceder a ellos se concretan a través de la educación y el crecimiento dentro de una cultura que nos identifique. Sin estas capacidades las opciones simplemente no existen y las oportunidades son inaccesibles. Por esta razón, la comunidad es el centro del desarrollo, pues son las mismas personas las que pueden construir las condiciones para que el desarrollo humano de todos y todas sea posible.

El derecho a la ciudadanía, tal como es expresado por las Naciones Unidas es un derecho humano básico. El acento en este concepto permitió un nuevo giro conceptual a las temáticas de marginalidad e informalidad urbana.¹ El derecho a la ciudad es, por tanto, una expresión legítima de todos los habitantes urbanos a sus derechos de reconocimiento, y a una estabilidad residencial en la ciudad. Desde esta perspectiva puede afirmarse que los pobladores de la ciudad que no residen en hábitats y viviendas adecuadas, y no acceden a las oportunidades que brinda la ciudad, se ven impedidos de satisfacer adecuadamente sus necesidades básicas para desarrollar sus capacidades² y tampoco se les permite tener una participación activa en la sociedad y por lo tanto lograr sus derechos en forma plena. Garantizar el derecho a la ciudad de todos los sectores debería ser el objetivo subyacente de todas las intervenciones que buscan eliminar las injusticias producidas por las dinámicas de exclusión socioterritoriales. Este paradigma y concepción de la ciudad abre una mirada renovada sobre los asentamientos precarios en tanto emergentes de exclusión que desafían el derecho a vivir en una ciudad que debería garantizar inclusión a todos sus habitantes. Permite asimismo repensar una de las dinámicas socioterritoriales más perversas de las últimas décadas: la segregación territorial. Una de las consecuencias más negativas de la segregación urbana es la de situar a grupos sociales en un contexto de socialización e interacción uniforme que propicia la naturalización y la profundización de las diferencias en la estructura social; situación que se agrava cuando la estructura urbano-productiva favorece el aislamiento de algunos territorios. Los asentamientos precarios son un indicador de este proceso; se ubican en uno de los extremos de la polaridad. En el otro extremo se ubican las urbanizaciones cerradas, las que irrumpen con fuerza en la trama urbana de las grandes ciudades en los noventa.³

La construcción del medioambiente es parte constitutiva de los derechos de las personas. De ahí que pueda argumentarse que la Justicia Ambiental cobra relevancia; dicho en términos del derecho: toda persona tiene derecho a vivir en un Ambiente Digno.

En su marco teórico, la Justicia Ambiental tiene tres pilares que sostienen esta propuesta: defiende el derecho de todos a un medio ambiente no degradado, considera el principio de precaución como política ambiental, y tiene como objeto invertir el paradigma de protección ambiental dominante, que propone la gestión de los riesgos y no su eliminación, manteniendo el *statu quo* de inequidad. La innovación más significativa del movimiento por la justicia ambiental es el hecho que ha transformado el marco del discurso del ambientalismo moderno, al incorporar el elemento de la justicia social. Así el marco de análisis de la Justicia Ambiental, que conecta los conceptos de ecología y justicia social,⁴ busca enriquecer el enfoque multidimensional de la pobreza.

¹ Es el derecho a vivir en un hábitat digno integrado a los servicios, la infraestructura y a las oportunidades educativas y laborales de la ciudad. El abordaje es definido como una serie de demandas legítimas a las condiciones necesarias para satisfacer una existencia digna y segura en las ciudades tanto para individuos como para grupos sociales

² Capacidades: entendidas como las habilidades potenciales que la gente tiene de poder elegir libremente, tomar decisiones razonadas, y actuar en consecuencia para alcanzar una vida digna

³ Suarez, Aradas: Los procesos de segregación residencial colocan así a numerosos residentes urbanos en áreas superpobladas en las que sus vidas –o sus supervivencias– se invisibilizan. De este modo, la pobreza en estos barrios segregados se agudiza por su asociación al aislamiento. Cabe destacar asimismo que el enfoque sobre la segregación residencial –del cual los asentamientos precarios son una visible expresión– ha permitido una nueva mirada sobre la pobreza urbana y sus consecuencias. Esta perspectiva conjuga dos dimensiones claves vinculadas a la perpetuación y a la reproducción de la desigualdad social y de la pobreza que refieren a: 1. la concentración territorial de la pobreza y su influencia tanto en los mecanismos de socialización como sobre la manera en que los residentes perciben las oportunidades que les ofrece el contexto; y 2. el grado de integración de los territorios a la trama urbana, o sea las posibilidades o limitaciones que brindan las estructuras de servicios y productivas de los territorios. La literatura especializada ha abordado estas dimensiones bajo diversas denominaciones

⁴ La justicia ambiental evidencia la relación intensa que existe entre la cuestión ecológica y los temas de justicia, paz y defensa de los derechos de individuos y pueblos. Pide un tratamiento justo de todas las razas, culturas, clases sociales y niveles de educación con respecto al desarrollo y a la aplicación de las leyes ambientales, reglas y políticas. Un trato justo significa que ninguna población debería estar obligada a asumir una cuota desproporcionada de exposición a los efectos negativos de la contaminación o a otros peligros ambientales por una falta de poder político o económico. El ataque mundial sobre el medioambiente se ha convertido en realidad en un asalto sobre los pobres y en una forma de racismo ambiental (Joseph Rozansky, 2011).

En este contexto, la elección del Barrio San Francisquito no es casual. Nacido en las márgenes del pueblo del Rosario.⁵ Hoy, dado el crecimiento de los barrios y la constitución de la ciudad de Rosario, se lo reconoce ubicado en el centro geográfico y se lo describe como un espacio social complejo, que reúne poblaciones diversas, con dificultades de acceso a los bienes satisfactorios, en suma precarizados, marginados.⁶

Todos tienen dificultades de acceder óptimamente a los servicios que debe proveer el Estado: agua potable, electricidad, sufriendo cortes permanentes, no hay conexión adecuada a los servicios de cloacas; calles en mal estado, zanjas como desagües pluviales. A ello se suma la problemática de la violencia ciudadana, que se describe para todo el municipio, se reproduce en el barrio tan es así que los medios de transporte privado no ingresan por ser considerada zona peligrosa.⁷

Metodología

En ese contexto se decide realizar un proyecto de investigación- acción con participación interinstitucional CEFEDER-UCA- Escuela de Educación Técnica Particular Incorporada EETPI N° 2076 “San Francisquito”- Población. La complejidad en el diseño y ejecución, lleva a reflexionar sobre las posibilidades de intervención- empoderamiento social de reconocimiento de Derechos Humanos y de transformación de las situaciones sociales reconocidas o no. **Por ello consideramos que para analizar la constitución de un espacio territorial es preciso aventurarse en la interdisciplina para describirlo y en la intersubjetividad para comprenderlo y a la interinstitucionalidad para gestionarlo participativamente.** En él participaron como iguales universidad, escuela y comunidad, con eje en jóvenes adolescentes que se constituyeron, mediante procesos de formación, en el grupo empoderado para describir, reconocer, y desde la acción a futuro proyectar acciones de encuentros interculturales que posibilitaron y posibilitarán superar las situaciones problemáticas reconocidas.

En la estrategia metodológica se utilizaron técnicas cuali-cuantitativas de recolección de datos y la construcción de la información. La reconstrucción histórica se logró desde los documentos y relatos de pobladores. Los documentos nos posibilitaron conocer los movimientos de las poblaciones, arribos, migraciones, ofertas que los atrajeron, los nacimientos, las muertes, los asentamientos; las políticas locales, las consideraciones y acciones que se toman en su referencia. Pero importa, también, comprender cómo viven y vivencian los pobladores el territorio, cómo lo hacen suyo, lo transitan y lo modifican; cómo luchan y se imbrican las diversas culturas que aportan el color de los diferentes grupos poblacionales.

La construcción del presente se llevó adelante mediante la recolección de datos con entrevistas-encuestas analizadas desde técnicas cuali-cuantitativas, que fueron apropiadas por los jóvenes. Las reflexiones que se hicieron en el ámbito del aula y posibilitaron la recuperación conceptual para apropiarse de los contenidos curriculares como hechos de la vida cotidiana. Y abren una posibilidad para actuar a futuro.

Desarrollo

Rigoberta Menchú sintetizó en pocas palabras las posibilidades de construir una nueva sociedad: *Fuimos, somos, queremos ser, seremos.*⁸, en ocasión de aceptar el Premio Nobel de la Paz por su trabajo en pro de la Justicia social y de la recuperación etnocultural, basada en el respeto de los derechos de las personas de los pueblos originarios. El reconocimiento a Rigoberta tiene importancia al pensar la Salud y construir conciencia de Derechos Humanos de una población tan heterogénea como la del barrio San Francisquito.

Si hablamos de orígenes y de personas, no podemos escaparnos de pensar en la vida, esa vida que, por ser vida y sobre todo humana, está siempre exigida desde la “necesidad” que viene del cuerpo, de la carne, de la biología, pero que inexorablemente la trasciende hacia una dimensión diferente y complementaria que llamamos inmaterial, espiritual. Una vida tejida con trabajo, barro, sangre y rezos.

⁵ tan es así que en los proyectos higienistas ejecutados en el pueblo lo dejaron fuera La constatación de la dispar incidencia de enfermedades infectocontagiosas entre la zona céntrica y los barrios empobrecidos hacía temer la llegada de epidemias. Por ello se ordenó la construcción de los grandes parques de la futura ciudad con el propósito de brindar “*aire puro que limpie de miasmas*” provenientes de las miserias. Se tapiaron los terrenos baldíos, se construyeron veredas, se ordenaron los cementerios; se priorizó la extensión urbanística de la ciudad limitada por los bulevares en los que se implementó el tendido de una red de agua potable, que permitió a los pobladores del centro disponer de instalaciones sanitarias dentro del hogar, y el tendido de una red de cloacas (obra terminada en 1930) Juan Álvarez historia de Rosario.

Estas acciones preventivas dejaron fuera de la ciudad al *pueblo de San Francisquito*, ya que los límites marcados fueron 27 de Febrero, Avellaneda y el río. Por lo que las formas de calificar al territorio que nos ocupa fueron selladas a principios del siglo XX, colocándolo en las **márgenes** de las demarcaciones ciudadanas en las que se realizaban acciones de promoción de la salud y prevención de las enfermedades.

⁶ Precarizado, territorio donde conviven poblaciones trabajadoras que satisfacen sus necesidades básicas -vivienda adecuada, conexión a servicios, educación, trabajo- con poblaciones empobrecidas que son calificadas como NBI.

⁷ GPS zonas peligrosas

⁸ Hija de un Promotor de la salud guatemalteco, muerto por desempeñar su función

Fuimos

El origen del barrio San Francisquito se remonta a la misma época, cuando la prosperidad del pueblo del Rosario atrajo a migraciones internas. Desde Santiago del Estero llegaron familias pudientes y de trabajadores, quienes se asentaron en el camino que comunicaba Rosario con La Candelaria. Los Porcel lo hicieron en el camino que unía la zona dónde existía una posta de recambio de caballos; en los terrenos lindantes construyeron quintas para aprovisionar a los habitantes y al casco central. Una de esas quintas era propiedad de Ignacio Gorosito Roldan. Su llegada dio origen al poblado de *San Francisquito*. Cuenta Doña Ildelfonsa que: *“tres días antes de salir de Santiago del Estero, por la invasión de los indios, estando el santito sobre la mesa, lo encontramos tres mañanas seguidas en el suelo, por lo que resolvimos traerlo y lo donamos a una capillita donde funcionaba una escuela”*. Allí se levantó un oratorio en un rancho con techo de paja, en medio de las casa quintas, propiedad de las cuatro hermanas. *“Mis padres tenían una casa quinta lindando con la familia de Pablo Salazar y siguiendo por detrás de la capilla, tenían su casa los esposos Porcel hasta llegar a la vía que cortaba el terreno de la iglesia, con la casa quinta de Cándido Molinares y su esposa Serapia Porcel.”* (relato de su nieta a Rosario y la región N° 27 y 29). El Barrio “San Francisquito” recibió el nombre de la devoción popular organizada alrededor de la pequeña estatua de San Francisco de las Llagas.⁹ Las descripciones históricas lo citan como *“el paraje San Francisquito”* y más tarde *“Pueblito”*; paralelo al camino de La Candelaria - hoy Casilda, sobre avenida Godoy. Con fecha 3 de junio de 1873 se sancionó la ordenanza que lo designa como Aldea San Francisquito.

La ciudad se expandía, abriéndose nuevos caminos para la salida de los granos, hecho que motivó la re-localización del oratorio. El 16 de octubre de 1898 se colocó la piedra fundacional en su emplazamiento actual en calle Cafferata 2680. Un año después, luego de muchos avatares se inaugura con las características edilicias como se la conoce hoy.

En las *márgenes* del Rosario nace el Pueblito de San Francisquito. Pintaban la fisonomía de este territorio a principios del siglo XX la Capilla, rodeada de quintas, hornos de ladrillos, senderos de tierra, vías de ferrocarril que cortaban el paso hacia la ciudad.

El relato de la llegada de los nuevos pobladores y sus estrategias de cotidianeidad queda plasmado en las palabras de sus primeros habitantes:

“al principio construimos una casillita de madera, mientas juntábamos el dinero para construir la casa. Se conserva hasta ahora en buen estado, la usamos como depósito y taller.”

En 1901 se recuerda la migración externa, Don Francisco Bianchi, de origen italiano, levantó su casa en lo que hoy es la intersección de las calles San Nicolás y Garay - edificación que puede verse emerger detrás de las nuevas construcciones.

“Mi abuelo vino de Italia y compró los terrenos que ocupan lo que hoy sería el espacio comprendido entre las calles Amenabar – Dean Funes y Constitución - Cafferata. Su hermano Carlos ocupó los terrenos desde Dean Funes para atrás. Luis Bianchi que era dueño hasta Godoy.”

Familias migrantes italianas se hicieron poseedores de territorios en las márgenes de lo ya poblado, instalando sus viviendas rodeados por sus medios de producción. Se necesitaban ladrillos para la construcción de las viviendas y el puerto, la extracción de las primeras capas de tierra hizo que el suelo no absorbiera las copiosas lluvias, de allí el recuerdo de quienes eran niños entonces.

“Somos seis hermanos. A nosotros nos gustaba chibatear. Avenida Francia era un terraderal. No había calles todo camino de tierra. Cuando llovía se inundaba todo, los autos se quedaban y nosotros nos hacíamos unos pesos empujándolos para que salieran del empantanado. Los chicos queríamos que lloviera para ligar propina. Nunca volví a ver tanta la cantidad de agua.”

Los valores sobre los que las familias fundaban su reproducción social consistían en el concurso del apoyo familiar como modo de sostener la productividad, al trabajo y a la asistencia de los hijos a instituciones de instrucción formal (*estudio*), que consideraban como el vehículo que habilitaría las expectativas de ascenso social: *“la mayor herencia”*.

Sin la concurrencia de todos, que garantizaba una diversidad de conocimientos, habilidades, experticia; pero sobre todo fuerza de trabajo de hombres y mujeres alcanzar el objetivo se tornaba imposible.

En la naturalidad del relato se destaca el lugar de la mujer, en la casa pero desde todos los espacios: como controladora de la economía familiar y como albañil construyéndola, garante de la reproducción social de la familia.

En el barrio sólo habitaban unos pocos pobladores. Sus casas estaban separadas por lo que ellos mismos denominan montes, quintas, campos pero aun así comenzaron a tejerse lazos por fuera de los estrictamente familiares. En el modo

⁹ El primer Oratorio se levantó en tierras de Ignacio Gorosito Roldan, distante a cuatro km de la plaza pública de Rosario -hoy plaza 25 de Mayo. A instancias de Doña Ildelfonsa Oscares de Porcel y su madre Rojas de Oscares, quienes portaron la imagen y el relato misterioso sobre San Francisco de Asís de las Llagas, desde Santiago del Estero en 1832.

resolver la vida cotidiana primaba la subsistencia lograda por el cultivo de las propias hortalizas, la cría de animales de corral, lo importante era ahorrar el máximo posible para garantizar el futuro.

A mediados del SXX el barrio empezó a cambiar cuando se instaló el Mercado. *“Mi papá decía, cuando construyeron el mercado: <<¡Qué lindo! Va a ser un progreso importante para el barrio.>> Como el tenía quinta... Y no, no fue un progreso para el barrio. Se llenó de villas miseria.”*

“La vía del ferrocarril a Buenos Aires se fue poblando con villa. Siempre hubo villa, pero no siempre fue lo mismo. Al principio la gente hacía una casa precaria mientras esperaba construirse la suya, compraban un terreno y construían. Ahora hacen los ranchitos y allí se quedan. El tren ya no puede pasar.”

Este hecho inicia un proceso de transformación del barrio. Como muchos dicen *“llegó el progreso, pero no fue para mejor. Se perdieron muchas cosas”*. Y los hijos de esas familias iniciaron sus vidas en él.

“El barrio va progresando, pero lo que más progresa es la delincuencia. No se si esto se va arreglar. Yo quiero que mejore por mis nietos. Hay que buscar otro orden y hay muchos intereses políticos en juego.”

Nos queda la pregunta ¿qué significa el concepto de progreso en los habitantes del barrio?

Somos

Al Barrio, hoy, lo describe la desigualdad y la diversidad de procedencias (argentinos, peruanos, paraguayos, colombianos) que puede concebirse como expresión de las dinámicas socio-territoriales urbanas que sostienen la inequidad y la fragmentación social. Se trata de una nueva condición que se expresa en la forma compleja que combina diversas dimensiones: *económica*, con escasez de trabajo regular y de un ingreso seguro, *urbanística* en la que se mezclan viviendas adecuadas o en buen estado, con agrupaciones de viviendas levantadas con deshechos, en ausencia de calles o espacios urbanos comunes, que organizan en el territorio dificultando la circulación para quienes no son de allí, sin la garantía de los pre-requisitos de la salud¹⁰ que reafirma las desventajas de los que habitan en áreas de la ciudad con alta concentración de pobreza.

Ante este contexto de reconstrucción histórica, lograda desde el análisis de documentos y el relato de los habitantes, el equipo inicia un proceso de investigación- acción con el objetivo de construir la situación actual del barrio llevada adelante por los mismos pobladores, constituidos ahora en sujetos en la investigación, por el que describen-descubren el territorio que habitan. La puesta en marcha del proceso, implicó una intensa labor interdisciplinaria e interinstitucional - CEFEDER- ESCUELA-COMUNIDAD, destinada a incorporar el enfoque del Derecho a la Ciudad en el marco más amplio del desarrollo humano. Delimitando el universo bajo estudio a la población y Organizaciones de la Sociedad Civil asentadas en el área delimitada por las calles: Ocampo al norte, Bv Seguí al sur, Francia el este y Avellaneda oeste. Las primeras acciones estuvieron dirigidas a consensuar, conceptualizar y diseñar los temas a recoger, entre las instituciones participantes (CEFEDER- Universidad-Escuela) y los modos de involucrar a los jóvenes estudiantes en el proceso.

La primera acción consistió en implementar un espacio de formación, distribuido en cinco módulos, donde se propugnó la apropiación de las herramientas de recolección de datos para realizar las entrevistas-encuestas diseñadas por el equipo central, la carga de datos y el análisis de consistencia de la encuesta. El mismo fue abordado con una estrategia colectiva de construcción del conocimiento tanto del acto de recoger datos: qué, por qué, para qué, cómo; haciendo eje en el respeto de la mirada del otro.

El trabajo de campo comenzó efectivamente en marzo del 2014, Coordinado desde la Escuela “San Francisquito”. Los estudiantes, en grupos de a dos, aplicaron los cuestionarios, previamente discutidos, a familias radicadas en el territorio, habiéndose estipulado una muestra dirigida que posibilitara recoger las diferencias y diversidades de su población; realizado durante el horario escolar. Ante las dificultades de seguridad, que nos presenta el barrio, algunas familias fueron visitadas por los alumnos en sus hogares, otras colaboraron asistiendo al establecimiento educativo, hecho que destaca la participación e involucración de la comunidad en el proceso. Para la apropiación-reflexión de lo encontrado se relacionaron los apartados de la encuesta con materias curriculares de la Escuela: Geografía – Biología – Marco Jurídico. Participaron del mismo 29 alumnos que actualmente cursan 5to. y 6to. año respectivamente, 3 profesores del Establecimiento vinculados al Proyecto y miembros del equipo del CEFEDER.¹¹

¹⁰ Conferencia de Atención Primaria de la Salud. Carta de Ottawa 1985 OPS OMS

¹¹ Contenidos conceptuales:

Módulo I: Introducción al Proyecto – Objetivos generales y particulares – Metodologías para el encuestador – Técnicas de presentación – Cuadro de composición del hogar (transversal a todos los apartados de la encuesta). Partes y conceptos claves: Jefe del Hogar – Respondente. Formas de completar el cuadro y verificación – Práctica.

La descripción del barrio mirada por los jóvenes luego del trabajo de campo muestra una realidad cotidiana que se inscribe en la diversidad, la desigualdad e inequidad en las condiciones de vida, en las diferentes oportunidades de inserción educativa, laboral y social. Hacen hincapié en la violencia, el abandono desde el Estado, la explotación, la discriminación de todo tipo que son su contexto de vida.

La realidad familiar se expresa con un sin fin de necesidades básicas¹², de afecto, de cuidado, de acceso a los servicios. Padres alcohólicos y golpeadores, algunos sin alfabetización, hogares destruidos por separaciones, infidelidades, a veces promiscuidad.

El barrio está atravesado por la situación social actual de consumo y venta de drogas, delincuencia, ajuste de cuentas, desocupación y subocupación; una visión negativa y desesperanzada de la vida. Lamentablemente, los jóvenes viven en un mundo donde es difícil encontrar ejemplos de buenas costumbres y valores. Sin embargo, muchos de estos jóvenes y sus familias tienen expectativas, confían en el estudio de sus hijos como el vehículo para un futuro mejor. Desean ver reflejado en ellos los valores que imprimieron las generaciones anteriores hoy dispersos o hasta desaparecidos. Alcanzar un estudio que habilite a un trabajo digno, en consecuencia, mejoras en las condiciones de vida.

Es importante reconocer que los reclamos de estos valores se reproducen en la escuela, en cada ciclo lectivo que finaliza, en cada acto de graduación. Los padres reconocen el esfuerzo y la importancia del estudio, de la formación, de lo que este logro significa no sólo para sus hijos sino para toda la familia.

Las reflexiones sobre la realidad social y laboral construida por los jóvenes reclaman esfuerzos para transformar la realidad que construyen, con la que viven y conviven mostrando descarnadamente los desafíos socio-ambientales. Reconocen la pérdida de los valores con los que se construyó el barrio, fundándolos tanto en la pérdida de lazos familiares responsables de la reproducción social, así como de la impresión del contexto social: desempleo, abandono de la escolaridad formal, inseguridad, drogas, violencia. Así como la existencia de basurales a cielo abierto, zonas de fácil anegamiento, fábricas contaminantes, ... declaración del territorio como zona Roja¹³ de peligro que impide hasta la conectividad y el acceso a los derechos ciudadanos de "paz, cobijo, educación, alimento, ingresos económicos, un ecosistema estable, recursos sostenibles, justicia social y equidad."¹⁴ Lo que da cuenta de la falta de políticas públicas que aseguren el ejercicio de los derechos desde el enfoque de la justicia ambiental.

También expresan la importancia de la escuela que pone sus mayores esfuerzos en la revalorización de la cultura del trabajo, la formación y preparación de los jóvenes en valores que priorizan la vida y la persona. Expresan que el rol de la escuela no sólo es cultural y social sino profundamente educativo debido a que contribuye a su formación dignificándolos, para que de esta manera puedan construir un proyecto de vida útil y transformador, ostentando como práctica social el trabajo y el esfuerzo personal, "lejos de la droga", "el facilismo", "la delincuencia".

Desde esta opción educativa en el barrio, se pretenden generar en los jóvenes oportunidades para que sean capaces de modificar las condiciones propias, familiares y barriales. Se espera y trabaja para que esta población considerada en *riesgo social* se apropie de una calificación y trayectoria profesional que le permita insertarse en el mundo del trabajo con calidad y competitividad. La participación de los jóvenes en capacitación propuesta como estrategia de fortalecer el protagonismo de los estudiantes en el barrio, así como la demostración de la ampliación del capital social expresado en el modo de interpretar los problemas que dificultaron el desarrollo y el progreso del proyecto; las reflexiones de los jóvenes aportadas y recogidas por los nuevos actores protagonistas de la investigación, que con su mirada crítica y comprometida de la realidad aportan a la nueva construcción del barrio permite alentar una nueva expectativa....

***"A mí el proceso me pareció muy educativo y entretenido, porque no solo hacemos una encuesta, sino que una persona deposita toda su confianza contándonos donde vive, como vive y demás cosas, es una forma de integrar toda la comunidad y los distintos tipos de nivel social, a mí me gusto y me pareció una buena idea. Me gustaría seguir con el taller y realizar las encuestas a las personas del barrio"* Santiago 5to Año**

Módulo II: Materia relacionada: Geografía (Apartados: Vivienda y hábitat - Situación económica del Hogar - Conectividad y Accesibilidad - Migración y Procedencia). Definiciones y conceptos claves - Preguntas abiertas, cerradas y de opción múltiples - Interpretación de las preguntas - Práctica.

Módulo III: Materia relacionada: Marco Jurídico (Apartados: Organizaciones de la Sociedad Civil Seguridad - Actividades laborales y productivas - Integración Social). Conceptos claves y metodologías para completar las preguntas - Mapeo e identificación de las Organizaciones Sociales del Barrio. Materia relacionada: Biología (Apartados: Alimentación - Salud - Educación - Vida religiosa y familiar). Conceptos claves y metodología. Prácticas.

Módulo IV: Revisión de las prácticas anteriores - Análisis de las encuestas completas e incompletas - Observaciones generales - Consistencias.

Módulo V: Práctica con las familias - Verificación y codificación.

¹² Max Neff Necesidades Básicas PNUD, desde dónde se construyó el indicador necesidades básicas insatisfechas NBI trabajado en los espacios de formación.

¹³ Desde los sistemas de refrenciamiento (GPS) se las sindicó como zonas Rojas o peligrosas

¹⁴ Atención Primaria de la Salud. Carta de OTTWA 1985.

Queremos ser... ¡SEREMOS!

El equipo del CEFEDER UCA, ha tomado conciencia en el hacer del significado de Académico. Diagnosticar una situación social y no provocar transformaciones no tiene ningún significado, por lo que la metodología de investigación – acción nos permite enfrentar el desafío de entregar las herramientas necesarias a la población para que acompañados y luego organizados, puedan generar estrategias para dirigir las transformaciones que identifiquen colectivamente - respetando las diferencias culturales- para dar respuesta a las necesidades que los preocupan. La calidad de la vida humana está estrechamente conectada con la calidad del medioambiente. Sin ecosistemas sanos y sostenibles, la calidad de vida de todas las criaturas seguirá deteriorándose.

Bibliografía

- Álvarez, Juan : Historia de Rosario 1943
- Austin, John (1962) *Cómo hacer cosas con palabras. Palabras y acciones.* Compilador J.O Urmson PAIDOS Buenos Aires Argentina 2006
- Balcarzar F. (2003) *Investigación acción Participativa (IAP) Aspectos conceptuales y dificultades de implementación.* Fundamentos en humanidades. Año IV. N° I/II (7/8). p. 59-77
- Balián, B. y Suarez, A.L. (coord.) (2011) *Pobreza y solidaridad social en Argentina. Aportes desde el enfoque de las capacidades.* Buenos Aires: EDUCA
- Brunner, Jerome (2001) *La fábrica de Historias. Derecho, Literatura, Vida.* Fondo de Cultura económica Argentina 2003
- Carta de Ottawa, Organización Mundial de la Salud, 1985
- Carta Encíclica Laudato Si' del Santo Padre Francisco Sobre el cuidado de la casa común.
- Castagna, A., Raposo, I. y Woelflin, M. (2010) "Evolución de los asentamientos irregulares en Rosario. Análisis de una problemática compleja de revertir en el ámbito local", *Scripta Nova, Revista Electrónica de Geografía y Ciencias Sociales, Universidad de Barcelona, Vol. XIV, núm. 331 (81), 1 de agosto de 2010*
- Castro, R; Franchelli, E. y Piccolo, E., *Asentamientos irregulares de Rosario. 1992 y 1996.* Fundación Banco Municipal de Rosario.
- Cravino, M.C. (1998) *Las organizaciones villeras en la Capital Federal entre 1989-1996: Entre la autonomía y el clientelismo,* 1er Congreso Virtual de Antropología y Arqueología, Ciberespacio.
- Cravino, M.C. (2008): *Los mil barrios (in)formales. Aportes para la construcción de un observatorio del hábitat popular del Área Metropolitana de Buenos Aires.* Universidad Nacional de General Sarmiento, Buenos Aires.
- Lepore, E. et. al. (2012). *Capacidades de desarrollo y sociedad civil en las villas de la Ciudad de Buenos Aires.* Buenos Aires: EDUCA
- Lepore, E. et. al. (2012). *Capacidades de desarrollo y sociedad civil en las villas de la Ciudad de Buenos Aires.* Buenos Aires: EDUCA
- Ley Provincial N° 5038 (Digesto Municipal de la Ciudad de Rosario 1956-1966. Tomo III. Página 168).
- Marti, Joel. *La Investigación – Acción Participativa. Estructura y Fases.*
- Paronzini, J. (2010) *Valores ambientales de la población de un área correspondiente al sector oeste del distrito municipal centro de la ciudad de Rosario, a través de las percepciones y preocupaciones de los problemas ambientales y de los comportamientos reactivos respectivos.* UCA Rosario.
- Piccolo, E , Franchelli, E. y Castro, R. *Asentamientos irregulares de Rosario.* Fundación Banco Municipal de Rosario. 1992.
- Piccolo, E , Franchelli, E. y Castro, R. *Asentamientos irregulares de Rosario.* Fundación Banco Municipal de Rosario. Actualización 1996.

- PNUD : “El desarrollo de la gente, por la gente y para la gente”
- PNUD (2009): *Segregación residencial en Argentina. Aportes para el Desarrollo Humano en Argentina (2)*
- Reseña de la Escuela de Educación Técnica Privada Incorporada EETPI N° 2076 “San Francisquito”:2012
- Revista: Rosario y la región N 27-29
- Suarez, A. y Aradas, M.: Barrios precarios, perspectivas conceptuales. Desafíos de pensarlos desde la Justicia Ambiental. anuario del CEFEDER 2014
- Suárez, A.L y Palma, C. (2010) *Condiciones de vida en el Conurbano Bonaerense. Los partidos de Morón, San Miguel, Moreno y José C. Paz*, Instituto del Conurbano, UNGS. Colección Publicación Electrónica N°18;
- Suárez, A.L. (2011): “Segregación residencial en la Región Metropolitana de Buenos Aires” en Beatriz BALIAN y Ana L. SUAREZ (comp.) *Pobreza y solidaridad Social en Argentina. Aportes desde el enfoque de las capacidades*. Buenos Aires: EDUCA
- Thomas, W. I.; Znaniecki, Florian: *The polish peasant.in Europe and America: Monograph of an inmigrant group 1920.*

Evaluación de macrófitas autóctonas de flotación libre para su empleo en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados

Wilfredo Tello Zevallos¹, Dana Belén Loureiro¹, María Cecilia Reeves¹; Fabiana Yujnovsky¹, Lucas Matías Salvatierra^{1,2}, Leonardo Martín Pérez^{1,3}

¹ Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina (UCA-campus Rosario), Av. Pellegrini 3314 (2000) Rosario, Argentina.

² Instituto de Físicoquímica Teórica y Aplicada (INIFTA, UNLP-CONICET), Diag. 113 y 64 (1900) La Plata, Argentina.

³ Instituto de Química Rosario (IQUIR, UNR-CONICET), Suipacha 570 (2000) Rosario, Argentina.

lucas_salvatierra@uca.edu.ar // leonardoperez@uca.edu.ar

Resumen. Los sistemas basados en la utilización de plantas para el tratamiento de sitios contaminados (fitorremediación) han demostrado ser altamente eficientes para eliminar diferentes sustancias, en especial, metales pesados. El abanico de especies vegetales que se utilizan en procesos de fitorremediación es en general reducido y principalmente se restringe a especies helófitas o emergentes. Sin embargo, en sistemas de tratamiento estrictamente acuático y de gran caudal es adecuado el empleo de plantas de flotación libre. Para que un proceso de biorremediación sea propicio y sostenible es esencial que las especies vegetales que se empleen en su diseño no sólo sean eficientes en la remoción de los contaminantes a tratar, sino abundantes en la zona, de fácil acceso y no demanden condiciones especiales de cultivo. Considerando estas premisas, en este trabajo nos propusimos evaluar diferentes macrófitas acuáticas autóctonas oriundas de la zona del río Paraná Medio en su capacidad de crecimiento y adaptación a condiciones de cultivo en laboratorio, con el objetivo de estudiar posteriormente su potencial para depurar metales pesados. De las diferentes especies pre-seleccionadas, sólo *Salvinia biloba* Raddi (*Salvinia herzogii*) demostró una amplia capacidad de adaptación y reproducción en condiciones de invernadero. Posteriormente, se evaluó su capacidad como fitodepuradora de plomo (Pb^{2+}), sobre muestras de agua contaminadas artificialmente con distintas concentraciones del metal y a diferentes tiempos de exposición, demostrando una alta eficiencia en la eliminación de este contaminante. Adicionalmente, se calculó el factor de bioconcentración (FBC) indicando que *S. biloba* es una especie hiperacumuladora de Pb^{2+} . Nuestros resultados sugieren que la incorporación de esta macrófita en el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes industriales contaminados con metales pesados podría ser una estrategia exitosa para favorecer la remoción de estos contaminantes por procesos de biorremediación.

Palabras clave: efluentes industriales; metales pesados; plomo; fitorremediación; *Salvinia biloba* Raddi.

Abstract. Plant-based systems for the treatment of contaminated environments (phytoremediation) have proven to be highly efficient in removing different substances, especially heavy metals. The range of plant species that are used in phytoremediation processes is generally reduced and is mainly restricted to helophytes or emerging species. However, in strictly aquatic and high-flow treatment systems, the use of free floating plants could be more adequate. For a treatment system based on phytoremediation strategies be propitious and sustainable it is essential that the plant species used in the design are not only efficient in pollutants removal, but also abundant at the region, easily accessible and do not require special culture conditions. Considering these, at the present work we firstly evaluate different autochthonous aquatic macrophytes obtained from Paraná River in its capacity to growth, adapt and reproduce at laboratory «indoor» conditions. Later, we study plants potential to remove heavy metals from artificially-contaminated water samples. From the different pre-selected species, only *Salvinia biloba* Raddi (*Salvinia herzogii*) showed a wide capacity of adaptation and reproduction in greenhouse conditions. Moreover, *S. biloba* lead (Pb^{2+}) removal capacity was also evaluated using water samples contaminated with three different metal concentrations and at different exposure times, demonstrating a high efficiency in the pollutant elimination for this plant. Additionally, the bioconcentration factor

(BCF) calculated for Pb^{2+} indicates that *S. biloba* could be considered as a metal hyperaccumulator plant. Our results suggest that incorporation of these macrophytes in wastewater treatment systems design could be a successful strategy to efficiently remove heavy metals by bioremediation processes.

Key words: industrial wastewater; heavy metals; lead; phytoremediation; *Salvinia biloba* Raddi.

INTRODUCCIÓN

La aplicación de la biotecnología a la remediación de sitios contaminados es un campo de continuo desarrollo. En especial, el empleo de plantas para procesos de biorremediación (fitorremediación) ha sido ampliamente estudiado. Esta tecnología constituye una estrategia muy interesante debido a la capacidad que tienen ciertas especies vegetales de absorber, acumular y/o tolerar altas concentraciones de contaminantes, entre ellos, metales pesados (Prasad, 2003; Rai, 2008). Una de sus mayores ventajas es que las plantas pueden ser utilizadas como bombas extractoras de bajo costo para depurar aguas contaminadas, siendo un método apropiado para remediar grandes superficies o para finalizar la descontaminación en plazos de tiempo más largos (Sharma y Pandey, 2014).

La contaminación de aguas naturales por la liberación de grandes volúmenes de efluentes acuosos conteniendo metales pesados ha ido en aumento conforme a la actividad antropogénica y la industrialización. Debido a que la mayoría de los metales pesados son inertes a la degradación química o biológica, pueden permanecer indefinidamente en el ambiente siendo susceptibles a la transferencia en la cadena trófica suponiendo un grave riesgo para los seres vivos (Ali y col., 2013). En particular, el Pb^{2+} es uno de los metales pesados más abundantes y más ampliamente distribuido en el ambiente, además de ser un reconocido tóxico para los mamíferos. La intoxicación con Pb^{2+} genera una variada gama de síntomas de manifestación clínica en los seres humanos que afecta desde el sistema nervioso central, al funcionamiento hepático, renal y del sistema reproductivo, entre otras alteraciones (Flora y col., 2012).

Las principales fuentes de liberación de Pb^{2+} al medio ambiente han sido las fundiciones, su antigua presencia como aditivo en pinturas, gasolina, baterías, plaguicidas y fertilizantes, y a causa de la actividad minera. Actualmente, el mayor riesgo asociado con la contaminación por Pb^{2+} se debe a su persistencia como residuo en el polvo urbano de las ciudades y a su incorporación en los cursos de ríos y aguas subterráneas producto de las lluvias y de la escorrentía agrícola (Marmiroli y col., 2005).

Actualmente, la gestión integrada de los recursos hídricos, así como la restauración de áreas ambientalmente degradadas, han impulsado la demanda por el desarrollo de tecnologías más limpias y sustentables orientadas a la remoción de contaminantes y a la minimización del impacto ambiental causado por compuestos tóxicos presentes en los efluentes industriales. En este sentido, los sistemas naturales de tratamiento que involucran procesos de biorremediación como parte de su mecanismo de remediación han cobrado interés, resultando muy útil como método alternativo a las tecnologías tradicionales para el tratamiento de aguas contaminadas.

METODOLOGÍA

Recolección y cultivo de plantas acuáticas

Se recolectaron especímenes de *Hydrocotyle ranunculoides*, *Eichhornia crassipes*, *Lemma minor* y *S. biloba* en la zona del río Paraná Medio (litoral entrerriano-santafesino) (Fig. 1).



Figura 1. Especímenes de A) *Hydrocotyle ranunculoides*, B) *Eichhornia crassipes*, C) *Lemma minor* y D) *Salvinia biloba* recolectados en el litoral entrerriano-santafesino (río Paraná Medio).

Las especies seleccionadas se trasladaron al laboratorio a temperatura ambiente conservándose en el agua de los humedales del cual fueron extraídas. Luego, se sub-cultivaron en condiciones de invernadero a $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ con iluminación artificial operando en ciclos luz/oscuridad de 12 h. Las plantas que crecieron y se multiplicaron notablemente en estas condiciones, sin presentar signos visibles de tejido dañado o deteriorado, fueron empleadas en los estudios posteriores (Torres y col., 2007; Sánchez-Galván, 2008).

Evaluación de la capacidad fitorremediadora y de los mecanismos involucrados

La capacidad fitodepuradora de Pb^{2+} se evaluó sólo en aquellas especies vegetales que mejor se adaptaron al crecimiento en condiciones de laboratorio. Para ello, se instalaron diferentes unidades experimentales conforme a un sistema de trabajo en lotes (Olguín y col., 2005). Brevemente, se emplearon recipientes de vidrio de 1,5 L de capacidad a los cuales se les adicionó 20,0 g de biomasa vegetal húmeda. A partir de una solución patrón de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1000 mg/L (ppm) se realizaron diluciones adecuadas para obtener una concentración final de Pb^{2+} en cada recipiente correspondiente a 5, 10 ó 20 ppm. Adicionalmente, se incluyeron dos tipos de controles. El primero consistió en evaluar la posible adsorción del metal a la superficie del recipiente. Para ello, se dispuso una unidad experimental sin biomasa conteniendo el metal a la concentración inicial del tratamiento. El segundo control se utilizó para descartar la presencia de Pb^{2+} en las plantas, para lo cual se reservó un recipiente conteniendo sólo biomasa sin la presencia del metal en el medio. En todos los ensayos, y para todos los grupos experimentales, la temperatura de trabajo se mantuvo relativamente constante ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$).

Los mecanismos involucrados en el proceso de fitorremediación se evaluaron aplicando el análisis de compartimentalización descrito por Olguín y col. (2005). El contenido de metal en los diferentes compartimentos (*i.e.*, columna de agua, adsorbido en raíces, acumulado intracelularmente) se determinó a tiempo 0, 1/2, 2, 4, 6, 12, 24 h; y 7, 14, 21 y 30 días por espectroscopia de absorción atómica empleando un equipo Varian AA240FS (Varian Inc., USA) de acuerdo al procedimiento descrito por Tello Zevallos y col. (2015) (Fig. 2).

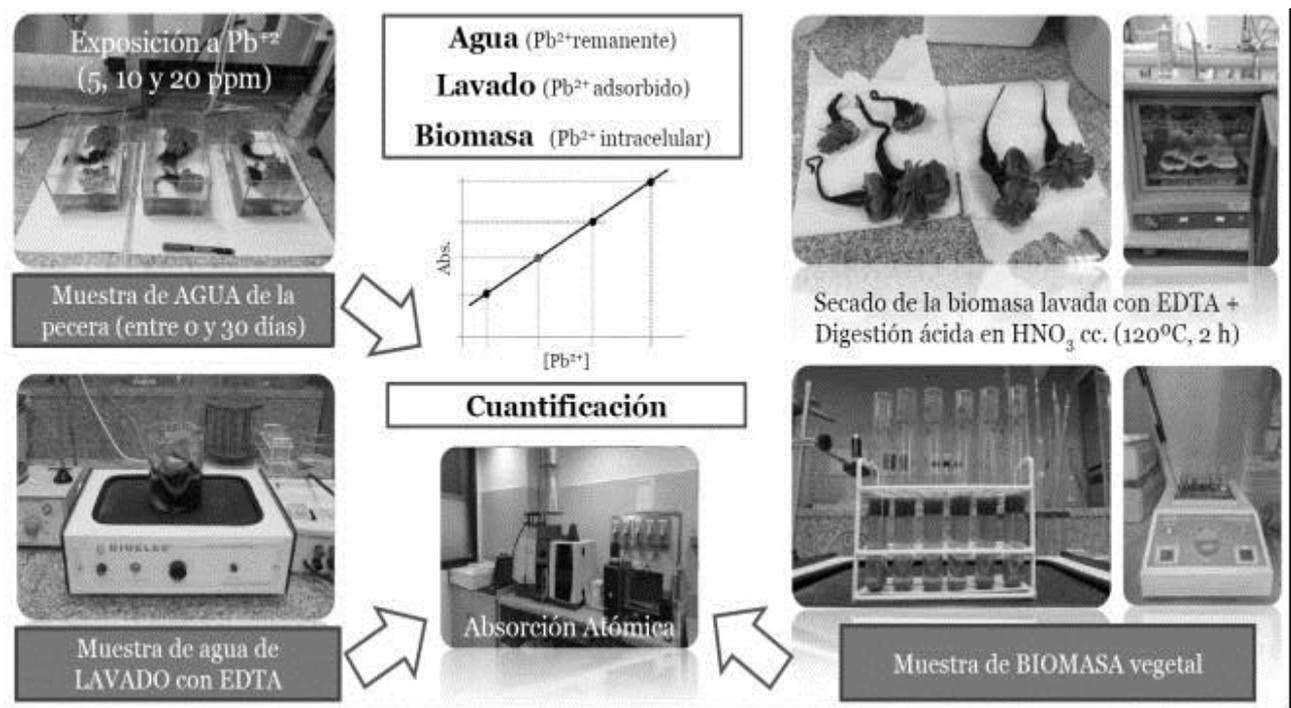


Figura 2. Esquema del protocolo experimental utilizado para la evaluación de la capacidad fitorremediadora y los mecanismos asociados mediante el empleo de un análisis de compartimentalización.

