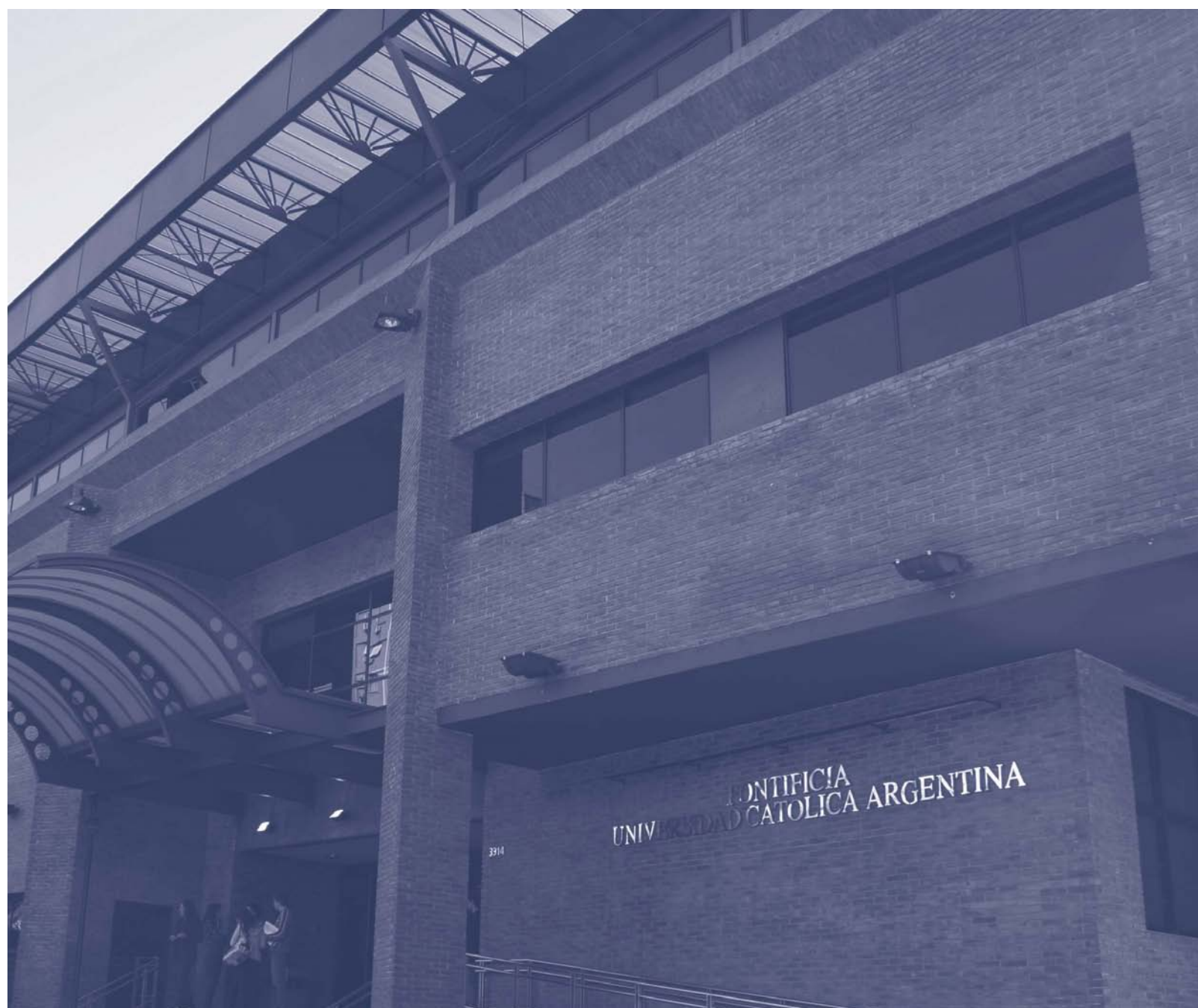


ISSN 1668-1622

Energeia

CUADERNO DE INVESTIGACIÓN Energeia Vol. 15 Nro. 15 - 2018



Pontificia Universidad Católica Argentina
Facultad de Química e Ingeniería del Rosario

Av. Pellegrini 3314 - Rosario#

Tel. (0341) 4368000

uca.edu.ar/rosario



Pontificia Universidad Católica Argentina
Facultad de Química e Ingeniería del Rosario

AUTORIDADES

Decano

Francisco Casiello, Ph. D.

Departamento de Investigación

Director

Francisco Casiello, Ph. D.

Coordinadora

Dra. Claudia Deco

Comité Científico Asesor:

Dra. Rita Abalone

Instituto de Física Rosario - Conicet

Dr. Hugo D. Navone

Universidad Nacional de Rosario

Instituto de Física Rosario - Conicet

Dra. Marina del Valle Soazo

Universidad Nacional de Rosario

Instituto de Química Rosario (IQUIR)

CONICET

Dra. Graciela Sutton

Universidad de Morón

Dr. Juan Carlos González

Universidad Nacional de Rosario

Dr. Pablo Andrés Busti

Universidad Nacional de Rosario

Dra. Gisela Noemí Piccirilli

Universidad Nacional de Rosario

Instituto de Química Rosario (IQUIR)

CONICET

Dra. Luciana Pellegrini Malpiedi

Universidad Nacional de Rosario

Dr. Gonzalo Gastón Palazolo

Universidad Nacional de Quilmes - Conicet

Dra. Mercedes Ferreyra de Ruiz Holgado

Universidad Nacional de Tucumán

Dra. Beatriz Fernández Band

Universidad Nacional del Sur

Dra. Luciana Pellegrini Malpiedi

Universidad Nacional de Rosario

Dra. Silvina C. Pellegrinet

Universidad Nacional de Rosario

IQUIR (CONICET)

Facultad de Química e Ingeniería del Rosario UCA Copy (2018)

Los autores de los artículos publicados en el presente número ceden sus derechos a la editorial, en forma no exclusiva, para que incorpore la versión digital de los mismos al Repositorio Institucional de la Universidad Católica Argentina como así también a otras bases de datos que considere de relevancia académica.

Índice

Presentación	3
Fitorremediación de aguas contaminadas con Pb ²⁺ utilizando macrófitas del género <i>Salvinia</i> : evaluación de la intensidad y periodicidad de la descarga contaminante sobre la eficiencia del proceso y la fisiología vegetal.	4
Análisis comparativo de la captura y almacenamiento de CO ₂ por especies vegetales nativas de tres ecosistemas en Perú	12
Producción de proteasas fúngicas para la hidrólisis de proteínas vegetales	21
Recuperación de plásticos residuales para el diseño y conformación de elementos constructivos de un sistema que facilite mejoras de viviendas económicas como aporte a lo sustentable. Analizado como un problema de ingeniería	28
Caracterización preliminar de la problemática de calidad del agua en el área rural de Monje, Provincia de Santa Fe	38
Propuesta de un sistema de gestión integral de Residuos Informáticos: Análisis y optimización.	43
Vigilancia Tecnológica: análisis de normativas, propuesta metodológica e implementación práctica en una industria PyME Argentina.	47
Adsorción y reducción catalítica de óxidos de nitrógeno sobre Cr ₂ O ₃ /γ- Al ₂ O ₃	52
Diseño y modelización de equipo para el estudio del secado convectivo de granos de origen agrícola.	59
Marginalidad urbana y organizaciones de la sociedad civil en el Barrio San Francisquito de la ciudad de Rosario. El Barrio SAN FRANCISQUITO: Una Mirada Construida Participativamente	65
Cálculos Cuánticos de Resonancia Magnética Nuclear Empleados en el Desarrollo de una Probabilidad para Asignación Estereoquímica	72
Evaluación del potencial de biodegradación de diésel empleando bacterias aisladas de lodos industriales	83

Presentación

La Facultad de Química e Ingeniería del Rosario de la Pontificia Universidad Católica Argentina festeja, el presente año 2018, sus cincuenta y cinco años de vida. Esta edición número quince de la Revista Energeia acompaña las celebraciones. Fundada en 1963, la Facultad hace honor a sus modestos orígenes considerando la moderna y completa infraestructura en el Campus Rosario no sólo como algo cómodo, bello y funcional, sino como monumento representativo de aquello que se puede conseguir cuando se comienza un proyecto noble, solamente con generosos ideales y mucha Fe en Dios. Tales fueron los medios escasos y los grandes objetivos de aquel grupo de laicos y frailes franciscanos padres fundadores de la Facultad que hoy cobija las carreras de Licenciatura en Química, Ingeniería Química, Ingeniería Industrial, Ingeniería Ambiental, Licenciatura en Tecnología de los Alimentos, Licenciatura en Ambiente y Licenciatura en Higiene y Seguridad en el Trabajo, además de la Maestría en Ingeniería Ambiental y la Especialización en Higiene y Seguridad en el Trabajo, además de varias carreras de pregrado y Diplomaturas.