Finalmente, se calculó el *factor de bioconcentración* (FBC) a las 24 h de ensayo de acuerdo a la ecuación propuesta por Zayed y col. (1998):

$$\text{FBC} = \frac{\text{Contenido de Pb}^{2+} \text{ en el tejido de la biomasa (mg/Kg biomasa seca)}}{\text{Concentración inicial del metal en la solución (mg/L)}}$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De las macrófitas seleccionadas, sólo *S. biloba* demostró una amplia capacidad de adaptación en condiciones de invernadero. Como puede observarse en la Figura 3, los especímenes pertenecientes a esta especie crecieron y se multiplicaron notablemente en estas condiciones, sin presentar signos o evidencias de tejido dañado o deteriorado.



Figura 3. *S. biloba* demostró una amplia capacidad de adaptación y reproducción en condiciones de laboratorio sin necesidad del agregado de nutrientes especiales al medio de cultivo, y sin evidenciar manifestaciones de tejido dañado o deteriorado.

Esta gran capacidad de adaptación al cultivo en condiciones de laboratorio de diferentes especies del género *Salvinia* sp. ha sido anteriormente descrita por numerosos autores quienes además han resaltado la pertinencia del empleo de estas macrófitas acuáticas para procesos de fitorremediación (Sem y Bhattacharyya, 1994; Zayed y col., 1998; Olgún y col., 2005; Suñe y col., 2007; Sánchez-Galván y col., 2008; Dhir, 2009).

En consecuencia, al evaluar su potencial como fitodepuradora de Pb^{2+} se observó una eficiencia de remoción del contaminante superior al 90% para todas las concentraciones ensayadas en las primeras 24 h (Fig. 4A), manteniéndose a lo largo de los 30 días de estudio (Fig. 4B). Además, durante el prolongado período de exposición al contaminante, las plantas no manifestaron signos visibles de toxicidad.

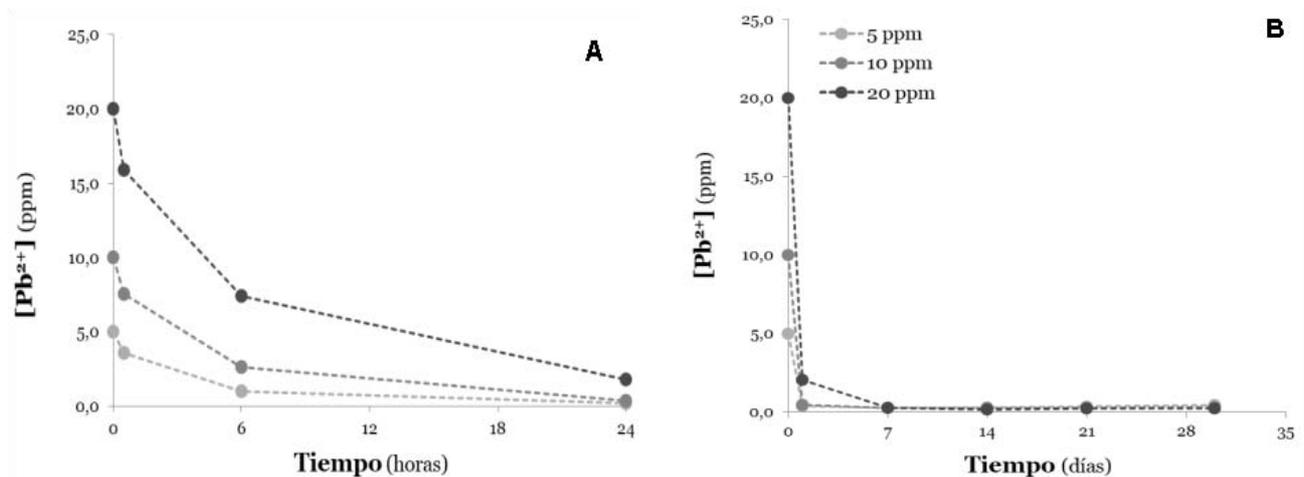


Figura 4. Eliminación de Pb^{2+} en muestras de agua contaminadas artificialmente con diferentes concentraciones del metal, empleando un sistema en lotes operados con *S. biloba* durante, A) 24 h y, B) 30 días.

Mediante el análisis de compartimentalización se procedió a determinar la distribución del metal en el microcosmos de la planta. Para ello, se definieron 3 destinos o “compartimentos” probables para encontrar al metal durante el proceso de fitorremediación: 1) en la columna de agua, 2) adsorbido a la superficie de la biomasa vegetal, 3) acumulado intracelularmente. Los resultados obtenidos permitieron concluir que la *adsorción superficial* es el principal mecanismo extractivo durante las primeras 24 h, cobrando mayor relevancia la *acumulación intracelular* a partir de los 14 días (Fig. 5).

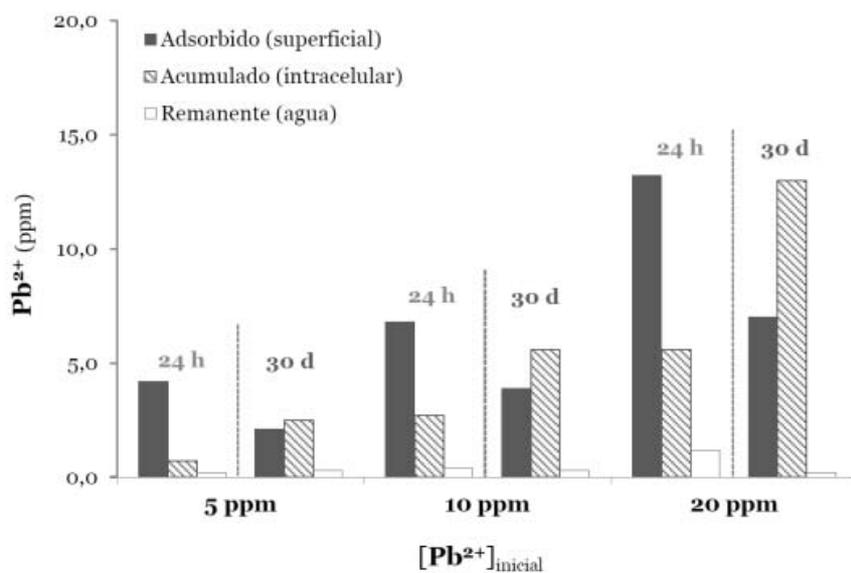


Figura 5. Distribución del contenido de Pb^{2+} en los tres compartimentos definidos a las 24 h y a 30 días para distintas concentraciones iniciales del metal.

El modo de captación del metal en los procesos de fitorremediación con plantas acuáticas varía dependiendo de la especie vegetal y del metal. La biorremediación de metales pesados en *Salvinia* sp., y su distribución, depende y varía conforme a la presencia de nutrientes y agentes quelantes en el medio, que se corresponde con diferentes situaciones o condiciones ambientales (Olguín *et al.*, 2005). La captación de metales en *Salvinia* sp. se produce a través de mecanismos físicos y biológicos. El primer mecanismo es la adsorción superficial, el cual es un proceso físico, rápido, reversible, e implica fenómenos de adherencia, intercambio iónico y complejación. El segundo mecanismo es un proceso biológico de captación intracelular del metal por medio de un transporte activo a través de la membrana plasmática de las células y es comparativamente más lento (Suñe *et al.*, 2007).

Finalmente, a partir del cálculo de la relación entre la cantidad de metal encontrado en la biomasa (mg/Kg) a las 24 h y la concentración inicial del metal en el medio circundante (mg/L) se halló un FBC promedio de 1230, para las tres concentraciones de Pb^{2+} estudiadas. La elección de este tiempo para el cálculo del FBC fue a criterio del elevado porcentaje (>90%) de remoción del contaminante hallado a las 24 h, a partir del cual este valor se mantuvo prácticamente inalterable hasta el final del período de estudio (30 días). En el caso de las plantas acuáticas, Zayed y col. (1998) propusieron como criterio para definir a las especies como *hiperacumuladoras* de metales un valor de $FBC > 1000$, el cual indica que el organismo es capaz de concentrar el producto hasta un valor mil veces superior al encontrado en el medio ambiente. De acuerdo a esta definición, los valores calculados para *S. biloba* indican que esta especie es capaz de hiperacumular Pb^{2+} .

Resultados similares a los obtenidos en el presente estudio fueron reportados previamente para *S. minima* (Olguín *et al.*, 2005; Sánchez *et al.*, 2008; Dhir, 2009) demostrando la capacidad de este género como planta hiperacumuladora de metales. La elevada tasa de remoción posiblemente se encuentre relacionada con su gran superficie específica y con las características fisicoquímicas de su raíz (Sánchez-Galván y col., 2008). Nuestros resultados sustentan estas observaciones, ampliando el espectro de especies nativas de *Salvinia* con potencial para ser empleadas en el desarrollo de fitotecnologías orientadas a la remoción de metales pesados, y en especial, de Pb^{2+} .

CONCLUSIONES

En el presente estudio, se evaluó la capacidad de crecimiento y adaptación a condiciones de cultivo en laboratorio de diferentes macrófitas autóctonas, de flotación libre, recolectadas de la zona del río Paraná Medio con el objetivo de utilizarlas para la remediación de aguas contaminadas con metales pesados. De las diferentes especies analizadas, sólo *S. biloba* demostró una amplia capacidad de reproducción en condiciones de invernadero sin la necesidad del agregado de nutrientes al medio de cultivo. Al evaluar su eficiencia para eliminar Pb^{2+} en muestras de agua contaminadas artificialmente con 5, 10 ó 20 ppm del metal, estableciendo un sistema en lotes operados con *S. biloba* durante 30 días, se observó un porcentaje de remoción del contaminante superior al 90% para las tres concentraciones ensayadas en las primeras 24 h. Los estudios de compartimentalización demostraron que los principales mecanismos involucrados en este proceso son la adsorción superficial y la acumulación intracelular del contaminante. Estos mecanismos se maximizan diferenciadamente a lo largo del tiempo, siendo más relevante la adsorción superficial en las primeras horas

del proceso y la acumulación intracelular a partir de los 14 días de exposición al metal. Estos resultados contribuyen a entender los fenómenos implicados en procesos de biorremediación utilizando plantas acuáticas, y podrían ser aplicables al desarrollo y optimización de fitotecnologías orientadas al tratamiento de efluentes contaminados con metales pesados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen muy especialmente a la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario de la Pontificia Universidad Católica Argentina (UCA-campus Rosario) por los fondos suministrados para la ejecución de este proyecto. El Mg. Ing. W. Tello Zevallos agradece al Programa Nacional de Becas y Crédito Educativo (PRONABEC) del Ministerio de Educación de la República del Perú por el apoyo económico recibido para la realización de sus estudios de posgrado. La Ing. Dana Loureiro, desea expresar su gratitud al Comité Académico del IV Simposio Argentino de Procesos Biotecnológicos (SAPROBIO 2016) por el premio recibido al “mejor póster” presentado durante el congreso.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA. American Public Health Association (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed.
- Dhir, B. (2009). *Salvinia*: an aquatic fern with potential use in phytoremediation. *Environ. We Int. J. Sci. Tech.*, 4: 23-27.
- Marmioli, M., Antonioli, G., Maestri, E., Marmioli, N. (2005). Evidence of the involvement of plant lignocellulosic structure in the sequestration of Pb: an X-ray spectroscopy-based analysis. *Environ. Poll.*, 134: 217-227.
- Olguín, E.J., Sánchez, G., Pérez, T., Pérez, A. (2005). Surface adsorption, intracellular accumulation and compartmentalization of Pb (II) in batch-operated lagoons with *Salvinia minima* as affected by environmental conditions, EDTA and nutrients. *J. Ind. Microbiol. Biotech.*, 32(11): 577-586.
- Rai, P.K. (2008). Heavy metal pollution in aquatic ecosystems and its phytoremediation using wetland plants: an ecosustainable approach. *Int. J. Phytoremediat.*, 10: 133-160.
- Prasad, M.N.V. (2003). Phytoremediation of metal-polluted ecosystems: hype for commercialization. *Russ. J. Plant Physiol.*, 50(5): 686-700.
- Sánchez-Galván, G., Monroy, O., Gómez, J., Olguín, E.J. (2008). Assessment of the hyperaccumulating lead capacity of *Salvinia minima* using bioadsorption and intracellular accumulation factors. *Water Air Soil Poll.*, 194(1-4): 77-90.
- Sen, A.K., Bhattacharyya, M. (1994). Studies of uptake and toxic effects of Ni(II) on *Salvinia natans*. *Water Air Soil Poll.*, 78: 141-152.
- Suñe, N., Sánchez, G., Caffaratti, S., Maine, M.A. (2007). Cadmium and chromium removal kinetics from solution by two aquatic macrophytes. *Environ. Poll.*, 145: 467-473.
- Tello Zevallos, W., Salvatierra, L. M., Pérez, L. M. (2015). Evaluación de los mecanismos de eliminación de Pb²⁺ en sistemas de fitorremediación en lotes operados con *Salvinia biloba* Raddi (acordeón de agua). *Energeia*, 13(13): 10-17.
- Zayed, A., Gowthaman, S., & Terry, N. (1998). Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants: I. Duckweed. *J. Environ. Qual.*, 27(3): 715-721.
- Ali, H., Khan, E., y Sajad, M. A. (2013). Phytoremediation of heavy metals - concepts and applications. *Chemosphere*, 91(7): 869-881.
- Flora, G., Gupta, D., & Tiwari, A. (2012). Toxicity of lead: a review with recent updates. *Interdiscip. Toxicol.*, 5(2): 47-58.
- Sharma, P., Pandey, S. (2014). Status of phytoremediation in world scenario. *Int. J. Environ. Biorem. Biodeg.*, 2(4), 178-191.

Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de los NO_x sobre Cr₂O₃/γ-Al₂O₃ en presencia de gases de efecto invernadero

Investigadores: Diana Hamann, Sabrina Hernández Guance, Oscar Carattoli

Adscriptos: Julián Botti, Agustín Caro, Leandro Castiglione, Josefina Dotti, Francisco Meyle, Rodrigo Vallejo

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

Resumen. En el presente trabajo de investigación se estudia la adsorción de monóxido de Nitrógeno (NO) sobre catalizador soportado Cr₂O₃/Al₂O₃, en presencia de metano (CH₄) y oxígeno (O₂), mediante metodologías teóricas y experimentales. La eficiencia del catalizador en la reducción de emisión de NO con pasaje de CH₄ (relación molar 2,7:1) es de aproximadamente 80% a 573K (300°C). El espectro FTIR del catalizador que sólo tuvo adsorción de NO presenta los máximos de absorbancia en la región del Cr₂O₃ (400-650 cm⁻¹) relativamente atenuados respecto a las muestras de catalizador sin adsorción o expuesto a condiciones reductoras. Se estudiaron las estructuras y geometrías moleculares del CH₄, SO₂ y O₂ adsorbidos sobre la superficie de Cr₂O₃ (0001). Mediante cálculos computacionales se analizaron los sitios más aptos para llevar a cabo la adsorción de cada una de las moléculas mencionadas, así como la influencia de cada especie sobre la adsorción y disociación de las otras. Los resultados permiten comprender la activación que produce la presencia de SO₂ de la superficie de Cr₂O₃ (0001) para la oxidación de CH₄, como fue verificado experimentalmente.

Palabras clave: Catalizador soportado, reducción de emisiones, óxido de cromo, NO_x, teoría del funcional densidad, método de ondas planas.

Abstract. Adsorption of nitrogen monoxide (NO) on Cr₂O₃/Al₂O₃ supported catalyst in presence of methane (CH₄) and oxygen (O₂) is studied by means of theoretical and experimental methodologies. Catalyst efficiency in the reduction of NO emission with CH₄ (2.7: 1 molar ratio) is ca. 80% at 573K (300°C). The FTIR spectrum of the catalyst that only had adsorption of NO shows absorbance maxima in the Cr₂O₃ region (400-650 cm⁻¹) relatively attenuated with respect to catalyst samples without adsorption or exposed to reducing conditions. Molecular structures and geometries of CH₄, SO₂ and O₂ adsorbed on the surface of Cr₂O₃ (0001) were studied. By computational calculations, the most favorable sites for the adsorption of each of these molecules were examined, as well as the influence of each species on adsorption and dissociation of the others. The results allow to understand the activation of the surface of Cr₂O₃ (0001), produced by presence of SO₂, for the oxidation of CH₄, as experimentally verified.

Keywords: Supported catalyst, emissions reduction, chromium oxide, NO_x, density functional theory, plane wave method.

1. Introducción

La actividad industrial es fundamental para el desarrollo de una sociedad que apunta al bienestar de sus individuos. Sin embargo, los impactos negativos que produce en el medio en que los mismos habitan impone la necesidad de recurrir a soluciones sustentables que los minimicen.

Uno de los impactos más relevantes de la actividad industrial es la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera, entre ellos, los óxidos de Nitrógeno (NO_x). Estos gases son liberados a la atmósfera desde las chimeneas industriales y el escape de vehículos motorizados, de la combustión del carbón, petróleo, o gas natural. También se producen por la combustión de biomasa y en las reacciones del ácido nítrico con metales o con celulosa; además, intervienen en la producción de ácido nítrico, lacas, tinturas y otros productos químicos nitrados.

Dentro de los NO_x, el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂) constituyen dos de los más importantes. Cuando entran en contacto con la atmósfera, son degradados rápidamente al reaccionar con otras sustancias químicas, llevando a la formación de ácido nítrico, uno de los componentes de la lluvia ácida. Por otra parte, el dióxido de nitrógeno interviene en reacciones que llevan a la formación de ozono troposférico, constituyente del

smog fotoquímico [1].

Los estudios realizados durante los proyectos anteriores de la presente investigación [2 - 7], permitieron evaluar la efectividad del catalizador Cr_2O_3 soportado en alúmina, frente a otros óxidos de metales de transición, en la reducción del contenido de SO_2 en forma individual y en presencia de otros gases, a escala de laboratorio y de planta piloto.

Los catalizadores que disminuyen la emisión de óxidos de nitrógeno por medio de reducción selectiva con amoníaco producen sin embargo reacciones secundarias indeseables con el SO_2 presente [1]. En el presente trabajo se muestra que el catalizador de óxido de cromo estudiado, efectivo en la retención de SO_2 , puede aplicarse en la reducción del contaminante primario NO [8], y con ello lograr disminuir la producción de contaminantes secundarios derivados del mismo - los cuales se pueden acumular localmente en proximidad de fuentes estacionarias -.

Por otra parte, mediante el enfoque teórico mecanocuántico de los procesos que ocurren sobre la superficie catalítica se estudia la presencia de distintas especies químicas adsorbidas [7-10], las energías involucradas, y los parámetros de las reacciones.

2. Objetivos

- Determinar las condiciones de operación que permitan una mayor eficiencia en las reacciones.
- Evaluar variaciones en la eficiencia del catalizador durante ciclos de adsorción/desorción, empleando una misma cantidad de masa de sustrato.
- Comparar las especies obtenidas en superficie experimentalmente con las obtenidas mediante cálculos teóricos.
- Estudiar las geometrías de adsorción y frecuencias vibracionales de los adsorbatos estudiados.

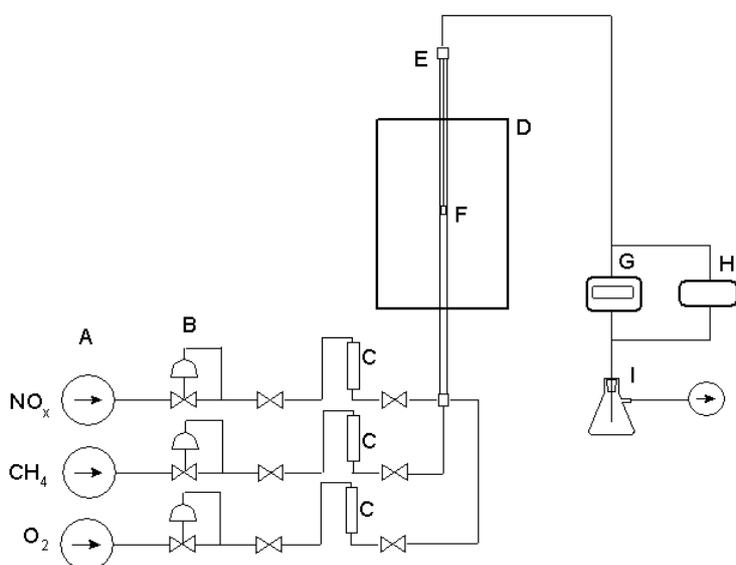
3. Materiales y métodos

3.1. Fase experimental

Para la experimentación se utilizó un reactor de lecho fijo, compuesto por una columna de acero, vertical de 12,5 mm de diámetro interno. Se colocó, suspendido en el interior de la columna, un receptáculo del mismo metal, de fondo cribado, donde se ubica el catalizador entre dos capas de lana de cuarzo.

Los gases reactivos: NO, CH_4 y O_2 , así como el N_2 utilizado para la desorción, ingresan por el extremo inferior de la columna con un flujo total máximo de 250 ml/min. A la salida de la columna se determinan las concentraciones de NO y NO_2 empleando un medidor MultiRAE2 con bomba y sensores electroquímicos, de resolución de 0,5 ppm para NO y de 0,1 ppm para NO_2 . La concentración de CO_2 se determinó con un medidor por difusión TES 1370 NDIR de resolución 1 ppm.

Esquema del equipo empleado



- A: Suministro de reactivos: 10 ppm de gas disuelto en N_2
- B: Válvulas de seguridad
- C: Rotámetros
- D: Horno eléctrico vertical
- E: Columna metálica
- F: Soporte para el catalizador
- G: Medidor de monóxido y dióxido de nitrógeno
- H: Medidor de dióxido de carbono
- I: Frasco lavador con agua destilada

Caracterización del catalizador

El óxido de cromo soportado en alúmina se preparó por el método de impregnación a partir de nitrato de cromo. El soporte es gamma-alúmina, secada a 378 K (105 °C) y luego calcinada a 873K (600 °C). La impregnación sobre gamma-alúmina se realizó evaporando en rotavapor a 343K (70°C) bajo vacío a -0,7 Bar. Luego se secó el balón en estufa a 378K (105 °C) durante la noche. La calcinación final se efectuó a 873K (600 °C) durante 4 horas.

La masa final de cromo sobre la alúmina, determinada por espectroscopía de absorción atómica, es de 7,62 %. La superficie específica BET para esta temperatura de tratamiento es de 164 m²/g La superficie disminuye a medida que aumenta la temperatura de trabajo [7].

Con el objetivo de evaluar las especies químicas en la superficie del catalizador se realizó la caracterización de un grupo de muestras mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

3.2. Fase teórica

Para realizar los cálculos basados en la Teoría Funcional de la Densidad se empleó el programa de simulación VASP (Viena Ab-initio Simulation Package) [11]; es un código que permite realizar cálculos mecanocuánticos ab-initio: energía total, dinámica molecular, entre otros, simulando la interacción entre diferentes tipos de moléculas y compuestos. Mediante el código VASP, se diseñó la estructura cristalográfica en masa del Cr₂O₃ en dirección (0001), luego se llevó a cabo el corte y optimización del sistema, con la finalidad de generar una superficie estable.

Se utilizaron diferentes enfoques teóricos para estudiar la superficie α -Cr₂O₃(0001) [12-16]. Hay un acuerdo general entre los las diferentes metodologías en las cuales la superficie se somete a fuertes relajaciones verticales. En este artículo se toma en cuenta los fuertes efectos electrónicos de la correlación descrita por un tipo de Hubbard en el lugar de la repulsión de Coulomb, donde se excluye en la descripción funcional de la densidad. La elección de la cara (0001) radica en el hecho de que Cr₂O₃ en estado natural tiene una estructura de este tipo en un 97,20 % en todo su volumen, la cual mantiene hasta temperaturas que rondan los 973 K .

Sobre esta superficie se estudió la adsorción individual y en simultáneo de las moléculas de NO, SO₂, CH₄ y O₂.

Los trabajos de cálculo realizados con esta herramienta se basan en el método de ondas planas de hasta 400 eV y pseudopotenciales, incluidos en la teoría del funcional de la densidad (DFT), con la finalidad de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham [17]. Las energías de intercambio y correlacion se calcularon mediante la aproximación de Densidad Local (LSDA) en la forma de Perdew-Zunger [18]. En el método DFT+U se emplearon los valores de J = 1 y U = 5 [19]. La convergencia se considera alcanzada cuando las fuerzas sobre los iones son menores que 0,03 eV/Å. Las condiciones de borde periódicas se aplicaron en las tres direcciones perpendiculares. Para la primera zona de Brillouin se utilizó una red centrada en el punto gamma de (3x3x1), y sólo el punto gamma para la supercelda cúbica [20].

4. Desarrollo de las experiencias

Se realizaron ciclos de experiencias para cada una de las muestras:

Etapa 1 – Adsorción (A): se suministraron los gases reactivos sobre la muestra en el lecho de reacción a temperatura constante de 573K (300°C), 673K (400°C) y 723K (650°C).

Etapa 2 – Desorción (D): se desorbieron los gases presentes sobre la superficie catalítica, por medio del pasaje de nitrógeno inerte, a medida que se eleva la temperatura en la zona del sitio de reacción. Se registró la salida de CO₂, NO y NO₂ en función de la temperatura.

Etapa 3 – Adsorción 2 (A2): Se repitió la adsorción, a fin de verificar si se mantiene la eficiencia inicial.

Se trabajó a 573 K (300°C) y 673 K (400°C) para adsorciones con pasaje de NO y CH₄ y a 920 K (650°C) con pasaje de sólo monóxido de nitrógeno.

La masa de catalizador empleada fue en todos los casos de 0,200g, ya que a mayores cantidades de masa no se obtiene aumento en la eficiencia de retención [6].

5. Resultados y discusión

5. 1. Experiencias de reducción de emisión de NO

Tabla 1: Experiencias realizadas

Experiencia	N° Muestra	Tiempo (hs)	T °C	Masa ingresante (g)	Masa adsorbida/ret enida (g)	Eficiencia (%)	NO ml/min	CH ₄ ml/min	N ₂ ml/min
(A) 11	11	7,42	650	0,7644	0,4836	63,3	250		
(A) 12a		2,08	650	0,4212	0,3307	78,4	250		
(A) 12b		3,83	650	0,5740	0,4592	80,0	200	O ₂ : 50 ml/ min	
(D) 13		2,5	750	desorbe NO ₂ , a 480-533°C					250
(A2) 14	14	2,85	650	0,5335	0,4062	76,1	250		
(A) 15		6,3	300	1,1793	0,8806	74,7	250		
(D) 16		1,0	grad.	desorbe NO entre 481- 550°C (de exp. 15)					250
(A2) 17	17	4,17	300	0,4680	0,4446	95,0	150	100	
(A) 18		7,68	300	1,1506	0,8910	77,4	200	40	
(D) 19		1,1	grad.	desorbe NO a 415-426 y luego a 511-600°C (de exp. 18)					250
(A2) 20	20	4,0	300	0,5990	0,4942	82,5	200	40	
(A) 21		6,83	400	1,0233	0,6776	66,2	200	40	
(D) 22		2,0	grad.	desorción cero (de exp. 21)					250
(A) 23		3,33	400	0,4992	0,2829	56,7	200	40	
(D) 24		1,0	grad.	desorbe NO, a 300-351°C					250
(A) 25	25	2,0	400	0,2995	0,1768	59,0	200	40	
(A) 26		2,42	400	0,3619	0,2517	69,5	200	40	
(D) 27		1,3	grad.	desorción cero (exp. 25-26)					250
(A) 28		4,77	400	0,7138	0,4358	61,1	200	40	
(A) 29	29	2,3	400	Por presencia de NO _x , no se evaluó eficiencia frente a NO			200	40	

5.2. Eficiencia del catalizador

El metano reduce al monóxido de nitrógeno según la siguiente reacción teórica:



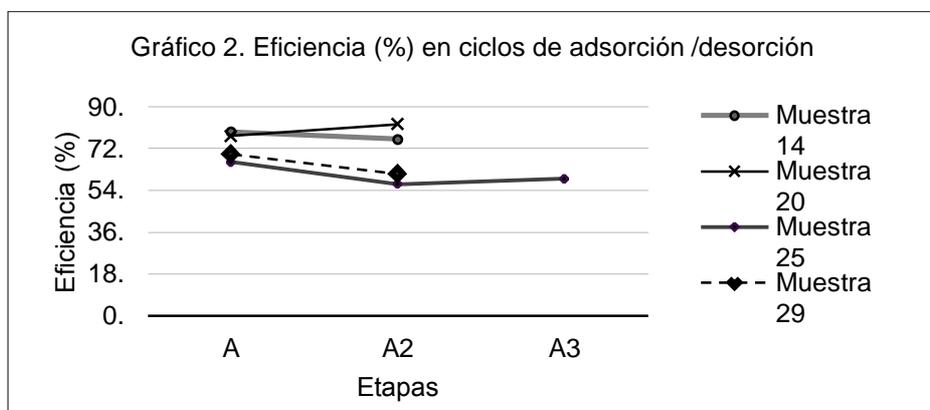
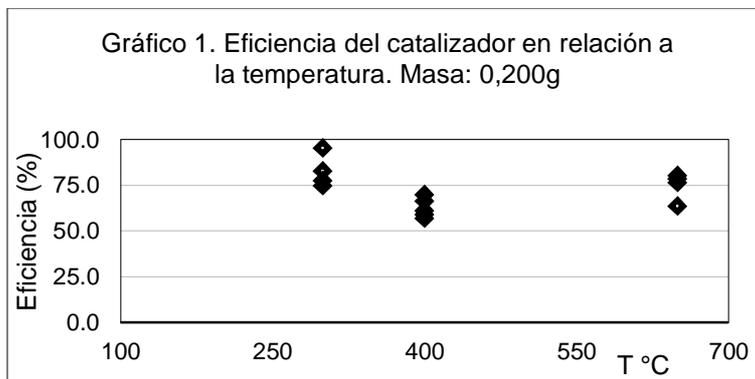
La relación de caudales (ml/min) de NO:CH₄ que cumple la estequiometría de esta reacción es de 7,5:1. Cuando se hace circular metano en exceso (0,8:1) respecto a la relación estequiométrica, la eficiencia del catalizador llega al 95% a 573K (300°C).

La relación de caudales empleada de 200 ml/min NO:40 ml/min CH₄ corresponde a una relación de flujos molares de 2,7:1. La eficiencia del catalizador en estos casos es de 80,0% a 573K (300°C) y de 62,5% a 673 K (400°C).

Cuando se hace pasar a 673K (400°C) el monóxido de nitrógeno con metano en proporción molar 2,7:1, no se observa salida de dióxido de carbono.

Las experiencias realizadas a 573K (300°C) muestran la mayor eficiencia (Gráfico 1).

La eficiencia se mantiene durante al menos un ciclo de Adsorción/Desorción/Adsorción (Gráfico 2)



5.3. Experiencias de desorción

Las muestras desorbieron NO o NO₂ en intervalos de temperatura definidos, entre 300°C y 600°C. Dos de las muestras no presentaron desorción. En promedio las muestras desorbieron el 0,0003% de la masa de NO retenida en las respectivas experiencias de adsorción. Esto indica que el NO pudo haber sido convertido (reducido) o bien retenido como nitritos o nitratos superficiales. Estas últimas especies químicas son inestables a temperaturas mayores a 500K sobre los catalizadores de almacenamiento de NO [11].

Las muestras de catalizador que fueron expuestas a caudales de 200 ml/min NO + 40 ml/min CH₄ presentaron desorción de NO a temperaturas menores que la muestra expuesta únicamente a un caudal de NO, de 250 ml/min.

La muestra de catalizador expuesta a un caudal de 200 ml/min NO + 50 ml/min O₂ presentó desorción únicamente de NO₂.

5.4. Caracterización de muestras mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

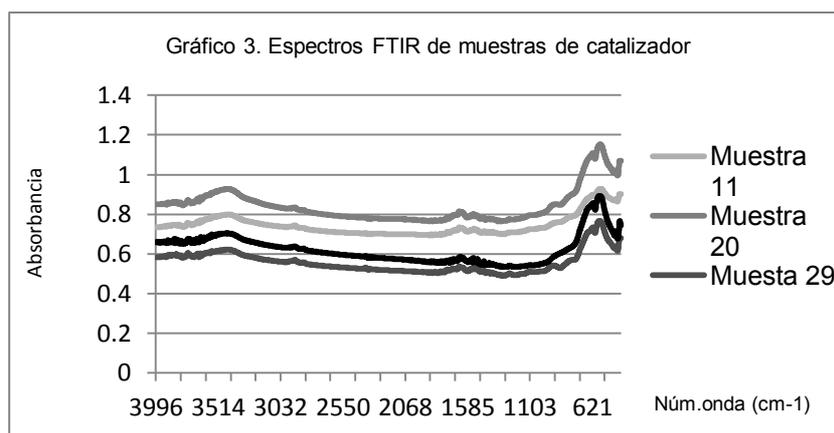
Se realizó la caracterización de un grupo de muestras mediante FTIR en los laboratorios del CINDECA (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, La Plata, Buenos Aires):

Nº 11: Expuesta a flujo de 250 ml/min de monóxido de nitrógeno, a 923K (650°C).

Nº 20: Expuesta a flujo de 200 ml/min de NO y 40 ml/min de metano, a 573K (300°C).

Nº 29: Expuesta a flujo de 200 ml/min de NO_x y 40 ml/min de metano, a 673K (400°C).

Muestra 0: Catalizador soportado Cr₂O₃/Al₂O₃ sin exponer.



La forma general de los espectros IR (Gráfico 3) corresponde al óxido de Cr(III) [12,13], con absorciones débiles superpuestas. La muestra de catalizador sin exponer presenta un espectro con máximos más nítidos, pero la muestra que sólo adsorbió NO presenta máximos atenuados, sobre todo en la región de tensión del enlace Cr—O ($400\text{--}650\text{cm}^{-1}$).

De acuerdo a las referencias [12-19] se pudieron asignar tentativamente los picos de absorbancia resumidos en Tabla 2.

Tabla 2: Picos de absorbancia en el espectro IR de muestras de catalizador.

Especie	Rango característico (cm^{-1})	Número de onda observado (cm^{-1})			
		NO sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 923K (650°C)	NO+ CH_4 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 573K (300°C)	NO+ CH_4 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 673K (400°C)	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, sin exponer
—OH, Metal—OH (tensión)	3600 – 3200 [18]	3591	3591	3593	3589
		3547	3547	3547	3547
		3526	3526	3528	3524
		3504	3504	3504	3504
		3445	3446	3446	3448
C—H (tensión), débil	3000-2850 [14]	2959	2960	2959	2960
		2926	2926	2926	2924
		2854	2856	2854	2854
C—O (carbonato)	2400-2600 [14]	2376	2376	2374	2378
(no asignada)		2093-2095	2095	2095	-
(no asig.)		2044	2046	2046	-
M—NO lineal	Aprox. 1750 [19]	1742	1742	1742	-
M—NO angular	1720-1525 [19]	1651	1651	1651	-
(no asig.)		1524	1524	1524	1522
(no asig.)		1516	1516	1516	-
—NO ₂ (no conjugado) ó —NO puente	1490-1575 [15]	1493	1493	1493	-
	1490-1610 [19]				
(no asig.)		1176	-	-	-
Cr—O en Cr_2O_3	606, 504, 444, 412 [13]	442	442	442	444
		-	-	-	409

5.5. Fase computacional

Todos los trabajos se llevaron a cabo dentro de una supercelda, cuyas dimensiones son: base romboide 1x1 con vista 0001, (plano X-Y sobre el cual se añaden los átomos y moléculas), de 4.954 en eje x y 4.009 Å en eje y, compuesta por un cuadrante de 4.954 x 4.954 Å. Su altura es de 20 Å, conforme a la bibliografía de referencia [26].

Tabla 3: Espaciado entre capas atómicas del sustrato Cr₂O₃ (0001) luego del corte y optimización de la superficie mediante optimización electrónica.

Espacio entre capas	GGA (Å)	GGA (%)
Cr ₁ -O ₂	0.44	-53
O ₂ -Cr ₃	1.07	+14
Cr ₃ -Cr ₄	0.65	+70
Cr ₄ -O ₅	1.05	+12
O ₅ -Cr ₆	1.13	+12
Cr ₆ -Cr ₇	0.17	-56
Cr ₇ -O ₈	1.03	+10
O ₈ -Cr ₉	0.89	-5
Cr ₉ -Cr ₁₀	0.19	-5

- OH y grupos metoxilo (-O-CH₃) como se muestra en la Figura 1:

Cada capa de sustrato está compuesta por un átomo de Cromo, tres átomos de Oxígeno y un átomo de Cromo, cuyo espesor es de 2.263 Å.

La energía de adsorción de cada molécula de adsorbato se calcula como:

$$E_a = E(\text{Adsorbato/Cr}_2\text{O}_3) - E(\text{Adsorbato}) - E(\text{Cr}_2\text{O}_3)$$

El primer término es la energía de la configuración optimizada de la molécula de adsorbato relajada y ligada a la superficie limpia. El segundo término es la energía de la molécula de adsorbato optimizada en fase gaseosa (aislada) y el tercer término es la energía de la superficie optimizada. Con esta definición, se tiene que los valores negativos de E_a obtenidos son para las configuraciones estables.

En un comienzo se optimizaron las estructuras de cada molécula aislada: son los denominados “sistemas simples”: SO₂ sobre Cr₂O₃ (0001), CH₄ sobre Cr₂O₃ (0001), O₂ sobre Cr₂O₃ (0001), en estado molecular y disociativo, S sobre Cr₂O₃ (0001), CO sobre Cr₂O₃ (0001) y CO₂ sobre Cr₂O₃ (0001) [7]. Utilizando los resultados correspondientes a las geometrías más estables de estos sistemas, se adsorbieron moléculas de otras especies químicas, son los llamados “sistemas compuestos”:

- SO₂ sobre O₂ adsorbido previamente en Cr₂O₃ (0001), en estado molecular y disociativo
- CH₄ sobre O₂ adsorbido previamente en Cr₂O₃ (0001), en estado molecular y disociativo
- O₂ en estado molecular sobre SO₂, adsorbido previamente en Cr₂O₃ (0001)

En una primera etapa, los trabajos fueron realizados mediante pseudopotenciales basados en la Aproximación de Densidad Local (LDA). Luego, con la finalidad de lograr una mayor precisión, se emplearon pseudopotenciales de Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) [20-25].

- *CH₄ sobre O₂ molecular adsorbido previamente en Cr₂O₃ (0001)*: se estudió la adsorción de una molécula de metano, sobre la geometría más estable para la adsorción de una molécula de O₂ en estado molecular, sobre la superficie. No se encontró un resultado de geometría estable, por lo que el metano no se adsorbe sobre la molécula de O₂ adsorbida sobre Cr₂O₃ (0001).
- *CH₄ sobre O₂ disociativo adsorbido previamente en Cr₂O₃ (0001)*: se dispuso, en diferentes posiciones, una molécula de CH₄ sobre una molécula de O₂ adsorbida previamente en estado disociativo, sobre el sustrato en estudio. Para este estudio se empleó, como en el caso anterior, la geometría más estable del sistema simple O₂ disociativo sobre Cr₂O₃ (0001). Se obtuvo la disociación de la molécula de metano, y la formación de especies.

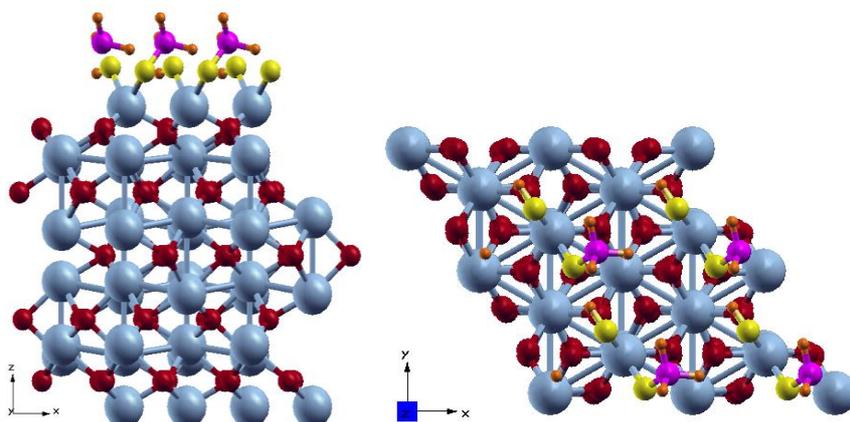


Figura 1: Geometría optimizada más estable del CH_4 sobre O_2 disociativo adsorbido en la superficie Cr_2O_3 (0001). Referencias: Gris: Cr, rojo: O del sustrato, amarillo: O del adsorbato, rosa: C, naranja: H.

La geometría más estable tiene una energía de -1.79 eV. La energía siguiente encontrada es de -1.4982 eV, cuya geometría de adsorción se muestra en la Figura 2.

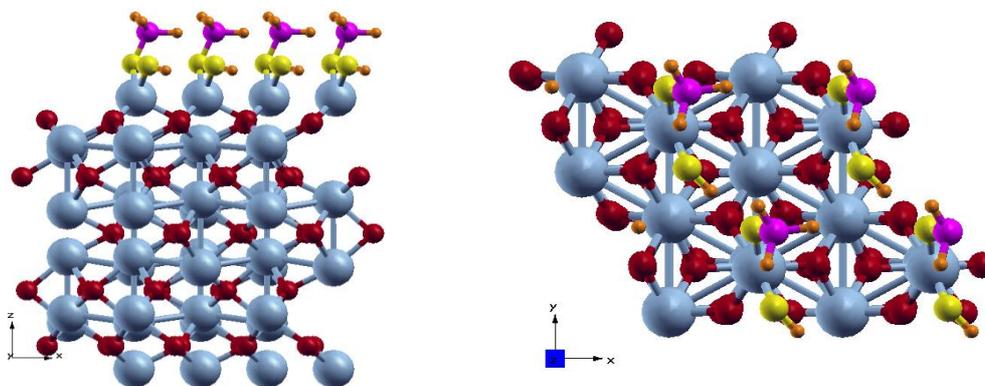


Figura 2. Geometría de adsorción ($E_a = -1.50$ eV) del CH_4 sobre O_2 disociativo previamente adsorbido en la superficie Cr_2O_3 (0001). Referencias: Gris: Cr, rojo: O del sustrato, amarillo: O del adsorbato, rosa: C, naranja: H.

- CH_4 sobre SO_2 , adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001): En la geometría de adsorción más estable, con una energía de -0.2758 eV, se obtiene la formación de un hidroxilo con un átomo de O de la tercera capa del sustrato, mientras que el azufre se une al grupo metilo (CH_3) y los oxígenos del SO_2 a los átomos de Cr de la superficie. La situación se muestra en la Figura 3.

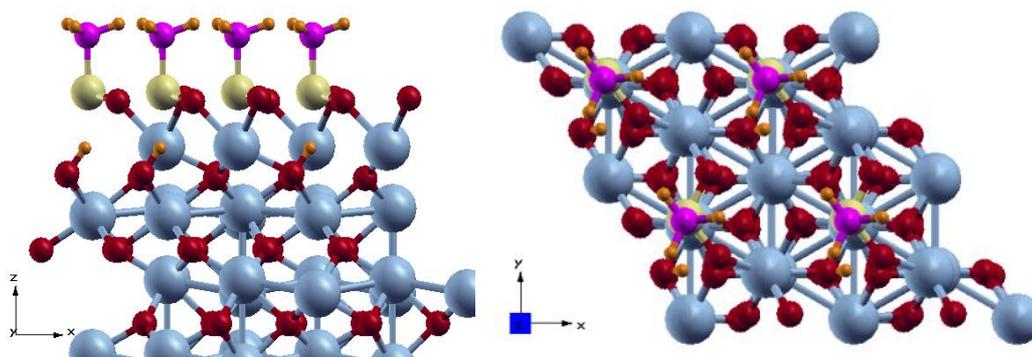


Figura 3. Geometría optimizada más estable del CH_4 sobre SO_2 previamente adsorbido en la superficie Cr_2O_3 (0001). Referencias: Gris: Cr, rojo: O del sustrato, amarillo: O del adsorbato, rosa: C, naranja: H.

- O_2 molecular sobre SO_2 , adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001): Se obtuvo una energía de adsorción de -1.00 eV para la configuración más estable, la disociación del oxígeno da lugar a la formación de la especie SO_3 en superficie.

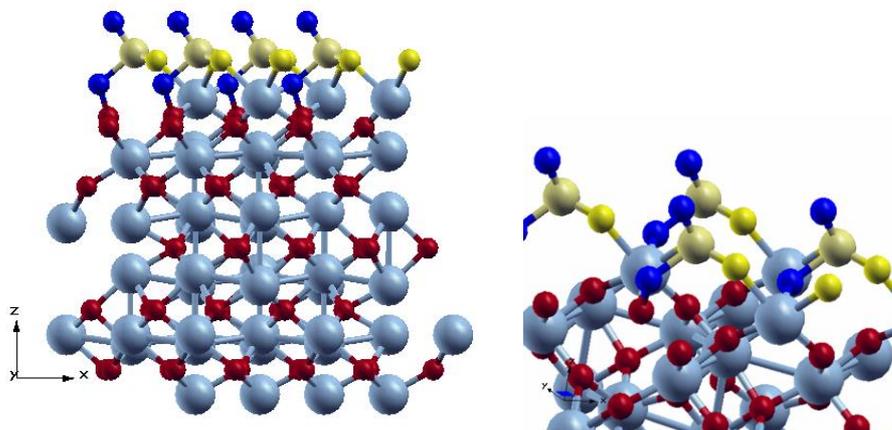


Figura 4. Geometría optimizada más estable del O_2 sobre SO_2 previamente adsorbido en la superficie Cr_2O_3 (0001). Referencias: Gris: Cr, rojo: O del sustrato, amarillo brillante: O del adsorbato O_2 , amarillo opaco: S, azul: O del SO_2 .

6. Conclusiones

Resultados experimentales:

- Cuando la relación de caudales de $NO:CH_4$ se encuentra en exceso (0.8:1) respecto a la relación estequiométrica, la eficiencia del catalizador llega al 95% a 573 K (300°C). Esta eficacia es del 80% si la relación de caudales empleada es de 2.7:1.
- Para la misma relación 2.7:1, la temperatura de trabajo es 100K mayor, la eficiencia disminuye al 62,5%.
- En la reacción entre NO y CH_4 a 673 K (400°C) en proporción molar 2.7:1, no se observa salida de dióxido de carbono.
- La eficiencia inicial del catalizador se mantiene en al menos un ciclo de adsorción.
- En promedio las muestras desorbieron el 0,0003% de la masa de NO retenida en las respectivas experiencias de adsorción. Esto indica que el NO pudo haber sido convertido (reducido) o bien retenido como nitritos o nitratos superficiales.
- Empleando una relación de caudales de $NO:CH_4$ de 2,7:1, se obtiene desorción de NO a temperaturas menores que la muestra expuesta únicamente a un caudal de NO , de 250 ml/min. De este resultado se deduce que la energía de adsorción de NO en presencia de CH_4 puede ser menor que la energía involucrada en la adsorción de NO únicamente sobre el sustrato. En la próxima etapa se estudiará con mayor grado de profundidad.
- Los espectros FTIR tienen la forma general del Cr_2O_3 , con absorciones debidas a hidroxilos sobre metal ($3200-3600cm^{-1}$). Las muestras expuestas presentan absorciones débiles de nitrosilo lineal y angular sobre metal.
- El espectro FTIR de la muestra que sólo tuvo pasaje de NO presenta los máximos de absorbancia en la región del Cr_2O_3 ($400-650 cm^{-1}$) relativamente más atenuados respecto a las demás muestras (expuestas a condiciones reductoras o sin exposición).
- En la región correspondiente a nitrosilos y carbonilos ($1000-2000 cm^{-1}$) el catalizador sin exponer presenta picos de absorbancia nítidos mientras que las muestras expuestas presentan bandas.
- Para un mismo máximo de absorbancia, el catalizador sin exponer presenta desplazamientos de 2-5 cm^{-1} hacia números de onda mayores o menores, respecto a las muestras de catalizador expuesto.

Resultados teóricos:

- El CH_4 no se adsorbe sobre Cr_2O_3 (0001) de manera estable, la presencia de oxígeno adsorbido en forma molecular no favorece la adsorción. Sin embargo en presencia de dióxido de azufre u oxígeno atómico puede descomponerse

dando lugar a la formación de especies hidroxilo, grupos metilo adsorbidos sobre átomos de azufre y/o grupos metoxilo (R-O-CH₃).

- El SO₂ se adsorbe dando lugar a la formación de especies sulfito involucrando átomos de oxígeno superficiales o previamente adsorbidos. No se observa la formación de especies sulfato.
- La adsorción de O₂ en presencia de SO₂, favorece la disociación del oxígeno para dar lugar a la formación de especies sulfito.
- El O₂ se adsorbe sobre este sustrato tanto en estado molecular como disociativo, prácticamente con la misma energía. La configuración más estable se obtiene con los dos átomos sobre un mismo átomo de Cr. En presencia de SO₂, el oxígeno se adsorbe disociándose y dando lugar a la formación de especies sulfito.
- En un trabajo anterior [8-9] se demostró experimentalmente que la presencia de SO₂ activa la superficie del catalizador favoreciendo la disociación de oxígeno, y la descomposición de metano.
- Estudios espectroscópicos FT-IR sobre muestras de catalizadores utilizados en las reacciones de CH₄, SO₂ y O₂, y de CH₄ y O₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ permitieron identificar especies hidroxilo y metilo como las halladas en este trabajo, como así también productos de deshidrogenaciones adicionales del metano.
- La estabilidad de la molécula de oxígeno adsorbida sobre la superficie Cr₂O₃ puede estar afectando la interacción del SO₂ en fase gaseosa con el oxígeno adsorbido y merece un estudio más detallado que será presentado en un trabajo posterior.
- El tamaño de la celda utilizada en los cálculos, así como la existencia de condiciones de contorno periódicas simulan condiciones experimentales con un cubrimiento elevado de los adsorbatos. También los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo y flujo continuo, bajo condiciones que no pueden compararse directamente con las teóricas. Sin embargo comparaciones previas sobre la desorción de SO₂ arrojan conclusiones confiables de cálculos basados en DFT+U [8].
- Por lo tanto se concluye que estos cálculos pueden proveer información útil sobre las etapas elementales de las reacciones de CH₄, SO₂ y O₂, y de CH₄ y O₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ con el propósito de establecer el mecanismo de la reacción.

7. Referencias

1. Bahamonde, A.: “Eliminación de NO_x en gases de combustión. Reducción Catalítica Selectiva”, Instituto de Catálisis y Petroquímica, Madrid, España (2003).
2. Coria, I.D.; Medina, S.; Rodríguez Ramos, I.; Guerrero Ruiz, A.: “Estudio comparativo de la retención del SO₂ en diferentes óxidos de metales de transición soportados en alúmina”, Facultad de Química e Ingeniería, UCA Rosario, Argentina (2003).
3. Coria, I.D.; S. Medina, S.; Hernández Guiance, S.N.; Malik, Y.: “Reducción de los niveles de SO₂ con CH₄, a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr₂O₃ soportado en alúmina”, Facultad de Química e Ingeniería, UCA Rosario, Argentina (2005).
4. Coria, I.D.; S. Medina, S.; Hernández Guiance, S.N.; Malik, Y.: “Estudio de la reducción de SO₂ con CH₄ en presencia de O₂ a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr₂O₃ soportado en alúmina”, Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2007).
5. Hernández Guiance, S.: “Tesis doctoral: Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ en presencia de CH₄ a altas temperaturas”, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata – CONICET, La Plata, Argentina (2015).
6. Coria, I. D.; Carattoli, O.; Hernández Guiance, S.; Hamann, D.: “Estudio de la factibilidad de aplicación, a escala planta piloto, del catalizador Cr₂O₃ soportado en alúmina en la reducción de emisión de SO₂ a la atmósfera, proveniente de fuentes fijas”. Energeia, N°10, 10-23. Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2012).
7. Hernández Guiance, S.: “TESIS: ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA ADSORCIÓN Y REDUCCIÓN CATALÍTICA DE SO₂ SOBRE Cr₂O₃/Al₂O₃ EN PRESENCIA DE CH₄ Y O₂ a altas TEMPERATURAS”, Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina (2016).

8. V.A. Ranea, S.N. Hernández, S. Medina, I.M. Irurzun, I.D. Coria, E.E. Mola: "Formation of sulfite-like species on Cr_2O_3 after SO_2 chemisorption" Surface Science, 605 (2011) 489-493.
9. Mola, E. E., Ranea, V. A., Irurzun, I. M., Coria, I. D., Hernández, S. N., Medina, S.: "Quimisorción de dióxido de azufre sobre óxido de cromo" Energeia, Año 9, n°9, 2011.
10. Coria, I. D.; Carattoli, O.; Hernández Guiance, S.; Hamann, D.: "Estudio a escala laboratorio y planta piloto, de la adsorción de NO y SO_2 sobre Cr_2O_3/Al_2O_3 a altas temperaturas, provenientes de fuentes fijas" Energeia, N°13. Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2015).
11. Desikusumastuti, A.; Qin, Z.; Happel, M. et al.: Nitrite and nitrate formation on model NO_x storage materials: on the influence of particle size and composition. Physical Chemistry Chemical Physics, 11, 2514-2524 (2009).
12. National Institute of Standards and Technology (NIST): Chromium Oxide. En: Libro del Web de Química, Base de datos de referencia estándar N° 69. Acceso: febrero 2017.
13. Database of ATR-FT-IR spectra of various materials. En: Vahur, S., Teearu, A., Peets, P. et al.: ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm^{-1} . Analytical and Bioanalytical Chemistry 408: 3373 (2016).
14. Rubinson K.A., Rubinson J.F., *Análisis Instrumental*, Ed. Pearson Educación, 2000.
15. Colthup, N: Carta de correlación de frecuencias IR de grupo. En: Skoog, D., Holler, F., Nieman, T.: *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw-Hill, Madrid, 2001.
16. Peri, J. B.: Infrared study of nitric oxide and carbon monoxide adsorbed on Chromia/Alumina. J. Phys. Chem. 1974, 78 (6), pp. 588-594.
17. Lunsford, J.H.: EPR and IR studies of surface nitrosyl complexes. En: The catalytic chemistry of nitrogen oxides. Richard Klimisch, ed. Springer Science & Business Media, 2012.
18. Hamidzadeh, M., et al: Effect of transition metal support catalysts in NO removal reaction. Oriental Journal of Chemistry, 32, N°1 (2016).
19. De La Cruz, C.; Sheppard, N.: A structure based analysis of the vibrational spectra of nitrosyl ligands in transition-metal coordination complexes and clusters. Spectrochim. Acta A Mol. Biol. Spectrosc. 78(1):7-28 (2011).
20. Manual VASP. Vienna, Austria (2009).
21. Barrera, M.S.M., Sanz, J. F., Alvarez, L., Odriozola, J., Phys. Rev. B 58 6057 -6062 (1998).
22. Cline, J., Rigos, A., Arias, T., J. Phys. Chem. B 104 6195-6201 (2000).
23. Wang, X., Smith, J., Phys. Rev. B 68 201402 (2003).
24. Rohrbach, A., Hafner, J., Kresse, G., Phys. Rev. B 70 125426 (2004).
25. Shi, S., Wysocki, A., Belashchenko, A., Phys. Rev. B 79 104404 (2009).
26. Wyckoff, *Crystal Structures*. Vols. 1-4. Wiley, N. York, EUA (1963).
27. Perdew, J., Zunger, A., Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
28. Rohrbach, A., Hafner, J., Kresse, G., Phys. Rev. B 70 (2004) 125426.
29. Hernandez Guiance, S. N., Coria, I. D, Irurzun, M. I., Mola, E. E., Chemical Physics Letters 660 123-126 (2016).

Recuperación de botellas plásticas desechadas para el diseño y conformación elementos que integran partes componentes de un sistema constructivo, con el propósito de facilitar el aislamiento térmico de viviendas vulnerables. Analizado desde la ingeniería ambiental en el B° San Francisquito

Director: Espinosa Ana E, Integrantes:, D'Alleva Analía, Avendaño Micaela, Bitetti Vanina, Forestieri Sebastián. Colaboradores CEFEDER: Aradas María E.

ana_espinosa@uca.edu.ar

***Summary.** The project is based fundamentally on the value that a decent human life has the availability of adequate housing to the needs of those who inhabit it. The result is to achieve interior comfort for the purposes of positive daily health according to the "Ottawa Charter" and is a way to collaborate in order to avoid the accumulation of plastics in the environment. In order to do this, students from the team carried out fieldwork to provide information on the possibilities of incorporating some elements that make up parts of precarious housing or in vulnerable settlements, as alternative material obtained from the recycling of waste plastic bottles. Deepen this feasibility in a concrete situation. Respond with this research-action to the vision and mission of our institution, to approach the weakest who need answers and commitment on the part of the university community. As a result of this, new constructive technologies were revised using primarily plastic recycled materials to solve the construction of housing in general. To verify a new cycle for the plastics present in the wastes of the RSU-Rosario and the UCA Rosario Campus, as a contribution to the multidimensionality of sustainability. To grant added value to the same to their re-use and promote the collaborative work within the institution and interinstitutional with the purpose of designing recovery circuits, facilitating their processing and application. The academic scenario in which the project was based was the Environmental Engineering course of the University as the axis of knowledge generation and experiences in this problem, with an active role in the articulation of the set of interests that are manifested in the object of study. Like all action research, we find the "San Francisquito" Neighborhood as a field of application, mediated by the articulation with the EETPI School No. 2076 of the same name through the CEFEDER project "Urban Marginality and Civil Society Organizations" developed in the neighborhood in previous periods, with which we expanded alliances in order to produce synergy and consolidate efforts.*

Keywords: recovery, recycling, bottles, habitat, alliances, cooperation.

***Resumen.** El proyecto se basa fundamentalmente en el valor que tienen para una vida humana digna la disponibilidad de una vivienda adecuada a las necesidades de los que la habitan. El resultado es alcanzar el confort interior a los fines de una salud cotidiana positiva según la "Carta de Ottawa" y es un modo de colaborar con el fin de evitar la acumulación de plásticos en el ambiente. Para ello, con alumnos integrantes del equipo se realizaron trabajos de campo para relevar información sobre posibilidades de incorporar en algunos elementos que componen partes de viviendas precarias o en asentamientos vulnerables, como material alternativo obtenido a partir del reciclado de residuos de botellas plásticas. Profundizar dicha factibilidad en una situación concreta. Responder con esta investigación- acción a la visión y misión de nuestra institución, de acercarse a los más débiles que necesitan respuestas y compromiso por parte de la comunidad universitaria. En función de ello se revisaron nuevas tecnologías constructivas usando materiales primordialmente de reciclados plásticos para resolver la construcción de viviendas en general. Verificar un nuevo ciclo para los plásticos presentes en los desechos de los RSU- Rosario y del Campus UCA Rosario, como aporte a la multidimensionalidad de la sustentabilidad. Otorgarle valor agregado a los mismos ante su re-uso y promover el trabajo colaborativo al interior de la institución e interinstitucional con el propósito de diseñar circuitos de recupero, facilitando su*

procesamiento y aplicación. El escenario académico en el cual se radico el proyecto fue la carrera de Ingeniería Ambiental de la Universidad como eje de generación de conocimiento y experiencias en esta problemática, con un rol activo en la articulación del conjunto de intereses que se manifiestan en el objeto de estudio. Como toda investigación-acción localizamos como ámbito de aplicación el Barrio “San Francisquito”, mediado por la articulación con la Escuela EETPI N° 2076 del mismo nombre a través del proyecto del CEFEDER “Marginalidad Urbana y organizaciones de la sociedad civil”¹ desarrollado en el barrio en periodos anteriores, con el cual expandimos alianzas a los fines de producir sinergia y consolidar esfuerzos.

Palabras claves: *recuperación, reciclado, botellas, hábitat, alianzas, cooperación.*

El objeto de investigación de este proyecto se basa, entre otros factores, en el valor que tienen para una vida humana digna el acceso a la disponibilidad de una vivienda adecuada a las necesidades de los que la habitan. El fin es alcanzar el confort interior a los fines de una salud cotidiana positiva² y a modo de colaborar con la conservación del medio ambiente. Para ello, alumnos integrantes del mismo realizaron trabajos de campo para relevar información sobre posibilidades de incorporar materiales alternativos a partir del reciclado general de residuos plásticos –botellas- a incorporar en algunos elementos que componen partes de viviendas en riesgo social o en asentamientos vulnerables.

El objetivo principal es entonces, fundamentalmente, responder a la visión y misión de nuestra institución, de acercarse a los más débiles que necesitan respuestas y compromiso por parte de la comunidad universitaria. Los objetivos particulares que afianzaron la indagación fueron:

Revisar nuevas tecnologías constructivas usando materiales reciclados plásticos para resolver viviendas económicas o en situación de emergencia.

Permitir un nuevo ciclo para los plásticos presentes en los desechos, como aporte a la multidimensionalidad de la sustentabilidad.

Otorgar valor agregado a los residuos plástico al incorporarlos a un material que permita contribuir a mejorar el hábitat de familias con recursos limitados.

Promover un trabajo colaborativo al interior de la institución e interinstitucional con el propósito de diseñar circuitos de recupero, facilitando su procesamiento y aplicación.

Asegurar un destino y utilidad para los plásticos generados en el Campus UCA Rosario.

Promover a la carrera de Ingeniería Ambiental de la Universidad como eje de generación de conocimiento y experiencias en esta problemática, con un rol activo en la articulación del conjunto de intereses que se manifiestan en el objeto de estudio.

En función de ello localizamos nuestra investigación en el Barrio “San Francisquito”, mediante la articulación con la Escuela EETPI N° 2076 del mismo nombre a través del proyecto del CEFEDER “Marginalidad Urbana y organizaciones de la sociedad civil”³ desarrollado en el mismo barrio, con el cual expandimos alianzas a los fines de producir sinergia y focalizar esfuerzos.

En los acuerdos plasmados con este equipo se colaboró con el procesamiento de datos obtenidos de la encuesta realizada desde la Escuela mediada por los alumnos, de la cual se obtuvo interesante información sobre las viviendas que habitaban vecinos del barrio. Siguiendo otra línea de indagación se relevó sobre actividades relacionadas con la recolección, acopio y transformación de distintos plásticos y su uso como materia prima en diferentes productos y como estos aplicaron en distintas estrategias que facilitaron avanzar en la concreción de nuevas producciones que favorecen a materiales, elementos, piezas o componentes o sistemas constructivos. La incorporación de estos plásticos, los que en principio son residuos, adquiere valor por su recuperación como materia básica para la elaboración de materiales alternativos no tradicionales para la construcción.

¹ Marginalidad Urbana y Organizaciones de la Sociedad Civil en el Barrio San Francisquito de la ciudad de Rosario, Argentina, que se inició en marzo de 2014, dependiendo del Centro Franciscano de Estudios y Desarrollo Regional (CEFEDER)

² Carta de Ottawa. Salud positiva.

³ Marginalidad Urbana y Organizaciones de la Sociedad Civil en el Barrio San Francisquito de la ciudad de Rosario, Argentina, que se inició en marzo de 2014, dependiendo del Centro Franciscano de Estudios y Desarrollo Regional (CEFEDER)

Los informes elaborados hacen referencia a la importancia que tiene para la sociedad generar menores cantidades de residuos y asimismo acuerdan en señalar la necesidad de educar para crear hábitos que favorezcan una conducta adecuada con el trabajo conjunto de los distintos actores sociales- Estado, Empresas, Instituciones y Sociedad- con el firme propósito, como es el caso de Rosario, de lograr ser una ciudad más sustentable. Tomando esta reflexión nuestra escala de trabajo se centró, entonces en el Barrio, el cual posee la problemática de basurales espontáneos y/o clandestinos. Según las encuestas estos se ubican en diferentes esquinas y terrenos baldíos, siendo preocupantes los que se sitúan en asentamientos urbanos carenciados que se integran al mismo.

Con respecto al marco legal que respalda el proyecto, se relevó la ley nacional N° 25916 Ley de Gestión de Residuos Domiciliarios 2004, de Presupuestos Mínimos de Gestión Integral de Residuos Domiciliarios, describe sobre la Generación/Disposición Inicial/Disposición Final. Establece quien es la Autoridad de Aplicación: el Gobierno Nacional, pero la gestión es local. En la provincia de Santa Fe la Ley N° 13.055 es la de “Basura Cero”, por lo que en esta sintonía se aprueba la Ordenanza N° 8.335 homóloga que es llevada a cabo por la Subsecretaría de Medio Ambiente, Secretaría de Servicios Públicos y Medio Ambiente de la Municipalidad de Rosario

Sobre la exploración realizada con especialistas que desarrollaron procesos y técnicas que incorporan plásticos, ellos indican sobre las propiedades que estos poseen y que las mismas se transfieren al material de construcción, al ser incorporados en la elaboración de los mismos. Remarcan que contribuyen significativamente al confort y el ahorro de energía debido que aumentan el aislamiento térmico y sonoro, y al aliviar el peso del material con respecto al uso de elementos tradicionales disminuye el costo de transporte facilitando su manejo.

Consultando el documento sobre “Evaluación de la pobreza urbana desde un enfoque multidimensional” de ODSA⁴ en el espacio que habla de los derechos de integración social se evalúan seis (6) dimensiones de privaciones medidas a nivel de los hogares, entre ellas se encuentra la dimensión 4- Vivienda Digna. Sobre la cual explicita que se “se evalúa el tipo y los materiales que constituyen la vivienda por una parte, y por otra el espacio que tiene la misma, como indicadores asociados al derecho a una vivienda digna, el déficit en cualquiera de estos aspectos determina privación en la dimensión”⁵. En la misma ahonda en especificar dos (2) aspectos; hacinamiento y vivienda precaria sobre la cual describe que son aquellas que por su estructura o materialización constructiva no cumplen con las funciones básicas de aislamientos hidrófugo, térmico y acústico entre otras observaciones. Indica que entre ellas se encuentran “hogares que habitan en casillas, ranchos ò viviendas construidas materiales inadecuados ò sin revoques en las paredes”⁶.

En función del relevamiento realizado en el Barrio con la encuesta, se puso de manifiesto el tema de viviendas precarias, encontrado casillas o rancho de chapa extraída de la basura urbana en una zona en la cual se encuentra asentamientos con hogares de extrema pobreza. Diseminado por el territorio del mismo nos encontramos con viviendas de muros de poco espesor y sin revocar. Ello nos indica que la ciudad de Rosario y en particular el “B° San Francisquito” se encuentran comprendidos dentro de las evaluaciones realizadas por el ODSA lo que nos proporcionar elementos para el diagnóstico y seguimiento de la situación de viviendas asociadas a la pobreza, lo que permite realizar algunas mejoras en el tema aislaciones en función del objeto de estudio abordado ha desarrollar por la investigación. Ante este contexto, como miembros de la comunidad UCA nos vemos en el compromiso de gestionar nuestros residuos y aportar soluciones técnicas a sectores más vulnerables.

La propuesta del equipo se encuentra basada en las propiedades del plástico en general al ser incorporados como otros materiales que favorecen a elementos o partes constructivas o como capas adosadas a muros existentes; ello contribuye significativamente al ahorro de energía debido a que aumentan la aislación térmica. En el caso de conformar piezas pre-formadas o pre-fabricadas, alivianan el material respecto al uso de los componentes tradicionales disminuyendo el costo de transporte y facilitan su manejo en los montajes.

El compromiso está orientado a dar una solución alternativa, que vincule la problemáticas de las botellas plásticas en los RSU y la aislación de muros en viviendas. Ello se alcanza proponiendo un método de recolección y reciclado de botellas en diferentes lugares de generación incluyendo el bar de la UCA en el Campus Rosario. Razonamos que este conjunto de acciones disminuirá la disposición de los mismos en el relleno sanitario, con el beneficio que esto significa para la comunidad y el ambiente. Analizando otro

⁴EVALUACIÓN DE LA POBREZA URBANA DESDE UN ENFOQUE MULTIDIMENSIONAL BASADO EN DERECHOS 2010-2015. Agustín Salvia. Investigador Juan Ignacio Bonfiglio- Bs As Marzo 2016

⁵ Ídem RECUADRO 1: DEFINICIONES DE DIMENSIONES DE DERECHOS SOCIALES. Pág. 9.

⁶ Ídem RECUADRO 1. Pag. 10.

aspecto, la propuesta de utilizarlo como insumo para viviendas con materialización precaria, implica una solución a la confortabilidad interior de las mismas. En síntesis, es utilizar materiales no tradicionales, en este caso botellas plásticas procesadas mediante un modo de aplastado, las que permiten conformar un recubrimiento adosado en paralelo a los muros de ladrillos tradicionales que permita aumentar masa muraria en parte con cámara intersticial de aire, lo que favorece al confort interno, disminuyendo la temperatura interior de las habitaciones en este tipo de construcciones.

En términos generales, se reconoce que en el presente la utilización de plásticos reutilizables como materia prima en la mejora de viviendas no está demasiado difundida en el mercado de Argentina. A pesar de ello, registramos la existencia de una gran generación de residuos plásticos a cargo de la comunidad y unido a esto, se verifica la pre-ocupación por centros de investigación y universidades que consideran que los mismos pueden ser parte componente interesante en materiales para construir.

Cabe mencionar que la búsqueda sobre el estado de la cuestión y mediante la información obtenida, se ha tomado conocimiento sobre la producción de bloques a base de plásticos recuperados que proceden de la ciudad de Cali, Colombia y otros países de América Latina. Además se han relevado sistemas constructivos con botellas en su verdadera dimensión llenas de arena con las cuales construyen muros y losas, pero no se ha encontrado, el modo que propone este proyecto, para su uso y forma de ubicación adosada al mampuesto. Se rescata de estas experiencias las propiedades comprobadas por cada tipo de producción. En el caso de la presente investigación las botellas a utilizar son las de Politereftalato de Etileno, conocido como PET cuyas características de resistencia y rigidez es elevada al igual que la resistencia a la fluencia. Poseen, además, una realzada dureza de superficie y estabilidad dimensional; siendo muy apropiado para ser pulido con buenas propiedades de fricción por deslizamiento y resistencia a la abrasión. Entre otras a destacar su buen comportamiento como aislante eléctrico y alta resistencia a sustancias químicas, pero sensible a la hidrólisis. Con respecto a los datos técnicos a considerar los dividimos en los siguientes⁷:

Propiedades mecánicas a 23°C: peso específico 1,39 g/cm³, Resistencia a la tracción (Fluencia/Rotura): 900 Kg/cm², Resistencia a la compresión: 260 / 480 Kg/cm², Resistencia a la flexión: 1450 Kg/cm², Resistencia al choque sin estallar: > 50 Kg.cm/cm², Alargamiento a la rotura: 15%, Módulo de elasticidad (Tracción): 37000 Kg/cm², Dureza: 85 - 87 Shore D, Densidad PET cristalino (opaco): 1.4 g/cm³, Resistencia al desgaste por roce: Muy Buena⁸.

Propiedades térmicas: Calor específico: 0.25 Kcal/Kg.°C, Poder calorífico: 6.3 Kcal/Kg, Temperatura de fusión: 255°C, Permeabilidad al vapor de agua: 0.9 g/m.h.KPa, Coeficiente de dilatación lineal de 23 a 100°C: 0.00008 por °C, Coeficiente de conducción térmica: 0.25 Kcal/m.h.°C.⁹

Propiedades eléctricas: Absorción de humedad al aire: 0.25%, Resistencia superficial: > 10 a la 14 Ohm, Resistencia volumétrica: > 10 a la 15 Ohms-cm, Rigidez dieléctrica: 22 Kv/mm.¹⁰

Propiedades químicas: la Resistencia a ácidos débiles a temperatura ambiente y la Resistencia a álcalis débiles a temperatura ambiente, en ambas situaciones es buena, la radiación ultravioleta afecta la estructura. Para el comportamiento a la combustión: arde con mediana dificultad y al quemarlo: Gotea.¹¹

Este material se encuentra en botellas de bebidas de aguas en general, gaseosas, detergentes y otros envases, en sus diferentes unidades volumétricas, tales como 500 ml, 1lt, 1,5 lt, 2,25 lt, etc.

De los datos técnicos relevados los que se observa como importantes a tener en cuenta para la propuesta de investigación son: el peso específico 1,39 g/cm³ lo que permite manipularlo con facilidad a los fines de autoconstrucción aun en volúmenes importantes. Con respecto a las propiedades térmicas Coeficiente Conducción Térmica: 0.25 Kcal/m.h.°C y la Permeabilidad al vapor de agua: 0.9 g/m.h.KPa que verifican su aporte a la aislación hidráulica y térmica que se busca como solución para mejorar el comportamiento de muros al exterior en viviendas precarias. Con respecto a las propiedades eléctricas para la Absorción de humedad al aire es 0.25%, este dato es relevante por el hecho de la ubicación que se le da a los plásticos procesados como revestimiento de muros en contacto con exterior los que deben tener una aislación hidrófuga adecuada y hacia el interior dicho revestimiento se los debe proteger con revoques para evitar el contacto con la humedad relativa interior, existente por diferentes fuentes de aportes como las personas, la cocción, etc. En lo que respecta a las propiedades químicas la resistencia a álcalis débiles

⁷ Compendio de la construcción. Manual de Tablas y Formulas. Arq. Luis Fernández Ortega. Nobuko. 2008

⁸ Materioloteca. Perfil ambiental de los materiales. Editor Guillermo Canales. Autores: Beluzo N., Bellone L, Nocetti Fasolino L, Piccirelli j. diseño. 2015

⁹ Ídem 7-8

¹⁰ Ídem 8

¹¹ Datos extraídos del PID-ARQ111- FAPyD-UNR. Director Dr. Arq. Anibal Moline.

productos cementicios con agregados livianos de plásticos triturados provenientes de botellas y cajas plásticas. Estos miles de elementos fabricados a base de PET y HDPE, estiman que rescatan más de 10.000 toneladas que se desechan cada año, sólo analizando Georgetown. Las muestras de laboratorio se realizaron de acuerdo con la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM) en las porciones preestablecidas.

Indagando en práctica de producción se encuentra la Fábrica Woodstock, de Quilmes, provincia de Bs As. Esta elabora placas de revestimientos elaborados con PP proveniente de bolsas plásticas y paragolpes de autos, los que son triturados, luego mezclados con fibras de madera, lino o yute, para su aplicación en el mercado interno.

En la producción de Placas TEPLAK, son elaboradas con tetrabricks provenientes de envases de bebidas descartables molidos ligados con polímeros, estas son de amplia comercialización en Argentina. A nivel internacional se localiza entre el más variado abanico de posibilidades a ECOBLOCK, Facultad Arquitectura -Universidad de la República de Uruguay. SAWYERS John. Invención patentada. "Method for recycling plastic into cementitious building products". PRUSINSKI Richard. Invención patentada "Thermoplastic polymer concrete structure and method".

En la mayoría de los casos analizados al realizar la comparación con viviendas construidas con sistemas tradicionales y/o convencionales al incorporar plásticos mejora el confort térmico necesario para la habitabilidad humana porque corrige la capacidad térmica, refuerza la aislación hidráulica para muros al exterior y remplazando el agregado pétreo de una placa de hormigón común, por estos materiales más livianos, lo que disminuye el pesos de la misma.

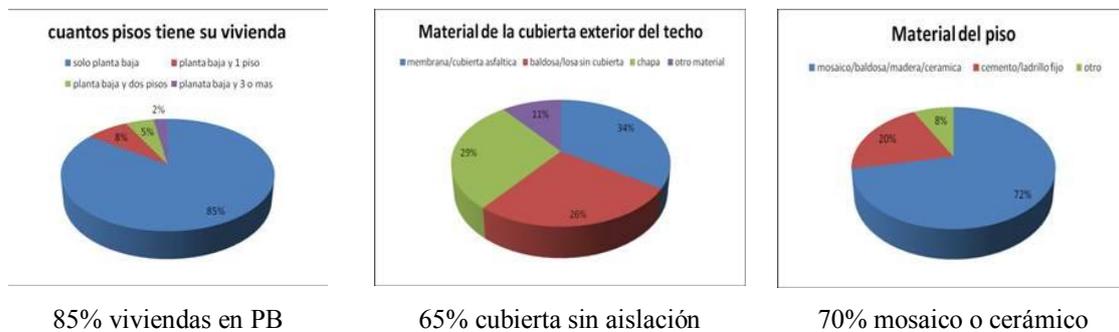
Entre todos los trabajos mencionados, analizados como antecedentes, ellos han utilizado materiales plásticos descartables en elementos constructivos. En algunos casos se han obtenido productos de alta calidad utilizando tecnologías complejas, con procesos altamente mecanizados y automatizados, impracticables, por su alto costo, para viviendas económicas y/o en riesgo social.

3-Trabajar en el ámbito del CEFEDER con la EETPI N° 2076 San Francisquito, asociando la investigación a proyectos de alumnos cuyas familias pertenecen al Barrio del mismo nombre.

La posibilidad brindada por medio del CEFEDER en el vínculo facilitado con la Escuela fortaleció el proyecto abriendo un espacio de experimentación compartido con la aplicación factible que permite ensayar la propuesta, en principio en un muro de un aula con problemas de aislación por su orientación al oeste, lo que admite realizar las mediciones del comportamiento del revestimiento de plásticos que se la ha adosado. A partir de esta rutina hacer extensiva a viviendas del vecindario que se encuentren relacionadas con los alumnos, solicitando la colaboración de los padres con oficio de albañil a los fines de socializar la técnica.

4-Seleccionar el sistema o material más adecuado en función de la población vinculada al proyecto a la cual se ha de transferir la experiencia con su resultados.

Nuestra investigación observa en utilizar la tecnología más adecuada y accesible, de fácil comprensión y aprendizaje, promotora de oficio adecuada para la mejora interior en viviendas económicas, de emergencia o en riesgo. Ello involucra promover sinergia con el CEFEDER vinculando el objeto de investigación con las encuestas realizadas sobre "Vivienda y hábitat".



Sí bien las mismas fueron de suma utilidad al grupo por los aportes, en ellas no fue formulada la "pregunta" sobre el material que componían los techos y los muros de cierre al exterior o lo que se

denomina “la envolvente”. En función de la necesidad de conocer la situación de estos dos componentes principales del hábitat, se realizó un relevamiento mediante observación y registro a los fines de detectar dicha constitución. De lo informado se verifica que predomina el muro de ladrillos cerámicos huecos de 12 cm esp., de ladrillos comunes de 15 cm ó 30 cm esp. y bloques hormigón de 20 cm de esp. Los que no resuelven el problema de la transmitancia térmica

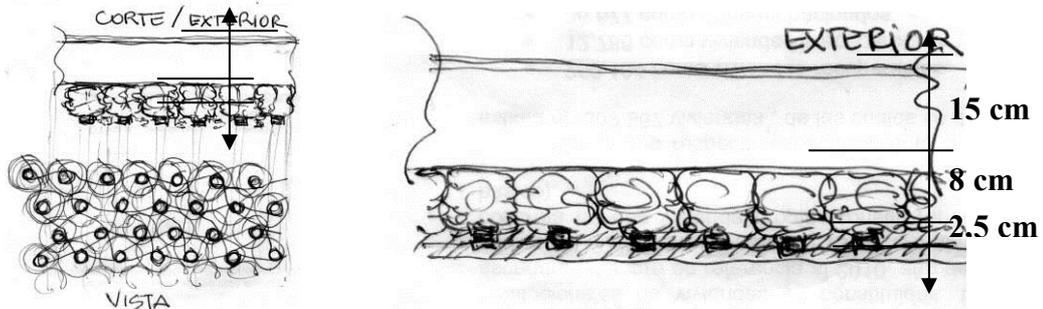
5-Realizar prácticas en la comunidad educativa de San Francisquito con alumnos de Ingeniería Ambiental aplicando a modo de ensayo los avances obtenidos considerando que los mismos sean apropiables y apropiados para la comunidad de referencia

Los alumnos de la escuela en su “Taller de Inventos” habían diseñado un aplastador con otro fin. Este permite que se le coloque una botella parada, de altura variable de acuerdo a las que se encuentran en la basura. Una vez ubicada en el aplastador, con el menor esfuerzo se puede reducir la altura alrededor de 1/3 de la normal. La pieza obtenida puede adosarse a muros existentes, sobre todo que dan al exterior. Se acuerda trabajar en conjunto reproduciendo el apostador para obtener la materia prima que requiere el proyecto



APLASTADOR BOTELLA DE 500 ML PROCESADA

Cualquier persona puede realizar la práctica para obtener el material con facilidad y sin esfuerzo. Cada unidad se la coloca apoyada del lado interior de un muro que da al exterior, apoyadas unas con otras y se las vincula con alambre fino de atar a los fines de tejer una urdimbre, que las solidarice.



CORTE HORIZONTAL MURO

En función de lo experimentado, se razona su facilidad de producción y de colocación, lo que resulta de gran interés para familias con viviendas precarias y/o limitada en los materiales que la componen, porque les permite la autoconstrucción e incluso integra el tema de género. Otra ventaja que se presenta es la posibilidad de autogestión dada la simpleza del método que permite la producción del material base. Con esta materialización cubrimos la necesidad de una ambiente interior en las viviendas con “salud positiva” en el cual la propiedad individual se entiende desde un interés colectivo que es el sustento de nuestro planteo y nuestro pilar basado en la autoconstrucción-autogestión. A ello le sumamos el trabajo cooperativo mediante la modalidad de colaboración solidaria, lo que conforma una estructura indisoluble.¹³

¹³ Francisco y los movimientos populares: Tierra, Techo y Trabajo. 505 Junio 2015

Según la Carta de Ottawa¹⁴ “las condiciones y requisitos para la salud son: la paz, la educación, la vivienda, la alimentación, la renta, un ecosistema estable, la justicia social y la equidad. Cualquier mejora de la salud ha de basarse necesariamente en estos prerequisites”. Son los que permiten la promoción de la salud. Interpretando la idea que subyace y mejorando las condiciones interiores de los locales de la vivienda, alcanzado un ámbito mas estable en temperatura interior con Δt °C de marcada diferencia con el exterior en las estaciones mas duras invierno- verano, contribuimos al bienestar de la familia.

La autogestión y la autoconstrucción al internalizar en el pensamiento del equipo no deben ser vistas como hechos aislados sino como actos de cooperación entre vecinos lo que responde esencialmente a un colectivo. Ello lo trabajamos integrando el proyecto a la escuela lo que tuvo resultados inmediatos en el Director y el grupo de alumnos, lo que incide en el crecimiento individual de los que se han asociado, en la profundización de la identidad de la escuela con el barrio y de su presencia como institución confiable en el más amplio sentido de la palabra.

Ello conduce a entender cuáles son algunas de las causales de problemas de violencia en las relaciones, por ejemplo la ausencia de bienestar en el habitar de modo precario es lo que altera el descanso, la convivencia y es desde ese lugar que intentamos generar, a través de la interacción con la escuela, sus alumnos y la vecindad una base social de radicación de la propuesta de materialización que es una alternativa entre otras. Propuestas que intenta aportar confort mediante dos elementos vitales que son la información y la formación en base a la técnica y procedimiento indagado con posibilidad de aplicación fehaciente en viviendas del barrio promovidas desde la escuela a través de sus alumnos con la colaboración de los padres que en principio conocen el oficio y de aquellos interesados en aprenderlo.

La experiencia de la autoconstrucción-autogestión es un elemento válido y básico no solo para mejorar el estado de las viviendas, sino que nos debe conducir para crear lazos de confianza y cooperación con la escuela como escenario primordial identificado como tal, con los alumnos en su rol protagónico de multiplicadores de ideas y experiencias sumado a los vecinos receptores de las mejoras que facilita dicha técnica. Como las botellas comienzan a poseer un valor de re-uso primordial para las familias, dejan de estar presente en los basurales emergentes en algunas esquinas y terrenos vacíos del barrio, bajando el impacto que estos generan. Los mismos vecinos son quienes las extraen del abandono para un nuevo circuito de uso, donde la escuela es un cetro receptor y en alianza con el Distrito Municipal correspondiente, este puede ser un importante socio acopiador. Retomado el objeto a investigar pudimos verificar que los plásticos de los envases se pueden fundir sin que sus propiedades originales se alteren en demasía o se aplican a procesos físico-mecánicos de trituración, obteniendo diferentes granulometrías, o se los aplasta, lo fundamental es que todos estos procesos permiten su re-utilización.