La presente edición de la revista Energeia, recoge los resultados de las investigaciones y los resúmenes de los proyectos de investigación que se han desarrollado bajo la órbita del Departamento de Investigación Institucional. Un área de trabajo en la que la Facultad se ha desarrollado recientemente tiene que ver con fitorremediación de aguas contaminadas con plomo y captura y almacenamiento de CO₂ por especies vegetales nativas, los primeros en la zona de Rosario y los últimos en Perú, a raíz de trabajos finales de tesis de maestría por parte de estudiantes de ese país, con la dirección de nuestros docentes e investigadores. Otro de los trabajos discute las posibilidades en la producción de proteasas fúngicas para la hidrólisis de proteínas vegetales. Además se da cuenta de los progresos en el trabajo sobre recuperación de plásticos residuales para el diseño y conformación de elementos constructivos. También se presentan los avances obtenidos en la evaluación del potencial de biodegradación de diésel empleando bacterias aisladas de lodos industriales.

Dentro de la línea de catálisis, se presentan los resultados más recientes del proceso de adsorción y reducción catalítica de óxidos de nitrógeno sobre Cr₂O₃/γ-Al₂O₃. Orientados a obtener avances por medio de la química computacional, se dan a conocer los resultados obtenidos en los cálculos cuánticos de resonancia magnética nuclear empleados en el desarrollo de una probabilidad para asignación estereoquímica.

Dentro de la línea de investigación orientada a aspectos de ingeniería, se muestran los progresos en el diseño y la modelización de equipos para el estudio del secado convectivo de granos de origen agrícola.

Abordando diversas problemáticas regionales, otro de los trabajos realiza la caracterización preliminar de la problemática de calidad del agua en el área rural de Monje, Provincia de Santa Fe. Más cercano a la Facultad, un informe da cuenta del estado de la marginalidad urbana en el Barrio San Francisquito de la ciudad de Rosario. Llevando la investigación a la acción, también se da cuenta en esta publicación de una propuesta para el desarrollo de un sistema de gestión integral de residuos informáticos.

Dentro también del campo de la Ingeniería Industrial, se presentan los primeros avances en el estudio de la vigilancia tecnológica en una industria PyME Argentina.

De esta manera la Revista Energeia cumple con el propósito de difundir los avances realizados en el área de investigación en la Facultad de Química e Ingeniería, como una carta de presentación de estos desarrollos al medio, con el anhelo de poder vincular el entorno social interesado y necesitado de estos conocimientos con la actividad intelectual de la Universidad, con la intención de mejorar la condiciones de vida de la población en el área social en la que la misma se inscribe, a través de la educación y el conocimiento aplicado.

Mi más afectuoso saludo a toda la comunidad académica de la Facultad y al lector interesado.

Rosario, mayo de 2018

Francisco Casiello, Ph. D.
Decano
Director Departamento de Investigación Institucional
Facultad de Química e Ingeniería del Rosario
Pontificia Universidad Católica Argentina

Fitorremediación de aguas contaminadas con Pb^{2+} utilizando macrófitas del género *Salvinia*: evaluación de la intensidad y periodicidad de la descarga contaminante sobre la eficiencia del proceso y la fisiología vegetal

Kristel Castillo Loria^{1,2}, M. Sol Herrero¹, C. Daniela Bergara¹, Lucas M. Salvatierra^{1,3},
Leonardo M. Pérez¹

¹ Departamento de Investigación Institucional, Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina (UCA-Rosario). Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Rosario (Santa Fe), Argentina.

² Sede del Atlántico, Universidad de Costa Rica, Turrialba (Cartago), Costa Rica.

³ Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Depto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, La Plata, Argentina.

Resumen. La fitorremediación empleando plantas acuáticas ha demostrado ser una estrategia muy útil para sanear aguas contaminadas con metales pesados. *Salvinia biloba* Raddi es una macrófita autóctona de flotación libre, abundante en nuestra región, con probada capacidad para hiperacumular Pb^{2+} . En el presente trabajo, se analizó la capacidad fitorremediadora de *S. biloba* ante la descarga diaria de agua contaminada con Pb^{2+} , y los efectos que esta exposición continua y prolongada causa sobre los parámetros fisiológicos de la planta. Para ello, se evaluó la eficiencia de remoción de Pb^{2+} en individuos de *S. biloba* expuestos diariamente a una descarga de agua contaminada artificialmente con diferentes concentraciones de Pb^{2+} ($1,88 \pm 0,15$; $2,65 \pm 0,07$; $12,62 \pm 0,02$ y $30,57 \pm 0,01$ mg/L), durante 10 días consecutivos. Se demostró la capacidad de *S. biloba* para mantener una elevada eficiencia de remoción de Pb^{2+} bajo estas condiciones de estrés agudo, siendo esta eficiencia dependiente de la concentración y del tiempo de exposición al metal. Los parámetros fisiológicos de las plantas (índice de estabilidad de membrana, contenido de carbohidratos solubles, concentración de pigmentos fotosintéticos y antioxidantes) se vieron notablemente afectados, tanto a nivel de las raíces (lacinias) como de las hojas (frondas). En general, el grado de deterioro de las raíces fue superior, hecho que sugiere una mayor implicancia de estos órganos en el proceso de remoción de Pb^{2+} por *S. biloba*.

Palabras clave: saneamiento ambiental, fitorremediación, metales pesados, plomo, macrófitas autóctonas, *Salvinia biloba* Raddi.

Abstract. Phytoremediation using aquatic plants has proved to be a very successful strategy for cleaning up waters contaminated with heavy metals. *Salvinia biloba* Raddi is a highly abundant autochthonous free-floating macrophyte from our region that hyperaccumulate Pb^{2+} . In this work, *S. biloba* phytoremediation capacity was analyzed under stress conditions induced by the daily discharge of water contaminated with Pb^{2+} . Additionally, changes at leaves and roots physiological parameters were also assessed. For these purposes, Pb^{2+} removal was evaluated in *S. biloba* specimens exposed to a daily discharge of water contaminated with 1.88 ± 0.15 , 2.65 ± 0.07 , 12.62 ± 0.02 and 30.57 ± 0.01 mg Pb^{2+} /L, during 10 consecutive days. *S. biloba* demonstrated a great ability to maintain a high efficiency for Pb^{2+} removal under these stressing conditions, and that efficiency showed to be dependent on metal concentration and exposure time. Plants physiological parameters (membrane stability index, soluble carbohydrates content and photosynthetic and antioxidants pigments concentration) were significantly affected both at roots (lacinias) and leaves (fronds). In general, roots deterioration was higher suggesting a greater implication of these organs in Pb^{2+} removal by *S. biloba*.

Keywords: environmental sanitation, phytoremediation, heavy metals, lead, autochthonous free-floating macrophytes, *Salvinia biloba* Raddi.

1. Introducción

El tratamiento de las aguas residuales es un reto para las sociedades comprometidas con el

desarrollo sostenible visto que la producción de efluentes contaminantes es una consecuencia inevitable de las actividades humanas. Entre los contaminantes ambientales más ampliamente estudiados debido a su elevada toxicidad y ecotoxicidad se encuentran los metales y los metaloides (Dixit y col., 2015). Estos compuestos se caracterizan por su capacidad para acumularse en los organismos vivos que forman las cadenas tróficas. Si bien, la presencia de estas sustancias en los ecosistemas tiene tanto origen natural como antropogénico, la contaminación de las aguas se encuentra directamente asociada con las actividades industriales, ya que éstas introducen grandes cantidades de metales tóxicos en los sistemas acuáticos (McGrath y Zhao, 2003).

El plomo (Pb^{2+}) es uno de los metales pesados más abundantes y más ampliamente distribuidos en el ambiente. Las principales fuentes de dispersión de este metal han sido las fundiciones y la actividad minera, así como su antigua presencia como aditivo en pinturas, combustibles, baterías ácidas, plaguicidas y fertilizantes. Si bien este metal se ha reemplazado en muchas de sus aplicaciones, los problemas actuales derivados de su toxicidad se hallan vinculados con su persistencia en el polvo urbano de las ciudades y como consecuencia del impacto de las precipitaciones y de la escorrentía agrícola sobre la cadena trófica, ya sea a través del consumo de cultivos contaminados o a nivel de su presencia en los cursos de ríos y aguas subterráneas (Wani y col., 2015).

Numerosos estudios han demostrado que el género *Salvinia* posee una excelente capacidad para ser empleado en el saneamiento de aguas contaminadas con metales tóxicos (Dhir, 2009; Kumari y col., 2016), no obstante pocos trabajos se han desarrollado en Argentina con las especies autóctonas que crecen en los ecosistemas locales (Paris y col. 2005; Suñe y col., 2007; Prado y col., 2016). Recientemente, Tello Zevallos y col. (2015) evaluaron la capacidad de *S. biloba* Raddi, una macrófita muy abundante en los humedales de las costas santafesinas, para eliminar Pb^{2+} en muestras acuosas contaminadas artificialmente con diferentes concentraciones de este metal ($4,8 \pm 0,3$; $9,1 \pm 0,4$ y $19,6 \pm 0,5$ mg/L) y a distintos tiempos de exposición (0; 0,5; 2; 4; 6; 12 y 24 h). Estos autores concluyeron que, al igual que otras especies de este género, *S. biloba* posee una gran capacidad para remediar Pb^{2+} alcanzando eficiencias de remoción superiores al 90% en tan sólo 24 h (Olguín y col., 2002; Olguín y col., 2005; Sánchez Galván y col., 2008). Además, Tello Zevallos y col. (2015) demostraron que *S. biloba* posee la capacidad de hiperacumular Pb^{2+} , y establecieron que la adsorción superficial es el mecanismo principal involucrado en la eliminación del metal. Sin embargo, no existen estudios que evalúen cómo se ve afectada la capacidad de remoción de Pb^{2+} en *Salvinia* sp. frente a una exposición prolongada y repetida al metal. Asimismo, no hay antecedentes sobre las repercusiones que dicho estrés toxicológico podría producir sobre los parámetros fisiológicos de la planta.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue simular una situación de cuerpos de agua receptores expuestos a la descarga diaria de Pb^{2+} , con el fin de estudiar la respuesta de las macrófitas seleccionadas frente a estas condiciones y su posible aplicación en el saneamiento de aguas contaminadas.

2. Materiales y Métodos

2.1. Obtención del material vegetal.

Los especímenes de *S. biloba* se colectaron a orillas de una laguna localizada en el parador conocido como "Isla Verde", ubicado entre la playa de "La Florida" y la cabecera del puente Rosario-Victoria (latitud $32^{\circ}52'35''$ Sur y longitud $60^{\circ}40'33''$ Oeste, Argentina). Posteriormente, se trasladaron a la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario (UCA- Rosario) para ser conservados a temperatura ambiente en peceras de vidrio con una combinación de agua potable municipal y agua de la laguna.

2.2. Determinación de la capacidad fitorremediadora de *S. biloba* ante la descarga diaria de Pb^{2+} .

La capacidad de *S. biloba* para remover el metal se evaluó en muestras de agua contaminadas artificialmente con $1,88 \pm 0,15$; $2,65 \pm 0,07$; $12,62 \pm 0,02$ y $30,57 \pm 0,01$ mg Pb^{2+} /L. Cada concentración fue considerada como un tratamiento. El periodo de evaluación para todos los grupos experimentales fue de 10 días. Para cada ensayo se utilizaron cuatro unidades experimentales (Fig. 1) compuestas por un grupo "Control" y tres réplicas por tratamiento ($n=3$). Cada unidad experimental consistió de 10,0 g de biomasa húmeda previamente lavada por 10 min con abundante agua para eliminar posibles restos de residuos interferentes y 400 mL de solución (agua ultra pura para el grupo "Control" o solución de Pb^{2+} para los distintos tratamientos). La biomasa contenida en las unidades experimentales se trasvasó a un vaso de precipitado con 400 mL de solución fresca cada 24 h. Junto con este procedimiento, se tomó una muestra de la columna de agua para evaluar la cantidad de Pb^{2+} remanente según el procedimiento descrito en el apartado 2.3.



Figura 1. Fotografía ilustrativa del sistema experimental utilizado en el presente estudio.

2.3. Cuantificación de Pb^{2+} en la columna de agua.

La determinación de Pb^{2+} residual en la columna de agua se realizó por espectroscopia de absorción atómica empleando un equipo Varian® AA240FS, según el procedimiento descrito por Tello Zevallos y col. (2015). Previamente a las determinaciones, se realizó una curva de calibración con soluciones patrones de Pb^{2+} de concentración conocida (5-30 ppm) preparadas en agua acidulada (HNO_3 cc. 0,15%).

2.4. Determinación de los parámetros fisiológicos asociados a la condición de toxicidad de la planta.

Para determinar los efectos sobre la salud de la planta producto de la exposición aguda al Pb^{2+} se llevó a cabo, al final de los 10 días de ensayo, una evaluación del contenido de clorofilas, carotenoides, antocianinas, flavonoides, carbohidratos solubles e índice de estabilidad de membrana. Para ello, se lavó abundantemente la biomasa con agua ultra pura y se colocó sobre papel absorbente con la finalidad de eliminar el exceso de humedad en la parte externa del tejido. Luego, se procedió con las diferentes determinaciones evaluando por separado tanto frondas (hojas) como lacinias (raíces).

2.4.1. Cuantificación del contenido de pigmentos fotosintéticos.

La cuantificación de clorofilas (*a*, *b* y total) y carotenoides se realizó siguiendo el procedimiento propuesto por Leal y col. (2016). Para ello, se adicionaron 4,5 mL de acetona (80%) a 50 mg de biomasa triturada y se incubó en oscuridad por 24 h. Luego de centrifugar las muestras (10 min, 3000 r.p.m.) se midió la absorbancia del sobrenadante a 470, 646 y 663 nm con un espectrofotómetro UV/Vis (Perkin Elmer® Lambda 25).

El contenido de pigmentos fotosintéticos se calculó mediante las ecuaciones propuestas por Wellburn (1994):

$$Chl_a (\mu g/mL) = 12,21(A_{663}) - 2,81(A_{646})$$

$$Chl_b (\mu g/mL) = 20,13(A_{646}) - 5,03(A_{663})$$

$$Chl_{total} (\mu g/mL) = Chl_a + Chl_b$$

$$Carotenoides (\mu g/mL) = [(1000A_{470} - 3,27[Chl_a]) - 104[Chl_b]]/198$$

2.4.2. Cuantificación de antocianinas.

Se empleó el procedimiento descrito por Bizzo y col. (2014). Para ello, 5 mL de una solución de metanol y ácido clorhídrico 99:1 (v/v) se adicionó sobre 50 mg de biomasa, y se incubó en oscuridad por 24 h. Posteriormente, las muestras se (10 min, 3000 r.p.m.) y se midió la absorbancia del sobrenadante a 550 nm utilizando un espectrofotómetro UV/Vis (Perkin Elmer® Lambda 25). Para el cálculo de la concentración de antocianinas se utilizó un coeficiente de absorptividad molar igual a $33.000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

2.4.3. Determinación de flavonoides.

Se llevó a cabo según el procedimiento propuesto por Bizzo y col. (2014). Se mezclaron 50 mg de biomasa triturada con 5 mL de una solución de etanol y ácido acético 99:1 (v/v). Posteriormente, las muestras se hirvieron durante 10 min a baño maría (80°C). Una vez alcanzada la temperatura ambiente se midió la absorbancia a 270, 300 y 330 nm utilizando un espectrofotómetro UV/Vis (Perkin Elmer® Lambda 25).

2.4.4. Cuantificación de carbohidratos solubles.

Se utilizó el método propuesto por Bizzo y col. (2014). Brevemente, se mezclaron 100 mg de biomasa triturada con 2 mL de metanol (80%). Luego, las muestras se calentaron a 70°C durante 30 min. Una vez a temperatura ambiente, 1 mL del extracto se mezcló con 1 mL de fenol (5%) y 5 mL de ácido sulfúrico (95%). Posteriormente, la mezcla se dejó reposar por 1 h a temperatura ambiente y se midió la absorbancia de la muestra a 640 nm empleando un espectrofotómetro UV/Vis (Perkin Elmer® Lambda 25).

2.4.5. Índice de estabilidad de membrana.

El índice de estabilidad de membrana (MSI) se determinó a partir de mediciones de conductividad eléctrica de acuerdo al protocolo descrito por Prado y col. (2016). Para ello, se colocaron 50 mg de biomasa en tubos de ensayo con 10 mL de agua destilada y se incubaron a 40°C por 30 min. Una vez alcanzada la temperatura ambiente se midió la conductividad eléctrica (E1) de las muestras utilizando un conductímetro Hanna® EC215. Inmediatamente obtenido este valor, los tubos se llevaron a baño maría (90°C) durante 15 min. Al enfriarse a temperatura ambiente, se midió nuevamente la conductividad eléctrica (E2) y se calculó el MSI (%) aplicando la siguiente ecuación:

$$\text{MSI (\%)} = (1 - (E1/E2) \times 100)$$

2.5. Análisis estadístico.

Se empleó el programa SigmaStat 3.5 (Systat Software Inc., Estados Unidos). 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 aplicó la prueba *Honestly Significant Difference* (HSD) de *Tukey* para efectuar comparaciones múltiples con un nivel de confianza del 95 %.

3. Resultados y Discusión

3.1. Capacidad fitorremediadora de *S. biloba* frente a descargas diarias de Pb^{2+} .

Como se observa en la Tabla 1, *S. biloba* mostró una excelente capacidad para remover el metal en las primeras 24 h, aún frente a la exposición con elevadas concentraciones de Pb^{2+} . Estos resultados concuerdan con los obtenidos previamente por otros autores, demostrado la gran capacidad del género *Salvinia* para eliminar Pb^{2+} en muestras de agua contaminadas artificialmente (Banerjee y Sarker, 1997; Olguín y col., 2002; 2005; Paris y col., 2005; Sánchez-Galván y col., 2008; Tello Zevallos y col., 2015).

Tabla 1. Porcentaje de remoción de Pb^{2+} en la columna de agua por *S. biloba* luego de 24 h de exposición a diferentes concentraciones del metal.

$[\text{Pb}^{2+}]$ (mg/L)	% de remoción
1,88±0,15	100%
2,65±0,07	99,9±0,2%;
12,62±0,02	99,9±0,1 %
30,57±0,01	86,7±5,1 %.