MOLIENDAS TRADICIONAL

MATERIAL PROCESADO



PEAD



PVC



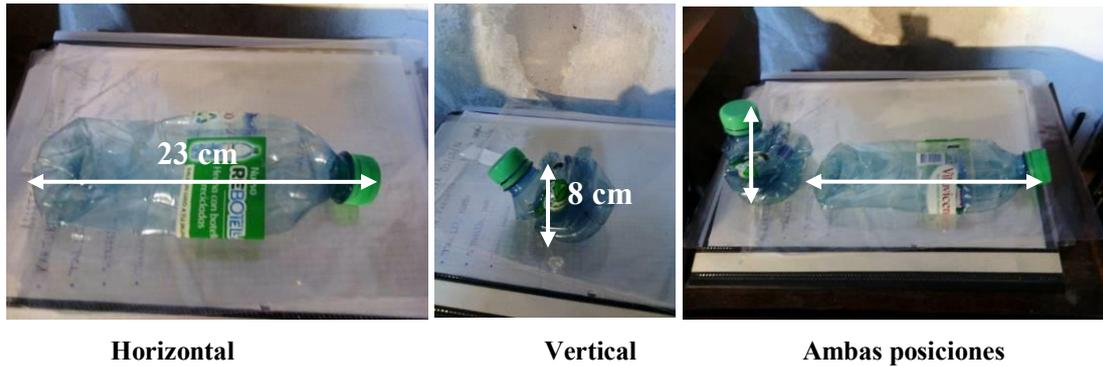
PET



Perlas plástico reciclado

MATERIAL TRABAJADO desde el PROYECTO – MODO de APLASTADO

¹⁴ Conferencia Internacional sobre la Promoción de la Salud, objetivo "Salud para Todos en el año 2.000".



Logros alcanzados en las etapas transitadas:

Tecnológico: Componer un muro existente con estas piezas mediante una técnica y practica constructiva que permite mejorar la aislación térmica y con resistencia mecánica suficiente para cumplir la función de cerramiento mixto. Se aplican procedimientos de elaboración que son posibles en la autogestión por parte de los habitantes de la vivienda. Es una tecnología apropiable

Ambiental: Colabora en reducir un % de plásticos en RSU. Se utilizan como materia prima en materiales reciclados. Inicia nuevo ciclo. Permite el uso racional de estos recursos disponibles en lugar de enterrarlos, quemarlos o acumularlos al aire libre basurales vecinales.

Económico: Mejora sustancialmente los costos en la producción de muros existentes que se vuelven mixtos, por la incorporación de materiales reciclados de bajo costo.

Social: Facilita los autoconstructores con material procesado por ellos mismos conociendo técnica y procedimiento y bajando el consumo de materiales tradicionales.

De Género: Es una técnica constructiva apta para mujeres, por la liviandad de los componentes que se combinan.

Dialogo entre Fe y Ciencia: en clave con la propuesta de nuestro “Rector” en la UCA aportar a la “reflexión grupal interdisciplinaria” en torno de “Estrategias para construir una cultura del encuentro en Argentina” y “Propuestas para una mejor calidad de vida en Argentina, en un sector de San Francisquito”.

Bibliografía

- Escuela San Francisquito - CEFEDER - Facultad de Química e Ingeniería del Rosario – UCA. Pensando en nuestro barrio.... Podemos decir.... Marginalidad urbana y organizaciones de la sociedad civil en el Barrio San Francisquito de la ciudad de Rosario.
- EVALUACIÓN DE LA POBREZA URBANA DESDE UN ENFOQUE MULTIDIMENSIONAL BASADO EN DERECHOS 2010-2015. Coordinador del estudio: Agustín Salvia. Investigador responsable: Juan Ignacio Bonfiglio- Bs As Marzo 2016-
- Francisco y los movimientos populares: Tierra, Techo y Trabajo. 505 Junio 2015. América Latina en movimiento. 20 Sobre la Autogestión. Walter De los Santos,
- Carta de Ottawa. 21 de noviembre de 1986. Conferencia Internacional sobre la Promoción de la Salud, objetivo "Salud para Todos en el año 2.000"
- Plástico en la Construcción. Año 14. N° 24, N° 25, N° 26. Septiembre 2009. Directora: Emma D. Fiorentino. Subdirectora: Mara Alterni. Nivel: Técnico-Industrial/Comercial. RPI N° 778-384. ISSN 1515-9019.
- Aplicación de material plástico reciclado en elementos constructivos a base de cemento; GAGGINO Rosana, ARGUELLO Ricardo, BERRETTA Horacio. IV Encuentro Nacional y II Latinoamericano. Edificaciones y comunidades sustentables. Campo Grande, Brasil. 2007. Ed. Universidad Federal de Mato Grosso do Sul. Edición digital.
- Un material no tradicional usado de manera tradicional; María Rosa Sánchez de Colacelli y Angel Marcelo Costilla.

- Influencia del Polietileno de Alta Densidad (PEAD) usado como adición en el mortero de cemento; Gómez, M. S.; Carvajal, A. M.; Santelices, V. En Revista de la Construcción Volumen 10 N° 3 - 2011 p. 110-121. Versión On-line. Reporte técnico Technical Report # 42.
- Compendio de la construcción. Manual de Tablas y Formulas. Arq. Luis Fernández Ortega. Nobuko. 2008
- Materioloteca. Perfil ambiental de los materiales. Editor Guillermo Canales. Autores: Beluzo N., Bellone L, Nocetti Fasolino L, Piccirelli j. diseño. 2015

Dispersión de contaminantes en cursos de agua. Estudios en el río Chumbao, Perú

W. Quispe Prado^{1#,2}, L. Herrera¹, J. Sichez Muñoz², M. Parodi^{1,3}, M. Matar^{1,3}, J. Gomez Insausti¹, G. Calcagno^{1*}, L. Barrea¹, M. Mechni¹ y E. Luccini^{1,4}

¹ Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina. ^{1#}Egresado de la Maestría en Ingeniería Ambiental y Desarrollo Sustentable. ^{1*} Alumna de grado adscripta al proyecto.

² Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional José María Arguedas, Perú.

³ Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Universidad Nacional de Rosario, Argentina.

⁴ CONICET - Centro de Excelencia en Productos y Procesos de la Provincia de Córdoba (CEPROCOR), Santa María de Punilla, Córdoba, Argentina.

Resumen. Se estudia el modo de dispersión de un dado contaminante vertido en un curso de agua mediante un método experimental consistente en el uso de un "marcador" o sustancia "traza". Se aplica en un tramo de 100 metros del río Chumbao en la Provincia de Andahuaylas, Perú. En la práctica, el marcador utilizado es una solución de sal común (cloruro de sodio) vertido mediante un tubo de dos pulgadas, recolectando las muestras tramo abajo cada 30 segundos. Analizando la conductividad eléctrica de las muestras se estima la concentración de marcador en cada punto de recolección, y con ello los posibles valores de los parámetros de dispersión de un eventual contaminante sobre el río. Se comprueba que un modelo simple de dispersión gaussiana representa de un modo suficientemente preciso las condiciones observadas.

Palabras Clave. Contaminantes en ríos; Transporte y modelos de dispersión de contaminantes en agua; Trazadores; Río Chumbao; Perú.

DISPERSION OF CONTAMINANTS IN WATER COURSES. STUDIES IN CHUMBABO RIVER, PERÚ.

Abstract. The dispersion of a given contaminant poured in a water course is studied through an experimental method consistent in the use of a "marker" or "trace" substance. It is applied in a 100 m section of Chumbao River in Andahuaylas Province, Perú. In practice, the used tracer is a common salt (sodium chloride) solution poured through a two-inch tube, collecting samples at the end of the section at a rate of 30 seconds. The concentration of tracer at each collection point is estimated by analyzing the electric conductivity of the samples, and from them the possible values of the dispersion parameters of an eventual contaminant on the river. It is verified that a simple Gaussian dispersion model is precise enough to represent the observed conditions.

Keywords. Contaminants on rivers; Transport and models of contaminant dispersion in water; Tracers; Chumbao River; Perú.

1. Introducción

Para el estudio de dispersión de contaminantes en un curso de agua se utilizan "trazadores". Un trazador es una sustancia específica que sirve para "marcar" una sustancia, un objeto o una fase, para después seguirlo a través del sistema, o analizarlo después que ha abandonado el sistema (Espinoza, Vinicio, & Zavaleta, 2013).

Un trazador debe cumplir como mínimo dos requisitos fundamentales:

- 1) Comportarse de un modo igual o similar al material marcado.

- 2) Tener por lo menos una propiedad que lo distinga del material marcado, de forma que sea fácilmente detectable.

En un río, un trazador ideal deberá moverse a la misma velocidad que el agua, permitiendo determinar el mayor número de factores de flujo y cumpliendo las siguientes condiciones:

- 1) Estabilidad química y biológica en el agua ensayada.
- 2) Interacción nula y no retención en el terreno, débil absorción y adsorción.
- 3) Inalterabilidad del flujo superficial.
- 4) Fácil detección cualitativa y cuantitativa, incluso a baja concentración.
- 5) Ausencia o muy bajas concentraciones en las aguas naturales.
- 6) No toxicidad hacia los seres vivos.
- 7) Facilidad en el transporte y manejo.
- 8) Disponibilidad económica así como en el mercado.

En este trabajo se desarrollan estudios experimentales mediante trazadores y simulación numérica de la dispersión de contaminantes en el río Chumbao, provincia de Andahuaylas en la región Apurímac, Perú, constituyendo parte del desarrollo de la tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental y Desarrollo Sustentable del Ing. Wilber Quispe Prado.

2. Materiales y métodos

2.1 Ubicación geográfica

La figura 1 muestra la ubicación geográfica de la Provincia de Andahuaylas en la región Apurímac, Perú, surcada por el río Chumbao que es el objeto de estudio en el presente trabajo.

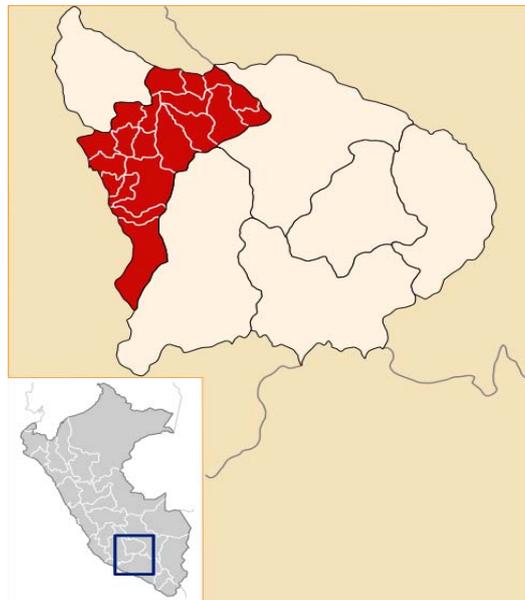


Figura 1. Ubicación geográfica de la Provincia de Andahuaylas en la región Apurímac, Perú.

2.2 Desarrollo experimental

Selección de tramo del río

Para el trabajo de campo se seleccionó un tramo del río Chumbao con las siguientes características:

- Estable, libre de rocas, plantas y otras obstrucciones que puedan crear turbulencia.
- Lecho plano, uniforme y estable para reducir componentes verticales de velocidad.

Acorde a dichas condiciones se eligió un tramo de río Chumbao sobre la Av. Manco Capac del distrito de Talavera, como se observa en la figura 2.

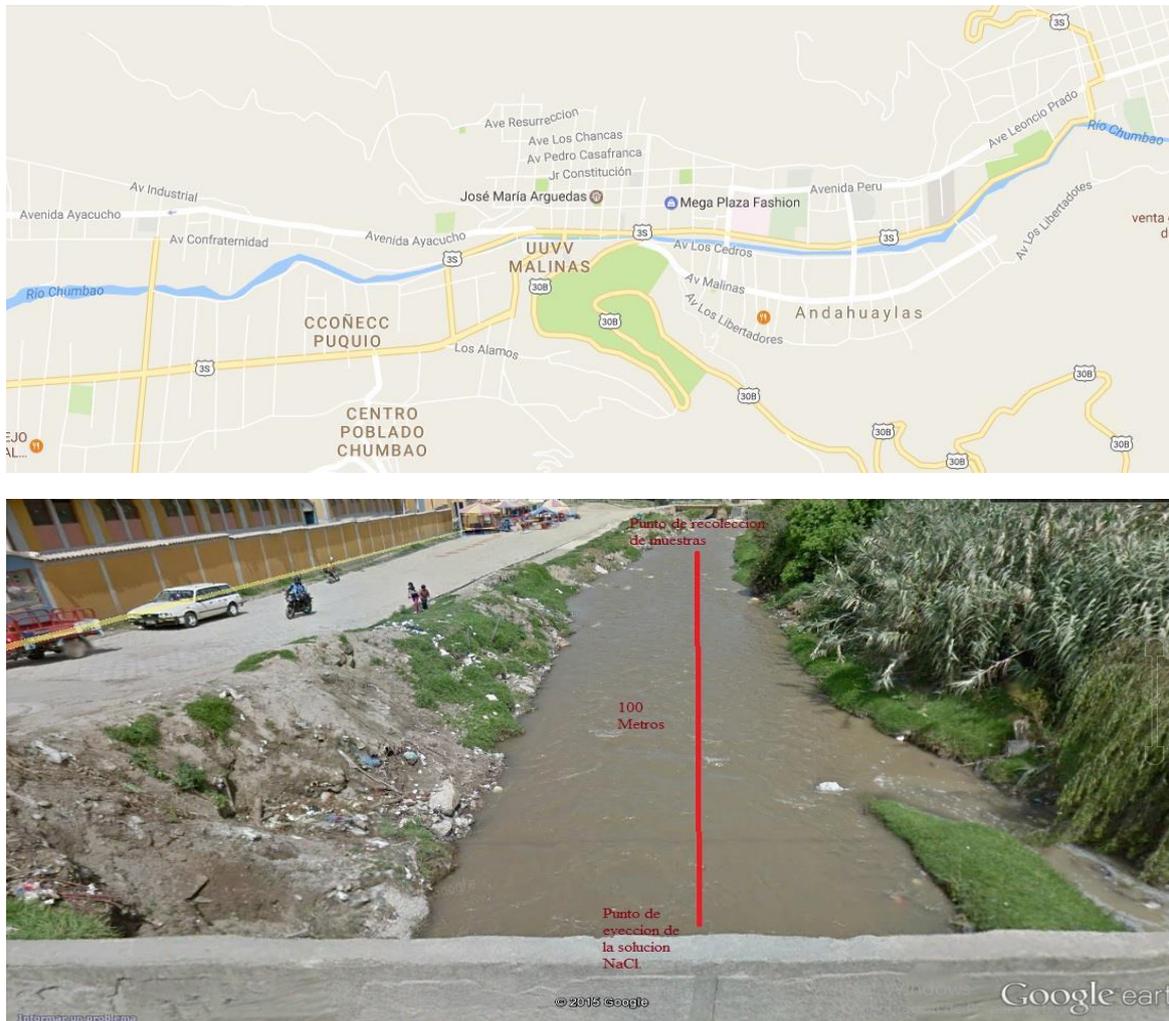


Figura 2. (superior) Mapa del recorrido del río Chumbao por la localidad de Andahuaylas. (inferior) Registro fotográfico y zonas de referencia sobre el río donde se realizaron la inyección del marcador y la recolección de muestras.

La primera actividad realizada en campo fue la limpieza de la sección de aforo, quitando cualquier obstáculo (ramas, piedras, lama, maleza, etc.) que dificulte la medición o que incida en la velocidad o corriente normal del vertido. El ancho de la sección de aforo seleccionada se realizó mediante cinta métrica. Una vez definidas las verticales donde se harán las mediciones, se procede a tomar las profundidades en cada una de ellas.

Técnica de inyección

Existen dos tipos de técnicas de inyección: continua e instantánea. Se recurrió a la segunda, que consiste en inyectar de forma instantánea o en un período de corta duración un volumen de una disolución con una concentración conocida de trazador. La inyección continua no es aplicable en la realización de ensayos de trazado, ya que el consumo de trazador sería enorme.

De la disolución “madre” se toma una muestra previa a la inyección, para verificar su concentración. Una inyección instantánea es fácilmente realizable siempre que el caudal del sumidero sea elevado, superior a 1 l/s, ya que el caudal de vertido de la disolución debe ser inferior al caudal del sumidero, con objeto de que el trazador sea constantemente evacuado por el agua. Es necesario aforar el caudal de entrada al sistema en el sumidero de inyección para poder construir la función de entrada del flujo del trazador.

Selección del trazador

Si bien existen varios tipos de trazadores para uso en ríos, en esta investigación se optó el cloruro de sodio por no ser tóxico y ser muy asequible. Sin embargo su manejo operacional es algo complejo, implicando cientos de litros de agua con algunos metros cúbicos de sal. La concentración a utilizar fue estimada a partir de las siguientes consideraciones:

1. La sensibilidad del sistema de medición. Se aconseja no preparar concentraciones más altas de lo necesario.
2. La posible toxicidad del trazador en altas concentraciones.
3. Las características hidrológicas del cuerpo de agua, tales el volumen de agua que va a ser trazado.
4. La capacidad de absorción del medio.

La mayoría de estos factores no son bien conocidos, pero existen fórmulas estimativas de la cantidad de trazador a utilizar en un ensayo.

Inyección de trazador y recolección de muestras

Se preparó una solución de 50 litros de agua del mismo río Chumbao a una concentración de 4 molar de cloruro de sodio en un cilindro de polietileno con capacidad de 90 litros, luego se procedió a separar en partes iguales en bidones con capacidad de 25 litros cada uno. Para inyectar la solución preparada se utilizó una tubería de PVC de 5 m de longitud y 4 pulgadas de diámetro, de manera de verter la solución al nivel de la superficie del agua del río, evitando una caída brusca de agua que provocara pérdidas de solución o sedimentos de cloruro de sodio. Además, desde el inicio se tomaron las muestras con un intervalo de tiempo de 30 segundos en frascos de 50 ml, un total de 100 muestras que fueron depositadas debidamente rotuladas para luego realizar la lectura de la conductividad eléctrica a una temperatura constante de 15 °C.

En cuanto a la recolección de muestras, se escogió un sitio aproximadamente 100 m aguas abajo del lugar de inyección. Se asignaron dos personas del equipo para monitorear este punto de detección.

Equipos de trabajo utilizados

- Conductímetro portátil, código HI 98324, marca Hanna.
- Guantes, mascarillas descartables.
- Trajes de Vadeo y/o Botas de hule.
- Cilindro de polietileno, capacidad 90 litros.
- 2 Bidones de polietileno, capacidad 25 litros.
- 2 baldes, capacidad 12 litros.
- Cinta métrica de fibra de vidrio de 100 metros.
- Frascos de polietileno de alta densidad capacidad 50 ml.
- Rotulador.
- Calculadora.
- Cronómetro.

2.3 Modelo de dispersión de contaminantes en río

Los ríos, como otras fuentes de agua, presentan un comportamiento dinámico muchas veces impredecible. Sin embargo, según lo señalan Roffel y Rijnsdorp (1982), para encontrar un modelo matemático que explique satisfactoriamente su comportamiento, deben hacerse una serie de asunciones simplificadoras:

1. El río tiene en todas partes la misma área transversal y el mismo flujo. Es evidente que el nivel del agua en el río no es el mismo en todas partes, particularmente después de lluvias locales largas, pero se trabajará con un flujo promedio.

2. La mezcla sobre el área de la sección transversal es ideal, es decir, las emisiones de contaminantes sobre un lado del río se mezclarán idealmente con la corriente del lado opuesto.
3. La contaminación puede caracterizarse por una concentración, por ejemplo demanda bioquímica de oxígeno (DBO) o demanda química de oxígeno (DQO).
4. La contaminación desaparece a través de una reacción de primer orden.
5. El mezclado axial puede caracterizarse por un coeficiente de dispersión constante D.

Se considera una sección de río con una longitud Δz . El balance de masa es expresado por la siguiente ecuación:

$$A \cdot \Delta Z \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = Q(c)_z - Q(c)_{z+\Delta Z} - A \cdot D \cdot \frac{\partial c}{\partial z} + A \cdot D \frac{\partial c}{\partial z} - K \cdot A \cdot \Delta Z(c)_z \quad (1)$$



Donde:

A= área transversal del río (m²)

c= concentración del contaminante (kg/m³)

Q= caudal del río (m³/s)

D= coeficiente de dispersión axial del contaminante (m/s²)

k= constante de reacción de primer orden de desaparición del contaminante (1/s)

El primer término en la ecuación (1) es un término de acumulación, el segundo y el tercer término representan el transporte debido al flujo, los dos términos siguientes representan la dispersión, y el último término representa la desaparición del contaminante por reacción. Las hipótesis que dan lugar a este enfoque simplificado de modelo de ríos y estuarios son las siguientes:

1. Análisis unidimensional.
2. Condiciones de estado permanentes. Se considera que todos los parámetros del sistema y fuentes son constantes en el tiempo.
3. Parámetros espaciales constantes. Se considera que el flujo neto, los coeficientes de reacción, la geometría del sistema, y los coeficientes de dispersión, son constantes con la distancia a lo largo del cuerpo de agua.
4. Sólo se incluyen descargas de aguas residuales puntuales. El principio de superposición permite el análisis de fuentes múltiples de aguas residuales.

El modelo empleado parte de la ecuación (1), la cual es una ecuación diferencial de segundo orden no-homogénea (EDSOH). Dividiendo por ΔZ y calculando el límite del cociente incremental cuando $\Delta Z \rightarrow 0$ se reduce la EDSOH (que permite describir una figura tridimensional) a una sección transversal de la figura. Luego se divide por el área y se reemplaza por $v = Q/A$ obteniendo:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial z} + D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - K \cdot A \cdot c \quad (2)$$

La ecuación (2) es convertida en una Ecuación Diferencial Ordinaria (EDO) a través de transformadores de Laplace. Estos transformadores permiten la suavización de la curva y que la longitud se mantenga constante en un intervalo [z,s]. Dicho transformador es utilizado para intervalos que pertenecen a [0,∞+] (lo cual es indicado en la fórmula con el símbolo 0⁺). Se obtiene una ecuación que es función de una sola variable C(t), con comportamiento similar a una C(l):

$$D \frac{d^2 c}{dz^2} - v \frac{dc(z,s)}{dz} - (K+s) \cdot c(z,s) = -c(z,0^+) \quad (3)$$

El término $c(z,0^+)$ indica condición inicial.

La ecuación (3) es resuelta estableciendo:

$$DJ^2 - vJ - (K+s) = 0 \quad (4)$$

Denominando en la ecuación (4) a las derivadas como J se obtiene la ecuación característica. Dicha ecuación se resuelve a través del Wroskiano, obteniendo:

$$c(z,s) = A_1 \cdot e^{J_1 z} + A_2 \cdot e^{J_2 z} \quad \text{combinación lineal} \quad (5)$$

$$J_1 = \frac{v + \sqrt{v^2 + 4D(K+s)}}{2D} \quad (6)$$

$$J_2 = \frac{v - \sqrt{v^2 + 4D(K+s)}}{2D} \quad (7)$$

$$J_{1,2} = \frac{v \pm \sqrt{v^2 + 4D(K+s)}}{2D} \quad (8)$$

Se puede demostrar que:

$$J_1 > 0 \Rightarrow \frac{dc}{dz} > 0 \Rightarrow c(z,s) \text{ es creciente}$$

$$J_2 < 0 \Rightarrow \frac{dc}{dz} < 0 \Rightarrow c(z,s) \text{ es decreciente}$$

El contaminante es ingresado en $Z=0$, considerado a modo de pulso, lo cual indica que para $Z=0$ y $t=0$ la concentración presenta un valor infinito y tenderá a cero en cualquier otro punto. En nuestro sistema, el punto experimental $c(0,0)$ coincide con el punto medio del curso de agua (ya que es el punto en el cual el contaminante ingresa). De esta forma, la ecuación (5) queda:

$$c^+ = A_2 \cdot e^{J_2 z} \text{ para } 0^+ < z < \infty \quad (9)$$

$$c^- = A_1 \cdot e^{J_1 z} \text{ para } \infty < z < 0^- \quad (10)$$

El fenómeno que ocurre en $c(0,0)$ es descrito por la función Delta (\square) (función candidata o función *Delta Dirac*), la cual se expresa como:

$$C(z, 0^+) = I\delta(z) \text{ por derecha}$$

$$C(z, 0^-) = I\delta(z) \text{ por izquierda}$$

Esta función indica que en $c(0,0)$ la concentración tiende a infinito, por lo cual se debe suavizar la curva y obtener un valor de c que permita obtener una curva continua en ese punto, es decir que $c(0^+, t) = c(0^-, t)$. Esto se logra mediante un operador de Laplace (en este caso el tiempo se va a mantener constante), obteniendo una ecuación en derivadas parciales que describe el balance de masa:

$$A\Delta z \frac{\partial c(0^+, t)}{\partial t} = Av c(0^-, t) - Av c(0^+, t) - AD \frac{\partial c(0^+, t)}{\partial z} + AD \frac{\partial c(0^-, t)}{\partial z} - KA\Delta z c(0^+, t) + AI I\delta(t) \quad (11)$$

indica la cantidad de contaminante agregado a intensidad (I) y área (A) determinada. Dividiendo por A, y como se trabaja en un intervalo cercano a $Z = 0$ (es decir $c(0^+, t) = c(0^-, t)$), se puede expresar la ecuación (11) como la EDO:

$$D \frac{dc(0^+, t)}{dz} - D \frac{dc(0^-, t)}{dz} = I \quad (12)$$

Dicha ecuación permite calcular el valor de I. Como $z \rightarrow 0$:

$$c^+ = A_2$$

$$c^- = A_1$$

Entonces:

$$A_1 = A_2 = \frac{I}{D(J_1 - J_2)} \quad (13)$$

$$c^+ = \frac{I}{D(J_1 - J_2)} \cdot e^{J_2 z} \quad (14)$$

$$c^- = \frac{I}{D(J_1 - J_2)} \cdot e^{J_1 z} \quad (15)$$

Las ecuaciones (14) y (15) son combinadas y luego sustituidas en (8), obteniéndose:

$$c^\pm = \frac{1}{\sqrt{v^2 + 4D(K+s)}} e^{vz/2D} e^{\pm \zeta/2D \sqrt{v^2 + 4D(K+s)}} \quad (16)$$

La ecuación (16) puede ser transformada desde el dominio s a un dominio s*:

$$s^* = s + K + \frac{v^2}{4D}$$

La ecuación obtenida es fácilmente transformada al dominio tiempo a través de tablas de transformadores de Laplace. Luego se aplica la transformación inversa al dominio tiempo, obteniendo:

$$c^\pm(z, t) = I e^{-kt} \cdot \frac{1}{\sigma z \sqrt{2\pi}} e^{-(z-vt)^2/2\sigma^2 z} \quad \text{en donde } \sigma z = \sqrt{2Dt} \quad (17)$$

El resultado es un pulso que tiene la forma de una función de densidad de probabilidad normal o gaussiana. El valor máximo se mueve en función del fluido, y la desviación estándar incrementa su valor en función de la raíz cuadrada del tiempo. La intensidad, que está representada por el área total del pulso, decrece exponencialmente con el tiempo.

2.4 Cálculo del caudal y velocidad media

Partimos de la Ecuación de continuidad:

$$V_1 * C_1 = V_2 * C_2 \quad (18)$$

La concentración C_2 cambiará con respecto al tiempo, entonces.

$$V_2 * C_2 = \int C_2 dV \quad (19)$$

Recordemos que $V = QT$, donde:

Q= Caudal (L/s), V=Volumen (L), T=Tiempo(s), C=Concentración (g/L)

$$V_1 * C_1 = \int C_2 * QdT = Q \int C_2 dT \quad (20)$$

$$Q = \frac{V_1}{\int C_2 dT} \quad (21)$$

La integral de C_2 corresponde a la variación de la concentración de cloruros (Cl^{-1}) con respecto al tiempo. Mediante una aproximación numérica (regla de Simpson) se reescribe esta expresión como:

$$Q = \frac{V_1 * C_1}{\sum C \Delta t} \quad (22)$$

donde Δt =Intervalo de tiempo, V_1 =Volumen de la solución trazadora de cloruro de sodio en litros, C_1 =Concentración de cloruros en la solución trazadora, C =Concentración de cloruros en el tiempo t en el punto de muestreo.

Finalmente, mediante la ecuación (22) podemos calcular el caudal:

$$Q = \frac{V_1 * C_1}{\sum C \Delta t} = \frac{50 * 233760}{2376.92 * 30} = 163.910 \text{ l/seg}$$

donde la velocidad media viene dada por la siguiente expresión:

$$V_m = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{100}{60} = 1.6 \text{ m/seg}$$

3. Resultados

En la tabla 1 se observa la conductividad eléctrica, expresada en SDT (sólidos disueltos totales, mg/L), de las muestras tomadas con fecha 12/06/2015 con una frecuencia de 30 segundos.

Tabla 1. Conductividad eléctrica en su equivalencia a SDT (sólidos disueltos totales, en mg/L), de muestras tomadas cada 30 segundos.

Muestras	Tiempo (seg)	SDT (mg/L)	SDT-SDT (Inicial)
1	0	240.79	0.00
2	30	240.79	0.00
3	60	246.29	5.50
4	90	248.78	7.99
5	120	248.78	7.99
6	150	250.28	9.49
7	180	251.78	10.99
8	210	252.28	11.49
9	240	254.78	13.99
10	270	254.78	13.99
11	300	254.78	13.99
12	330	256.28	15.49
13	360	257.28	16.49
14	390	257.28	16.49
15	420	260.77	19.98
16	450	261.27	20.48
17	480	261.77	20.98
18	510	264.27	23.48
19	540	265.27	24.48
20	570	265.27	24.48
21	600	266.27	25.48
22	630	267.27	26.48
23	660	269.76	28.97
24	690	270.26	29.47
25	720	272.26	31.47
26	750	277.26	36.47

Muestras	Tiempo (seg)	SDT (mg/L)	SDT-SDT (Inicial)
27	780	277.76	36.97
28	810	279.76	38.97
29	840	282.25	41.46
30	870	284.25	43.46
31	900	285.75	44.96
32	930	289.25	48.46
33	960	289.75	48.96
34	990	289.75	48.96
35	1020	291.25	50.46
36	1050	295.24	54.45
37	1080	295.24	54.45
38	1110	296.24	55.45
39	1140	299.74	58.95
40	1170	300.74	59.95
41	1200	301.24	60.45
42	1230	301.74	60.95
43	1260	294.24	53.45
44	1290	293.74	52.95
45	1320	290.75	49.96
46	1350	289.75	48.96
47	1380	285.75	44.96
48	1410	285.75	44.96
49	1440	284.25	43.46
50	1470	281.75	40.96
51	1500	280.76	39.97
52	1530	278.26	37.47
53	1560	277.26	36.47
54	1590	275.76	34.97
55	1620	274.76	33.97
56	1650	274.26	33.47
57	1680	271.76	30.97
58	1710	272.26	31.47
59	1740	270.76	29.97
60	1770	269.76	28.97
61	1800	269.27	28.48
62	1830	268.27	27.48
63	1860	267.27	26.48
64	1890	265.77	24.98
65	1920	263.77	22.98
66	1950	263.27	22.48
67	1980	261.77	20.98
68	2010	261.27	20.48
69	2040	261.27	20.48
70	2070	260.77	19.98
71	2100	259.77	18.98
72	2130	258.27	17.48
73	2160	256.78	15.99
74	2190	255.78	14.99
75	2220	254.78	13.99
76	2250	253.28	12.49

Muestras	Tiempo (seg)	SDT (mg/L)	SDT-SDT (Inicial)
77	2280	252.78	11.99
78	2310	251.78	10.99
79	2340	250.78	9.99
80	2370	249.78	8.99
81	2400	248.28	7.49
82	2430	247.28	6.49
83	2460	246.78	5.99
84	2490	246.29	5.50
85	2520	240.79	0.00
86	2550	240.79	0.00
87	2580	240.79	0.00

La ecuación (17) puede ser utilizada como punto de partida para la determinación experimental de la dispersión D. Se pueden tomar muestras en un momento determinado y en lugares diferentes después de la introducción de un "trazador" para determinar el cambio de concentración, que sigue la forma de distribución normal. Sin embargo, es más fácil tomar muestras experimentalmente en un lugar fijo en diferentes momentos. Aquí el trazador es un material inerte, para el cual $k = 0$. Entonces, para una estación de medición en $z = L$, la ecuación (17) puede escribirse como:

$$C(L,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-(L-vt)^2/4Dt} \quad (23)$$

A partir de los datos recavados, teniendo la expresión analítica de la dispersión de contaminantes y los valores de caudal y velocidad media calculados (ecuación 22), se obtiene la siguiente gráfica de conductividad eléctrica medida en función del tiempo y su correspondiente ajuste polinómico:

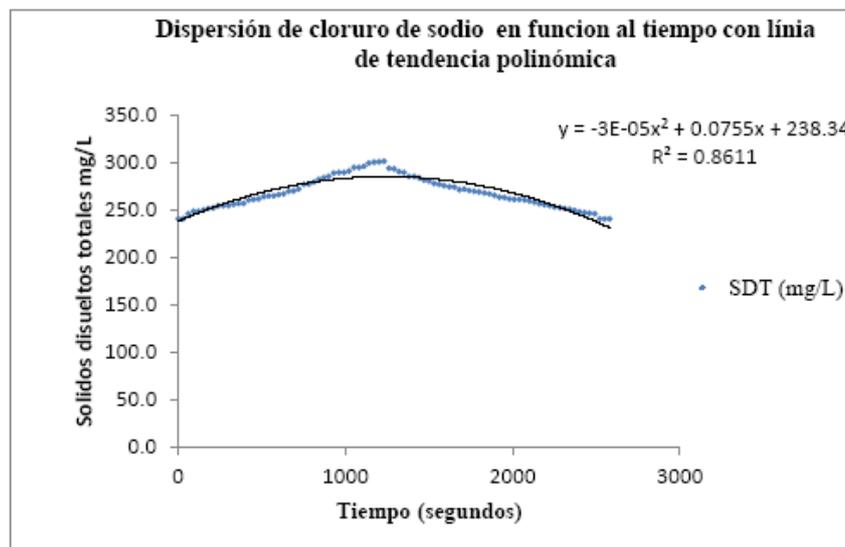


Figura 3. Conductividad eléctrica de las muestras tomadas cada 30 segundos en unidades de sólidos disueltos totales (mg/L) en función del tiempo, y ajuste polinómico.

La tabla 2 muestra los valores medidos y su respectiva probabilidad asociada de acuerdo con la ecuación 23. La figura 4 representa los valores de la tabla 2 y su correspondiente ajuste gaussiano.

Tabla 2. Conductividad eléctrica de las muestras, medida en SDT (sólidos disueltos totales, mg/L), con su respectiva probabilidad asociada de acuerdo con la expresión analítica del modelo de dispersión.

Valores obtenidos experimentalmente	Probabilidad Asociada
240,79	0,005822149
246,29	0,009544438
246,78	0,009922579
247,28	0,010314866
248,28	0,011117098
248,78	0,011526044
249,78	0,012356848
250,28	0,012777512
251,78	0,014052762
252,28	0,014479938
252,78	0,014906932
253,28	0,015332976
254,78	0,016597421
255,78	0,01742073
256,28	0,017823956
256,78	0,018220424
257,28	0,018609274
258,27	0,019353379
259,77	0,020402897
260,77	0,021040926
261,27	0,021339108
261,77	0,021622417
263,27	0,022376276
263,77	0,022593431
264,27	0,022792563
265,27	0,023134756
265,77	0,023276929
266,27	0,02339931
267,27	0,023583463
268,27	0,023685277
269,27	0,023703679
269,76	0,023682153
270,26	0,023639539
270,76	0,023576178
271,76	0,023387941
272,26	0,02326356
274,26	0,022572461
274,76	0,022353528
275,76	0,02186403
277,26	0,021010235

Valores obtenidos experimentalmente	Probabilidad Asociada
277,76	0,020696536
278,26	0,02036953
279,76	0,019316598
280,76	0,018562937
281,75	0,017783815
282,25	0,017379958
284,25	0,015714836
285,75	0,014437099
289,25	0,011484826
289,75	0,011076362
290,75	0,010275251
291,25	0,009883595
293,74	0,008038151
294,24	0,007691056
295,24	0,007022557
296,24	0,006389561
299,74	0,00446487
300,74	0,003998373
301,24	0,003778726
301,74	0,003567995

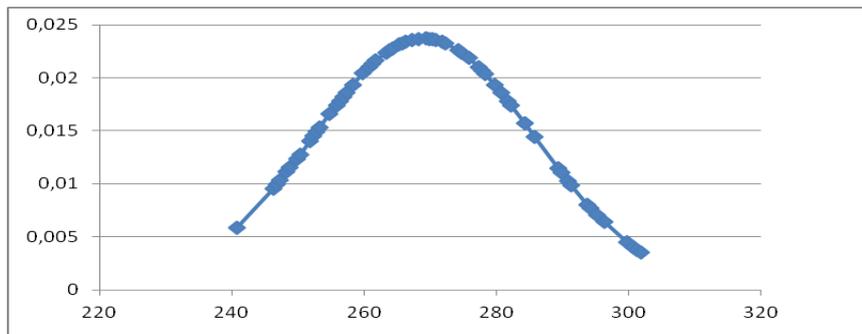


Figura 4. Ajuste gaussiano a la distribución de valores medidos de conductividad eléctrica en unidades de SDT (sólidos disueltos totales, mg/L) según lo calculado en la tabla 2.

Sería importante contar con un mayor número de datos experimentales para obtener mayor precisión en el ajuste, en los coeficientes de asimetría y kurtosis.

4. Conclusiones

En este estudio de dispersión de contaminantes en un tramo del río Chumbao, Perú, se ha evidenciado la utilidad del cloruro de sodio como trazador químico de bajo costo y alta eficiencia, ya que permite detectar en forma casi instantánea la dispersión de los contaminantes en el tramo seleccionado del río,

cuyo caudal es relativamente bajo. Sin embargo, pueden requerirse elevadas cantidades de cloruro de sodio en tramos con mayor caudal, y de hecho sería prácticamente inviable en grandes ríos.

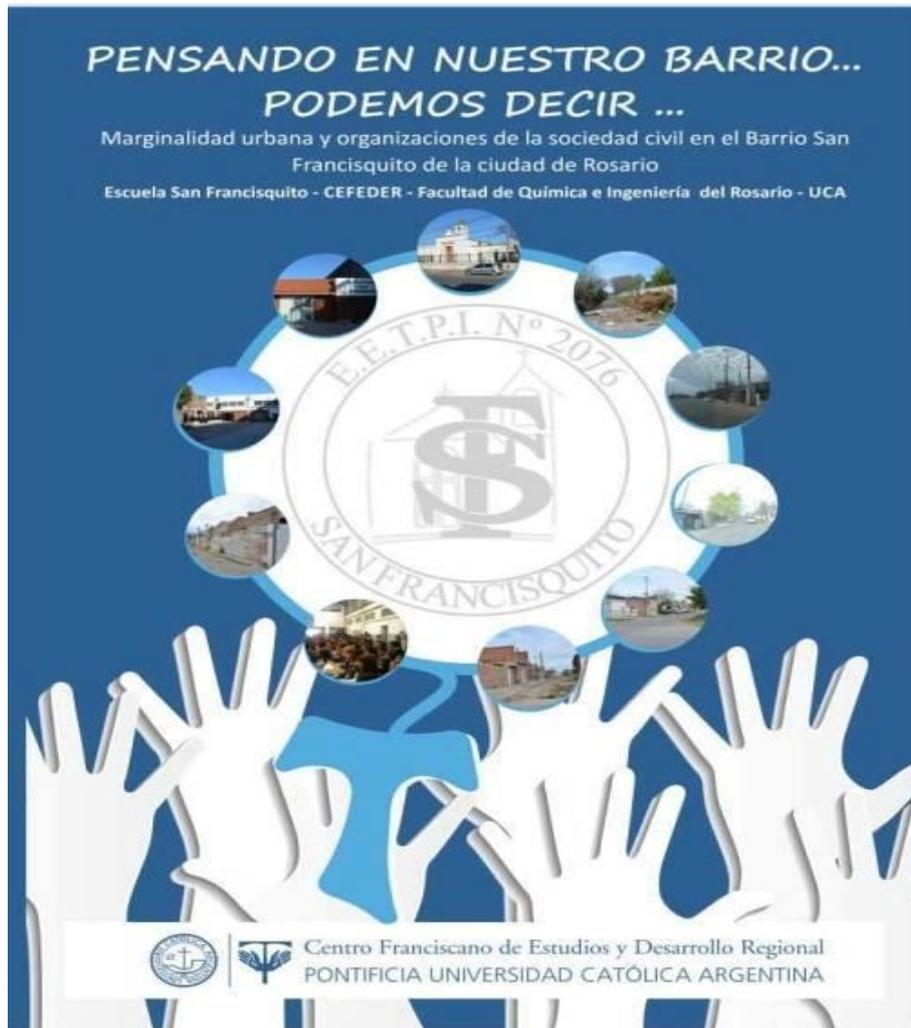
Es importante que la frecuencia de muestreo sea la adecuada para obtener un perfil de concentración acorde con el modelo matemático. Por ejemplo, tomar un Δt muy pequeño impide visualizar el comportamiento gaussiano.

A velocidades bajas se observan grandes picos de concentración debido a la preponderancia de la difusión. Pero a mayores velocidades, la concentración no tiene un pico brusco y se mantiene constante en el tiempo, preponderando el transporte de materia por el flujo.

Finalmente y siguiendo las recomendaciones de Roffel y Rijnsdorp (1982), resulta necesario contar con mayor cantidad de mediciones para ajustar mejor el modelo de dispersión, por lo que en una segunda etapa de este proyecto se planea repetir esta experiencia controlada nuevamente y obtener así un nuevo conjunto de datos.

Referencias y bibliografía consultada

1. Domínguez, J. C., Borroto, J. P., Hernández, A. G., & Pérez, E. M. (2003). Empleo de trazadores en la obtención de modelos de calidad de agua en el Río Almendares. *Nucleus*, (34), 19-26.
2. Espinoza, R. L., Vinicio, A. M., & Zavaleta, R. L. (s.f. de 10 de 2013). Caracterización hidrodinámica y dispersión de contaminantes de la parte alta Río Suquiapa-Santa- Ana. Recuperado el 10 de 09 de 2015, de Repositorio Institucional de la Universidad de El Salvador.
3. Marón, D. D., & Rodríguez, O. H. (2007). Un modelo numérico del transporte de contaminantes en canales aplicando el método de los elementos finitos. *Ingeniería Hidráulica Y Ambiental*, 28(3), 46-56.
4. Orsolini, H., Zimmerman, D., & Basile, P. (2000). *Hidrología procesos y métodos*. Argentina: UNR Editora.
5. Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O. (2001). *Manual del Ingeniero Químico*. México: McGRAW-HILL S.A.
6. Roffel, B., & Rijnsdorp, J. E. (1982). *Process Dynamics Control and Protection*. Michigan EEUU: Ann Arbor Science.
7. Schnnor, J. L. (1997). *Environmental Modeling*. New York: Ed. John Wiley & Sons INC.
8. Valcárcel, L. R., Borroto, J. P., Alberro, N. M., Griffith, J. M., Derivet, M. Z., & Flores, P. J. (2010). Modelación de la calidad del agua en el segmento medio del río Luyanó. *Nucleus* (47), 16-23.



Proyecto Marginalidad urbana y organizaciones de la sociedad civil en el barrio San Francisquito de la ciudad de Rosario. "Pensando en Nuestro Barrio... Podemos Decir..."

Urban Marginality Project and civil society Organizations in the San Francisquito neighborhood of the city of Rosario. "Thinking About Our Neighborhood ... We Can Say ..."