Notablemente, al evaluar la eficiencia de remoción de Pb^{2+} durante la exposición diaria a una concentración de 1,88±0,15 mg/L se observó que *S. biloba* mantuvo su capacidad al 100% durante los 10 días de ensayo (Fig. 2). Para el resto de las concentraciones ensayadas, las plantas mostraron un decaimiento en el porcentaje de eliminación del metal de la columna de agua, siendo más evidente esta caída conforme el aumento en la concentración de Pb^{2+} y el tiempo de exposición.

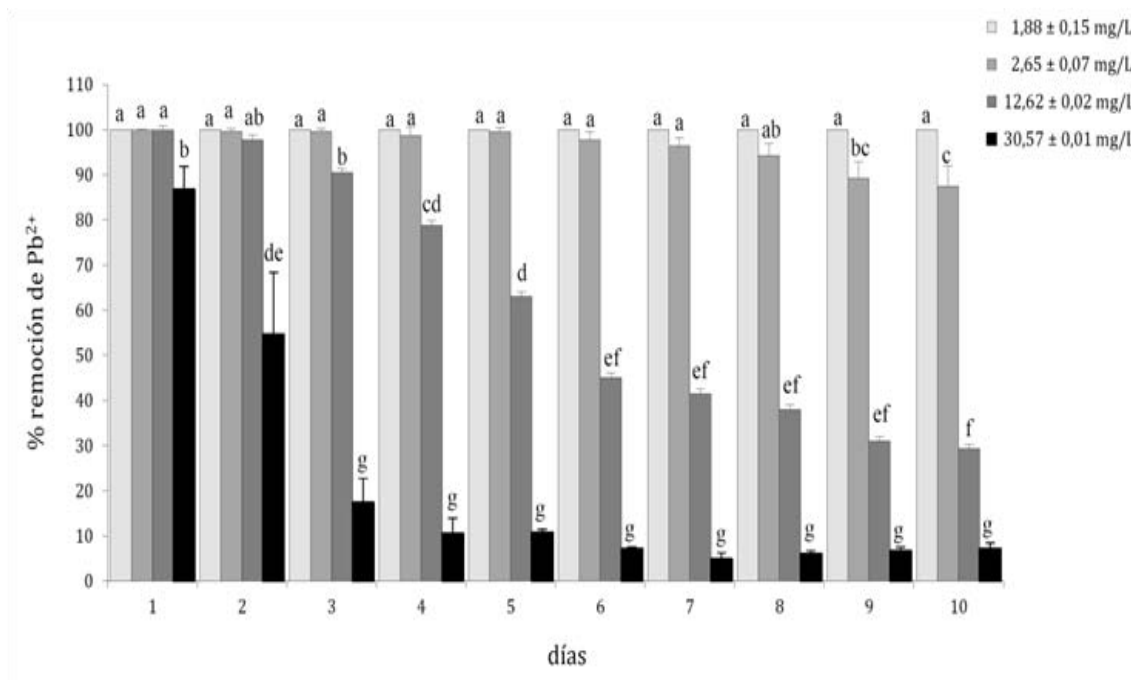


Figura 2. Remoción de Pb^{2+} en *S. biloba* expuesta a la descarga diaria de agua artificialmente contaminada con diferentes concentraciones de Pb^{2+} . Las barras representan el promedio $\pm$ desvío estándar ($n=3$). Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

Como se observa en la Fig. 2, frente a la descarga con agua contaminada con $2,65 \pm 0,07$ $mgPb^{2+}/L$ el porcentaje de remoción se mantuvo prácticamente invariable por 8 días en valores similares al alcanzado en las primeras 24 h (aprox. $93,9 \pm 2,9\%$). Sin embargo, al noveno día de descarga, este valor decayó significativamente ($p < 0,05$) respecto al alcanzado en los primeros 7 días. Hacia el final del periodo de estudio (10 días) el porcentaje de remoción de Pb^{2+} disminuyó hasta $86,8 \pm 4,8\%$. Si bien esta caída fue estadísticamente significativa, la capacidad fitorremediadora de *S. biloba* aún se mantuvo muy elevada.

En contraste, al enfrentar a las plantas diariamente a una concentración de Pb^{2+} de $12,62 \pm 0,02$ mg/L el porcentaje de remoción se mantuvo por encima del 90% hasta el día tres, disminuyendo significativamente por debajo del 80% a partir del cuarto día. Al final del ensayo (10 días), el porcentaje de remoción decayó hasta un valor de $29,5 \pm 8,0\%$ (Fig. 2). Este fenómeno fue más evidente a la máxima concentración de Pb^{2+} evaluada ($30,57 \pm 0,01$ mg/L). En este caso, la eficiencia de remoción obtenida en las primeras 24 h ($86,72 \pm 5,05\%$) fue significativamente menor a la alcanzada para las concentraciones más bajas. Además, este valor decayó muy marcadamente en tan sólo tres días, para mantenerse por debajo de un 7% hasta el final del estudio. Estos resultados demuestran la gran capacidad de *S. biloba* para remover el contaminante durante un periodo de tiempo significativo (10 días) mientras que la descarga sea suministrada diariamente en baja concentración. Adicionalmente, y como era de esperarse, no se detectó presencia de Pb^{2+} en la columna de agua para el grupo "Control" durante todo el ensayo, demostrando la ausencia de contaminación previa o externa.

3.2. Fitotoxicidad del Pb^{2+} sobre *S. biloba* expuesta a la descarga diaria de agua artificialmente contaminada.

Numerosas investigaciones han demostrado que la presencia de metales pesados en el medio de desarrollo altera considerablemente los parámetros fisiológicos de las macrófitas (Gardner y Hamdani, 1997; Nichols y col., 2000; Al Hamdani y Blair, 2004). Las Tablas 2 y 3 muestran los resultados obtenidos luego de la cuantificación del contenido de pigmentos fotosintéticos (clorofila a, clorofila total y carotenoides), pigmentos antioxidantes (antocianinas y flavonoides) y carbohidratos solubles en especímenes de *S. biloba* expuestos durante 10 días a la descarga diaria de agua contaminada con diferentes concentraciones de Pb^{2+} , tanto en frondas como en lacinias.

Tabla 2. Parámetros fisiológicos en hojas (frondas) de *S. biloba* luego de 10 días de descargas diarias a aguas contaminadas con diferentes concentraciones de Pb^{2+} . Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

		[Pb^{2+}] mg/L			
Variables fisiológicas	control	1,88±0,15	2,65±0,07	12,62±0,02	30,57±0,01
<i>Chl_a</i> (µg/g FW)	317 ± 24 ^a	300 ± 24 ^a	247 ± 8 ^b	222 ± 21 ^{bc}	198 ± 15 ^c
<i>Chl_{total}</i> (µg/g FW)	426 ± 31 ^a	405 ± 32 ^a	330 ± 10 ^b	302 ± 27 ^b	311 ± 28 ^b
<i>Carotenoides</i> (µg/g FW)	78 ± 5 ^a	75 ± 6 ^a	72 ± 6 ^{ab}	64 ± 4 ^b	31 ± 2 ^c
<i>Antocianinas</i> (nmol/g FW)	246 ± 37 ^a	240 ± 36 ^a	212 ± 45 ^a	185 ± 23 ^a	209 ± 17 ^a
<i>Flavonoides</i> (UA/g FW)	32 ± 5 ^a	33 ± 2 ^a	32 ± 5 ^a	32 ± 3 ^a	12 ± 3 ^b
<i>Carbohidratos solubles</i>	160 ± 30 ^a	155 ± 14 ^a	146 ± 30 ^a	126 ± 22 ^a	46 ± 6 ^b
<i>MSI (%)</i>	70 ± 5 ^a	74 ± 2 ^a	73 ± 2 ^a	67 ± 11 ^a	17 ± 10 ^b

Como puede observarse, los pigmentos fotosintéticos fueron los compuestos más sensibles a la exposición aguda al Pb^{2+} . En las frondas, la cantidad de clorofilas (a y total) y carotenoides disminuyó significativamente ($p < 0,05$) respecto del grupo "Control" luego de la exposición diaria a 2,65±0,07; 12,62±0,02; y 30,57±0,01 mg Pb^{2+} /L por 10 días. Además, este efecto fue más notorio a medida que la concentración de exposición fue mayor. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas entre los valores hallados para las plantas control y aquellas expuestas a 1,88±0,07 mg Pb^{2+} /L (Tabla 2).

Tabla 3. Parámetros fisiológicos en raíces (lacinias) de *S. biloba* luego de 10 días de descargas diarias a aguas contaminadas con diferentes concentraciones de Pb^{2+} . Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

		[Pb^{2+}] mg/L			
Variables fisiológicas	control	1,88±0,15	2,65±0,07	12,62±0,02	30,57±0,01
<i>Chl_a</i> (µg/g FW)	317 ± 24 ^a	300 ± 24 ^a	247 ± 8 ^b	222 ± 21 ^{bc}	198 ± 15 ^c
<i>Chl_{total}</i> (µg/g FW)	426 ± 31 ^a	405 ± 32 ^a	330 ± 10 ^b	302 ± 27 ^b	311 ± 28 ^b
<i>Carotenoides</i> (µg/g FW)	78 ± 5 ^a	75 ± 6 ^a	72 ± 6 ^{ab}	64 ± 4 ^b	31 ± 2 ^c
<i>Antocianinas</i> (nmol/g FW)	246 ± 37 ^a	240 ± 36 ^a	212 ± 45 ^a	185 ± 23 ^a	209 ± 17 ^a
<i>Flavonoides</i> (UA/g FW)	32 ± 5 ^a	33 ± 2 ^a	32 ± 5 ^a	32 ± 3 ^a	12 ± 3 ^b
<i>Carbohidratos solubles</i>	160 ± 30 ^a	155 ± 14 ^a	146 ± 30 ^a	126 ± 22 ^a	46 ± 6 ^b
<i>MSI (%)</i>	70 ± 5 ^a	74 ± 2 ^a	73 ± 2 ^a	67 ± 11 ^a	17 ± 10 ^b

Como era de esperarse, las lacinias de *S. biloba* presentaron una cantidad inferior de pigmentos fotosintéticos en comparación con las frondas y, a diferencia de estas, sus valores sólo fueron afectados significativamente frente a la exposición a 30,57±0,01 mg Pb^{2+} /L (Tabla 3). Esta diferencia en el grado de toxicidad entre frondas y lacinias podría deberse a que en las raíces el metal queda mayormente adsorbido superficialmente mediante enlaces iónicos con grupos funcionales cargados negativamente (por ej., carboxilos), mientras que en las frondas el Pb^{2+} es incorporado a nivel intracelular, afectando directamente al metabolismo vegetal. En conjunto, estos resultados demuestran que la exposición al Pb^{2+} interfiere con el normal metabolismo de *S. biloba*, ya que tanto las clorofilas como los carotenoides juegan un rol importante en la captación de la luz solar implicada en los procesos fotosintéticos (Leal y col, 2016).

Por su parte, la concentración de antocianinas en frondas de *S. biloba* no mostró diferencias

significativas (Tabla 2) en todos los grupos ensayados. Asimismo, la concentración de flavonoides se mantuvo invariable respecto al valor hallado para el grupo "Control" ante la exposición diaria a $1,88\pm0,15$; $2,65\pm0,07$ y $12,62\pm0,02$ $\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$. Sin embargo, estos valores disminuyeron significativamente ante la descarga diaria de agua contaminada con $30,57\pm0,01$ $\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ (Tabla 2). En las raíces, el efecto fitotóxico del Pb^{2+} fue mayor que en las hojas (Tabla 3). En este caso, la concentración de pigmentos antioxidantes se mantuvo invariable respecto del grupo "Control" sólo para la concentración más baja ensayada ($1,88\pm0,15$ $\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$), mientras que a concentraciones mayores la cantidad de antocianinas y flavonoides disminuyó significativamente ($p<0,05$). Estos resultados concuerdan con la existencia de ciertos mecanismos que permiten mantener los niveles de compuestos antioxidantes en hojas de *Salvinia* frente a la exposición a metales pesados (Bizzo y col., 2014; Prado y col., 2016).

Por otro lado, la acumulación de carbohidratos solubles en *S. biloba* mostró diferentes tendencias según el órgano evaluado. En frondas, se observó una disminución en la cantidad de carbohidratos respecto al valor control conforme el aumento en la concentración del metal; si bien esta disminución sólo fue estadísticamente significativa para $30,57\pm0,01$ $\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ (Tabla 2). Por el contrario, en lacinias, esta tendencia fue contraria a la observada en frondas ya que el contenido de carbohidratos solubles aumentó; siendo estas diferencias estadísticamente significativas respecto al valor hallado para el grupo "Control" ($p<0,05$) a concentraciones de Pb^{2+} de $2,65\pm0,07$; $12,62\pm0,02$ y $30,57\pm0,01$ mg/L (Tabla 3). Fenómenos similares han sido reportados por otros autores en raíces de macrófitas filogenéticamente relacionadas con el género *Salvinia* frente a la exposición a diferentes metales pesados (Wilson y Al-hamdani, 1997; Rosa y col., 2009).

Finalmente, el MSI (%) estimado para las frondas de los especímenes expuestos a $1,88\pm0,15$; $2,65\pm0,07$ y $12,62\pm0,02$ $\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ no se vio afectado respecto al valor hallado para el grupo "Control". Solamente las plantas expuestas a una concentración de $30,57\pm0,01$ $\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ mostraron una disminución significativa de este valor en sus frondas, indicativo de un severo daño a nivel de las membranas (Tabla 2). Sin embargo este efecto fue mayor en lacinias, observándose cambios significativos en este parámetro a partir de la exposición diaria a $2,65\pm0,07$ $\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ (Tabla 3). Esta diferencia entre frondas y lacinias sugiere una participación más activa de las raíces en la captura y almacenamiento del metal (Hoffman y col., 2004; Leal y col., 2016).

En general, se ha descrito que durante las primeras etapas de un proceso de fitorremediación los iones metálicos se adsorben e incorporan en las raíces de las plantas donde son almacenados mediante la unión a proteínas y/o secuestrados en vacuolas intracelulares. Estos mecanismos restringen su translocación hacia los órganos superiores de la planta, fotosintéticamente más activos, protegiéndose así del daño provocado por la acumulación de metales pesados. Por lo tanto, es factible suponer que la disminución en la eficiencia de remoción de metales en las plantas se encuentre mayormente vinculada con la pérdida de la integridad de sus raíces.

4. Conclusiones

S. biloba demostró una elevada eficiencia para eliminar Pb^{2+} en muestras de agua contaminadas artificialmente y una importante capacidad para mantener dicha eficiencia en el tiempo. Los parámetros fisiológicos de *S. biloba* se vieron relativamente afectados frente a la exposición aguda al Pb^{2+} , siendo en general mayor el grado de afectación a nivel de las lacinias, hecho que sugiere una participación más activa de estos órganos en el proceso de eliminación del metal. Tanto el porcentaje de remoción de Pb^{2+} como su grado de toxicidad fueron dependientes de la concentración del metal y del tiempo de exposición. En resumen, nuestros resultados ponen en evidencia el gran potencial de *S. biloba* para ser utilizada en el saneamiento de aguas contaminadas con Pb^{2+} mediante estrategias de fitorremediación. Por lo tanto, la incorporación de esta macrófita en el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes industriales podría ser una estrategia exitosa para favorecer la remoción de 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. La Mg. Lic. Kristel Castillo Loría agradece al Programa de Movilidad de la Universidad de Costa Rica por el apoyo económico recibido para la realización de sus estudios de posgrado. La Dra. M.S. Herrero y la Lic. C.D. Bergara desean expresar su gratitud al Vicerrectorado de Investigación de la Pontificia Universidad Católica Argentina (UCA) por los fondos destinados a sus becas de investigación.