Autores: Aradas Díaz, María Elena; Enria, Graciela; Dachesky¹, Melina; Fernández, Carlos; Ruiz², Luciana; Alsop, Alexis; Bonanno, Carina; Fleba, Roberto; Mansilla, Verónica³.

Colaboradores: Estudiantes Encuestadores EETPI N° 2076. "San Francisquito" 5to y 6to año. (Año 2015)⁴. Asistentes a la Investigación, Estudiantes UCA Campus Rosario, Facultad de Química e Ingeniería⁵ y de la Facultad de Derecho y Ciencias Sociales⁶

¹ Centro Franciscano de Estudios y Desarrollo Regional (CEFEDER) UCA Campus ROSARIO.

² Facultad de Química e Ingeniería del Rosario. UCA Campus Rosario.

³ Escuela de Educación Técnica Privada Incorporada EETPI N° 2076 "San Francisquito"

⁴ Aquino Javier; Aranda Angeles, Aranda Evelyn, Astorga Lucas, Bermudez Tamara, Biegxler Irene, Cabrera Caren, Cabrera Erica, Cabrera Ma. Angélica, Cortes Ma. José, Espíndola Florencia, Garcia Soraya, Gomez Nadia, Ibarra Fabricio, Iñiguez Natalia, Jaimez Brian, Lanche Roberto David, Martinez Frete Rocio, Ojeda Antonella, Peralta Agustina, Riesco Joana, Robles Santiago, Rodriguez Nadia, Romero, Carolina, Zapata Florencia

⁵ Avendaño Micaela; Cardozo María Laura, Parruzzo Brenda, Bitteti Vanina,

⁶ Montanari Rina, Piccinini Gastón.

Resumen. Este artículo contiene una síntesis de la publicación homónima, sobre los enfoques teórico metodológicos y los resultados de las encuestas de hogares, las entrevistas y los estudios de la información previa del proyecto de Marginalidad Urbana y Organizaciones de la Sociedad Civil en el Barrio San Francisquito de la ciudad de Rosario, Argentina, dependiendo del Centro Franciscano de Estudios y Desarrollo Regional (CEFEDER), la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario de la Pontificia Universidad Católica Argentina. El objetivo fue desarrollar una propuesta de investigación- acción donde el equipo (CEFEDER-Escuela) se constituyó en el promotor de la construcción de herramientas destinadas a reconocer los problemas que hacen a las condiciones objetivas de existencia y en el apoyo técnico para la construcción participativa de soluciones en un proceso estrecho de colaboración con la población. En la presente publicación compartimos: parte de la reconstrucción histórica, la descripción de las variables que provienen del análisis de la muestra piloto, compuesta de cuarenta encuestas y la tercera línea que se está iniciando con la identificación de las diversas OSC presentes en el territorio en cuestión.

Palabras claves: Marginalidad Urbana, organizaciones de la sociedad civil, metodologías de investigación acción participación

Summary. This article contains a synthesis of the homonymous publication: Proyecto Marginalidad urbana y organizaciones de la sociedad civil en el barrio San Francisquito de la ciudad de Rosario. Pensando en Nuestro Barrio... Podemos Decir... The survey, depending on the Centro Franciscano de Estudios y Desarrollo Regional (CEFEDER), UCA Rosario, contains the publication of theoretical approaches and results of the household surveys. The objective was to develop an action-research where the team (CEFEDER-School) became the promoter of the construction of tools to recognize the problems that make the objective conditions of existence and the technical support for participatory construction for solutions in a narrow process of collaboration with the population. In this publication, we share: part of the historical reconstruction, the description of the variables that come from the analysis of the pilot sample, composed of forty surveys and the third line that is being Starting with the identification of the various attempt of social organization present in the territory in question.

Keywords: urban marginality, civil society organizations, action surveys with community participation

La riqueza del “estar siendo” en nuestro Barrio “San Francisquito”

Invitación a los jóvenes a reflexionar sobre los hallazgos

A diferencia de las publicidades que siempre buscan presentar lo que nos falta, lo que no tenemos; para hacernos creer que sin eso no podemos “ser”, te invitamos a que por un rato cambiemos de eje y nos centremos en lo que sí tenemos y es nuestro, lo que atesoramos y por eso lo consideramos nuestra riqueza...

Creo que la invitación vale la pena, pues los medios de comunicación, sobre todo locales (radio, televisión) y hasta las redes sociales, desde hace mucho tiempo nos vienen señalando, marcando y remarcando las no-riqueza¹ de los barrios, entre ellos, San Francisquito... de eso hablan todos, hablamos todos, pero me parece que es tiempo que nos animemos a hablar de aquello por lo cual nos gustaría seguir “estar-siendo” aquí, aquello por lo cual algunos (como me contara un día Flavio, el panadero) pudiéndose ir a otro lado sigue queriendo estar aquí porque siente que pertenece a este lugar, porque aquí están sus raíces y su historia... Esto nos lleva a preguntarnos si es posible o es tan fácil “ser” sin un “estar”, ser personas sin raíces y sin historia...

La memoria oral y escrita cuenta que Rosario nació como una posta de camino que se transformó -hacia finales del siglo XIX, principios del siglo XX- en un puerto, conocido como “el granero del mundo”. Los primeros asentamientos surgieron en la zona ribereña, donde se levantaría el puerto. El crecimiento se debió a la confluencia de los poblados aledaños. El Oeste se pobló siguiendo el camino de carretas hacia la Candelaria (hoy Casilda). Los ejes que estructuraron la expansión sobre el terreno fueron las vías del ferrocarril que transportaban granos hacia el puerto. La época de esplendor coincidió con la afluencia migratoria europea (fines del SXIX hasta 1930), que obligó a un ordenamiento urbanístico rígido pensado para separar a los ricos de los pobres.

En el camino hacia la candelaria nace el Barrio San Francisquito.

¹No-riqueza hace referencia a que medios recalcan solo hechos negativos (robos, inseguridad) sin rescatar los hechos positivos (acciones solidarias, encuentros comunitarios).

Desde Santiago del Estero llegaron familias pudientes y de trabajadores que se asentaron en el camino que comunicaba Rosario con La Candelaria. Los Porcel lo hicieron en el camino que unía la zona dónde existía una posta de recambio de caballos; su llegada dio origen al poblado de *San Francisquito* que recibió el nombre de la devoción popular organizada alrededor de la pequeña estatua de San Francisco de las Llagas.²

El relato de la llegada de los nuevos pobladores y sus estrategias de cotidianidad. En 1901 Don Francisco Bianchi, migrante italiano, levantó su casa en lo que hoy es la intersección de las calles San Nicolás y Garay. En el barrio sólo habitaban unos pocos pobladores. Sus casas estaban separadas por lo que ellos mismos denominan montes, quintas, campos, pero aun así comienzan a tejerse lazos por fuera de los estrictamente familiares. El barrio empezó a cambiar cuando se instaló el Mercado. Que los viejos pobladores enmarcan con la palabra progreso

Este hecho inicia un proceso de transformación del barrio. Como muchos dicen *“llegó el progreso, pero no fue para mejor. Se perdieron muchas cosas”*. Y los hijos de esas familias iniciaron sus vidas en él.

“El barrio va progresando, pero lo que más progresa es la delincuencia. No sé si esto se va arreglar. Yo quiero que mejore por mis nietos. Hay que buscar otro orden y hay muchos intereses políticos en juego.”

Caracterizando nuestro Barrio desde las familias

Para cumplimentar los objetivos propuestos se realizó el trabajo de campo a partir de marzo 2014. Coordinado desde la escuela San Francisquito. Para el que los alumnos aplicaron los cuestionarios previamente ajustados. Lo hicieron en grupos de a dos, en horario escolar. Los directivos de la escuela consideraron que esta actividad era formativa para los alumnos, y que redundaría en un beneficio para la comunidad en la que está inserto el establecimiento educativo. Se logró un acuerdo con el equipo docente que permitió recuperar la información surgida de la encuesta en la currícula de las distintas materias. De esta manera posibilitamos la apropiación de los conocimientos provenientes del territorio (hecho empírico) con los conceptos teóricos de cada disciplina.



Figura 1: Esquema de trabajo articulado entre Universidad – Escuela - Comunidad

Síntesis de resultados de las encuestas recogidas.

La prueba piloto se implementó con la finalidad de probar el formulario, se realizó con personas del Barrio vinculadas a la Escuela. Entre ellos, padres, personal del establecimiento, etc. Para la misma se relevaron 40 familias constituidas por 162 personas.

Materia relacionada: GEOGRAFÍA

CONDICIONES DE VIDA

En el cuestionario se incorpora una grilla de composición del hogar, donde se relevan características demográficas, situación migratoria, de salud, educacional, laboral y asistencial; con el fin de construir información e indicadores estructurales del territorio.

² El primer Oratorio se levantó en tierras de Ignacio Gorosito Roldan, distante a cuatro km de la plaza pública de Rosario -hoy plaza 25 de Mayo. A instancias de Doña Ildelfosa Oscares de Porcel y su madre Feliciano Rojas de Oscares, quienes portaron la imagen y el relato misterioso sobre San Francisco de Asís de las Llagas, desde Santiago del Estero en 1832.

COMPOSICIÓN DEL HOGAR

La distribución del número de personas que componen un hogar muestra un rango que oscila entre las dos (2) personas y las ocho (8), con una mayor frecuencia de hogares compuestos por tres personas (mediana 4)

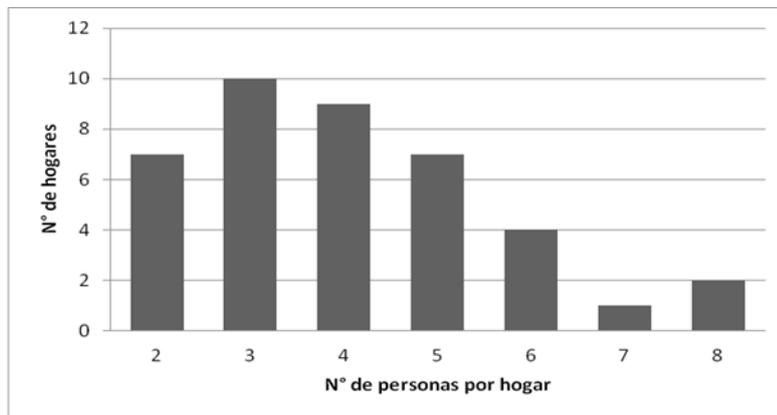


Gráfico 1: N° de personas por hogar

N:162

De los 40 hogares relevados, veinticuatro son biparentales: están conformados por padre y madre (24/40), quince (15) son monoparentales: en catorce (14) se trata de la madre, un sólo caso del padre. Un hogar está compuesto por dos hermanas.

Otra característica a describir es la presencia de hogares con familias extensas (con otras personas con parentesco) (tres, 3) y dos hogares con familias ensambladas (hijos de uniones anteriores). En diecisiete casos el jefe de hogar³ reconocido es una mujer, hecho que se condice con los relevamientos nacionales.

En el Gráfico 2, se observa el nivel de instrucción de los menores relevados. Habiendo elegido familias que tienen un integrante en la escuela los hallazgos son coherentes con los datos relevados. Es destacable la importancia que las familias dan a la escolarización al no encontrarse a ningún miembro no escolarizado en edad para hacerlo.

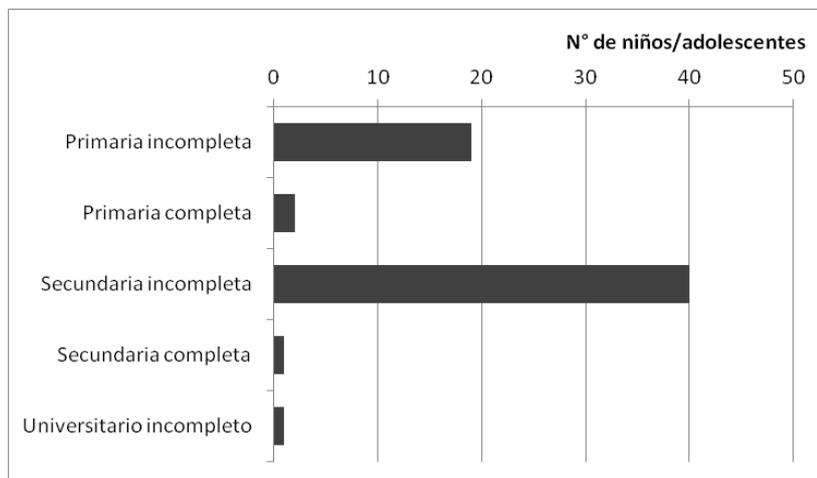


Gráfico 2: Menores de edad según nivel de instrucción.

N:65

De los 97 adultos encuestados, 66 expresan tener trabajo. En la mitad de los casos se trata de un trabajo no formal (no cuentan con reconocimiento de estabilidad, aportes jubilatorios y obra social). Lo que empieza a expresar la precariedad de la situación laboral. En cuatro de los encuestados se registra su situación de retiro como jubilado.

³ Jefe/a de hogar la persona reconocida como tal por los demás miembros del hogar. Fuente situación y evolución social (Síntesis N.º 4; INDEC)

VIVIENDA Y HÁBITAT⁴

Entre las 40 viviendas relevadas, 25 de 40 se encuentran sobre calle pavimentada, 10 se encuentran ubicadas en pasillos y sólo 4 sobre calle de tierra. Se trata de casas en general de una sola planta, con techos de baldosa, losa o membrana y pisos de mosaicos, baldosa, madera o cerámica.

Respecto de los servicios con los que cuentan, sólo en 4 casos no cuentan conexión de agua de red en el interior de la vivienda. En 2 de éstos la conexión llega al propio terreno de la vivienda, en otro caso cuentan con una perforación para acceder al agua dentro del terreno y en el caso restante acceden a agua potable a través de una canilla comunitaria.

Es importante reconocer que en su mayoría los servicios que se prestan en el Barrio, sufren cortes, faltas, bajas de presión, o sea son insuficientes, marcando la precariedad de la oferta de servicios en el Barrio. En 24 casos la vivienda está ubicada en una cuadra con desagües pluviales de cunetas o zanjas, se inunda cuando llueve. Respecto a la recolección de residuos expresan que en el barrio se cuenta con contenedores.

Un grupo de entrevistados reconoce la presencia de basurales, lugares de quema, todos ellos contaminando el ambiente como un agresor de la salud. Se reconocen establecimientos que desarrollan actividades que contaminan el ambiente.

CONECTIVIDAD Y ACCESIBILIDAD⁵

Se observa que el colectivo es el medio más utilizado en las distintas actividades con excepción de ir a la escuela donde se mencionó mayormente que concurren caminando.

Consultados respecto de su nivel de conformidad con el transporte y acceso a los que necesitan ir, 3 encuestados respondieron que están muy conformes, 29 conformes, 5 poco conformes y 3 nada conformes.

SITUACIÓN ECONÓMICA DEL HOGAR

En este módulo se consultó acerca de los ingresos monetarios, las fuentes de ingreso y la disponibilidad de otros recursos, como la recepción de asistencia social. Se pidió a los encuestados hacer una evaluación de la situación económica del hogar, indicando si estos recursos disponibles alcanzan o no, o si les permiten ahorrar.

En relación con los ingresos de las familias, se les consultó a los encuestados cómo percibían la situación económica de su hogar. En 24 casos se indicó que, si bien los ingresos son suficientes para mantener el hogar, no pueden ahorrar. El resto respondió que con sus ingresos no alcanzan a cubrir sus necesidades. Respecto de la asistencia por organismos oficiales relatan el percibir medicamentos, bolsones de alimento, guardapolvos y útiles escolares. En cuanto a otros ingresos se destaca la percepción de la asignación universal por hijo, lo que se condice con los datos registrados en cuanto a la formalidad del trabajo. Otro ingreso reconocido es la ayuda de familiares fuera del hogar.

Tabla 1: Otros ingresos que percibieron durante el mes pasado.

Ingreso percibido	Nº de familias
Jubilación o pensión	9
Asignación universal por hijo	10
Subsidio de alimentos / ticket social	7
Asignaciones familiares	3
Planes de empleo	1
Subsidio a la vivienda	1
Ayuda de familiar que no vive en el hogar	10
Cobro de un alquiler o renta	1
Indemnización o cobro de alguna herencia o de algún juego de azar	1
Otros	1

⁴ Esta dimensión es una de las más relevantes, dadas las características de los territorios bajo análisis. Además de las mediciones habituales sobre las características constructivas de la vivienda, se solicitó información acerca del ambiente en el que ésta se localiza (sobre pasillo o calle, cercana a basurales, etc.). Además del acceso a servicios públicos se indaga sobre su calidad. En cuanto a la tenencia de la vivienda, se consultó la forma en que se adquirió y el terreno sobre el cual está emplazada, indagando sobre la disponibilidad de título de propiedad u otra documentación que la acredite.

⁵ Se indagó sobre los medios de transporte utilizados por los miembros del hogar según el tipo de actividad para el que se requieren, el tiempo de viaje, el lugar de realización de las compras de bienes básicos como los alimentarios y otros bienes del hogar.

Materia relacionada: MARCO JURÍDICO

INTEGRACIÓN SOCIAL⁶

Llama la atención que se deposita confianza a quienes custodian dos valores importantes de la población, la educación y la salud.

Todo aquello que hace a la posibilidad de construir colectivamente espacios de reconocimiento de los problemas comunitarios y las posibilidades de encontrar caminos tendientes a superarlos se muestran mediado por un enorme grado de desconfianza hacia el otro.

La participación de las familias en instituciones es muy escasa ya sea barriales, eclesiásticas o de actividad cultural y deportiva es muy escasa.

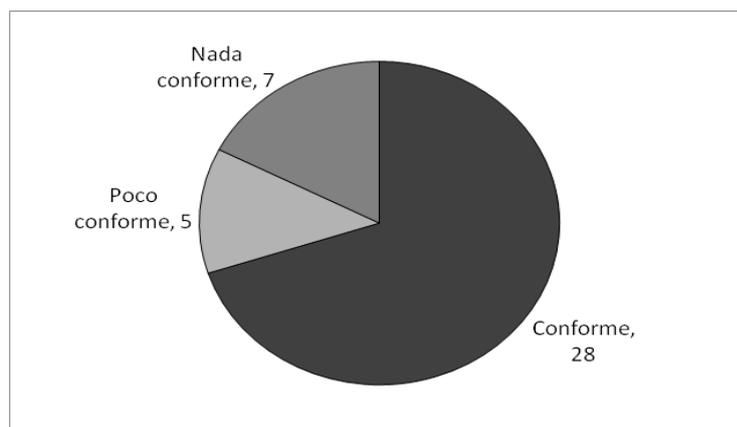


Gráfico 3: Nivel de conformidad respecto de la integración con los vecinos

N:40

ORGANIZACIONES BARRIALES⁷

Consultados sobre si conocían alguna institución que trabaje en el Barrio. Sólo 7 encuestados dijeron que sí conocían. Las instituciones mencionadas por ellos fueron: Centro de Salud N° 14, Centro de Salud N° 9, Crecer N° 9, Centro de Jubilados, Distrito Municipal Oeste, Cáritas, Club 11 Unidos y Club Gálvez.

Luego, por tema, se indagó respecto de si habían recibido alguna vez ayuda de algunas instituciones sociales o de la iglesia. La ayuda en problemas relacionados con la Salud (atención médica, odontológica y psicológica, medicamentos, vacunas y prótesis), la recibieron de los Centro de Salud, Hospitales Centenario, Vilela y dispensarios.

ACTIVIDADES LABORALES Y PRODUCTIVAS

De manera similar a otras encuestas de hogar, el módulo destinado a medir las actividades laborales y productivas indaga en profundidad sobre estas características pero solo referidas al principal sostén del hogar (PSH)⁸. Se consultan las ocupaciones y actividades realizadas por el PSH y su condición de actividad. La situación ocupacional del resto de los miembros se mide brevemente en el módulo de hogar, que permite conocer la condición de actividad de cada miembro.

Respecto de la ocupación del PSH, se distribuye entre empleados dependencia en el sector privado y empleados del sector público. Un grupo se reconoce cuenta propista o empleadores y el resto revista trabajo informal. Sólo 7 de los encuestados dicen estar muy conformes con la situación laboral del hogar, 19 están sólo conformes, 9 poco conformes y 2 nada conformes.

SEGURIDAD

Se solicitó información desde la percepción del encuestado, sobre la seguridad en el barrio. Consultados sobre los

⁶ Se indagó acerca de la confianza en personas públicas e instituciones. Además, se pidió a los encuestados que informen acerca de su participación en instituciones. Los encuestados también informaron sobre la conflictividad en el barrio y los principales actores vinculados a ella. Se les consultó sobre la discriminación y sus manifestaciones

⁷ La encuesta dedica un módulo completo a la detección de los vínculos que existen entre las familias y las OSC que realizan tareas en los barrios. Para cada una de las dimensiones relevadas en el cuestionario se consulta si la familia recibió ayuda de organizaciones ya sea sociales / barriales, religiosas o del Estado. Se consulta el nombre de la institución, la ayuda percibida, los beneficios obtenidos de tal ayuda y la conformidad con la ayuda

⁸ El Principal Sostén del Hogar (PSH) es la persona que hace el mayor aporte de ingresos al hogar.

hechos de inseguridad durante el último año, se observó que la mitad de los encuestados sufrieron de algún hecho de violencia. En su gran mayoría manifiestan diversas situaciones de inseguridad robos, arrebatos, hurtos, situaciones de violencia callejera.

Materia relacionada: Biología

Políticas de Salud Comunitaria.

Atención Primaria de la Salud es sinónimo de Promoción de la Salud y asistencia sanitaria consiste en garantizar a toda la población los requisitos previos para alcanzar la salud, con condiciones y recursos fundamentales que cobijen a todos los habitantes y los enuncia de la siguiente manera: “paz, cobijo, educación, alimento, ingresos económicos, un ecosistema estable, recursos sostenibles, justicia social y equidad.”

SALUD⁹

La mayoría de los encuestados considera que su estado general de salud es Bueno o Muy bueno. Las enfermedades crónicas que registraron fueron: artrosis, asma e hipertensión, desviación de columna, problemas cardíacos, Guillen Barre y problemas neurológicos.

Los lugares de consulta más frecuente son los Centros de Salud, Hospital público, consultorio de la obra social y establecimiento privado

ALIMENTACIÓN¹⁰

En el grupo encuestado se reconoce la importancia de la mesa familiar dado que en su mayoría la comparten. Respecto de las condiciones de alimentación de la familia, 17 encuestados indicaron estar muy conformes, otros 17 están sólo conformes y 5 están poco conformes.

EDUCACIÓN

El módulo educativo indagó sobre educación formal y los servicios recibidos. Así como, sobre el acceso a tecnologías de información y comunicación.

Tabla 2: Cantidad de personas que reciben algún otro beneficio en la escuela.

Otro beneficio	Nº que lo menciona
Medio boleto	9
Beca	14
Medio boleto y Beca	2
Medio boleto y Computadora	1
Charlas de Prevención	1

VIDA FAMILIAR Y RELIGIOSA¹¹

Los encuestados se muestran solidarios con personas ajenas al hogar, dando apoyo en diversas circunstancias, referidas tanto al servicio como al ser receptores.

A pesar que ante problemas de importancia familiar lo más frecuente es el resolverlos por ellos mismo en forma aislada, manteniendo coherencia con lo expresado en relación a la confianza entre vecinos y a las instituciones.

TALLER DE DEVOLUCIÓN DE ENCUESTAS

Al finalizar la etapa de trabajo de campo y el análisis de los datos, se realizó un Taller de devolución, en el que participaron los estudiantes encuestadores y el equipo de Investigación. Donde se consideraron, para un primer análisis, la dimensión de mirada barrial desde lo ambiental y lo colectivo Se analizaron los principales problemas y las posibles soluciones y las formas en que se podrían comunicar estos hallazgos.

⁹ El módulo de salud incorpora una consulta de autopercepción de las condiciones de salud del encuestado e indaga específicamente sobre el diagnóstico y tratamiento de un conjunto de enfermedades específicas en miembros del hogar.

¹⁰ Este módulo analiza los hábitos alimenticios en cuanto a la reunión alrededor de la mesa familiar, lugar dónde se comparten los valores, así como la frecuencia de uso de comedores comunitarios para alimentarse o retirar viandas.

¹¹ El último módulo de la encuesta permite indagar sobre los vínculos que las personas establecen con otras personas y sus motivos. Se indaga sobre su religiosidad y su práctica religiosa

PROBLEMAS	SOLUCIONES
Basurales	+ Contenedores + Concientización y compromiso de vecinos
Contaminación de fábricas	Contenedores especiales Sanciones (multas)
Cortes de luz/agua	- Derroche de estos recursos Utilizarlos cuando sea realmente necesario
Inseguridad	Alarmas Presencia policial comunitaria
Inundaciones	Destapar cunetas y zanjas Realizar más cloacas

Figura 2: Problemas – Soluciones

¿Cómo lo comunicamos en el Barrio?



Figura 3: Propuestas de Comunicación Barrial

Comentarios Finales¹²

En la actualidad al Barrio lo describe la desigualdad y la diversidad de procedencias (argentinos, peruanos, paraguayos, colombianos...) que puede concebirse como expresión de las dinámicas socio-territoriales urbanas que sostienen la inequidad y la fragmentación social. Se trata de una nueva condición que se expresa en la forma compleja que combina diversas dimensiones: *económica*, con escasez de trabajo regular y de un ingreso seguro, *urbanística* en la que se mezclan viviendas adecuadas o en buen estado, con agrupaciones de viviendas levantadas con desechos, en ausencia de calles o espacios urbanos comunes, que se organizan en el territorio dificultando la circulación para quienes no son de allí, sin la garantía de los pre-requisitos de la salud que reafirma las desventajas de los que habitan en áreas de la ciudad con alta concentración de pobreza.

¹² Este documento fue presentado en Junio de 2016, a las organizaciones barriales, dando inicio a un espacio interinstitucional para fomentar el Desarrollo Local en el Barrio. En el mismo mes se presentó, por los estudiantes de la Escuela, en la Universidad Católica Argentina sede Rosario. También recibimos la invitación para presentarlo en Setiembre de 2016, en el Salón de sesiones del Honorable Consejo Municipal de Rosario, a la concejala Carola Nin.

Bibliografía

- Balcarzar F. (2003) Investigación acción Participativa (IAP) Aspectos conceptuales y dificultades de implementación. Fundamentos en humanidades. Año IV. N° I/II (7/8). p. 59-77
- Balián, B. y Suarez, A.L. (coord.) (2011) *Pobreza y solidaridad social en Argentina. Aportes desde el enfoque de las capacidades*. Buenos Aires: EDUCA
- Carrancio, L y Aradas, María E. Acompañamiento y estudio de un proceso de desarrollo local a escala barrial. I Congreso Latinoamericano de Ecología Urbana. desafíos y escenarios de desarrollo para las ciudades latinoamericanas. 12 y 13 de junio de 2012
- Carta Encíclica Laudato Si' del Santo Padre Francisco Sobre el cuidado de la casa común.
- Castagna, A., Raposo, I. y Woelflin, M. (2010) "Evolución de los asentamientos irregulares en Rosario. Análisis de una problemática compleja de revertir en el ámbito local", Scripta Nova, Revista Electrónica de Geografía y Ciencias Sociales, Universidad de Barcelona, Vol. XIV, núm. 331 (81), 1 de agosto de 2010
- Enria, Graciela; Staffolani, Claudio: *El desafío de la educación en salud como herramienta de transformación social*. Facultad de Ciencias Médicas CIUNR publicado en la Revista Convergencia año 12 Núm. 38 mayo agosto 2005 Facultad de Ciencias políticas y Administración Pública UAEM (México) Revista Argentina de Sociología coedición pp. 335-351
- Enria, Graciela.; Staffolani, Claudio.; Carrera, Larisa; D'Ottavio, Alberto: *La promoción de la salud en el ámbito médico y en integrantes de la comunidad: Análisis Y Propuesta Educativa*. Revista de Medicina General SEMG Sociedad Española de Medicina General
- Kush, Rodolfo, "América Profunda". (1962), Tomo II, Editorial Fundación Ross, Rosario, 2000.
- Lepore, E. et. al. (2012). *Capacidades de desarrollo y sociedad civil en las villas de la Ciudad de Buenos Aires*. Buenos Aires: EDUCA
- Marti, Joel. La Investigación – Acción Participativa. Estructura y Fases.
- Piccolo, E , Franchelli, E. y Castro, R. Asentamientos irregulares de Rosario. Fundación Banco Municipal de Rosario. 1992.
- Piccolo, E , Franchelli, E. y Castro, R. Asentamientos irregulares de Rosario. Fundación Banco Municipal de Rosario. Actualización 1996.
- PNUD (2009): *Segregación residencial en Argentina. Aportes para el Desarrollo Humano en Argentina (2)*
- Suárez, A.L. (2011): "Segregación residencial en la Región Metropolitana de Buenos Aires" en Beatriz BALIAN y Ana L. SUAREZ (comp.) *Pobreza y solidaridad Social en Argentina. Aportes desde el enfoque de las capacidades*. Buenos Aires: EDUCA
- Un Techo para mi País (2013) *Relevamiento de villas y asentamientos en el Gran Rosario*.

Monitoreo de condiciones de Higiene y Seguridad del ambiente en entornos industriales: Recolección y análisis de datos obtenidos de una red de sensores

Rodríguez Eduardo, Deco Claudia, Burzacca Luciana, Costa Santiago, Bender Cristina

Departamento de Investigación Institucional. Facultad de Química e Ingeniería del Rosario.
Pontificia Universidad Católica Argentina (PUCA)
Av. Pellegrini 3314, (2000) Rosario, Santa Fe, Argentina
{ejrodriguez, cdeco, lucianaburzacca, santiagocosta, cbender}@uca.edu.ar

RESUMEN. *Se propone utilizar una red de sensores para el monitoreo de condiciones ambientales de Higiene y Seguridad en entornos industriales. El propósito de esta recolección de datos es dar soporte a inspecciones anuales de un auditor externo, por lo que la recolección no es crítica dado que no controlan ningún dispositivo. Las condiciones ambientales observadas son Temperatura, Humedad, Ruido y Luminosidad. La medición de parámetros físicos hace que los sensores sean la tecnología más adecuada para el monitoreo y reporte de mediciones cuantificables. Por esto se plantea el uso de redes de sensores inalámbricos debido a la integración actual de tecnología inalámbrica, computación y tecnología de sensores. Para esta recolección se utilizan dispositivos Wido y NodeMCU que permiten la comunicación de datos directamente al servidor de almacenaje; y se utiliza el protocolo MQTT para enviar los datos desde los dispositivos de sensado a un servidor.*

Palabras Claves: *Redes de Sensores, Monitoreo, Higiene y Seguridad, Entornos Industriales, Internet de las Cosas.*

ABSTRACT. *We propose using a sensor network for monitoring environmental conditions in industrial environments. The purpose of this data collection is to support annual inspections by an external auditor, so the collection is not critical since they do not control any device. Specifically, temperature, humidity, noise and luminosity are monitored. Sensors are the most appropriate technology for monitoring and reporting quantifiable measurements of physical parameters. We used Wido and NodeMCU devices which allows data communication directly to the storage server. For handling data, it is used the MQTT protocol to send data from sensing devices to a server.*

1. INTRODUCCIÓN.

El objetivo del monitoreo de condiciones ambientales es una recolección de información eficiente, que se utiliza tanto para la prevención (en tiempo real o pospuesto) como para el análisis. El monitoreo de condiciones ambientales de Higiene y Seguridad en entornos industriales se puede implementar mediante una red de sensores. Las redes de sensores inalámbricos consisten en una serie de nodos que están equipados con procesamiento, comunicación y capacidades de sensado. Utilizan protocolos especiales de radio para transmitir datos en un modo multisalto de operación [1].

La medición de parámetros físicos hace que los sensores sean la tecnología más adecuada para el monitoreo y reporte de mediciones cuantificables. En primer lugar, los nodos deben ser capaces de comunicarse con otros nodos a través de un módulo de radio altamente confiable que sea compatible con el protocolo de comunicación de la red, tal como el estándar IEEE 802.15.4 en nuestro caso. En segundo lugar, la red debe ser robusta para monitorear las mediciones requeridas, tales como la temperatura, durante un largo tiempo.

Las condiciones ambientales que se desean observar son Temperatura, Humedad, Ruido y Luminosidad. Los valores límites para temperatura, humedad, ruido y luminosidad, como así también cómo se realizan estos controles son los establecidos por la ley de higiene y seguridad (Ley N° 19.587). En este trabajo, el propósito de esta recolección de datos es dar soporte a inspecciones anuales de un auditor externo, por lo que la recolección no es crítica dado que no controlan ningún dispositivo.

Las redes de sensores inalámbricas utilizan protocolos especiales de radio para transmitir datos en un modo multisalto de operación. En una primera instancia se abordó el problema utilizando una red de sensores con módulos Xbee los cuales transmiten a un nodo maestro que sirve como gateway para enviar la información a un servidor que la almacena. La adquisición de datos de los sensores se realizó utilizando una plataforma Arduino anexada a los Xbee. En una segunda instancia, posteriores avances observados en lo que se denomina Internet de las Cosas (IoT) nos llevaron a

utilizar este enfoque, debido a los menores costos de esta segunda solución. Para este segundo abordaje se utilizaron, en primer lugar, módulos Arduino con WiFi embebido, denominados Wido, que permiten la comunicación de datos directamente al servidor de almacenaje. Dado que los costos de las soluciones mencionadas son bastante elevados y habida cuenta del avance de la tecnología se consiguieron nuevos dispositivos denominados NodeMCU con características similares a los Wido pero con costos significativamente más bajos, sobre los cuales se está orientando la investigación.

Desde el punto de vista del manejo de los datos se utiliza en todos los casos el protocolo MQTT para enviar los datos desde los dispositivos de sensado a un servidor del mismo tipo. El servidor MQTT (Mosquitto) interacciona con una plataforma middleware (Kaa) que hace de interfase entre la recolección y cualquier sistema externo que permita tanto distribución como almacenamiento, procesamiento y visualización de los datos obtenidos por los sensores. Por otro lado, adquiridos los datos se presenta la necesidad de poder analizarlos en forma eficiente. En esta primera etapa, se utiliza el sistema de gestión de bases de datos relacionales MySQL.

El trabajo comprende el diseño de la red y las pruebas realizadas para evaluar el funcionamiento con los nuevos dispositivos NodeMCU, respecto a los enfoques anteriores.

2. CONCEPTOS BÁSICOS.

2.1. Red de Sensores Inalámbrica.

Una Red de Sensores Inalámbrica (WSN) se caracteriza por su facilidad de despliegue y por ser auto-configurable, ofrecer servicios de encaminamiento entre nodos sin visión directa, así como registrar datos referentes a los sensores locales de cada nodo. Además, gestiona eficientemente la energía y así obtiene una alta tasa de autonomía.

La evolución tecnológica trajo aparejado equipamiento de pequeño tamaño con capacidad de procesamiento, conectividad inalámbrica y de bajo costo. Estos dispositivos se denominan *motes* con una unidad de procesamiento de cómputo mínimo, memoria, una unidad de comunicación inalámbrica y uno o varios dispositivos de sensado que capturan parámetros como temperatura, humedad, etc. Una red de sensores inalámbrica está formada por un conjunto de motes comunicados entre sí. Su distribución puede ser aleatoria o planificada y los nodos pueden trabajar de modo cooperativo. La red se auto-organiza y auto-corrige, es decir, los nodos establecen y mantienen de forma automática la conectividad entre ellos. Los nodos estáticos están normalmente alimentados en pared y con una ubicación conocida y fija. Los nodos móviles necesitarán ser a baterías. Los sistemas son diseñados para trabajar en condiciones normales. La medición de la temperatura podría, por ejemplo prevenir un incendio mediante la supervisión de esos valores. El despliegue de nodos de sensores en el entorno físico puede tomar varias formas [2]. Puede ser aleatorio o en forma deliberada en lugares elegidos en una posición fija. El despliegue también puede ser un proceso continuo, con nuevos nodos desplegados en cualquier momento durante el uso de la red, por ejemplo, para reemplazar los nodos fallidos o para mejorar la cobertura de la red.

En la literatura existen distintos trabajos que utilizan redes de sensores. Los autores de [1] presentan un prototipo de una plataforma para la recolección y el registro de las mediciones de contaminación acústica al aire libre. Estas mediciones se pueden utilizar para el análisis del efecto de la contaminación sobre la productividad de la mano de obra y el comportamiento social. En [3] se propone utilizar sistemas autónomos de sensores inalámbricos para la detección precoz de incendios y fuga de gas. En dicho trabajo, un módulo de sensor de gas detecta el producto pirólisis con el fin de individualizar un fuego antes de la inflamación y un módulo genérico de captación de energía proporciona la fuente de alimentación para el módulo de sensado de gas. Algunos de los últimos trabajos en el campo de la supervisión de la condición/estado de equipos industriales para tuberías [4] y la automatización de fábrica ([5], [6], [7]) son importantes ya que la velocidad y la calidad del proceso de producción dependen de la condición y la precisión del equipamiento. Otro trabajo que se centra en redes de sensores inalámbricas para el monitoreo de tuberías es [8], donde los autores describen la red que tiene como objetivo detectar, localizar y cuantificar explosiones, fugas y otras anomalías como ser bloqueos o mal funcionamiento de las válvulas de control en las tuberías de transmisión de agua.

2.2. Internet de las Cosas

Se denomina Internet de las Cosas (IoT) al concepto que define la red global de información y comunicación en donde todos los objetos que nos rodean, independientemente de su naturaleza, tamaño y geometría, se encuentran identificados y conectados permanentemente a Internet. Esto permite la captura, almacenamiento y gestión de toda la información emitida por dichos objetos con la finalidad de automatizar actividades y procesos diarios en la vida cotidiana así como analizar todos los datos generados aportando información útil que ayude a la correcta toma de decisión frente a determinadas situaciones [9].

Las tecnologías de software y hardware en las que se apoya están totalmente desarrolladas y listas para implantarse. Por ejemplo, tecnologías como Big Data, Business Intelligence, Analytics, Cloud Computing, dispositivos Wearables, etiquetas RFID, fibra óptica, comunicaciones Wireless, Smart cities, etc.

Una ventaja es la capacidad de poder ser aplicada por ejemplo a sensores ubicados en múltiples puntos recogiendo información sobre parámetros ambientales. Existen distintos protocolos para la transmisión de los datos. Los más conocidos son: MQTT, MQTT-S, CoAP, REST-API y XMPP. En particular, en este trabajo utilizamos el protocolo MQTT.

Para el protocolo MQTT podemos encontrar distintos Servidores: IBM WebSphere MQ Telemetry que es un add-on para MQ versión 7 y superiores, Mosquitto que es un Servidor open source MQTT con clientes C, C++, Python y Javascript, MQTT.js que es un Servidor MQTT node.js, RabbitMQ que es el broker AMQP de SpringSource que tiene un MQTT plugin y Apache Apollo que es el nuevo ActiveMQ soporta MQTT via un plugin. En este trabajo utilizamos el Servidor Mosquitto. Se estima que actualmente hay 11.000 millones de objetos conectados y que el crecimiento será exponencial estimando que para 2020 habrá 50.000 millones de objetos conectados [10].

2.3. Bases de Datos

Con respecto a las Bases de Datos [11] muchas áreas de la industria requieren de la captura y procesamiento de volúmenes considerables de datos recopilados en forma manual o automática. En nuestro caso, el objetivo es un sistema no crítico de control y supervisión de variables ambientales, por lo que interesa contar con un almacenamiento persistente de los datos para su posterior análisis y apoyo a la toma de decisiones. Esto se realiza con tecnologías de bases de datos, las cuales pueden interactuar con herramientas SCADA, tales como INTOUCH y LABVIEW, y con sistemas de gestión de la producción y gestión empresarial.

Las bases de datos tradicionales son de tipo relacional. Su nombre proviene de la posibilidad de relacionar varias tablas de datos entre sí, compartiendo información y evitando la redundancia de datos. Existen numerosos gestores de bases de datos relacionales tales como Microsoft SQL Server, Paradox, Oracle, Sybase, MySQL, entre otros. Se consultan usando el estándar SQL (Structured Query Language). Cumplen las propiedades llamadas ACID: Atomicidad, Consistencia, aislamiento (del inglés Isolation) y Durabilidad. Implementan otras características tales como control de transacciones, eficiencia, concurrencia, seguridad y almacenamiento persistente de datos. Sin embargo, tienen ciertas características, por ejemplo una alta complejidad y un excesivo consumo de recursos, que pueden introducir limitaciones en dominios en los que se podría prescindir de algunas de las garantías que éstas ofrecen, para ganar simpleza y eficiencia. En este trabajo se utiliza la base de datos relacional MySQL para almacenar y analizar los datos recopilados.

3. CARACTERIZACIÓN DEL PROBLEMA.

La recolección de datos de condiciones de higiene y seguridad se realiza mediante sensores esparcidos dentro de la superficie de una planta industrial. Esta recolección no se considera crítica dado que no controla ningún dispositivo. Por lo tanto no hay necesidad de efectuar un monitoreo minucioso ya que dichos datos servirán para conformar una base de datos a los efectos de verificar el cumplimiento de las condiciones necesarias para el desarrollo de un trabajo en un período de tiempo. Desde el punto de vista de la energía tampoco se tienen necesidades especiales dado que por tratarse de una planta industrial generalmente el acceso a fuentes de energía eléctrica es fácil. Otra cuestión que debe considerarse es la interferencia que los equipamientos industriales podrían hacer sobre los dispositivos inalámbricos. Este tema se puede solucionar variando la ubicación de los dispositivos y no será abordado en este trabajo.

A partir del 24/04/1972 rige en todo el territorio de la República Argentina la ley N° 19587 y reglamentaciones correspondientes [12]. Esta ley establece las condiciones de higiene y seguridad en el trabajo. Dentro de sus normas generales se destaca para este trabajo el artículo 4, que comprende las normas técnicas y medidas sanitarias, precautorias, de tutela o de cualquier otro índole que tenga por objeto: proteger la vida, preservar y mantener la integridad psicofísica de los trabajadores; prevenir, reducir, eliminar o aislar los riesgos de los distintos centros o puestos de trabajo; y estimular y desarrollar una actitud positiva respecto de la prevención de los accidentes o enfermedades que puedan derivarse de la actividad laboral. El artículo 6 presenta las reglamentaciones de las condiciones de higiene y seguridad de los ambientes de trabajo en lo referido a: factores físicos, ventilación, temperatura, carga térmica, presión, humedad, iluminación, ruido, vibraciones y radiaciones ionizantes.

Con respecto al estrés térmico (o carga térmica), se tomó como estándar los valores TGBH (índice temperatura globo y bulbo húmedo) que se calculan en lugares sin exposición directa del sol (para lugares interiores o exteriores sin carga solar) con la siguiente ecuación: $TGBH = 0,7 TBH + 0,3 TG$. En lugares con exposición directa al sol se calcula con la siguiente ecuación: $TGBH = 0,7 TBH + 0,2 TG + 0,1 TBS$. Donde TBH es la temperatura húmeda (a veces llamada temperatura natural del termómetro del bulbo húmedo), TG es la temperatura del globo (a veces llamada temperatura del termómetro del globo) y TBS es la temperatura del aire seco (a veces llamado, temperatura del termómetro del bulbo seco). Dado que la medida TGBH es solamente un índice del medio ambiente, los criterios de selección de los valores críticos han de ajustarse a las contribuciones de las demandas del trabajo continuo y a la ropa así como al estado de aclimatación.