Referencias bibliográficas

- Al-Hamdani, S., & Blair, S. L. (2004). Influence of copper on selected physiological response in *Salvinia minima* and its potential use in copper remediation. *Am Fern J*, 94, 47-56.
- Banerjee, G., & Sarker, S. (1997). The role of *Salvinia rotundifolia* in scavenging aquatic Pb(II) pollution: a case study. *Bioprocess Engineering*, 17, 295-300.
- Bizzo, A. L., Intorne, A. C., Gomes, P. H., Susuki, M. S., & Esteves, B. D. (2014). Short-term physiological responses to copper stress in *Salvinia auriculata* Aubl. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 26(3), 268-277.
- Dhir, B. (2009). *Salvinia*: An aquatic fern with potential use in phytoremediation. *Environment & We An International Journal of Science and Technology*, 4, 23-27.
- Dixit, R., Wasiullah, E., Malaviya, D., Pandiyan, K., Singh, U. B., Sahu, A., Paul, D. (2015). Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes. *Sustainability*, 7(2), 2189-2212.
- Hoffman, T., Kutter, C., & Santamaría, J. M. (2004). Capacity of *Salvinia minima* Baker to tolerate and accumulate As and Pb. *Eng Life Sci*, 4(1), 61-65.
- Kumari, S., Kumar, B. and Sheel, R. (2016). Bioremediation of heavy metals by serious aquatic weed, *Salvinia*. *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci*, 5(9), 355-368.
- Leal, D. A., Espadas, F., Sáenz, L., & Talavera, C. (2016). Lead accumulation reduces photosynthesis in the lead hyper-accumulator *Salvinia minima* Baker by affecting the cell membrane and inducing stomatal closure. *Aquatic Toxicology*, 171, 37-47.
- McGrath, S. P., & Zhao, F. J. (2003). Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. *Current Opinion in Biotechnology*, 14, 277-282.
- Nichols, P., Couch, J. D., & Al Hamdani, S. H. (2000). Selected physiological responses of *Salvinia minima* to different Chromium Concentrations. *Aquatic Botany*, 68, 313-319.
- Olgún, E. J., Sánchez-Galvan, G., Pérez, T., & Pérez, A. (2005). Surface adsorption intracellular accumulation and compartmentalization of Pb(II) in batch-operated lagoons with *Salvinia minima* affected by environmental conditions, EDTA and nutrients. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 32(11-12), 577-586.
- Olgún, E., Hernández, E., & Ramos, I. (2002). The effect of both different light conditions and the pH value on the capacity of *Salvinia minima* Baker for removing cadmium, lead and chromium. *Acta Biotechnologica*, 22, 121-131.
- Paris, C., Hadad, H. R., Maine, M. A., & Suñe, A. N. (2005). Eficiencia de dos macrófitas flotantes libres en la absorción de metales pesados. *Limnetica*, 24(3-4), 237-244.
- Prado, C., Ponce, S. C., Pagano, E., Prado, F. E., & Rosa, M. (2016). Differential physiological responses of two *Salvinia* species to hexavalent chromium at a glance. *Aquatic Toxicology*, 175, 213-221.
- Rosa, M., Prado, C., Podazza, G., Interdonato, R., González, A., & Prado, F. (2009). Soluble sugars- Metabolism, sensing and abiotic stress. *Plant Signaling & Behavior*, 4(5), 388-393.
- Sánchez-Galván, G., Monroy, O., Gómez, J., & Olgún, M. E. (2008). Assessment of the hyperaccumulating lead capacity of *Salvinia minima* using bioadsorption and intracellular accumulation factors. *Water, Air, and Soil Pollution*, 194(1-4), 77-90.
- Suñe, N., Sánchez-Galván, G., Caffaratti, S., Caffaratti, S., & Maine, M. (2007). Cadmium and chromium removal kinetics from solution by two aquatic macrophytes. *Environmental Pollution*, 145(2), 467-473.
- Tello Zevallos, W., Salvatierra, L., & Pérez, L. (2015). Evaluación de los mecanismos de eliminación de Pb²⁺ en sistemas de fitorremediación en lotes operados con *Salvinia biloba* Raddi (acordeón de agua). *Energieia*, 13(13), 10-17.
- Wani, A. L., Ara, A., Usmani, J. A. (2015). Lead toxicity: a review. *Interdisciplinary Toxicology*, 8(2), 55-64.
- Wellburn, A. R. (1994). The spectral determination of chlorophylls a and b, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution. *Journal of plant physiology*, 144(3), 307-313.
- Wilson, G., & Al-Hamdani, S. (1997). Effect of chromium (VI) and humic substances on selected physiological responses of *Azolla caroliniana*. *Am. Fern. J.*, 87, 17-27.

Análisis comparativo de la captura y almacenamiento de CO₂ por especies vegetales nativas de tres ecosistemas en Perú

E. Luccini^{1,2}, M. Flores³, K. Ramírez³, H. Pérez Pinedo³, L. Herrera², M. Parodi^{2,4}, M. Matar^{2,4}, J. Gomez Insausti², L. Barrea^{2,4}, M. Mechni² y G. Calcagno⁵

Proyecto “Análisis de variables medioambientales y aplicaciones en el ámbito de la Ingeniería Ambiental”

¹ CONICET - Centro de Excelencia en Procesos y Productos de Córdoba (CEPROCOR). Santa María de Punilla, Córdoba.

² Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina

³ Magister egresado de la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina.

⁴ Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Universidad Nacional de Rosario.

⁵ Alumna de grado, Licenciatura en Ciencias del Ambiente, Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina.

Resumen. La capacidad de captación y almacenamiento de CO₂ atmosférico por diferentes especies vegetales es un parámetro crucial a determinar ante el presente escenario de cambio climático planetario. En este trabajo se cuantifica y compara la captura y el almacenamiento de CO₂ por la flora nativa de tres regiones muy disímiles de Perú, de las cuales algunas comparten especímenes en común. Las regiones comprendidas son el humedal costero de Villa María, el Lago Titicaca en el Altiplano de Puno y la selva amazónica de Loreto. El muestreo abarca desde especies gramíneas hasta arbóreas. Se delimitaron áreas representativas ocupadas homogéneamente por cada especie donde se realizaron muestreos de campo. En la etapa de laboratorio, el contenido de carbono en la estructura vegetal se determinó prioritariamente por método de “Walkley y Black” y la captura de dióxido de carbono se estimó mediante el “factor de conversión de carbono a dióxido de carbono”. Los valores de cantidad de dióxido de carbono capturado abarcan desde 44 t_{CO2}/ha en la especie gramínea hinea del humedal costero hasta 644 t_{CO2}/ha en árboles grandes de la selva amazónica.

Palabras clave: captura y almacenamiento de carbono - CO₂ - vegetación nativa - cambio climático - Perú

Abstract. The capacity for atmospheric CO₂ uptake and storage by different native vegetal species is a crucial parameter to determine given the present planetary climate change scenario. In this work, the CO₂ uptake and storage by native flora in three very different regions of Perú, several of them having common specimens, is quantified and compared. Spanned regions are the Villa María coastal wetland, the Titicaca Lake within the Puno Highland and the Loreto Amazonic jungle. Samples cover from grass up to trees. Representative areas were delimited, occupied mainly by homogeneous coverage of each species where field samplings were made. In the laboratory stage, the “Walkley and Black” method was used to determine the carbon content and the “carbon-to-carbon dioxide conversion factor” was used to estimate the carbon dioxide uptake. Carbon dioxide uptake values range from 44 t_{CO2}/ha for the grass species of hinea within the coastal wetland up to 644 t_{CO2}/ha for big trees within the Amazonia jungle.

Keywords: carbon uptake and storage - CO₂ - native vegetation - climate change - Perú

1. Introducción

Perú es un país ubicado geográficamente en latitudes tropicales, pero cuya variedad climática abarca desde el desierto de Atacama, el más árido del mundo, hasta el margen occidental de la

selva amazónica, con su consecuente amplia variedad de especies vegetales nativas, muchas de las cuales se encuentran incluidas en el listado del Centro Mundial de Monitoreo de la Conservación del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). Entre sus principales funciones ambientales se cuenta la fijación de carbono asimilado de la atmósfera, mitigando así los efectos del cambio climático planetario actual (e.g. Albrecht and Kandji, 2003), causado por el incremento de dióxido de carbono (CO₂) generado por actividades humanas que ha producido un aumento de la temperatura atmosférica de aproximadamente 0.9°C respecto a los niveles preindustriales (IPCC, 2014), con sus graves consecuencias presentes y a futuro.

Como se estableció en un trabajo anterior sobre uno de tales ecosistemas de Perú (Pérez Pinedo et al, 2016), la investigación sobre captura y almacenamiento de carbono por la especie de totora en los humedales de Villa María (Perú) ha significado un valioso precedente que cuantifica tales capacidades y revaloriza la importancia de esa especie, cuya utilidad tiene incluso valor socio-económico en la región.

El presente trabajo tiene el propósito de establecer una detallada comparación entre las capacidades de captura y almacenamiento de carbono de una amplia gama de especies nativas pertenecientes a tres ecosistemas muy diversos de Perú: el mencionado humedal de Villa María, el Lago Titicaca en el Altiplano de Puno y la selva amazónica de Loreto, resultados obtenidos durante el desarrollo de tres tesis de la Maestría en Ingeniería Ambiental y Desarrollo Sustentable de nuestra Facultad entre los años 2014 y 2016 en el marco del proyecto de investigación “Análisis de variables medioambientales y aplicaciones en el ámbito de la Ingeniería Ambiental”.

2. Regiones geográficas y especies vegetales en estudio

a) Región 1: Humedales de Villa María

Como señalan Pérez Pinedo et al (2016), los humedales de Villa María constituyen un “ecosistema marino-costero templado” cuyo régimen hídrico depende de la infiltración permanente del río Lacramarca y aguas de regadío que originan cinco sistemas claramente definidos: ribereño, palustrino, estuarino, marino y artificial. Como lo muestra la figura 1-superior, están ubicados en la parte baja del valle del Lacramarca, entre los Distritos de Chimbote y Nuevo Chimbote, Provincia del Santa, Departamento de Ancash, abarcando un área de 920 ha. Las especies bajo estudio en esta región son las cinco predominantes: totora (*Schoenoplectus californicus*), junco (*Schoenoplectus americanus*), hinea (*Typha angustifolia*), carricillo (*Phragmites australis*) y grama salada (*Distichlis spicata*), las cuales tienen además un valor adicional en la producción de artesanías locales y usos muy diversos. Este trabajo constituyó la tesis del Msc. Harold Pérez Pinedo (Pérez Pinedo, 2015).

b) Región 2: Reserva Nacional del Titicaca

La Reserva Nacional del lago Titicaca posee una superficie total de 36180 ha y está ubicada en el Altiplano de Puno a una altitud promedio de 3810 m s.n.m., como se observa en la figura 1-centro. Está conformada por un área acuática, constituida por el espejo de agua del lago Titicaca con zonas litoral y pelágica, y un área continental, conformada por planicies inundables y deltas (ríos Ramis, Illpa y Coata), así como por islas, islotes y promontorios emergentes. En esta región, la especie predominante y bajo estudio es la totora (*Schoenoplectus californicus*). Además de su ciclo natural de desarrollo, y dado que constituye un recurso natural de gran importancia en la economía de las comunidades ribereñas, su temprano marchitamiento ocasiona grandes quemadas controladas entre los meses de julio y agosto, acelerando así el rebrote de la planta con la nueva temporada de lluvias. Este trabajo constituyó la tesis del Msc. Mario Flores (Flores, 2016).