Con respecto a Iluminación y color en el Anexo IV de dicha ley correspondiente a los art. 71 a 84, se toma la unidad de medida LUX (equivalente a un lumen/metro cuadrado). La intensidad mínima de iluminación, medida sobre el plano de

trabajo, ya sea éste horizontal, vertical u oblicuo, está establecido en dicha ley y varía de acuerdo con la dificultad de la tarea visual, desde 100 lux para visión ocasional solamente, como por ejemplo permitir movimientos seguros en lugares de poco tránsito, hasta 10000 lux para tareas excepcionales, difíciles o importantes como por ejemplo la iluminación del campo operatorio en una sala de cirugía.

Con respecto a Ruido y Vibraciones el Anexo V correspondiente a los art. 85 a 94, muestra que el límite máximo tolerado es de 90 dBA, pero el decreto N° 351/79 considera los 85 dBA como un nivel de precaución.

4. ARQUITECTURA DE RED.

Se plantearon dos abordajes: uno usando redes de sensores inalámbricos y otro según el enfoque de Internet de las cosas (IoT). En este segundo abordaje se muestran dos soluciones posibles con distintos dispositivos. En ambos casos se utilizaron plataformas Arduino o compatibles que manejan la recolección de los datos provenientes de sensores que se anexan a las mismas. Para la transmisión de los datos se utiliza el protocolo MQ Telemetry Transport (MQTT) (<http://mqtt.org/>) dado que se encuentra disponible para plataformas Arduino y puede ser utilizado en ambos abordajes. El protocolo MQTT es un protocolo de transporte de mensajes en la forma Cliente/Servidor. Es liviano, abierto, sencillo y está diseñado para que sea fácil de implementar. Estas características lo hacen ideal para su uso en muchas situaciones, incluyendo entornos limitados como la comunicación de máquina a máquina y el Internet de las Cosas, contextos en los que se requiere una pequeña huella de código y/o el ancho de banda es un bien escaso. El protocolo se ejecuta a través de TCP/IP, o sobre otros protocolos de red que proporcionan conexiones ordenadas, sin pérdidas y bidireccionales. Se utilizaron sensores de temperatura y humedad (en una sola unidad), de sonido y de luminosidad y una plataforma Arduino o compatible que es una plataforma abierta sobre la que se montan los siguientes sensores: sensor de humedad y temperatura (HT22), sensor de luz (TSL2561) y sensor de ruido (DFR0034). Los dispositivos de conectividad varían según la solución [13].

4.1. Abordaje con Redes de Sensores

Para este enfoque se utilizan módulos inalámbricos Xbee los cuales están conectados a los Arduino (Arduino UNO R3) recibiendo los datos de ellos y transmitiéndolos a los otros nodos. La red que forman los Xbee es una red mallada que una vez configurada se encarga de transmitir los datos que recibe cada uno de los nodos a un nodo central. En dicha red existen tres tipos de nodos: *Coordinador* (que tiene como única función formar la red), *Router* (que crea y mantiene información sobre la red para determinar la mejor ruta para enrutar un paquete de información) y *End Device* (dispositivos finales que no tienen capacidad de enrutar paquetes).

La arquitectura de esta red es sencilla y puede observarse en la Figura 1.

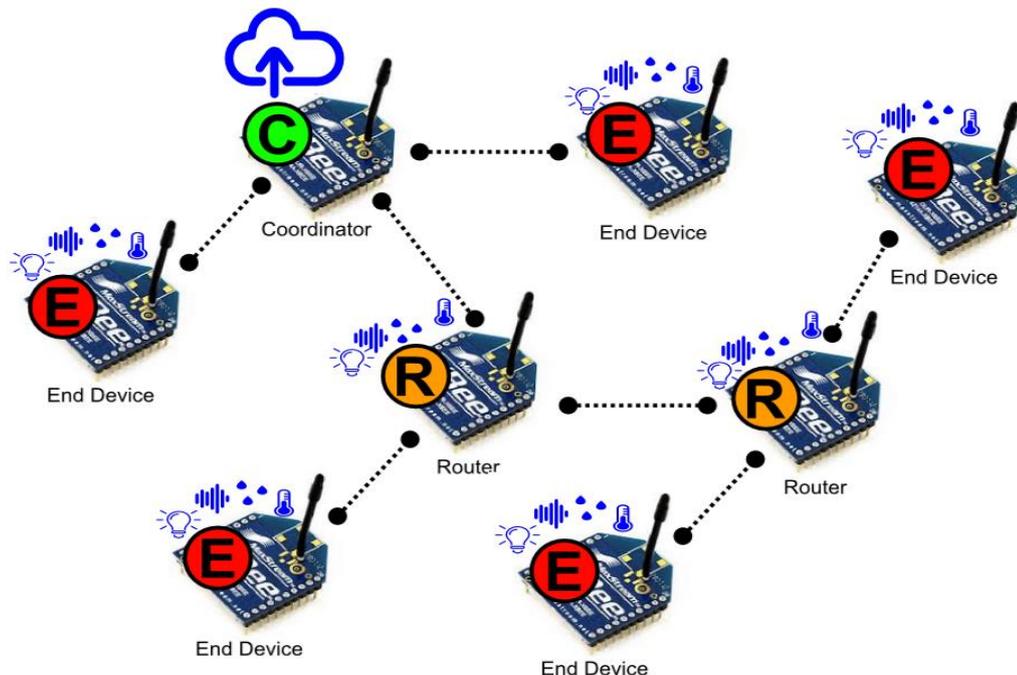


Figura 1 Arquitectura Red de sensores.

Un cálculo estimativo del costo para cada nodo de este tipo de solución es: Arduino UNO Rev 3 de 41 dólares, Xbee Shield 30 dólares y transmisor Xbee 53 dólares. Y para los sensores: Sensor de Temperatura y Humedad DHT22 es de

23 dólares, Sensor de Luminosidad TSL2561 es de 19 dólares y el Sensor de sonido analógico DFR0034 es de 17 dólares. Lo que implica un total por nodo de 183 dólares.

4.2. Abordaje con Internet de las Cosas

Desde el punto de vista de Internet de las Cosas (IoT) se proponen dos soluciones. En una primera solución se utilizan módulos Arduino compatibles denominados Wido que tienen un módulo WiFi embebido. Estos dispositivos toman los datos de los sensores de la misma manera que en el enfoque de redes de sensores, y los transmiten directamente al host donde se encuentra el servidor que recoge los datos y los almacena en una base de datos. Para lograr esta transmisión, el Wido se conecta a un Punto de Acceso inalámbrico o a una red mallada que está conectada a Internet. La arquitectura de esta red es sencilla y puede observarse en la Figura 2.

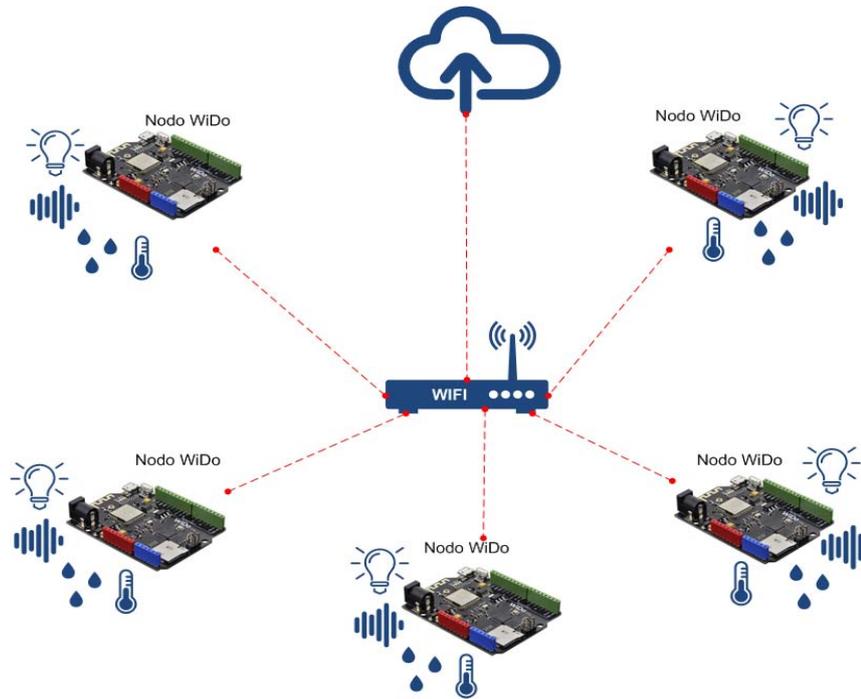


Figura 2 Arquitectura Red IoT.

Un cálculo estimativo del costo para cada nodo de este tipo de solución es: WiDo DFR0321 de 71 dólares y para los sensores: Sensor de Temperatura y Humedad DHT22 es de 23 dólares, Sensor de Luminosidad TSL2561 es de 19 dólares y el Sensor de sonido analógico DFR0034 es de 17 dólares. Lo que implica un total por nodo de 130 dólares.

La segunda solución desde el punto de vista de IoT es implementada reemplazando el Wido por un dispositivo NodeMCU equivalente, por lo que la arquitectura de red es similar a la anterior y que se muestra en la Figura 2.

En este caso el cálculo estimativo del costo para cada nodo de este tipo de solución es: el NodeMCU es de 25 dólares y para los sensores: Sensor de Temperatura y Humedad DHT22 es de 23 dólares, Sensor de Luminosidad TSL2561 es de 19 dólares y el Sensor de sonido analógico DFR0034 es de 17 dólares. Lo que implica un total por nodo de 84 dólares.

La información generada es enviada a un servidor principal a través del protocolo MQTT. En este servidor se encuentra la aplicación Mosquitto, la cual funciona a modo de Broker para los nodos. Estos nodos publican allí los datos obtenidos. Se cuenta con procesos que almacenan los datos en el sistema de gestión de bases de datos relacionales MySQL donde corre una aplicación basada en php que permite ver la información existente en la base de datos. En paralelo, la plataforma KAA project también está suscrita a los datos del Broker MQTT a los fines de evaluación, ya que es tendencia que las aplicaciones IoT o de redes de sensores publiquen los datos en plataformas middleware de compatibilidad múltiple, lo cual permite la abstracción en el transporte de la información (http, mqtt, coap, wifi, zigbee, etc). Esto se muestra en la Figura 3.

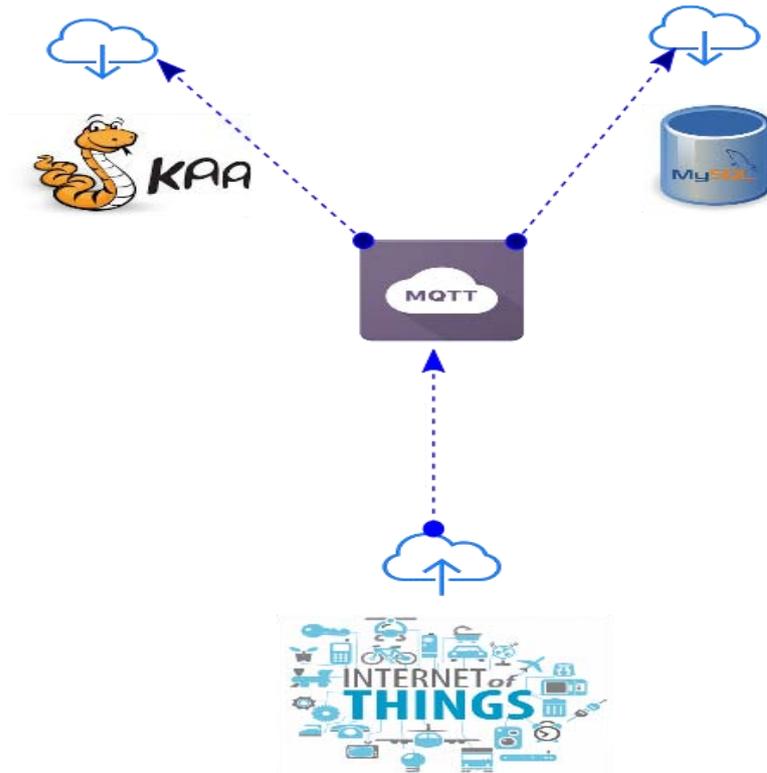


Figura 3 Esquema de publicación / suscripción de información.

4.3. Comparación de Costos

Para hacer una estimación de la cantidad de datos a manejar, se calculó una frecuencia de muestreo de 1 minuto, por lo que se tienen 4 datos por minuto por cada nodo, lo que implica 5760 datos diarios por nodo. En este proyecto se trabajó con 10 nodos, pero una aplicación real debe ser capaz de manejar cientos de ellos. La Tabla 1 muestra el costo para esta cantidad de nodos.

Como se observa en la Tabla 1, el costo para implementar una red IoT con nodeMCU para 10 nodos resulta un 50% del costo de implementar una red de sensores para la misma cantidad de nodos.

Tabla 1 Comparativa de Costos

	Sensores (10 de cada uno)	Nodos (10)	Nodos intermedios	Nodo Central	Costo Total (en US\$)
Red de Sensores	Temp+Hum, Ruido, Luminosidad	Xbee+Arduino+shield	Xbee	Xbee+Arduino YUN	
	(23+17+19)x10	(53+41+30)x10	53 x 2	53+183	2172
IoT(1)	Temp+Hum, Ruido, Luminosidad	WiDo		AP Wifi	
	(23+17+19)x10	71x10		220	1520
IoT(2)	Temp+Hum, Ruido, Luminosidad	NodeMCU		AP Wifi	
	(23+17+19)x10	25x10		220	1060

5. CONCLUSIONES.

La implementación de un sistema de sensado y monitoreo permanente de condiciones ambientales en entornos industriales con tecnologías de bajo costo permite proponer soluciones económicas sin perder eficiencia. Se puede así realizar un monitoreo permanente de parámetros ambientales, lo cual redundará en beneficio de las condiciones laborales de los operarios.

En este trabajo se presentaron dos tipos de abordaje: Redes de sensores e Internet de las Cosas. Dentro de este último se mostraron dos soluciones posibles utilizando módulos Wido y módulos NodeMCU. El análisis realizado mostró que el costo de las soluciones utilizando el abordaje de IoT es menor que si se usa el enfoque de redes de sensores, y su costo se reduce día a día con la aparición de nuevos dispositivos como se muestra para el caso de NodeMCU.

La evolución de las distintas plataformas tanto de hardware como de software hacen que exponencialmente aparezcan nuevas soluciones y los paradigmas que éstas originan se vayan caracterizando y normalizando en segmentos bien definidos. Tal es el caso de dispositivos como el NodeMCU que están basados en el económico y muy versátil módulo WIFI ESP8266, y como las plataformas de software enfocadas en cloud computing que incorporan los protocolos mencionados y son de código abierto como es el caso de Kaa Projects. Esto muestra una tendencia evolutiva hacia el paradigma IoT (Internet of Things) y de ésta al paradigma IoE (Internet of Everything).

6. REFERENCIAS.

- [1] Santini, S.; Ostermaier, B.; Vitaletti, A. (2008). "First experiences using wireless sensor networks for noise pollution monitoring". *Proceedings of the workshop on Real-world wireless sensor networks, REALWSN '08, pages 61–65*, New York, NY, USA. ACM.
- [2] Güngör, V. Çağrı; Hancke, Gerhard P. (2013). *Industrial Wireless Sensor Networks: Applications, Protocols, and Standards*. CRC Press (April 4, 2013).
- [3] Somov, A.; Spirjakin, D.; Ivanov, M.; Khromushin, I.; Passerone, R.; Baranov, A.; Savkin, A. (2010). "Combustible gases and early fire detection: an autonomous system for wireless sensor networks". *Proceedings of the 1st International Conference on Energy-Efficient Computing and Networking, e-Energy '10, pages 85–93*, New York, NY, USA. ACM.
- [4] Murphy, F.; Laffey, D.; O'Flynn, B.; Buckley, J.; Barton, J. (2007). "Development of a wireless sensor network for collaborative agents to treat scale formation in oil pipes". *Proceedings of the 4th European conference on Wireless sensor networks EWSN'07. LNCS 2007, 4373, 179–194*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [5] Krishnamurthy, L.; Adler, R.; Buonadonna, P.; Chhabra, J.; Flanigan, M.; Kushalnagar, N.; Nachman, L. and Yarvis, M. (2005). "Design and deployment of industrial sensor networks: Experiences from a semiconductor plant and the north sea". *Proceedings of InSenSys '05: 3rd International Conference on Embedded Networked Sensor Systems, pages 64–75*. ACM, November 2005.
- [6] Tiwari, A.; Lewis, F.L. and Ge, S.S. (2004). "Wireless sensor network for machine condition based maintenance". *Proceedings of the 8th Control, Automation, Robotics and Vision Conference, ICARCV 2004, Kunming, China Volume 1, pages 461–467*, (IEEE Cat. No.04EX920). December 2004.
- [7] Wright, P.; Dornfeld, D. and Ota, N. (2008). "Condition monitoring in end-milling using wireless sensor networks". *Transactions of NAMRI/SME, 36, 2008*.
- [8] Stoianov, I.; Nachman, L.; Madden, S. and Tokmouline, T. (2007). "Pipeneta wire-less sensor network for pipeline monitoring". *Proceedings of the ACM/IEEE International Conference on Information Processing in Sensor Networks, IPSN '07, pages 264–273, 2007*. ACM/IEEE.
- [9] Conner, Margery, (2010). "Sensors empower the "Internet of Things"" *EDN Network (Issue 10)*. pp. 32–38. Disponible en www.edn.com/design/sensors/4363366/Sensors-empower-the-quot-Internet-of-Things-quot. ISSN 0012-7515. Consultado agosto de 2016.
- [10] Howard, Philip N. (2015). "How big is the Internet of Things and how big will it get?". *The Brookings Institution*. Disponible en www.brookings.edu/blogs/techtank/posts/2015/06/8-future-of-iot-part-1. Consultado 26 de Junio 2016.
- [11] Bender C., Deco C., González J. S, Hallo M., Ponce J. (2014). *Tópicos avanzados de bases de datos*. 1a ed. - Iniciativa Latinoamericana de Libros de Texto Abiertos (LATIn). Disponible en www.proyectolatin.org/books.
- [12] Parada, Ricardo A. (comp.) y Errecaborde José D. (comp.). (2015). *Higiene y seguridad en el trabajo*. Versión 2.1. ERREPAR S.A. Páginas 7-92. Buenos Aires. ISDN 978-987-01-1750-6.
- [13] Rodríguez E., Deco C., Burzacca L., Pettinari M., Bender, C., Costa, S. "Análisis y diseño de una red sensores con tecnología inalámbrica para el monitoreo de condiciones de Higiene y Seguridad del ambiente en entornos industriales". En *Proceedings del Congreso Argentino Ingeniería Industrial*. Córdoba. Noviembre 2015.

Estudio de los procesos de transferencia de masa, cantidad de movimiento y energía en el secado de granos de origen agrícola.

Boffa, Guillermo; Casiello, Francisco; Galaretto, Oscar; Farías, Ana María; Giannico, Fernando; Herrera, Luis Alberto; Castagnani, Germán

Departamento de Investigación Institucional – Facultad de Química e Ingeniería “Fray Rogelio Bacon”
Pontificia Universidad Católica Argentina – Campus Rosario

Resumen. *En el presente trabajo se analiza el problema de la regulación de la temperatura de entrada del aire, en función de las temperaturas de bulbo seco y húmedo del aire ambiente. Se analiza cuál sería el gasto de vapor necesario para esas condiciones de proceso, bajo condiciones ideales, a los efectos de tener un valor de referencia. Estos valores, basados en una comprensión más profunda de los fenómenos de transferencia involucrados debe ayudar a lograr diseños y procesos que tengan como objetivo el ahorro de energía que, como se sabe, es muy importante en esta etapa de la industrialización de granos. Adicionalmente, en este trabajo desarrollamos en detalle la obtención de los parámetros de un controlador PID en base a las especificaciones de diseño propias del secado industrial de granos y aplicamos la metodología de auto sintonización para un modelo ideal de la secadora como planta lineal de segundo orden. Además mostramos la forma de aplicación de conceptos de redes neuronales artificiales a sistemas de control y también ilustramos como se pueden utilizar en combinación con algoritmos de control clásico.*

Palabras clave: *secadoras industriales, optimización energética, auto-sintonización de sistemas de control, control por redes neuronales.*

Abstract. *In this paper the problem of regulation of air inlet temperature is analyzed, as a function of the dry and wet bulb temperatures of the ambient air. The vapor expenditure necessary for those process conditions is determined, under ideal conditions, in order to have reference values. These values, based on a deeper understanding of the transfer phenomena involved, should help to achieve designs and processes aimed at saving energy, which is known to be very important at this stage of grain industrialization. Additionally, in this work we tune the parameters of a PID controller based on the design specifications of the industrial grain dryers applying auto tuning for an ideal model of the dryer as a second order linear plant. We also show how artificial neural networks concepts can be applied to control systems and also we illustrate how they can be used in combination with classical control algorithms.*

Keywords: *industrial driers, energy optimization, self-tuning of control systems, control by neural networks.*

I.- Planta Piloto – Diseño Básico y Estado Actual del Proyecto

1.- Antecedentes

El estudio de los balances de masa y energía en los procesos de secado de granos realizado hasta el momento nos ha permitido desarrollar herramientas de cálculo que pueden ser aplicadas, por ejemplo en un secadero continuo, para regular el caudal de aire de secado y el vapor de calefacción en función de una depresión de bulbo húmedo del aire de salida y una temperatura de entrada del aire al equipo, ambas especificadas.

Una aplicación algo más elaborada permitiría regular la temperatura de entrada del aire, no ya en un valor constante, sino en función de las temperaturas de bulbo seco y húmedo del aire ambiente, que varían grandemente a lo largo de un mismo día, y gastar solo el vapor necesario para esas condiciones particulares de proceso (un aire más seco admite menor temperatura para la misma depresión de bulbo húmedo a la salida del calentador).

Sin embargo, debe notarse que los resultados de nuestros cálculos se basan en balances de masa y energía entre estados de equilibrio y para su aplicación se necesitan especificaciones adicionales que no pueden inferirse de nuestro estudio.

Por ejemplo, la especificación de la temperatura de entrada se fija con el criterio de que debe ser lo más alta posible, pero sin dañar a la semilla y por su parte, el grado de saturación del aire de salida debe ser elevado para su mejor aprovechamiento, pero que asegure el secado final satisfactorio del material, ambos criterios fijados por la experiencia.

También es cierto que el propio fabricante del secadero se ha basado principalmente en la experiencia para construirlo, tomando como base modelos anteriores e introduciendo mejoras en el diseño, pero sin estudios rigurosos de los fenómenos que ocurren. Resumiendo, esta es una rama de la ingeniería con un muy alto componente empírico en su desarrollo

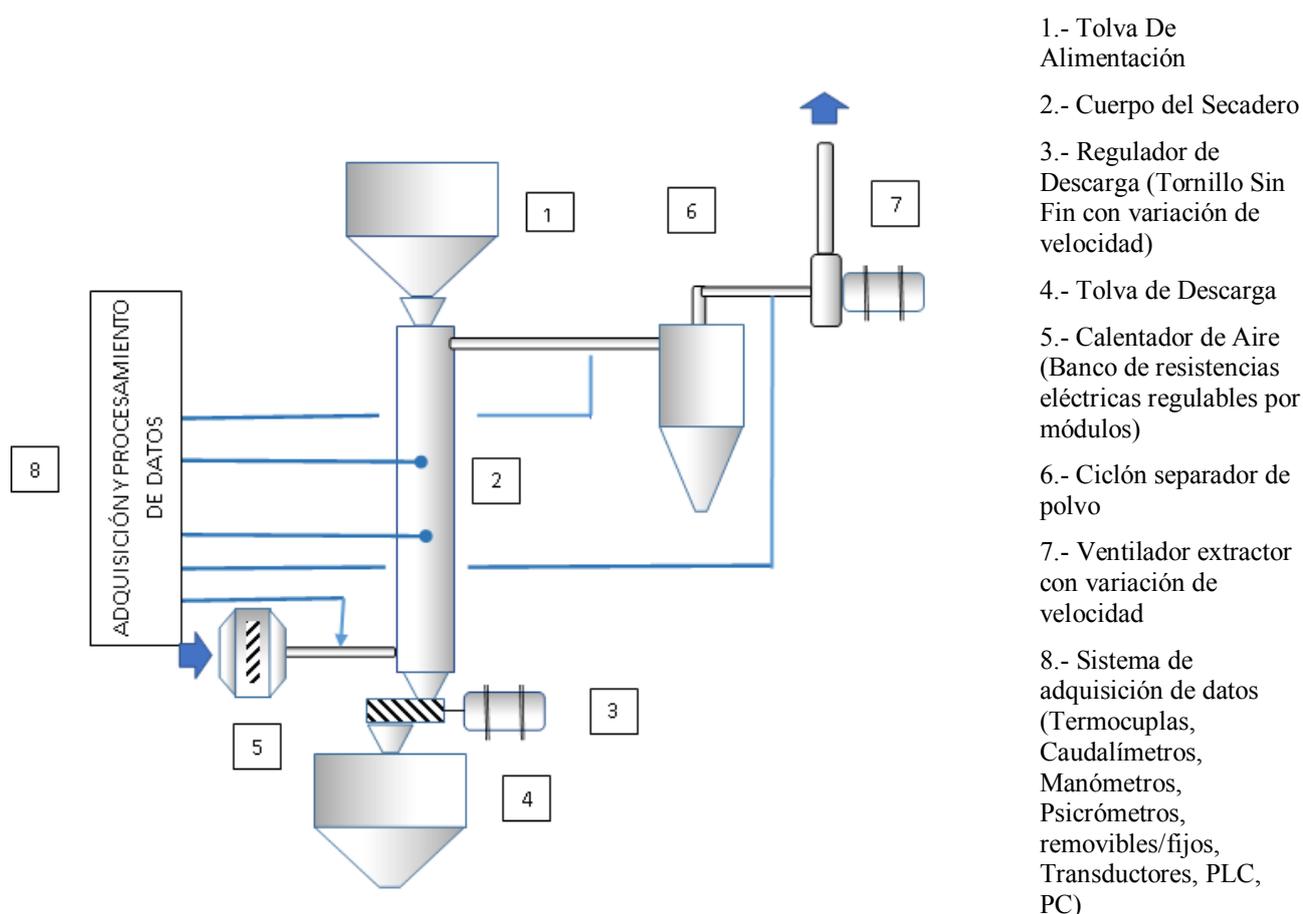
Nuestro enfoque es que una comprensión más profunda de los fenómenos de transferencia involucrados debe ayudar a lograr diseños y procesos que tengan como objetivo el ahorro de energía que, como se sabe, es muy importante en esta etapa de la industrialización de granos.

Debe existir, según pensamos, una “Ecuación de la Energía” que contenga elementos de diseño y de proceso que posiblemente presente un mínimo para un conjunto determinado de valores de estos parámetros o al menos muestre una tendencia que indique en qué sentido deben dirigirse los esfuerzos.

Seguramente esta relación es compleja debida a sus muchos grados de libertad y amerita un abordaje por análisis de redes neuronales y también por análisis dimensional. En ambos casos, la información a procesar será la obtenida de la experimentación a escala piloto planteada como siguiente etapa de nuestro trabajo de investigación.

2.- Planta Piloto

2.1.- Diseño Básico / Componentes



2.2.- Descripción de equipos existentes

Se cuenta con varios componentes utilizables en la construcción de la instalación, donados por una empresa industrial de la zona. (Relevamiento realizado por FG y GC)

<p>Ventilador extractor (existente)</p> <p>Dimensiones cuerpo voluta: $\varnothing 300$ - ancho 150 - salida cuadrada 150 x 150 – Entrada $\varnothing 150$</p> <p>Material: Acero carbono</p>		<p>Debe agregarse un variador de velocidad al motor.</p>
<p>Tolva de Alimentación (existente)</p> <p>Dimensiones cuerpo cilíndrico: $\varnothing 500$ - altura 500 - salida $\varnothing 100$</p> <p>Material: Acero inoxidable.</p>		<p>Esta tolva demandara trabajo de calderería / Montaje sobre el cono de para adaptar a la entrada del lecho.</p>
<p>Cuerpo del Calentador (existente)</p> <p>Dimensiones cuerpo Cuadrada 500 x 500 – ancho 200 –</p> <p>Material: Acero al carbono galvanizado.</p>		<p>También demandara trabajo de calderería / Montaje sobre cuerpo – Conos de entrada y salida.</p>
<p>Caja de resistencias eléctricas (existente)</p> <p>Dimensiones cuerpo Cuadrado 400 x 400 – ancho 200 – entrada / salida $\varnothing 150$ – resistencias eléctricas con disipadores aletados.</p>		<p>Falta verificar como es por dentro para poder profundizar cantidad de resistencias disponibles, características y Conexionados. También demandara trabajo de calderería / Montaje sobre cuerpo y así adaptar a sector de calentamientos en estructura principal.</p>
<p>Sistema de transporte helicoidal de salida (existente)</p> <p>Motor: 2 HP trifásico</p> <p>Rosca helicoidal $\varnothing 150$ – Largo: 400 – Terminal de toma / boquilla.</p> <p>Material: Acero inoxidable.</p>		<p>Demandará trabajo de calderería / Montaje sobre boquilla y helicoidal para adaptarlo al largo del lecho en salida de granos. Faltaría evaluar como controlamos la velocidad del helicoidal para evitar de evacue más rápido que lo necesario. (Variable de proceso).</p>
<p>Separador ciclónico de partículas suspendidas (existente)</p> <p>Dimensiones cuerpo cilíndrico: $\varnothing 300$ - altura 300 – Altura total 600 - salida $\varnothing 100$</p> <p>Material: Acero carbono</p>		<p>Demandará trabajo de calderería / Montaje sobre cuerpo en entrada y salida de flujo.</p>

2.3.- Utilización

La Planta Piloto, tal como está concebida, se puede utilizar en dos tipos principales de ensayos, en Secado en Lecho Fijo y en Secado Continuo, en el primer caso se carga el secadero con el material en estudio, se establece el flujo de aire, se habilitan las resistencias, se fijan las condiciones de proceso en general y se realizan las determinaciones. Para ensayos de Secado Continuo se habilita además el tornillo helicoidal de descarga para establecer el flujo de material deseado, mientras se mantiene la tolva de alimentación con material suficiente para evitar que se vacíe el lecho.

2.4.- Fundamentos del Programa de Trabajo

Una aplicación inmediata de la instalación es realizar ensayos de secado en lecho fijo, tanto por la sencillez de la operación como por la calidad de la información que se obtiene de las curvas de secado y calentamiento del material investigado. Muchas de las conclusiones son aplicables a regímenes estacionarios, ya que los cambios que se producen con el tiempo en un elemento de volumen fijo pueden asimilarse a los que sufriría el mismo elemento al desplazarse una distancia z a una velocidad v a través del lecho de un secadero continuo.

Efectivamente, la curva de secado en lecho fijo permite determinar algunos parámetros básicos de diseño de un secadero continuo, como la profundidad del lecho para un dado régimen de alimentación. Otros elementos, asociados a factores dinámicos como pérdidas de carga, o calentamientos localizados, deben sin embargo estudiarse en ensayos específicos de secado continuo.

Las siguientes figuras ilustran una operación de secado en lecho fijo. La Fig.(1) es una curva de contenido de humedad del material vs. tiempo en una operación en "Condiciones constantes de secado" (igual temperatura y humedad del aire de entrada).

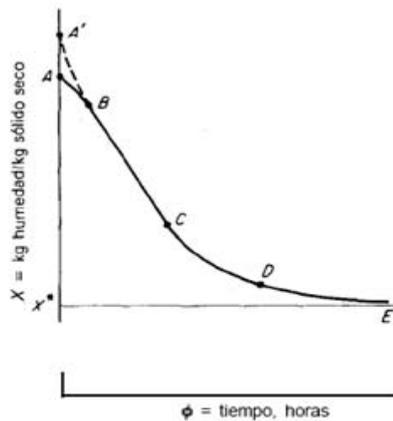


Figura (1) Secado discontinuo, condiciones constantes de secado (Fuente: R.E.Treybal *Operaciones con Transferencia de Masa*)

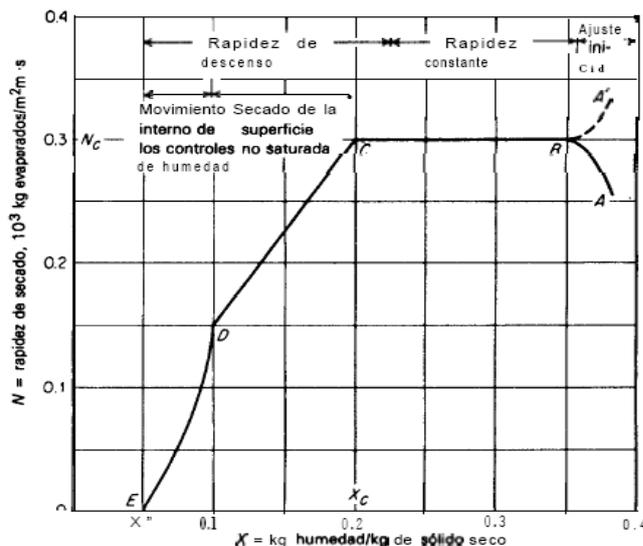


Figura (2) Curva típica del régimen de secado, condiciones constantes de secado (Fuente: R.E.Treybal *Operaciones con Transferencia de Masa*)

Teniendo en cuenta que la pendiente de la tangente a cada punto de la curva representa el régimen instantáneo de dehumidificación, se puede construir otra curva (Fig.(2)) con la velocidad de eliminación de humedad vs. La humedad del grano.

La observación de las curvas permite identificar diferentes etapas dentro del proceso, cuyas particularidades se encuentran abundantemente descriptas en la bibliografía [5].

También es posible, con similares justificaciones, construir una curva de calentamiento Temperatura del grano vs. tiempo y en base a ésta, incorporando valores de masa y calor específico, obtener una curva de régimen de intercambio de calor en función de la temperatura del grano (u otra variable intensiva que identifique el mismo estado) .

Pero lo interesante de destacar es que, en un instante dado del proceso, un elemento de volumen se encontrará en un estado identificado por el valor de sus parámetros termodinámicos, y particularmente la temperatura del grano y su humedad, determinadas por ecuaciones del tipo:

$$T = T_i + \Delta T (1 - e^{-t/\Theta_T}) \quad \text{Ecuación 2.4.1}$$

$$X = X_i + \Delta X (1 - e^{-t/\Theta_X}) \quad \text{Ecuación 2.4.2}$$

Donde Θ representa la constante de tiempo del sistema en relación a la variable especificada. En el caso de la temperatura es $\Theta_T = mC_p/UA$ y en el de la humedad $\Theta_X = m/KA$. Tanto U como K son coeficientes globales de transferencia, el primero de calor y el segundo de masa, y de acuerdo a los puntos entre los que se considere el fenómeno toman formas más específicas, por ejemplo, si se considera exclusivamente la transferencia entre la superficie de los granos y el aire de secado, los coeficientes globales se reducen a los coeficientes peliculares que representan esa única resistencia,

$$\text{Transferencia de calor: } Q[\text{Joule/h}] = haA(t - t_s) \quad \text{Ecuación 2.4.3}$$

$$\text{Transferencia de masa: } M[\text{kg/h}] = kaA(X_s - X) \quad \text{Ecuación 2.4.4}$$

Ambos coeficientes peliculares son bien conocidos desde hace tiempo y con justificaciones teóricas rigurosas para una multitud de casos [5]. Particularmente para el secado de superficies humedecidas con agua se obtiene una relación interesante si se multiplica la Ec. 2.4.4 por el calor de vaporización del agua, igualando así el flujo de calor que fluye por convección del aire al material (Ec.2.4.3) con el calor latente que pierde debido a la masa evaporada. Si el material es un sólido poroso que envuelve al bulbo de un termómetro común, se obtiene la “Depresión de Bulbo Húmedo” que es la diferencia entre las temperaturas de bulbo seco y húmedo y que permite calcular todos los parámetros termodinámicos del aire.

$$(T_{bs} - T_{bh}) = ka\lambda/h (X_s - X) \quad \text{Ecuación 2.4.6}$$

Pero en su forma más general la Ec. 2.4.3 reordenada puede expresarse como:

$$Q/A\Delta T = U = 1/(1/ha + 1/hr + R_i) \quad \text{Ecuación 2.4.7}$$

Donde ha es el coeficiente pelicular de convección, hr un coeficiente que considere la radiación y R_i un término que tenga en cuenta el fenómeno de transmisión interna de calor dentro del grano.

Para la transferencia de masa, la Ec. 2.4.4 generalizada queda:

$$M/A\Delta X = K = 1/(1/ka + R_d) \quad \text{Ecuación 2.4.8}$$

Con ka el coeficiente pelicular de transferencia de masa entre la superficie del grano y el aire de secado y R_d un término que representa las resistencias a la migración de la humedad desde el interior del grano hacia su superficie y que seguramente estará determinado por mecanismos de difusión molecular, fuerzas de Van Der Waals, efectos superpuestos de gradiente térmico y de concentración y otros factores particulares para cada tipo de grano y contenido de humedad.

2.5.- Interpretación de Resultados y Conclusiones

Todas las variables que permiten obtener las curvas de secado y calentamiento en lecho fijo, pueden ser determinadas con toda razonabilidad en los ensayos y en consecuencia calcular los parámetros que de ellas dependen.

Resumiendo, se pueden obtener $\Theta_T = mC_p/UA$ y $\Theta_X = m/KA$ despejadas de las ecuaciones 2.4.1 y 2.4.2 y de ellas U y K , en función de variables termodinámicas, dinámicas y de diseño y determinar correlaciones entre ellas que permitan identificar situaciones favorables respecto al consumo de energía.

Un tratamiento posible es considerar el análisis dimensional, ya que el cociente Θ_T / Θ_X es un número adimensional $Ad = U/KC_p$ que puede ser evaluado en relación a otros números adimensionales como el Reynolds, por ejemplo, para valorar su sensibilidad al tipo de flujo o con dimensiones características del tipo x/L_o y z/L_o para incorporar como variables en el análisis las dimensiones y forma del lecho. Otras variables a considerar son las relacionadas con el tipo de contacto (en corrientes paralelas, contracorriente o de flujo cruzado) y obtener relaciones del tipo:

$$U/KCp = \alpha \cdot \pi_1^a \cdot \pi_2^b \cdot \pi_3^c \dots \text{Ecuación 2.5.1}$$

Donde los π_i son grupos adimensionales considerados relevantes y α , a , b c constante y exponentes que deben determinarse en la serie de ensayos.

Para concluir, una observación que merece mencionarse es que a partir de las Ec.2.4.7 y 2.4.8, (debido a que los coeficientes globales y peliculares pueden determinarse con razonable precisión), pueden evaluarse R_i y R_d , las resistencias internas del grano a los flujos de calor y masa, y analizar qué modelos de transferencia y con qué justificaciones teóricas se explica la evolución real de estas propiedades.

II.- Aplicación de redes neuronales al control de procesos de secado.

1.- Introducción:

En el informe anterior [1] estuvimos desarrollando un diseño del control de procesos de secado de granos a partir de un controlador clásico (PID) con las especificaciones dadas de margen de ganancia y de fase. En la sección siguiente de este informe, detallamos el método utilizado para sintonizar ese controlador PID (método del Relé) y presentamos algunas simulaciones, analizando su desempeño y finalmente analizamos la estrategia de mejorar el funcionamiento del PID acoplándole un módulo que compense las dinámicas no modeladas y las perturbaciones externas. Este módulo consta de una red neuronal entrenada con datos del proceso a controlar.

2.- La auto-sintonización del Control (Método del Relé)

La realimentación con Relé (conmutador), fue propuesta por Astrom y Hagglund [2]. Este método se ha utilizado en numerosos sectores de la industria y ha resultado ser uno de los más importantes métodos difundidos comercialmente, dado que ahorra tiempo en la sintonización debido a que es un proceso de auto-ajuste o auto sintonización (no se tiene la necesidad de supervisar el proceso de sintonización). Este método se basa en implementar una realimentación a relé del sistema en lugar del regulador durante el tiempo que dure la identificación para, luego de completada la sintonía de éste, conectarlo nuevamente. En la siguiente figura se muestra un esquema, aplicado a un regulador PID ordinario:

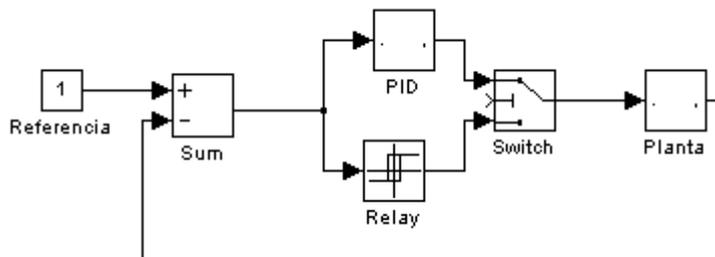


Figura 3. Esquema de Auto-sintonización por el método del Relé (Elaboración propia)

La idea se basa en la observación de que un sistema con un retardo de fase de al menos 180° en altas frecuencias puede oscilar al ser realimentado a relé. Esto hace que el sistema quede exactamente en el punto de cruce de su curva de Nyquist con el eje real negativo, que es el punto que se busca conocer para diseñar la sintonía. La frecuencia de oscilación es la llamada “frecuencia de última” y la “ganancia de última”, requerida para aplicar la Regla de Ziegler-Nichols, se obtiene de la amplitud de la oscilación y de la amplitud de la salida del relé.

El sistema se encarga de proveer la excitación adecuada para poder llevar a cabo las mediciones. El método es inmune a errores de modelado y perturbaciones, por lo cual resulta ser robusto. Veremos que se basa en el uso de la Función Descriptiva para poder completar la identificación de la planta, por lo cual haremos un resumen del uso y características de la misma. Un punto importante a tener en cuenta es que, como se verá más adelante, la amplitud de la oscilación puede ser cambiada actuando sobre la amplitud del relé, de modo que en implementaciones más elaboradas se puede utilizar un lazo que la controle.

Esto le da al método un potencial muy interesante desde el punto de vista del uso práctico, dado que se puede armar todo de modo que la oscilación obtenida sea de baja amplitud y no perturbe el proceso.

Respecto del relé a utilizar, puede ser uno del tipo más simple o pueden ser utilizados otros más complejos tales como relés con histéresis (que dan una buena inmunidad a ruidos), etc. La elección del relé puede estar condicionada por el tipo de planta a identificar; existen ciertos casos en los cuales se requiere de histéresis a fin de conseguir una oscilación.