c) Región 3: Selva amazónica de Loreto

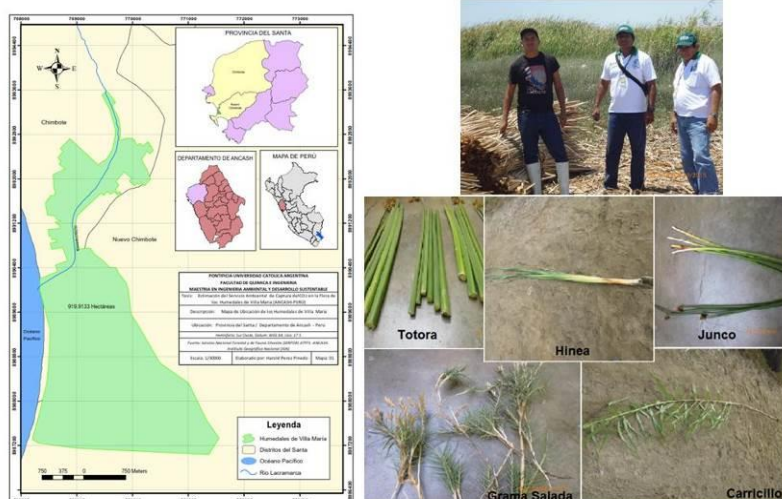
Como se señala en el informe del GoReL (2010), se pueden distinguir hasta diez tipos de bosque de la Región de Loreto, predominando el Bosque Húmedo de Colinas Bajas que ocupa el 55% del territorio regional y alberga una gran diversidad de vida vegetal y animal (INRENA, 2003). Como se observa en la figura 1-inferior, el área para el presente estudio es de 50 hectáreas en el llano amazónico de dicha selva. En esta región, el estudio se realizó sobre las 13 especies arbóreas que se detallan en la tabla 1.

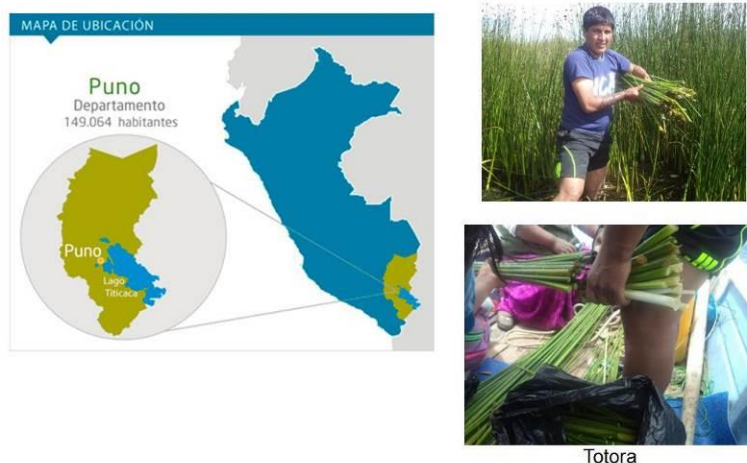
Tabla 1. Especies arbóreas incluidas en el estudio de la región selvática amazónica de Loreto, Perú.

Nombre Científico	Nombre Común	Familia
<i>Cedrelinga catenaeformis</i>	Tornillo	Fabaceae
<i>Tapirira Guianensis Aublet</i>	Huira caspi	Anacardiaceae
<i>Ficus americana Aubl.</i>	Renaquillo	Moraceae
<i>Inga tessmannii Harms</i>	Shimbillo	Fabaceae
<i>Protium altsonii Sandwith</i>	Copal	Burseraceae
<i>Guatteria pteropus Benth.</i>	Carahuasca	Annonaceae
<i>Hymenaea courbaril L.</i>	Azúcar huayo	Fabaceae
<i>Cariniana decandra</i>	Cinta Caspi	Lecythidaceae
<i>Parkia panurensis</i>	Pashaco	Fabaceae
<i>Eschweilera Coriacea</i>	Machimango	Lecythidaceae
<i>Miconia poeppigiana</i>	Rifari	Melastomataceae
<i>Jacaranda copaia</i>	Huamanzamana	Bignoniaceae
<i>Ocotea Oblonga</i>	Pushiri Mohena	Lauraceae

Se empleó la técnica de muestreo aleatorio estratificado dentro de parcelas homogéneas, distinguiendo cuatro alternativas que cubren en alto porcentaje las variantes que se encuentran en el bosque: árboles grandes (Diámetro a la altura del pecho (DAP) ≥ 40 cm), árboles medianos ($5 \text{ cm} \leq \text{DAP} \leq 40 \text{ cm}$), árboles pequeños ($\text{DAP} \leq 5 \text{ cm}$) y hojarasca colectada del suelo (vegetación liberada por los árboles que se encuentra en proceso de descomposición). Este trabajo constituyó la tesis de la Msc. Karenth Ramírez (Ramírez, 2016).

Región 1: Humedales de Villa María – Harold Pérez



Región 2: Lago Titicaca – Altiplano de Puno – Mario Flores

Totora

Región 3: Selva Amazónica de Loreto - Karen Ramírez

Figura 1: Ubicación geográfica de las tres regiones de Perú donde se cuantifica en este trabajo la captura y almacenamiento de carbono, las especies vegetales nativas analizadas en cada caso y delimitación del área de trabajo. Superior: Humedales de Villa María (tesis del Msc. Harold Pérez Pinedo), Centro: Reserva Nacional del lago Titicaca (tesis del Msc. Mario Flores), Inferior: Selva amazónica de Loreto (tesis de la Msc. Karen Ramírez).

3. Metodología

Para la cuantificación del parámetro que nos interesa en este trabajo, se realiza una asunción simplificada válida: que todo el carbono contenido por la planta proviene de la absorción de CO_2 de la atmósfera mediante el proceso de fotosíntesis durante su crecimiento. Para obtenerlo, se emplean una serie de minuciosos procedimientos desde el campo al laboratorio. Aquí señalaremos las generalidades de cada etapa, pudiendo recurrir a las tesis mencionadas (Pérez Pinedo, 2015; Flores, 2016; Ramírez, 2016) para la ampliación de detalles.

3.1 Metodología de campo

La labor de campo consiste en las siguientes etapas:

- Identificación de las aéreas apropiadas para la recolección de muestras, asegurando homogeneidad en la distribución de las especies bajo estudio.
- Censo de densidad de dichas especies en la región de estudio.
- Delimitación de un área testigo para la recolección de muestras (por ej. cuadrante de 1 m^2).
- Obtención de las muestras de la totalidad de esa área testigo y registro del peso fresco de las mismas.
- Selección de una sub-muestra, registrando su peso fresco y colocándolo en una bolsa de papel correctamente identificada a fines de iniciar la etapa de laboratorio.

La figura 2 reseña en imágenes dicho proceso.



Figura 2. Registros fotográficos de la etapa de campo. Superior: ejemplares en cuadrante de 1 m² y selección de árbol joven en el caso de la selva. Inferior: peso en fresco de la muestra recolectada.

3.2 Metodología de laboratorio

A partir de las muestras recolectadas en campo, la labor de laboratorio consiste en las siguientes etapas:

- Secado de las sub-muestras en horno extrayendo la totalidad del agua contenida.
- Molido de las muestras secas.
- Rotulación y peso de las muestras secas molidas.
- Análisis químico para la determinación del contenido de carbono de las muestras.

Las imágenes de la figura 3 muestran en detalle cada etapa del proceso de laboratorio.

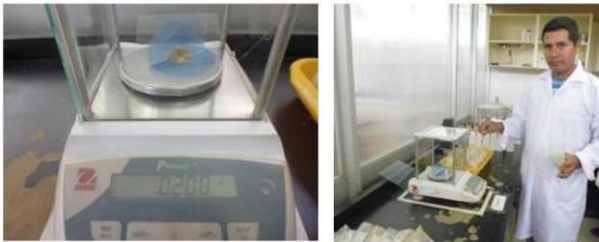
Metodología de laboratorio	Metodología de laboratorio
3. Secado de muestras: procedimiento en horno con el fin de extraer totalmente el contenido de agua de las muestras 	5. Preparación para el análisis químico: Peso de las muestras secas molidas 
4. Molido de muestras secas 	6. Análisis químico: Determinación de la fracción de carbono contenida en las muestras secas de cada especie  - Adición de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) - Adición de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) (genera calor $\rightarrow$ se deja enfriar) - Se enrasa a 100 ml con agua desionizada (previamente hacer un blanco) - Se titula con solución sulfato ferroso amoniacal 0.2N, agregando gotas de indicador difenil am sulfúrica al 1% (3 gotas/20 mL)

Figura 3. Detalles de cada etapa del proceso de laboratorio. Superior-izquierda: secado de muestras. Inferior-izquierda: molido y rotulación de muestras secas. Superior-derecha: registro del peso de muestras secas. Inferior-derecha: análisis químico para la determinación de la fracción de carbono en muestras a partir del análisis de laboratorio.