Una vez cerrado el lazo con el relé y establecida la oscilación se debe proceder a medir la amplitud y frecuencia (o período) de ésta; esto resulta sencillo desde el punto de vista práctico ya que implica detecciones de cruce por cero y de

amplitud pico de una señal periódica. Para incrementar la exactitud de la medición se pueden realizar varias mediciones y promediarlas a fin de compensar el ruido. Algunas consideraciones adicionales, a tener en cuenta son las siguientes:

2.1.- Función Descriptiva:

Como se describió anteriormente, el método se basa en implementar un control discontinuo por relé de una planta lineal, por lo cual resultan válidas para el análisis todas las herramientas del Control Discontinuo; entre ellas, una de las más útiles es la Función Descriptiva, Para visualizar esta afirmación suponemos ahora un sistema como el de la siguiente figura:

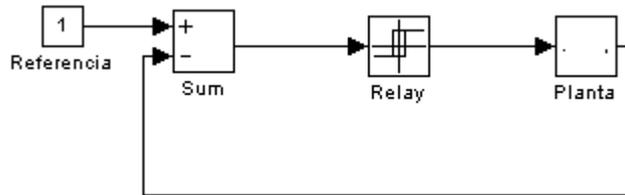


Figura 4. Esquema básico de funcionamiento (Elaboración propia)

Suponemos además que el sistema oscila, en este caso a la entrada y a la salida de la planta habrá una señal periódica, cuyo período es el de oscilación natural del sistema; a la entrada del relé, considerando una señal de referencia constante, la señal será también periódica y a la salida del relé la señal será una cuadrada con período igual al de oscilación del sistema. Esta señal, por ser periódica tendrá un desarrollo en Serie de Fourier, cuyo primer armónico será, precisamente, el que corresponde a la frecuencia de oscilación; si consideramos que la planta tiene características de filtro pasa bajos, solo el primer armónico aparecerá significativamente a la salida, siendo el contenido de las restantes armónicas despreciable.

En este caso la salida es prácticamente una onda sinusoidal, por lo cual también lo es la entrada al relé. Teniendo en cuenta esto podemos considerar al relé como un sistema lineal cuya salida frente a un estímulo sinusoidal es la armónica fundamental de la salida real (cuadrada); para esto se debe calcular el armónico fundamental de la salida y obtener la relación de amplitudes entre esta y la entrada al relé, esta será la ganancia del sistema lineal equivalente, cuya fase es cero si el relé es simétrico. Este valor hallado es función, en general, de la amplitud de la entrada y a veces de la frecuencia (en general no), y es lo que se denomina “Función Descriptiva”. Hecha esta aproximación, el sistema resultante es así:

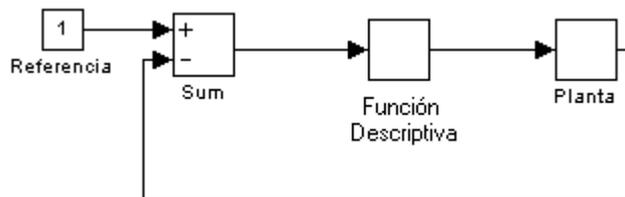


Figura 5. Aproximación de la Función Transferencial (Elaboración propia)

Donde se ve que se trata de un sistema completamente lineal, que puede ser analizado con las herramientas propias para este tipo de sistemas.

2.2.- Función de transferencia de un sistema muestreado

Supóngase un sistema lineal con actuación a tiempos discretos y cuya salida es muestreada a periodos iguales y sincrónicos con los cambios de la actuación. El actuador está seguido de un bloqueador de orden cero que congela el valor de la actuación durante el período entre muestras. Tal conjunto se esquematiza a continuación:

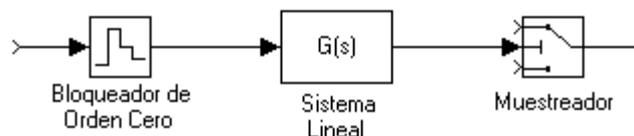


Figura 6. Función Transferencial del Sistema Muestreado (Elaboración propia)

Se intenta calcular la función de transferencia equivalente desde la entrada y la salida (de tiempo discreto). Esta función lo será de las variables z (compleja) y T (período de muestreo), y resulta ser:

$$H(z, T) = (1 - 1/z) * \sum_{\text{Polos}(G(s)/s)} \text{Re } s [G(s) / (s * (1 - \exp(sT) / z))] \quad (1)$$

Resulta útil esta herramienta ya que el sistema con el relé conectado, en oscilación permanente, puede considerarse como uno excitado por un actuador muestreado con bloqueador, puesto que la actuación del relé mantiene el valor constante entre dos cruces de la señal de entrada por los umbrales del relé y el valor de la salida solo importa, para la realimentación, en esos instantes. Esta función nos permite hacer el análisis exacto de un sistema. Ahora aplicaremos el método a la siguiente planta que representa, según el informe [3], en forma genérica el proceso de secado de granos:

$$G(s) = b / (s + a) * \exp(-s * t_0) \quad (2)$$

Simularemos, a partir del esquema de la figura (5) y para los valores para los parámetros del PID calculados, la auto sintonización y la respuesta del sistema.

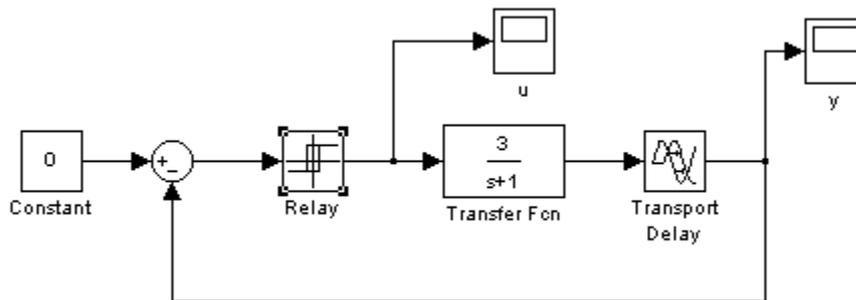


Figura 7. Esquema básico para la simulación (Elaboración propia)

Mostramos a continuación las formas de onda resultantes:

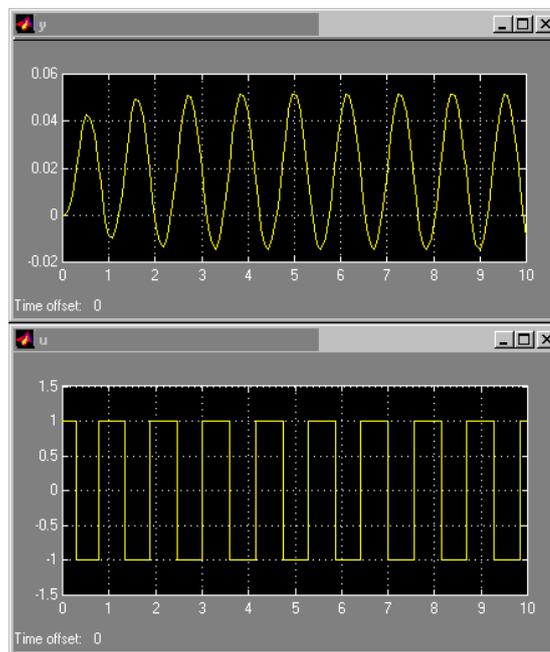


Figura 8. Entrada – Salida en la Auto Sintonización del PID (Elaboración propia)

De los parámetros del PID calculados anteriormente:

$$P = 19,5$$

$$I = 0,2$$

$$D = 0,182$$

Vemos ahora el resultado de nuestro diseño en la respuesta al escalón:

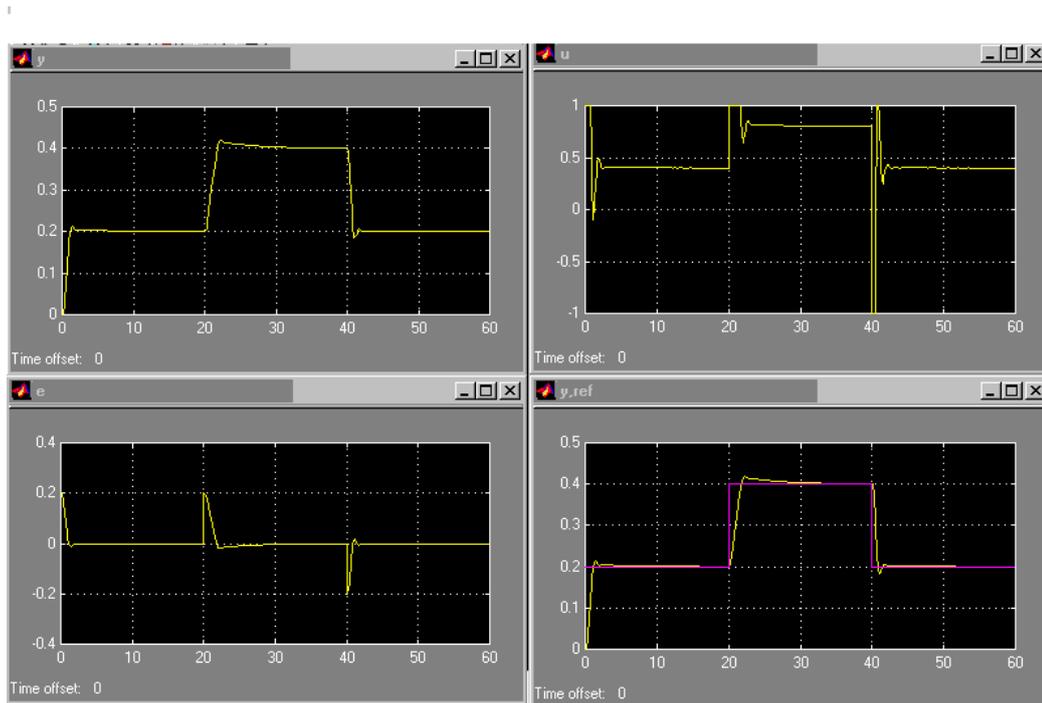


Figura 9. Simulación de la respuesta del Diseño del PID (Elaboración propia)

3.- El Controlador PID combinado con las Redes Neuronales:

Los controladores PID se utilizan ampliamente en la industria y en ausencia del conocimiento de la dinámica de la planta pueden ser una buena elección, ya que estos controladores están libres del modelo y sus parámetros se pueden ajustar por separado y de manera relativamente sencilla. Con frecuencia, un integrador en un controlador PID reduce el ancho de banda del sistema en lazo cerrado, con el fin de eliminar el error en estado estable causado por las incertidumbres y el ruido puede aumentar la ganancia del integrador, esto nos permite tener un estado deseado sin afectar la estabilidad.

Aunque mayoritariamente los controladores son PID lineales, no está garantizada la estabilidad del sistema en lazo cerrado. Ahora bien, la combinación de un controlador PID industrial lineal más un compensador que contenga el modelo inverso de la planta y que esté basado en redes neuronales, podría superar en desempeño al simple PID lineal. Podemos ver en la figura (8) un esquema donde se observa un sistema de control clásico PID al cual se le ha agregado el modelo inverso de la planta (red Neuronal). En este caso el modelo inverso de la planta se ha generado a partir del entrenamiento de la red neuronal con datos propios de la dinámica de la planta.

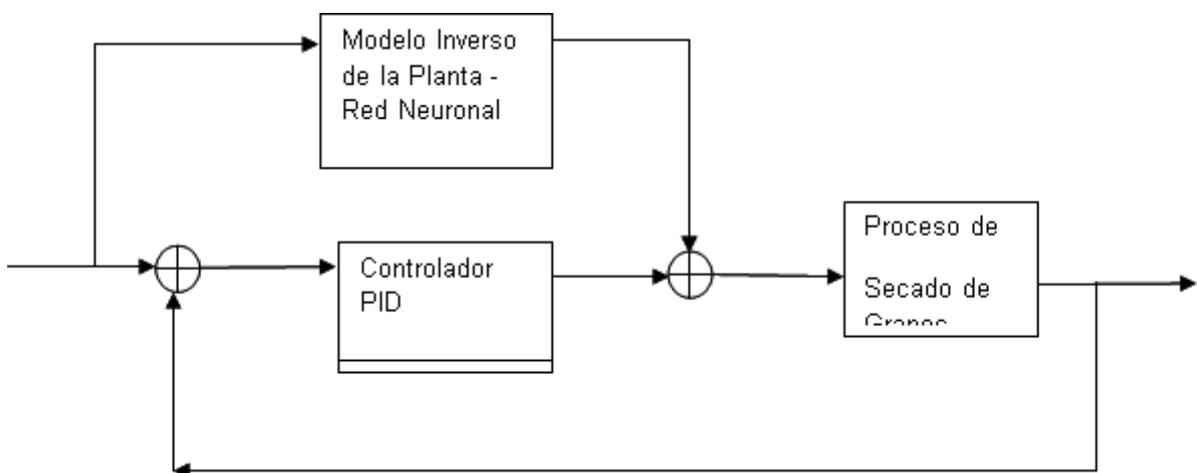


Figura 10. Controlador PID - RNA (Elaboración propia)

Si el modelo inverso es estable, la introducción del controlador anticipativo no cambiara las propiedades de estabilidad del sistema de control a lazo cerrado. Nos restaría analizar, entonces, si el modelo inverso de la planta es estable.

Una alternativa posible a esta cuestión, según Suykens, Vandewalle y De Moor [4], la podemos desarrollar en base al conocimiento que tengamos de la planta. Si bien la planta real es un sistema no lineal, a los efectos de diseño del PID hemos tomado la planta linealizada alrededor de un punto de equilibrio. Bastaría entonces analizar la estabilidad de la inversa de este sistema lineal representativo de la planta, con algunas herramientas de control, tal como lo son el primer y segundo método de Lyapunov.

Al analizar el sistema linealizado alrededor de un punto de equilibrio y aplicando el método indirecto de Lyapunov podemos analizar la estabilidad del sistema real (no lineal) a través del estudio de la estabilidad de este sistema linealizado, pero tendremos resultados locales y nos quedaría por determinar el rango donde la aproximación lineal del sistema sigue siendo válida.

4.- Conclusiones

En este trabajo hemos desarrollado en detalle la obtención de los parámetros del controlador PID en base a las especificaciones de diseño propias del secado industrial de granos y hemos aplicado la metodología de auto sintonización con el Relé, además hemos mostrado la forma de aplicación de conceptos de redes neuronales artificiales a sistemas de control y también se ha ilustrado como se pueden utilizar en combinación con algoritmos de control clásico como el control PID. Como trabajos futuros nos queda ajustar el entrenamiento de las redes neuronales a esta posible combinación PID–NN y además profundizar los fundamentos teóricos sobre la estabilidad de este esquema de control.

5.- Agradecimientos

Los autores quieren expresar su agradecimiento a la Pontificia Universidad Católica Argentina (UCA) y a la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario por financiar este proyecto de investigación.

6.- Referencias:

- [1] Boffa, Guillermo; Casiello, Francisco; Fariás Ana María; Galaretto, Oscar; Giannico, Fernando; Herrera, Luis. Revista Energeia –Año 13 – N°13 – 2015 ISSN 1668 – 1622.
- [2] Astrom K. and Hagglund T., *PID Controllers: Theory, Design and Tuning*, 2nd Edition, Instrument Society of America, 1995.
- [3] Boffa, Guillermo; Casiello, Francisco; Fariás, Ana María; Galaretto. Oscar; Giannico Fernando; Herrera, Luis; Scuracchio Pablo. COINI 2014 (Presentación en) VII CONGRESO ARGENTINO DE INGENIERÍA INDUSTRIAL.
- [4] Suykens J., Vandewalle J. and De Moor B., *Artificial Neural Networks for Modelling and Control of Non-linear Systems*, Ed. Springer Science, 1996.
- [5] Robert E.Treybal, *Operaciones Con Transferencia de Masa*, Ed. Hispano Americana, 1970

Herramientas y métodos para la caracterización de la sostenibilidad socio, productivo, ambiental en áreas representativas de la cuenca del río Carcarañá, en el sur de la Provincia de Santa Fe II

Luis Herrera, Julio Castellarín, Julio Sánchez y Francisco Casiello

Facultad de Química e Ingeniería del Rosario. Pontificia Universidad Católica Argentina (UCA)
Av. Pellegrini 3314 – 2000 – Rosario – Santa Fe – Argentina
{jcastellarin,fcasiello}@uca.edu.ar

Abstract. *This paper addresses the socio-environmental characterization of a stretch of the Rio Carcarañá that crosses the southern province of Santa Fe, Argentina. To achieve this goal the use of the multimodal methodology and Geographic Information Systems (GIS), is proposed to generate a framework of social as well as biophysical and energy assessments and also sketching empirical models and / or theorists who allow interpreting the dynamics of different pollutants in the watershed and the public concerns regarding these issues.*

Keywords: *Multimodal Methodology, Geographic Information Systems (GIS), Carcaraña River Basin.*

Resumen. *El presente trabajo aborda la caracterización socio-ambiental de un tramo de la cuenca del Río Carcarañá que atraviesa el sur de la Provincia de Santa Fe, en Argentina. Para lograr este objetivo se propone el empleo de La metodología multimodal y de un Sistema de Información Geográfica (SIG), para generar un marco de evaluaciones tanto sociales como biofísicas y energéticas y además bosquejar modelos empíricos y/o teóricos que permitan interpretar la dinámica de los diferentes contaminantes en la cuenca, así como las preocupaciones de la población con relación a estos temas.*

Palabras Clave: *Metodología Multimodal, Sistema de Información Geográfica (SIG), Cuenca del Río Carcarañá.*

1. Introducción

El desarrollo de la agricultura extensiva en el sur de la provincia de Santa Fe ha sido un elemento determinante del crecimiento económico y de la expansión tanto de las áreas de uso agropecuario, como del medio urbano y recreacional hacia el rural. El área de interés en este estudio pertenece al tramo inferior de la denominada “Cuenca del río Carcarañá” [Venencio, 2007], que atraviesa de oeste a este la provincia de Santa Fe con una superficie aproximada de 4700 km². Dicha cuenca es interprovincial (atraviesa las provincias de Córdoba y Santa Fe) y se extiende por más de 60.000 Km² en el territorio argentino. Encuentra su inicio en la provincia de Córdoba continuando por la parte centro y sur de la misma para luego atravesar la frontera provincial por el sur de la provincia de Santa Fe donde encuentra su cierre. Los cursos de agua superficiales más importantes son el Río Tercero y el Río Cuarto que al unirse antes de cruzar la frontera inter-provincial reciben el nombre de Carcarañá.

Dentro de la delimitación de la cuenca se encuentran alrededor de 140 localidades de ambas provincias y más de 400.000 habitantes. Ninguno de los dos grandes conglomerados urbanos provinciales, Córdoba y Rosario, se encuentran comprendidos en el perímetro de la cuenca, lo cual le imprime un perfil eminentemente rural. Se destaca a lo largo de la cuenca la presencia de localidades pequeñas y medianas, con un número reducido de localidades entre 50.000 y 100.000 habitantes y predominando aquellas con menos de 10.000. Por otro lado a lo largo de la misma podemos observar diferentes patrones de usos del suelo e influencia de actividades económicas.

En la explotación rural, si bien el avance de la agricultura de la mano del monocultivo de soja se refleja en toda la cuenca, se observa una mayor incidencia de la ganadería en la parte alta, como así también mayor presencia de vegetación nativa. Este cuadro se desdibuja en la parte central para terminar con la presencia de cultivo de soja en más de un 80% de la superficie sembrada en la parte baja [Documentos técnicos, INTA - UCA, 2012]. La actividad industrial en las zonas urbanas sufre el mismo tipo de intensificación desde el centro y hacia el cierre de la cuenca.

Del mismo modo, la actividad turística y recreativa va sufriendo importantes modificaciones, mientras que en la parte alta es intensa, en la parte baja los usos del agua se presentan más limitados. Esta heterogeneidad se repite en las fuentes de agua para consumo humano, mientras que en la parte alta se utiliza agua superficial para este fin, en la parte media y

baja se utiliza agua subterránea. En este contexto los conflictos se definen como la divergencia entre los diferentes objetivos que tienen los grupos de interés a lo largo de la Cuenca del río Carcarañá.

Básicamente, aplicando la metodología Multimodal, se analizará los conflictos generados por la contaminación hídrica, producto de la actividad agrícola en una determinada Cuenca del sur de la Provincia de Santa Fe. También se identificarán los sectores claves en el uso del agua en la Cuenca del río Carcarañá. Finalmente se analizará el sistema de reglas constitucionales y operativas contenidas y definidas en la legislación local, provincial y nacional. También se analizará el diagnóstico que hacen los propios agentes involucrados en el problema.

La cuenca objeto de estudio nos ofrece una relativa homogeneidad que la vuelve asequible, por un lado, pero al mismo tiempo una diferenciación interna que da lugar a la identificación de diferentes grupos de interés. De esta manera se busca representar mediante un análisis multimodal, los conflictos relacionados con la contaminación del agua en la Cuenca del río Carcarañá, donde los conflictos derivados de la contaminación del agua y la escasez relativa pueden modelarse con esta metodología de estudio.

2. Objetivos

- 1) Dar a conocer cuáles son las herramientas con las que se cuenta para modelizar las modalidades propias de la naturaleza, de modo de poder caracterizar la vulnerabilidad ambiental de la cuenca por pérdida de bienes y servicios ecosistémicos.
- 2) Mostrar las herramientas conceptuales disponibles para evaluar el soporte ambiental, el uso de los recursos y la sostenibilidad ambiental, empleando un marco de evaluaciones biofísicas y energéticas.
- 3) Esbozar modelos empíricos y/o teóricos que permitan interpretar la dinámica de los diferentes contaminantes en la cuenca.
- 4) Bosquejar la manera en que dichos modelos pueden ponerse en correspondencia con los aspectos propios de las ciencias sociales, de modo de integrar los mismos en un modelo socio-productivo integral capaz de describir la realidad compleja de la región de interés.

3. Métodos propuestos a ser empleados

En el presente trabajo se propone la aplicación del enfoque propio de la metodología multimodal ya que se entiende como el adecuado marco teórico para abordar problemas complejos y plurales, como lo es la gestión integrada de los recursos hídricos, en donde esta metodología adquiere particular importancia [Casiello, 2011], integrando dentro de la misma el empleo de modelos formales de la cuenca y de la difusión de agroquímicos y fertilizantes en el curso superficial de la cuenca y su aporte en las aguas subterráneas.

En el informe anterior [Herrera et. al, 2014], se destacaba la necesidad de estudiar la contaminación agrícola del agua a nivel de cuenca ya que a partir de su comportamiento hidrológico es posible predecir su capacidad de generación y exportación de contaminantes. Este estudio preliminar nos permitirá diseñar estrategias de atenuación de dicha fuente de contaminación. Ahora bien, como soporte a la toma de decisiones, a dicha escala, tanto la erosión y el escurrimiento, como la dinámica de los contaminantes químicos y biológicos pueden ser cuantificados mediante modelos hidrológicos de base física. El modelado hidrológico es a menudo el primer paso en el desarrollo de sistemas de decisión espacial para identificar áreas vulnerables a la contaminación por nutrientes, y pesticidas, así como también contaminantes biológicos.

Justamente, la necesidad de evaluar los efectos que causan cambios de uso y manejo de la tierra sobre la conservación del suelo y calidad del agua, ha llevado a recurrir cada vez con más frecuencia al uso de modelos de simulación, ya que es más económico y racional que realizar mediciones reales que generalmente deben ser de larga duración y además se evita modificar el ambiente con fines experimentales. Los modelos de simulación hidrológicos como el SWAT (Soil and Water Assessment Tool) fueron desarrollados para predecir impactos de las prácticas de manejo de las tierras en las aguas, sedimentos y agroquímicos en cuencas hidrográficas con diferentes suelos, usos y prácticas en largos períodos de tiempo.

Este modelo en particular, aunque esté siendo aplicado en todo el mundo, todavía su uso no está muy difundido en la Argentina. Ante esta circunstancia un modelo para la simulación hidrológica como el que provee el software SWAT es válido para nuestro caso de estudio (Cuenca del río Carcarañá) aunque originariamente haya sido generado en Estados Unidos. SWAT es el acrónimo en inglés para Soil and Water Assessment Tool. Es un software de modelado hidrológico, diseñado por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos en conjunto con la Universidad de Texas y distribuido en forma gratuita, desde el siguiente sitio web: <http://swat.tamu.edu/>

Este paquete de software permite simular la producción de agua y sedimentos en cuencas hidrográficas de gran escala, cuencas complejas, con diferentes suelos, usos de terreno y condiciones de manejo en periodos de tiempo mayores de un año, también simula el efecto que tienen determinadas prácticas agronómicas en la calidad del agua por el uso de

pesticidas y fertilizantes. SWAT permite la simulación de un gran número de procesos físicos en la cuenca. Esta es fraccionada en varias sub-cuencas a través de un valor de área umbral, que dependerá del objetivo y de la exactitud del estudio, dichas sub-cuencas poseen una posición geográfica determinada y están relacionadas con las vecinas. Las sub-cuencas se dividen en unidades de respuesta hidrológica (HRU) que conforman una combinación única de tipos de suelo, usos y cobertura, de forma que cada sub-cuenca posee al menos una HRU. La subdivisión de la cuenca permite al modelo reflejar diferencias en la evapotranspiración para varios tipos de suelos y coberturas.

Como lo sugiere la bibliografía [Gassman et. al, 2007] para determinar las HRU, en nuestro caso de estudio, se reducirá los tipos y uso de suelo que constituyen una minoría, es decir se establecerá áreas umbrales en función del porcentaje de ocupación de los mismos respecto al área total de la cuenca tal que, por debajo de estos umbrales se descartan como HRUs diferentes. Los valores recomendados para este tipo de cuenca son de menor de un veinte por ciento para uso de suelo y un diez por ciento para el tipo de suelos. En este sentido un análisis preliminar de la cuenca del Carcarañá, nos permite inferir que si bien se desarrollan diversas actividades vinculadas al uso del suelo, según sea la capacidad de uso de la tierra, aplicando este control de escala (áreas umbrales) resulta que, para la estimación de caudales líquidos y sólidos los escenarios de uso de suelo son uniformes en toda la extensión de la cuenca.

SWAT es un modelo basado en principios físicos, es decir, en lugar de integrar ecuaciones regresivas para describir las relaciones entre las variables de entrada y salida, el software requiere de datos específicos acerca del clima, propiedades físicas del suelo, topografía, vegetación y prácticas de manejo de suelo. La base conceptual del modelo para identificar lo que pasa en la cuenca es predecir el comportamiento del ciclo hidrológico. Así con el paquete de software SWAT se puede predecir los efectos que tienen las distintas decisiones de manejo en la calidad de agua, sedimentos, nutrientes y cargas de pesticidas en cuencas sin monitoreo.

Los componentes principales de SWAT incluyen: (1) el clima, (2) la escorrentía superficial, (3) los flujos de retorno, (4) la infiltración, (5) la evapotranspiración, (6) las pérdidas por transmisión, (7) el almacenamiento por reservorios, (8) el crecimiento de cultivos, (9) la irrigación, (10) el flujo de aguas subterráneas, (11) el direccionamiento de las corrientes, (12) la recarga de nutrientes y pesticidas y (13) la transferencia de agua. En los E.E.U.U. estos tipos de modelos y técnicas de simulación numérica son aplicados y actualizados por el Departamento de Agricultura (Agricultural Research Service USDA-ARS) y por la Agencia Medioambiental (Environmental Protection Agency - EPA).

En una etapa posterior, la integración del modelo de simulación SWAT y el modelo hidrodinámico provisto por MODFLOW es una alternativa a estudiar en la cuenca del Carcarañá, dado que contamos con algunos estudios y desarrollos en Visual Modflow (V.M.). El potencial de respuesta hidrológica – hidrodinámica de la integración SWAT - MODFLOW es también reportado en el sitio de SWAT (<http://swat.tamu.edu/>).

Recordemos que Visual Modflow (V.M.) es una herramienta de modelación de flujo subterráneo en dos y tres dimensiones. Es esencialmente un modelo numérico de flujo y transporte que calcula las áreas de contribución a las captaciones mediante modelos computacionales que utilizan una combinación de ecuaciones complejas de la hidráulica subterránea. El modelo V.M. representa el medio físico mediante series de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales que se obtienen de los procesos reales de hidráulica subterránea a través de (p.ej. Ecuación de Continuidad, Ley de Darcy, etc.).

Lo más interesante es que una vez calibrado este modelo, es decir, asegurada su confiabilidad, mediante la contrastación de los datos obtenidos en el terreno, el mismo permite simular procesos y obtener información a tiempo futuro de lo que ocurrirá en el medio, prediciendo los hechos.

Los modelos hidrológicos de simulación, precisan datos de entrada con información espacialmente distribuida de suelos, uso de suelos, elevación del terreno e información hidro-climática, en formato digital (bases de datos). La generación de esta base de datos requiere de una recopilación, tratamiento y carga de grandes volúmenes de información. También es importante que estos datos estén estandarizados para obtener mayor consistencia, consolidación y comunicación.

Por tal motivo, en esta etapa de trabajo, nos proponemos sistematizar toda la información disponible sobre la cuenca a través de un Sistema de Información Geográfica (SIG). En esta etapa de desarrollo del proyecto cobran vital importancia los SIG, ya que con ellos se puede lograr la administración de una gran cantidad de información distribuida espacialmente en forma rápida y eficaz. Buscamos con la sistematización de los datos en un sistema de información geográfica incrementar la eficiencia del conjunto de datos y permitir que los datos puedan ser utilizados en distintas aplicaciones.

Específicamente, en Santa Fe, para el uso de la tecnología SIG, se cuenta con la asistencia y asesoramiento de la Infraestructura de Datos Espaciales de Santa Fe – IDESF. La IDESF, es el conjunto de estándares y recursos tecnológicos que facilitan la producción, obtención, uso y acceso de información geográficamente referenciada de cobertura provincial: <http://www.idesf.santafe.gov.ar/idesf/index.php/ide>.

Se trata de un servidor de datos geográficos: límite provincial, de departamentos, de distritos y de localidades, rutas, ferrocarriles, manzanas y ejes de la planta urbana de ciudades, entre otras, los que se pueden visualizar y descargar.

También tenemos planeado utilizar el software gvSIG. El mismo es un sistema de información geográfica elaborado por la Generalitat Valenciana y Unión Europea (2004), cuyo acceso es libre: <http://www.gvsig.com/es>

Los SIG además de ser una poderosa herramienta para la dotación de datos de modelos con elevado grado de detalle espacial, permiten el intercambio de información almacenada en diferentes formatos (archivos de texto, planillas de cálculo, bases de datos, programas de diseño asistido por computadora tipo CAD, etc.). Asimismo poseen un entorno visual para la representación de los resultados que resulta muy útil a fin de detectar errores groseros, cosa que se torna casi imposible mediante la simple observación de una matriz de datos.

En cuanto a la representación topográfica de la cuenca se planea generarla mediante la realización de un modelo digital del terreno (MDT). Pero como la información disponible de la cuenca de estudio es distinta procedencia y formato, es necesario particularizar algunas tareas del procesamiento para llegar al resultado buscado. Como información de partida se cuenta con las cartas de Suelos del INTA, contando con esta DATA en formato no digital, se planea realizar dos tareas: (a) georreferenciación de estas cartas a partir de puntos de ubicación conocida y (b) digitalización de la información. Para la georreferenciación de las cartas se propone utilizar el programa gvSIG y en cuanto a la digitalización de las cartas se puede realizar utilizando algún software tipo CAD.

4. Conclusiones

Si bien este trabajo está todavía en su etapa inicial, a través de la metodología multimodal y del uso de una herramienta informática (Sistema de Información Geográfica), hemos podido nuclear a un equipo interdisciplinario en torno a la caracterización socio-ambiental de un tramo de la cuenca del Río Carcarañá y hemos podido abordar esta problemática compleja. También se han generado algunas publicaciones, presentaciones en Congresos y se continúa trabajando en este sentido. El desafío siguiente es incorporar a más docentes y alumnos interesados en esta temática de estudio.

Agradecimientos

Los autores quieren expresar su agradecimiento a la Pontificia Universidad Católica Argentina (UCA) y al Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), por establecer un convenio marco que está permitiendo desarrollar este proyecto de fuerte carácter interdisciplinario.

5. Referencias

- Casiello, F., Villarruel, J. M., "The Acceptance and Progress in Argentina of Multi-Modal Systems Thinking for Community Development", *Systemic Practice and Action Research*, Springer Verlag, 2011, Volume 24, Number 6, pp. 523-531.
- Documentos Técnicos, Convenio de Cooperación Técnica UCA - INTA (N° 22078), año 2012.
- Gassman P. W., Reyes M. R., Green C. H., Arnold J. G. "The Soil and Water Assessment Tool: Historical Development, Applications, and Future Research directions", *Transactions of the ASABE (American Society of Agricultural and Biological Engineers)* Vol. 50(4): 1211-1250, 2007.
- Herrera L., Castellarin J., Sanchez J., y Casiello, F., "Herramientas y métodos para la caracterización de la sostenibilidad socio, productivo, ambiental en áreas representativas de la cuenca del río Carcarañá, en el sur de la Provincia de Santa Fe", *ENERGEIA*, Año 12, N° 12, 2014.
- INTA (1988). Cartas de Suelo de la República Argentina, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.
- INTA (1990) Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Atlas de Suelos de la República Argentina. Secretaría de Agricultura Ganadería y Pesca. Tomo II. Proyecto PNUD Argentina 85/019. ISBN 950-432964-2.
- Venencio, M. Del Valle, "La Recarga Natural al Acuífero Libre y su Vinculación con la Variabilidad Climática Regional", Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, Física y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, 2007.
- Viglizzo, E. F., Frank, F. C., "Erosión del suelo y contaminación del Ambiente", en *Expansión de la Frontera Agropecuaria en Argentina y su Impacto Ecológico-Ambiental*, Viglizzo, E., Jobbágy (Editores), Ed. INTA, Bs. As., 2010, pp. 37 – 41.

Simulación Bidimensional de RMN Acoplada con Reconocimiento de Patrones vía Redes Neuronales: una poderosa herramienta de Validación Estructural

Zanardi, María Marta^{†,‡}; Sarotti, Ariel Marcelo[‡]

[†]Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina, Av. Pellegrini 3314, Rosario 2000, Argentina.

[‡] Instituto de Química Rosario (CONICET), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, Rosario 2000, Argentina

RESUMEN. El aislamiento, caracterización y síntesis total de nuevos productos naturales con potencial actividad biológica, es una de las áreas más apasionantes de la química. Dentro de esta, la elucidación estructural de moléculas orgánicas complejas es una tarea sumamente desafiante. Entre las distintas técnicas espectroscópicas para llevar a cabo tal fin se destaca la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) la cual ha ido evolucionando con el advenimiento de espectrómetros cada vez más sofisticados y nuevas secuencias de pulsos. Sin embargo en la era dorada de la RMN la publicación de estructuras incorrectas continúa siendo una situación común. La gran complejidad molecular, los errores humanos, la ambigüedad de señales y las impurezas de las muestras pueden considerarse como las fuentes más comunes de las asignaciones erróneas. Cientos de revisiones estructurales se han publicado en las últimas décadas, que van desde errores groseros en la conectividad a sutiles (pero no menos importante) errores estereoquímicos. Teniendo en cuenta que las discrepancias se detectan a menudo después de la síntesis total de la estructura originalmente propuesta (errónea), no es ilógico suponer que la arquitectura molecular real de muchos de los productos naturales reportados sigue siendo desconocida. La química computacional moderna ha contribuido significativamente a prevenir estos errores. En este contexto hemos desarrollado herramientas que permiten interpretar la correlación entre datos experimentales y calculados de RMN que contribuyen significativamente en el proceso de elucidación estructural.

Palabras Clave: Química computacional, RMN, Elucidación estructural, Redes Neuronales Artificiales.

ABSTRACT. The isolation, characterization and total synthesis of new natural products with potential biological activity is one of the most exciting areas of chemistry. Regarding this, structural elucidation of complex organic molecules is a highly challenging task. Among the different spectroscopic techniques to carry out this purpose stand out the Nuclear Magnetic Resonance, which has evolved with the advent of increasingly sophisticated spectrometers and new pulse sequences. However in the golden age of NMR, the publication of incorrect structures remains a common situation. The large molecular complexity, human errors, signal ambiguity and sample impurities can be considered as the most common sources of erroneous assignments. Hundreds of structural revisions have been published in recent decades, ranging from severe errors in connectivity to subtle stereochemical errors. Taking into account that these discrepancies are often detected after the total synthesis of the originally proposed (erroneous) structure, it is not illogical to assume that the actual molecular architecture of many of the reported natural products remains unknown. Modern computational chemistry has contributed significantly to preventing these errors. In this context we have developed some tools to interpret the correlation between experimental and calculated NMR data that contribute significantly to structural elucidation process.

Keywords: Computational chemistry, NMR, Structural elucidation, Artificial Neural Network.

Introducción

La síntesis total de los productos naturales es una de las áreas de química más bellas y apasionantes, situada en el límite entre un arte y una ciencia dura. Gracias a la síntesis total, aparte de emular la capacidad de la naturaleza para construir complejas arquitecturas moleculares han sido posibles el desarrollo de innumerables estrategias, metodologías y nuevas transformaciones químicas. Estas investigaciones a menudo son difíciles, llenas de dificultades y desvíos. Frecuentemente después de una considerable inversión de tiempo, dinero y recursos humanos, se logra el objetivo sintético planteado. Sin embargo, sorprendentemente en ocasiones este momento emocionante cambia rápidamente a un sentimiento de frustración cuando se detecta una incongruencia entre los datos de RMN del compuesto sintetizado y el

producto natural previamente reportado. A pesar de lo enormes progresos tecnológicos llevados a cabo en el área de la espectroscopia, para la elucidación estructural de compuestos orgánicos, los productos naturales incorrectamente asignados son más frecuentes de lo que creeríamos y desearíamos.

Una valiosa herramienta con la que contamos en la actualidad para complementar los datos experimentales, muchas veces confusos, es la química computacional. Antiguamente la ciencia química era considerada como un campo netamente experimental alejado de consideraciones matemáticas. Sin embargo con la llegada de la Mecánica Cuántica los pioneros en ese campo comenzaron a darse cuenta que tenía el potencial de ser una teoría predictiva en química [1]. Actualmente, la investigación científica necesita cada vez más de una integración multidisciplinaria que permita aprovechar las distintas herramientas que ofrece cada área científica en post de un objetivo común. Así surge la química computacional como una disciplina que se extiende más allá de los límites tradicionales que separan la química, la física, la biología y la ciencia de la computación; permitiendo la investigación del comportamiento de la materia a nivel molecular mediante un sistema de ordenadores, cuando la investigación de laboratorio sea inapropiada, poco práctica o imposible. Por este motivo, la química computacional se encuentra estrechamente relacionada con la síntesis orgánica ya que permite establecer puntos de partida para trabajos sintéticos, determinar estructuras moleculares y mecanismos de reacción, estudiar especies muy reactivas que no pueden ser aisladas, interpretar y predecir datos experimentales, así como identificar correlaciones entre estructuras químicas y sus propiedades [2]. La química computacional se encarga de incorporar la química teórica a un software informático con el objeto de calcular las estructuras y propiedades de moléculas, ya sea empleando la mecánica molecular o las teorías estructurales electrónicas basadas en la mecánica cuántica [3]. Dada la gran precisión en las simulaciones alcanzada con el modelado molecular, es importante poder combinarlas con métodos de inteligencia artificial (redes neuronales, algoritmos genéticos, etc.) que permitan analizar bases de datos y detectar patrones de comportamiento entre variables calculables o medibles con propiedades o actividades químicas o biológicas de interés, y en base a ellos poder realizar predicciones sobre nuevos casos.

En función de la gran utilidad que ha demostrado tener la química computacional, como aporte tanto para la interpretación, predicción y corroboración de datos experimentales en el área de la química orgánica, este trabajo se enfoca en abordar una de las problemáticas que surgen durante las investigaciones en el campo de la química orgánica, con el objetivo de optimizar tiempo, esfuerzos y recursos.

Aplicación de cálculos teóricos de RMN en la validación estructural de compuestos orgánicos

Actualmente la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) constituye la herramienta más valiosa que disponemos los químicos orgánicos para poder determinar la naturaleza estructural y estereoquímica de los compuestos que diariamente sintetizamos o aislamos de fuentes naturales. Sin embargo, aún con el advenimiento de espectrómetros cada vez más sofisticados y nuevas secuencias de pulsos, la publicación de estructuras incorrectas continúa siendo una situación común. Esto se evidencia en los cientos de revisiones estructurales que han sido publicadas en las últimas décadas, la mayoría de las cuales son detectadas luego de la síntesis total de la estructura originalmente propuesta [4]. Este tipo de situaciones afectan notablemente a gran parte del sistema científico, perjudicando la credibilidad del grupo que asigna erróneamente el producto natural, generando serias confusiones sobre los esquemas biosintéticos del compuesto en cuestión, y afectando en términos económicos, de tiempo y recursos a los grupos sintéticos que deciden aventurarse hacia la síntesis total de la estructura propuesta. En los últimos años se ha potenciado notablemente el empleo de cálculos de RMN para prevenir, al menos en parte, estas problemáticas [5]. Por ello, la generación de nuevas metodologías computacionales para ser empleadas en casos de asignación o validación estereoquímica y/o estructural es de sumo interés para diversas áreas de la química orgánica.

El cálculo del comportamiento magnético de las moléculas se inició formalmente en 1937, cuando London reportó el tratamiento de la anisotropía diamagnética de sistemas aromáticos [6]. Sin embargo, la determinación rutinaria de los tensores magnéticos (y por lo tanto, de los desplazamientos químicos) no resultó práctica hasta que no se resolvió el problema del origen del *gauge* (*gauge problem*). Numerosos métodos fueron desarrollados para solucionar este inconveniente, entre ellos, GIAO (*Gauge Including Atomic Orbitals*) e IGLO (*Individual Gauges for Localized Orbitals*) [5.a]. Las notables mejorías que se fueron implementando con el correr de los años a los métodos de cálculo y a las metodologías auxiliares de correlación, han provocado un auge en el uso de estas herramientas en el campo de la química orgánica. Las propiedades espectroscópicas de una muy extensa lista de productos naturales y no naturales han sido calculadas con fines de revisión, validación o reasignación estructural y/o estereoquímica. De particular importancia es el desarrollo de los métodos estadísticos efectuado por Goodman. El método CP3 fue diseñado para asignar un par de estructuras con dos conjuntos de datos espectroscópicos [7.a], mientras que el DP4 permite asignar dos (o más) estructuras a un solo *set* de datos experimentales [7.b]. Estos métodos son probablemente los más sofisticados y confiables para la asignación estereoquímica de moléculas orgánicas sobre la base de cálculos de RMN. En los últimos años, DP4 ha sido extensivamente empleado para confirmar o corregir la arquitectura molecular de numerosos compuestos orgánicos. En nuestro grupo de trabajo hemos desarrollado una nueva probabilidad mejorada (DP4+), erigida sobre los cimientos matemáticos del DP4, que garantiza un nivel de predicción y confianza muy superiores a los establecidos por el formalismo original [8].

De todos modos, todos estos enfoques (CP3, DP4, DP4+, etc.) fallan en casos de validación estructural (determinar si la

estructura propuesta es correcta o no), pues la intrínseca ausencia de al menos otra segunda estructura hace que la comparación sea simplemente imposible. En este trabajo hemos abordado esta problemática demostrando que la utilización de cálculos de RMN combinado con reconocimiento de patrones vía redes neuronales artificiales, representa un método rápido, sencillo y confiable de validación estructural empleando un único *set* de datos experimentales y calculados [9]. Inicialmente el método se desarrolló en base al análisis exclusivo de los desplazamientos químicos de RMN ^{13}C , demostrando ser útil en la detección de errores de conectividad y regioquímica [9.b]. Luego a través de la utilización de niveles de teoría más precisos y empleando patrones reconocimiento multidimensional mediados por redes neuronales de correlación de datos experimentales y calculados de RMN de ^1H , ^{13}C y 2D C-H COSY, hemos logrado mejorar la precisión de esta metodología, obteniendo redes capaces de detectar errores estructurales tan sutiles como los de tipo estereoquímico [9.a].

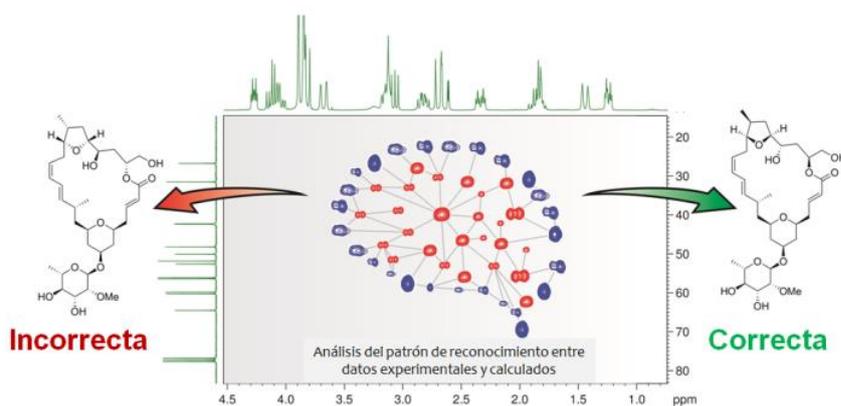


Figura 1

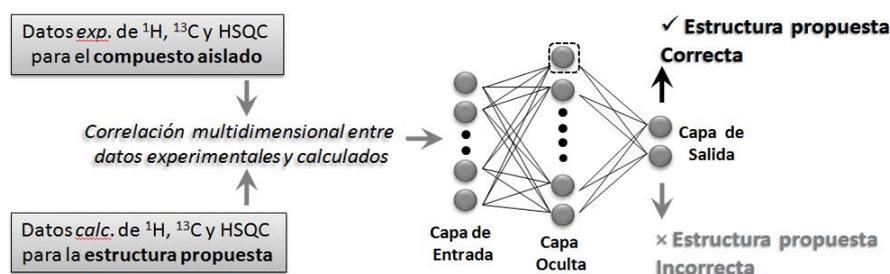


Figura 2

Resultados y discusión

El cálculo teórico de desplazamientos químicos es una tarea compleja, especialmente la evaluación de la contribución paramagnética. Los desplazamientos químicos son muy sensibles a ligeras variaciones en la densidad electrónica aún en regiones relativamente remotas al núcleo de interés. Por ello, es frecuente encontrar en la literatura cálculos de desplazamiento químico no corregido RMN con errores promedio de hasta 0,4 ppm o más para ^1H y hasta 10 ppm o más de ^{13}C ; con valores extremos que muestran aún mayores desviaciones, incluso cuando se realizaron con algunos de los mejores métodos computacionales. Estos errores son claramente demasiado grandes para muchas aplicaciones. Hay muchas fuentes para este tipo de errores, y la comprensión de estas fuentes, es esencial para remediar efectivamente su efecto. Entre ellas podemos destacar: correlación electrónica, efectos del solvente y otras interacciones intermoleculares (como puentes de hidrógeno por ejemplo), efectos estéricos debidos a la libertad conformacional, efectos rovibracionales y efectos de átomos pesados.

Para interpretar estos errores hemos desarrollado herramientas [9] que significan un gran avance en los aportes de la química computacional a la validación estructural de compuestos orgánicos mediante el uso de redes neuronales artificiales.

Entrenamiento de las Redes Neuronales

Para entrenar las redes neuronales, se buscaron de la literatura compuestos quirales con al menos dos centros estereogénicos, y cuyos datos espectroscópicos (RMN ^{13}C y ^1H) estén adecuadamente reportados y sean fiables. Sobre estas estructuras, se procedió a invertir deliberadamente al menos uno de los centros estereogénicos para conseguir un conjunto de diastereoisómeros incorrectos, obteniendo así un *set* de entrenamiento con de 100 ejemplos de estructuras correctas y 82 ejemplos de estructuras incorrectas, más 26 combinaciones incorrectas de datos experimentales y

teóricos. Posteriormente, todas las geometrías se optimizaron empleando métodos computacionalmente accesibles (MMFF, HF/3-21G, B3LYP/6-31G*) y los parámetros de RMN se calcularon al nivel *mPW1PW91/6-31G** en vacío y *mPW1PW91/6-31G*** en solución. Los desplazamientos químicos se calcularon usando como estándar de referencia tanto TMS como el método multi-estándar (MSTD), desarrollado por parte de nuestro grupo, de acuerdo con la ecuación:

$$\delta_{\text{calc}}^x = \sigma_{\text{ref}} - \sigma^x + \delta_{\text{ref}}$$

Donde δ_{calc}^x es el valor del desplazamiento químico calculado para en núcleo x , σ_{ref} es el tensor magnético calculado para el compuesto de referencia al mismo nivel de teoría, σ^x es el tensor calculado para el núcleo x del compuesto y δ_{ref} es el desplazamiento químico experimental del estándar de referencia.

Los desplazamientos químicos calculados fueron escalados según la siguiente ecuación:

$$\delta_{\text{esc}} = (\delta_{\text{calc}} - b) / m$$

Donde m y b son la pendiente y ordenada al origen obtenidos de la gráfica δ_{calc} vs δ_{esc} .

Para cada estructura se calcularon los desplazamientos químicos de ^{13}C y ^1H escalados y no escalados. Los sets de datos calculados se correlacionaron con los datos experimentales empleando descriptores estadísticos que sirvieron de capa de entrada para sistemas de redes neuronales posibilitando un adecuado análisis de los datos. Así para cada compuesto se calcularon 18 parámetros de las correlaciones 1D (9 de ^1H y 9 de ^{13}C) y 18 de las correlaciones 2D (que incluyen parámetros estadísticos que tienen que ver con la distribución en cuadrantes de los cross-peaks tomando como centro el cross-peak obtenido experimentalmente Figura 3), por cada estándar de referencia (TMS y MSTD). Obteniendo de este modo una matriz de 72 elementos para cada uno de los dos niveles de teoría empleados.

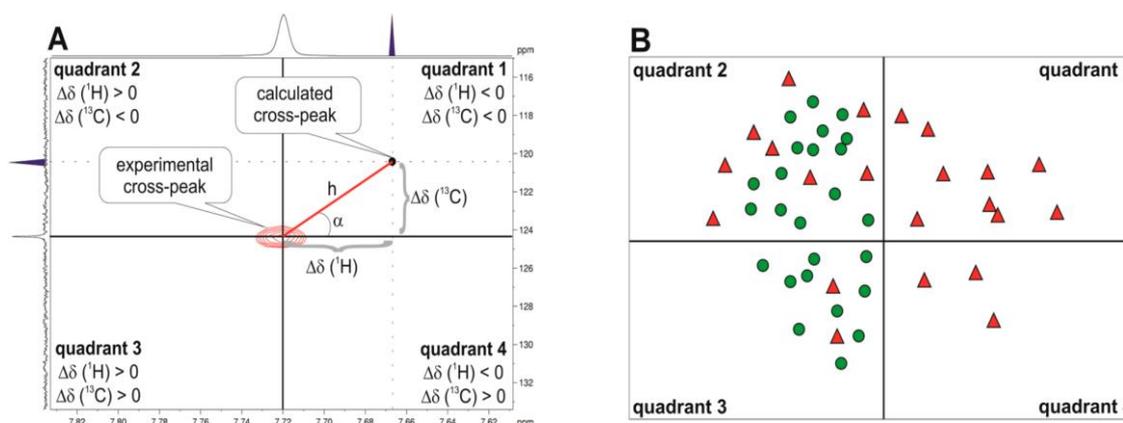


Figura 3

Una vez modelados todos los compuestos para realizar el entrenamiento de las redes neuronales artificiales (RNA) y calculados los 72 parámetros estadísticos de correlación en vacío al nivel *mPW1PW91/6-31G**/B3LYP/6-31G** y los 72 parámetros estadísticos de correlación en solución al nivel *mPW1PW91/6-31G**/B3LYP/6-31G** contábamos con una matriz de 144 parámetros de 208 ejemplos de estructuras para realizar el entrenamiento de las RNA.

Brevemente una RNA es un modelo matemático que consiste en un número de neuronas artificiales interconectadas tratando de emular la forma en que funciona un cerebro biológico. De hecho, una de las propiedades más relevantes de las RNAs es su capacidad para aprender de los datos, lo cual las hace muy útiles en el reconocimiento de patrones, clasificación y agrupación.

En la Figura 2 se representa el tipo de red empleada, donde las capas de entrada, ocultas y de salida (los tres componentes principales) están totalmente conectadas, lo que significa que cada neurona está ligada a cada neurona en la capa precedente. En analogía con la neurona biológica, la sinapsis (fuerza de la conexión entre dos neuronas) se mide por un peso número (w). Cada conexión lleva un peso asignado, y una función de activación (también conocidas como funciones de transferencia, f) que controlan el valor de salida. En este trabajo, se utilizó la transferencia sigmoidea tanto en las capas ocultas como en las de salida, ya que esta arquitectura puede clasificar los vectores arbitrariamente bien. Para el entrenamiento de las redes se empleó un proceso de entrenamiento supervisado utilizando un algoritmo de entrenamiento por retropropagación de gradiente conjugado escalado para determinar los valores óptimos de los pesos (w_{ij}) y sesgos (b_{ij}).

Se realizó la exploración de la combinación óptima de capas de entrada y capa oculta. Para ello, se desarrollaron y entrenaron más de 400 RNAs diferentes variando el tamaño e identidad de la capa de entrada (número y tipo de

descriptores) y el número de neuronas en la capa oculta (entre 10 y 100). Se realizaron ensayos empleando la matriz completa (con los 144 parámetros), submatrices con los 72 elementos de los cálculos en vacío o sólo los 72 en solución, otras empleando sólo parámetros de la correlación con los desplazamientos calculados con TMS o sólo empleando el método multiestandar, y muchas submatrices más sólo con datos 1D, sólo 2D, ^1H , ^{13}C , etc. La mejor clasificación se logró con todos los datos proporcionados por ^1H , ^{13}C , y las correlaciones C-H, y la eliminación de cualquier subconjunto de parámetros estadísticos resultó en detrimento de la capacidad de reconocimiento de patrones de la red. Mezclar los 36 parámetros de TMS con el 36 parámetros de MSTD (tanto en fase gaseosa o en solución) no mejoró los resultados (de hecho, disminuyó la capacidad de clasificación de los RNAs). Encontramos así que las dos mejores redes fueron: **ANN-TMS_{vac}**: construida con los 36 parámetros calculados a *mPW1PW91 / 6-31G** en vacío con TMS como patrón de referencia y 10 neuronas en la capa oculta, con una clasificación correcta luego del entrenamiento del 97%; y **ANN-MSTD_{sol}**: construida con los 36 parámetros calculados a *mPW1PW91 / 6-31G*** en solución con MSTD como estándar de referencia y 20 neuronas en la capa oculta con una clasificación del 92%. Se propuso mezclar las capas de entrada de ANN-TMS_{vac} y ANN-MSTD_{sol} para ver si permitirían tomar la mejor de ambos mundos. De este modo se constituyó la red **ANN-mix**: con una capa de entrada de 72 elementos (36 parámetros derivados de cálculos en fase gaseosa utilizando TMS como estándar y 36 parámetros derivados de cálculos de soluciones utilizando MSTD como estándar) y 14 neuronas en la capa oculta la cual permitió una correcta clasificación luego del entrenamiento del 94%.

Lo más importante de las RNAs es que una vez entrenadas son capaces de predecir datos en casos para los cuales no fue entrenada, por lo que se requiere hacer la validación de las mismas.

Validación de las Redes Neuronales Artificiales Entrenadas

Para evaluar capacidad de clasificación de las tres redes entrenadas seleccionadas (ANN-TMS_{vac}, ANN-MSTD_{sol} y ANNmix) se validaron en 25 casos reales de malas asignaciones estructurales. Las diferencias entre las estructuras originalmente propuestas (Figura 4) y las revisadas (Figura 5) son principalmente regio- y / o estereoquímicas, aunque incluimos algunos ejemplos difíciles de isomerismo constitucional.

Después de extensas búsquedas conformacionales, se calcularon los tensores de apantallamiento de todas las estructuras mostradas en las Figura 4 y 5 a niveles de teoría en el *mPW1PW91/6-31G**//B3LYP/6-31G** y *PCM/mPW1PW91/6-31G**//B3LYP/6-31G**, y los corrimientos químicos resultantes se correlacionaron con los valores de RMN experimental originalmente reportados para aquellos compuestos, usando las redes entrenadas.

Para nuestro deleite, ANN-TMS_{vac}, ANN-MSTD_{sol} y ANN-mix detectaron con éxito las malas asignaciones de las estructuras originalmente propuestas en el 85%, 94% y 100% de los casos, respectivamente (Figura 4).

Por otro lado, cuando se trata de la versión revisada (correcta-Figura 5), ANN-TMS_{vac} y ANN-MSTD_{sol} fracasaron en sólo uno y dos casos, respectivamente, mientras que ANN-mix clasificó correctamente todos los ejemplos, demostrando claramente su habilidad de reconocimiento de patrones.

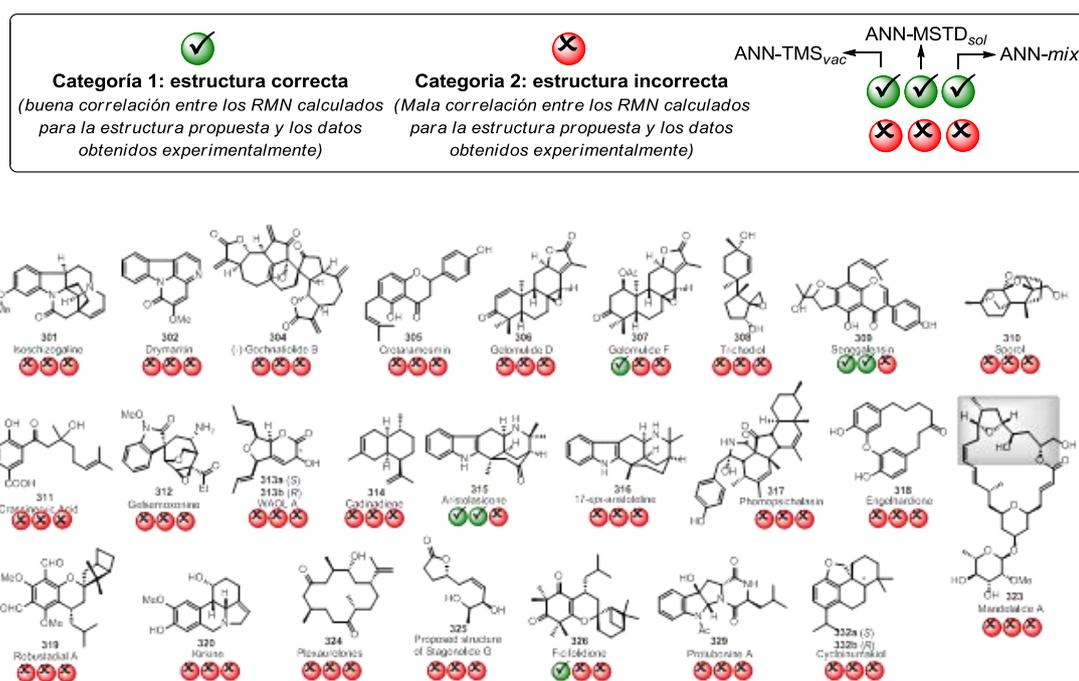


Figura 4: Productos naturales que fueron inicialmente mal asignados. Las redes neuronales eficientemente determinaron que las estructuras propuestas son incorrectas.

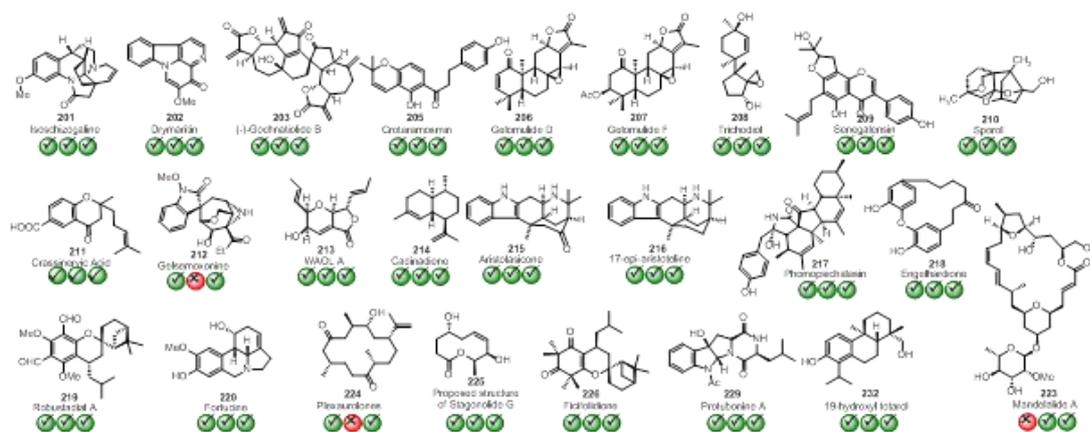


Figura 5: Estructuras revisadas de los productos naturales 201-226
Las redes neuronales eficientemente determinaron que las estructuras revisadas son correctas

Metodología General

Las búsquedas conformacionales de compuestos se llevaron a cabo empleando el método de mecánica molecular MM+ y/o MMFF implementado en Hyperchem y Spartan. Todos los cálculos semiempíricos, *ab initio* o DFT se llevaron a cabo empleando Gaussian 09. Se realizaron cálculos de frecuencia para caracterizar las estructuras optimizadas como mínimos de energía (ausencia de frecuencias imaginarias) o como estructuras de transición (una frecuencia imaginaria). Los cálculos de RMN se hicieron empleando el método GIAO, empleando funcionales DFT (mPW1PW91, B3LYP, etc) combinados con diversas funciones base, tanto en fase gas como solución. Las redes neuronales artificiales se desarrollaron y entrenaron empleando Matlab.

Conclusión

El cálculo de RMN empleando métodos de bajo costo computacional, acoplado con redes neuronales artificiales entrenadas, representa una poderosa herramienta para la identificación temprana de errores de asignación estructural en forma rápida, simple y confiable. Hemos desarrollado, entrenado y validado redes neuronales artificiales capaces de detectar errores de asignación tan sutiles como los de tipo estereoquímico, incluyendo ejemplos de cambios de un único centro estereogénico en moléculas con múltiples carbonos quirales. Resolviendo en parte el problema de validación estructural (confirmar o rechazar una estructura candidata) utilizando enfoques de química cuántica.

Se han construido y entrenado más de 400 RNAs, y las más eficientes en términos de capacidad de clasificación fueron validadas con éxito en desafiantes ejemplos reales de errores de asignación de productos naturales.

Los mejores resultados se obtuvieron mezclando los descriptores estadísticos calculados al nivel *mPW1PW91 / 6-31G ** (en fase gaseosa) con TMS como estándar de referencia con los obtenidos en el método MSTD al nivel *mPW1PW91/6-31G*** (en solución), y se recomienda este enfoque para obtener los resultados más confiables. Además, en un esfuerzo por llevar esta metodología a la comunidad de química, desarrollamos un archivo de Excel que facilita el procedimiento de cálculo está disponible como parte del *Supporting Information* de la publicación del trabajo [9.a].

Simplificación del Procedimiento

Desarrollamos un archivo de *Excel* para simplificar el procedimiento de análisis. Con sólo completar los *desplazamientos químicos experimentales* y los *tensores calculados*, indicando la hibridación sp^2 cuando corresponda, la hoja de cálculo calcula los desplazamientos químicos escalados y no escalados, junto con los 72 parámetros estadísticos de correlación que se introducen automáticamente en la red neuronal entrenada para así obtener el patrón de respuesta indicando si la estructura propuesta es **Correcta** o **Incorrecta**.

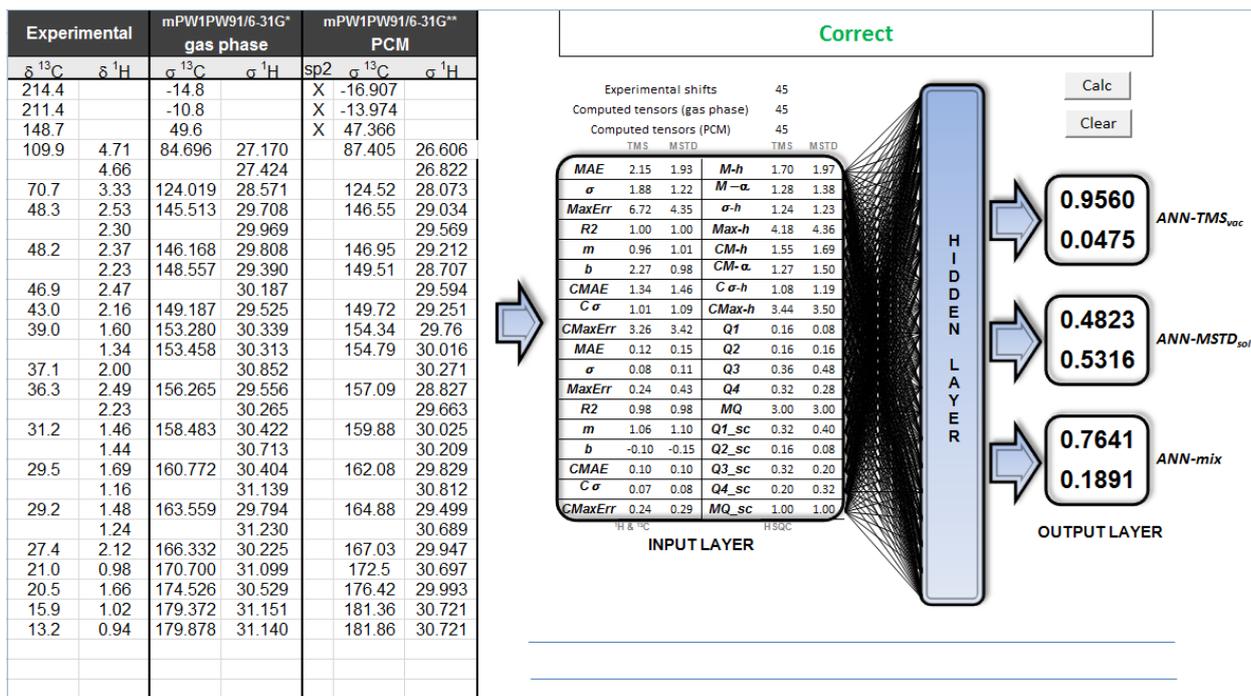


Figura 5

Referencias

- [1] M. Head-Gordon, E. Artacho, *Chemistry on the computer*. Physics Today, 2008, 61, 4: 58-63.
- [2] Lewars, E. *Computational chemistry. Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, 2nd ed., Springer, 2011.
- [3] a) Foresman, J. B.; Frisch, A., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2^a Ed., Gaussian Inc., 1996. b) Koch, W.; Holthausen, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 1^a Ed. Wiley-VCH Verlag, 2002. c) Cramer, C. J., *Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models*, 1^a Ed. Wiley-VCH Verlag, 2002.
- [4] a) Nicolaou, K. C.; Snyder, S. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 1012. b) Suyama, T. L.; Gerwick, W. H.; McPhail, K. L. *Bioorg. Med. Chem.* 2011, 19, 6675. c) Maier, M. E. *Nat. Prod. Rep.* 2009, 26, 1105.
- [5] a) Lodewyk, M. W.; Siebert, M. R.; Tantillo, D. J. *Chem. Rev.* 2012, 112, 1839. b) Pisano, P.L.; Sarotti, A.M.; Pellegrinet, S.C. *Tetrahedron Lett.* 2009, 50, 6121. (c) Sarotti, A.M.; Suárez, A.G.; Spanevello, R.A. *Tetrahedron Lett.* 2011, 52, 3116.
- [6] London, F. *J. Phys. Radium* 1937, 8, 397.
- [7] a) Smith, S. G.; Goodman, J. M. *J. Org. Chem.* 2009, 74, 4597. b) Smith, S. G.; Goodman, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 12946.
- [8] Grimblat, N.; Zanardi, M. M. Sarotti, A. M. *J. Org. Chem.* 2015, artículo en prensa.
- [9] a) Zanardi, M. M.; Sarotti, A. M. *J. Org. Chem.* 2015, 80, 9371. b) Sarotti, A.M. *Org. Biomol. Chem.* 2013, 11, 4847.
- [10] a) Sarotti, A. M.; Pellegrinet, S. C. *J. Org. Chem.* 2009, 74, 7254. b) Sarotti, A. M.; Pellegrinet, S. C. *J. Org. Chem.* 2012, 77, 6059.
- [11] a) Zupan, J.; Gasteiger, J. *Neural networks in chemistry and drug design*. John Wiley & Sons, Inc. 1999. b) Haupt, R. L.; Haupt, S. E. *Practical genetic algorithms*. John Wiley & Sons. 2004.

Propuesta de un Observatorio de Productividad Regional

Pablo Salvático, Cristina Bender, Claudia Deco, Azul Chamorro

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

Resumen. Actualmente, el contexto de nuestra región en particular, y del país en general, requiere contar con herramientas que permitan una lectura de la situación actual del negocio y la previsión de desarrollos a corto plazo, las condiciones económicas y principalmente la productividad. Los indicadores de gestión son utilizados para la implementación de procesos productivos, dado que permiten la ejecución de ciclos de mejora continua, además de funcionar como parámetros de viabilidad de procesos y gestión. En nuestro caso nos interesan indicadores de productividad, junto con indicadores de coyuntura industrial, para así obtener una base para un análisis más profundo sobre el sector y el estado actual. Los indicadores de productividad, en términos generales, relacionan la producción de una determinada actividad con el consumo de dicha actividad, y permiten comparar la productividad de un sector frente a otro. Además, el uso de variables de contexto macroeconómicas también brinda información sobre la productividad en cuanto a la mejora de los procesos o uso de los factores productivos. En este artículo se propone la realización de encuestas cualitativas y cuantitativas que permitan el monitoreo de las principales variables de coyuntura y productividad. Además se propone tener en cuenta variables macroeconómicas del país y la región a fin de poder hacer una proyección a futuro. Esta información permitirá a quienes tienen la posibilidad de tomar decisiones en los diferentes ámbitos, conocer la realidad del sector y la proyección económica del mismo.

Palabras Clave: Observatorio de Empresas, Productividad Regional, Encuestas de Coyuntura Industrial

Abstract. Currently, the context of our region in particular, and our country in general, require tools that allow a reading of the current business situation and the forecast of short-term developments, economic conditions and mainly productivity. The management indicators used for the implementation of productive processes, since it allows the execution of continuous improvement cycles, also acts as parameters of process and management viability. In our case we are interested in productivity indicators, together with indicators of industrial conjuncture, to obtain a basis for the deeper analysis on the sector and the current state. Productivity indicators, in general terms, relate the production of a given activity to the consumption of that activity, and allow comparing the productivity of one sector versus another. In addition, the use of macroeconomic context variables also provides information on productivity in terms of process improvement or the use of productive factors. In this article we propose to carry out qualitative and quantitative surveys that allow monitoring the main variables of conjuncture and productivity. In addition they intend to take into account macroeconomic variables of the country and the region in order to be able to make a future projection. This information will be available to customers who have the possibility to make decisions in different areas, to know the reality of the sector and the economic projection of the same.

Keywords: Enterprise Observatory, Regional Productivity, Surveys of Industrial Situation

Introducción

El contexto actual de nuestra región, requiere contar con herramientas que permitan una lectura de la situación actual del negocio y la previsión de los desarrollos a corto plazo, las condiciones económicas y principalmente la productividad.

El análisis de la coyuntura económica no es nuevo en el contexto internacional actual, ya que se han venido realizando desde la segunda guerra mundial. El primer desarrollo de las Encuestas de Coyuntura Industrial tuvo lugar en los inicios de la reconstrucción europea, después de la Segunda Guerra Mundial. La primera Encuesta de Coyuntura sobre opiniones empresariales fue elaborada por el Instituto IFO en Alemania en 1949 y estaba basada en las entrevistas

realizadas a los empresarios el año anterior. Poco tiempo después, la experiencia alemana se amplió al INSEE (Instituto Nacional de Estadística y Estudios Económicos) francés y al ISCO italiano [1].

Las encuestas sobre la tendencia de las empresas, también llamadas encuestas de opinión empresarial o de clima de negocios, preguntan a los gerentes de la empresa sobre la situación actual de sus negocios y sobre sus planes y expectativas para el futuro cercano. La experiencia en los países donde se han utilizado, ha demostrado que las encuestas de este tipo proporcionan información que es valiosa para los propios encuestados, para los encargados de formular políticas económicas y para los analistas. Aunque no proporcionan información precisa sobre los niveles de producción, ventas, inversión o empleo, pueden utilizarse para predecir cambios en estos agregados y, por eso, son particularmente útiles para analizar el ciclo económico.

Los indicadores de **gestión** son utilizados para la implementación de procesos productivos, dado que permiten la ejecución de ciclos de mejora continua, además de funcionar como parámetros de viabilidad de procesos y gestión. En nuestro caso nos interesan los indicadores de productividad, junto con los de coyuntura industrial, para así obtener una base para un análisis más profundo sobre el sector y el estado actual.

Los indicadores de **productividad**, en términos generales, relacionan la producción de una determinada actividad con el consumo de dicha actividad. Este cociente es un indicador de productividad sectorial. Estos indicadores permiten comparar la productividad de un sector frente a otro, como también dentro de un sector, las empresas según cómo se estructure dicho sector [2].

Además se propone tener en cuenta variables macroeconómicas del país y la región a fin de poder hacer una proyección a futuro. El uso de **variables de contexto macro**, tales como Producto Bruto Interno (PBI), Tasa de Crecimiento de PBI, Índice de Precios al Consumo (IPC), Desempleo, Estimador Mensual de Actividad Económica (EMAE), Evolución de la Tasa de Interés del BCRA, Tipo de Cambio Oficial, entre otros, también brinda información sobre la productividad en cuanto a la mejora de los procesos o uso de los factores productivos.

El presente artículo tiene por objeto proponer la realización de encuestas cuantitativas y cualitativas que permitan el monitoreo de las principales variables de coyuntura y productividad, considerando además el contexto macroeconómico para su posterior análisis. Esta información permitirá a quienes tienen la posibilidad de tomar decisiones en los diferentes ámbitos, conocer la realidad del sector y la proyección económica del mismo.

Para esta propuesta se propone adaptar en primera instancia la Encuesta de Coyuntura Industrial desarrollada por el Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital de España [1], utilizando características regionales y plantear el uso de algunas variables macroeconómicas, a fin de mejorar la toma de decisiones.

Antecedentes

La Encuesta de Coyuntura Industrial Armonizada de la UE fue elaborada por la Comisión Europea en noviembre de 1961 y confirmada por una decisión del Consejo de la Unión Europea de septiembre de 1970 [4]. Es un instrumento que proporciona una perspectiva sobre el desempeño y expectativas de los empresarios, a través del cálculo del Índice de Clima Industrial (ICI) y del Índice de Clima Empresarial (ICE). El sondeo consiste en preguntas cualitativas y cuantitativas dirigidas a las empresas de cada sector, con el propósito de recoger información sobre la percepción y causas que explican la inversión y el nivel de confianza en la economía. La encuesta permite ampliar la cobertura y calidad de la información disponible sobre los distintos sectores para una mejor evaluación. El Indicador de Clima Industrial es un indicador que representa el mayor o menor optimismo de los empresarios del sector industrial respecto a la situación actual de su actividad y sus perspectivas de evolución futura. Es un indicador cualitativo basado en las expectativas y no sobre datos cuantitativos, obtenidos de la Encuesta de Coyuntura Industrial.

El Instituto Nacional de Estadística de España ha desarrollado un programa de Medición de Índices de Productividad, que permite medir a corto plazo el valor añadido en los diferentes sectores organizacionales. Para citar un ejemplo, el Gobierno de Aragón emite un informe detallado de la región y lo compara con el resto de las provincias españolas, por rama de actividad y destino económico de los bienes [5].

En cuanto a Argentina, se puede citar el Informe de Coyuntura realizado por el Centro de Estudios para el Desarrollo Económico (CEDE) Benjamín Hopenhayn [6] realizando un análisis por sector y vinculándolo con variables macroeconómicas, como también el informe realizado por el Centro de Economía Política Argentina (CEPA) [3] donde presenta primero los indicadores de la actividad económica, y luego continúa con un análisis de los indicadores macroeconómicos más relevantes (política monetaria, índice de precios al consumidor, tipo de cambio, política fiscal y monetaria, créditos, etc.)

Propuesta

Se pretende generar un observatorio regional de productividad a los fines de poseer una herramienta que permita conocer la situación actual y prever la evolución de condiciones económicas y de productividad en la región. Para esto se propone analizar la encuesta del Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital de España [1] y adaptarla a nuestra

región. El objetivo de esta encuesta es captar la opinión de los gestores de las empresas industriales acerca de una serie de variables clave para el seguimiento de la situación industrial, como son la cartera de pedidos, los stocks de productos terminados, la producción, los precios de venta y el empleo. Las variables analizadas tienen, en general, carácter cualitativo, dado que las alternativas de respuesta a la pregunta sobre una determinada variable son básicamente tres: elevado, normal y débil; y no se recaban datos cuantitativos precisos.

Una vez confeccionada la encuesta, la metodología de trabajo es la aplicación de la encuesta de Coyuntura Industrial, comenzando con las empresas que forman parte de la base de datos de la Pontificia Universidad Católica Argentina - Sede Rosario, las cuales serán invitadas a participar. También se realizará una campaña a través de los canales formales de la universidad, para incluir más empresas de la región que estén interesadas en participar en dicho programa. A mayor participación de las empresas, mayor es la cantidad de información recabada y por ende, mejora la estadística y calidad de los datos presentados.

Se invitará a las empresas a participar de las mismas, solicitándoles que respondan la encuesta con una frecuencia mensual a fin de recabar información a lo largo de un año como mínimo a los fines de tener una base para los análisis de la evolución de la productividad regional. Esto requiere el compromiso por parte de las empresas de responder a las mismas y que sea siempre el mismo interlocutor quien la responde.

Para la realización de las encuestas se utilizarán modelos de encuestas electrónicas (por ejemplo, Google Forms) que se difundirá entre las empresas participantes. Una vez que se posea información suficiente, al menos un semestre, se realizará el análisis estadístico de las mismas, y se elaborarán los respectivos índices por sector.

En paralelo se propone trabajar con medidas macroeconómicas a fin de encontrar una relación entre los resultados obtenidos de la encuesta con estas variables macro. Las variables macroeconómicas se toman del INDEC y su análisis se fusiona a los resultados obtenidos por las encuestas.

Diseño de la Encuesta

La encuesta base es la utilizada por el Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital de España. Esta encuesta se utiliza en varios países (España, Alemania, Francia por citar algunos) y en un principio, el uso de este modelo permite realizar comparaciones entre distintos estados.

Dada la arquitectura de la misma, permite al encuestado responder en el menor tiempo, con preguntas claras y concretas, sin posibilidades confusas. Sólo hay que elegir y marcar la respuesta que considere mejor.

A continuación se presenta un modelo de encuesta adaptada a nuestra región, tomando como base la Encuesta de Coyuntura Industrial española.

Así, la encuesta a aplicar consiste en seis cuestiones centrales:

- 1) Cartera de Pedidos: Cartera de pedidos total, pedidos nacionales, pedidos del exterior o no se exporta.
- 2) Stocks: Nivel de stocks productos terminados, stocks de materias primas
- 3) Producción: Variación de la producción, cobertura de la producción, capacidad instalada y grado de utilización de la capacidad instalada, factores limitantes de la producción
- 4) Tendencia de los precios de venta: Variación
- 5) Empleo: Variación del empleo, cantidad de personas empleadas
- 6) Competitividad: Mercado nacional, Mercado del Mercosur y Mercado exterior al Mercosur.

Las respuestas son cualitativas salvo las que solicita un valor específico, por ejemplo el grado de utilización de la capacidad instalada y la cantidad de personas empleadas.

Para la CARTERA DE PEDIDOS (1), la pregunta a responder es:

		ES ACTUALMENTE			PREVISTA PARA LOS PROXIMOS 3 MESES TIENDE A		
		ELEVADA	NORMAL	BAJA	AUMENTAR	MANTENER	DISMINUIR
En la empresa teniendo en cuenta el mes en que se encuentra	La cartera de pedidos total						
	la cartera de pedidos interior						
	la cartera de pedidos extranjeros						
	no se exporta						

Respecto a los STOCKS (2), la pregunta a responder es:

		ES ACTUALMENTE			PREVISTA PARA LOS PROXIMOS 3 MESES TIENDE A		
		EXCESIVO	ADECUADO	INSUFICIENTE	AUMENTAR	MANTENER	DISMINUIR
En la empresa teniendo en cuenta el mes en que se encuentra	el nivel de Stock de productos terminados						
	Nunca hay stocks						
	el nivel de Stock de materia prima						
	Nunca hay stocks						

En cuanto a la PRODUCCIÓN (3), las preguntas a responder son:

		HA SEGUIDO EN LOS ULTIMOS 3 MESES UNA TENDENCIA DE			PREVISTA PARA LOS PROXIMOS 3 MESES TIENDE A		
		AUMENTO	ESTABILIDAD	DESCENSO	AUMENTAR	MANTENER	DISMINUIR
En la empresa teniendo en cuenta el mes en que se encuentra	La producción						
	Con la actual cartera de pedidos en la empresa el periodo de trabajo asegurado es de (indicar cantidad de días)						

	ES ACTUALMENTE		
	EXCESIVA	ADECUADA	INSUFICIENTE
La capacidad productiva instalada es actualmente			

	ES ACTUALMENTE	PREVISTA PARA LOS PROXIMOS 3 MESES TIENDE A
El grado de utilización de la capacidad productiva es (en porcentaje)		

En los últimos 3 meses los factores que han limitado la producción fueron	Ninguno		Falta de mano de obra	
	Debilidad de la demanda interior		Insuficiencia de materias primas	
	Insuficiencia de las exportaciones		Dificultades de financiación	
	Insuficiencia del equipo instalado		Otros	

Con referencia a la TENDENCIA DE LOS PRECIOS DE VENTA (4), la pregunta a responder es:

	AUMENTO	ESTABILIDAD	DESCENSO
La previsión sobre la evolución de los precios de venta en los próximos 3 meses es de			

Respecto a EMPLEO (5), la pregunta a responder es:

		HA SEGUIDO EN LOS ULTIMOS 3 MESES UNA TENDENCIA DE			PREVISTA PARA LOS PROXIMOS 3 MESES TIENDE A		
		AUMENTO	ESTABILIDAD	DESCENSO	AUMENTAR	MANTENER	DISMINUIR
En la empresa teniendo en cuenta el mes en que se encuentra	El empleo						
	El número de ocupados en la empresa es actualmente (en números)						

Finalmente, para la COMPETITIVIDAD (6) la pregunta a responder es:

		AUMENTO	ESTABILIDAD	DESCENSO
La competitividad de los productos en la empresa ha seguido en los últimos tres meses una tendencia de:	En el mercado nacional			
	En el mercado del Mercosur			
	En el mercado fuera del Mercosur			

Esta encuesta así diseñada permite al encargado de responderla poder hacerlo de manera cualitativa y rápida.

Como trabajo futuro, se agregará a dicha encuesta preguntas relacionadas con la productividad y se seleccionarán variables macroeconómicas a fin de realizar predicciones y pronósticos en cada sector sobre la productividad y los índices de clima industrial y empresarial.

Conclusiones

La medición de la Coyuntura Industrial permite tener conocimiento de la situación organizacional y relacionarla con la situación macroeconómica.

A largo plazo, se prevé construir los índices de productividad sectorial que darán mayor información sobre el contexto de las organizaciones y permitirán realizar pronósticos sobre la evolución en cada sector analizado.

Los índices obtenidos nos permitirán además comparar los resultados con otros países y ver la evolución de cada sector comparado con el mismo sector de otros países del mundo.

La simpleza de la encuesta garantiza que a quien la deba responder no le llevará mucho tiempo lo cual asegura la confiabilidad de los datos.

La encuesta es una herramienta de gestión útil para proyecciones a largo plazo y ver oportunidades de negocio, con posibilidades de implementarla en toda la región e incluso proyectarla a nivel nacional. Este mapeo de productividad y al estar vinculada con variables macroeconómicas en el futuro, será un referente sobre la evolución de la productividad y la tendencia de la coyuntura industrial a futuro.

Referencias

- [1] Subdirección General de Estudios, Análisis y Planes de Actuación. Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital, España. Encuesta de Coyuntura Industrial (ECI): Metodología. 2012. Disponible en: <http://www.minetad.gob.es/es-ES/IndicadoresyEstadisticas/Industria/EncuestaCoyuntura/Documents/metodologiaeci.pdf>
- [2] Instituto Nacional de Estadísticas, España. Índice de Producción Industrial, base 2010. Disponible en: <http://www.ine.es/daco/daco43/metoipi10.pdf>
- [3] Centro de Economía Política Argentina (CEPA). Informe de Coyuntura Económica. Abril 2016. Disponible en: <http://eppa.com.ar/wp-content/uploads/2016/04/Informe-Econ%C3%B3mico-de-Coyuntura-Nro.-2.pdf>
- [4] Agencia Estatal Boletín Oficial del Estado, España. Reglamento (CE) No 472/2008 de la Comisión de 29 de mayo de 2008. Publicado en: Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE) núm. 140, de 30 de mayo de 2008, páginas 5 a 8 (4 págs.), Departamento Unión Europea. Referencia: DOUE-L-2008-80922. Disponible en: <https://www.boe.es/doue/2008/140/L00005-00008.pdf>
- [5] Instituto Aragonés de Estadística, España. Índices e indicadores industriales. Disponible en: http://www.aragon.es/DepartamentosOrganismosPublicos/Institutos/InstitutoAragonesEstadistica/AreasTematicas/08_Agricultura_Industria_Construccion/02_Industria_manuf_extrac/ci.03_Indices_industriales_SECA.detalleDepartamento#section1
- [6] Centro de Estudios para el Desarrollo Económico Benjamín Hopenayn. Informe de Coyuntura. Relevamiento de Indicadores Oficiales y Privados Período: 26 Marzo al 15 de Abril, Año 2016. Disponible en: <http://eppa.com.ar/wp-content/uploads/2016/05/Informe.Coyuntura.N1.CEDEBH.pdf>