Finalmente, la figura 4 presenta la fórmula empleada para la determinación de la fracción de carbono en muestras a partir del análisis de laboratorio.

Metodología de laboratorio
7. Fórmula para la determinación de la fracción de carbono contenida en las muestras secas de cada especie $\% \text{ de materia orgánica} = Mx \frac{1.724x0.4xNsfa \times (Vb - Vm)}{\text{peso de la muestra inicial gr.}}$ donde: $Vb = \frac{V(K_2Cr_2O_7) \times Vsfa}{10}$ M: Molaridad de la solución de $FeSO_4$. 0.4: factor equivalente del peso del carbón. Vb: El volumen de la solución Ferrosa amoniacal requerido para el blanco (ml). Vm: El volumen de la solución Ferrosa amoniacal requerido para la muestra (ml). Nsfa: (Normalidad de la solución ferrosa amoniacal) = $4/Vsfabk$ (volumen de la solución sulfato ferroso amoniacal del blanco).

Figura 4. Fórmula empleada para la determinación de la fracción de carbono en muestras a partir del análisis de laboratorio.

3.3 Estimación de captura de dióxido de carbono atmosférico

El peso seco de la biomasa, multiplicado por el factor porcentaje de carbono que se determinó previamente en el laboratorio, da como resultado el contenido total de carbono acumulado en la vegetación (en unidades de t_C/ha). Este valor, multiplicado por el factor de conversión de carbono (44/12, la relación entre los pesos moleculares del CO_2 y del C), da finalmente el contenido total de CO_2 atmosférico absorbido de la atmósfera por la biomasa, tal como se observa en la figura 5.

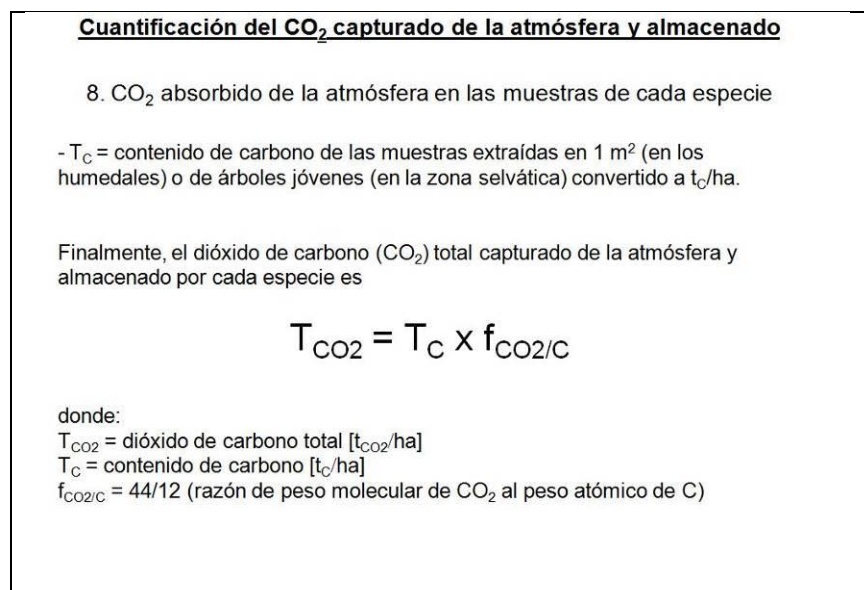


Figura 5. Detalles de la ecuación de conversión del contenido de carbono determinado en los vegetales a dióxido de carbono absorbido de la atmósfera mediante fotosíntesis durante su crecimiento.

4. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos de captura de dióxido de carbono por las especies vegetales analizadas en cada región se observan en detalle en la figura 6. Como es de esperarse, los árboles grandes de la amazonia peruana poseen una enorme capacidad de asimilación de CO_2 atmosférico, casi diez veces el correspondiente a especies gramíneas y de tallo abundantes en los humedales. Sin embargo, el poder de renovación que tienen estas últimas durante su ciclo anual, ya sea por factores naturales como incendios ocasionales o por factores antrópicos como la poda para uso artesanal, sumado a su rápido crecimiento, multiplica su efecto como captadores y almacenadores de CO_2 , equiparándolas con los árboles del bosque cuyo crecimiento y renovación es mucho más lenta.

En una especie en particular, la totora, es posible comparar su desempeño en dos ecosistemas radicalmente distintos. Se observa que, a valores absolutos, los totorales del humedal costero tienen una mayor capacidad de absorción de CO_2 por hectárea que aquellos típicos del humedal en la altura del Altiplano. Ello puede ser atribuible a las diferentes condiciones naturales de los ecosistemas donde se desarrollan, como la mayor amplitud térmica diaria y menor disponibilidad de oxígeno en el Altiplano. No obstante, la acción del hombre en el uso y poda de esta especie es tan intensa que serían necesarios estudios interanuales de largo plazo para establecer con rigurosidad si tal diferencia se mantiene, y sus causas. Finalmente, se debe notar que especies gramíneas de menor desarrollo y textura, como la grama salada y el carricillo, tienen sin embargo un importante caudal de captación y almacenamiento de CO_2 , a lo cual se debe sumar su aporte crucial en la fijación de suelos, reducción de la erosión de la tierra y conservación de la humedad.

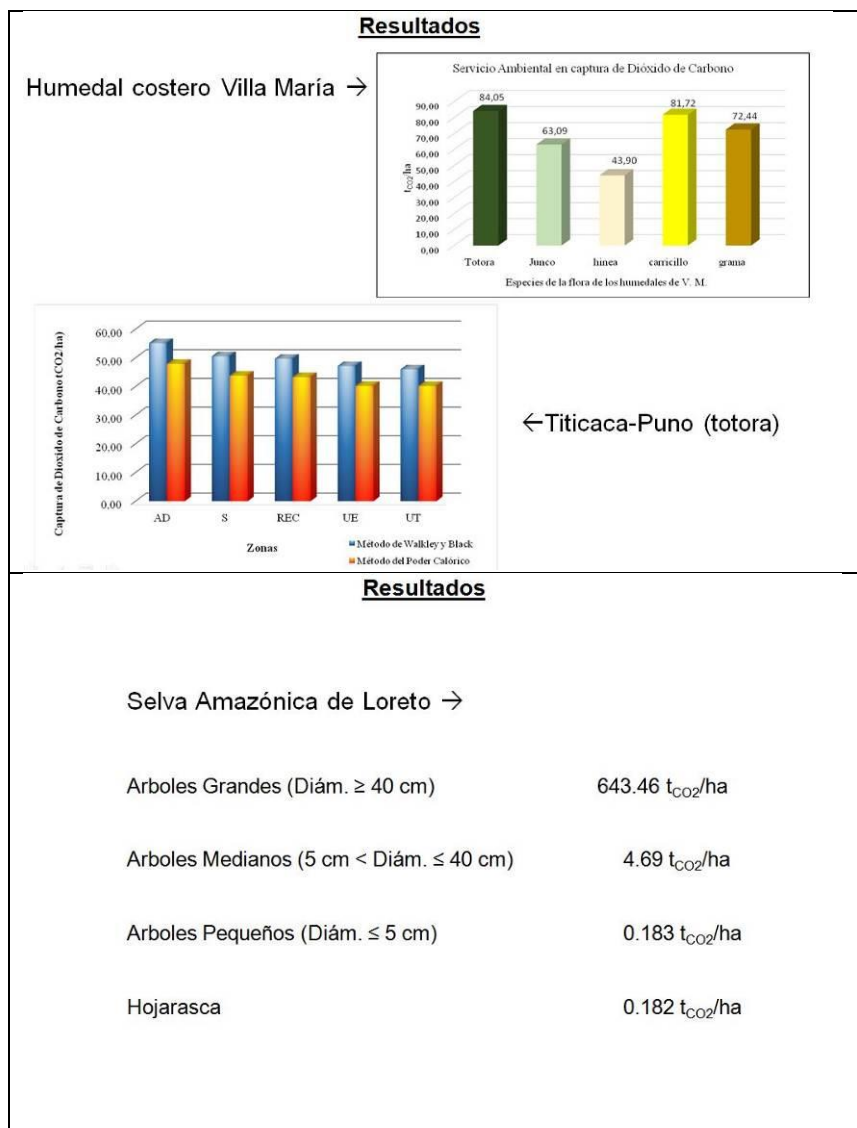


Figura 6. Captura neta de dióxido de carbono por hectárea determinada en el presente estudio por distintas especies vegetales en sus respectivas regiones.

5. Conclusiones

Este trabajo, donde se resumen los resultados de tres tesis de Maestría realizadas en nuestra Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, demuestra la validez y la importancia de sistematizar la cuantificación de la capacidad de captura y almacenamiento de CO_2 por las especies vegetales nativas en el planeta, en el presente escenario de cambio climático ocasionado por el Hombre. La visión de la captura y almacenamiento de CO_2 bajo el concepto de Servicio Ambiental, que la flora nativa del planeta brinda al Ser Humano, exalta su importancia.

Se observa que la capacidad de captura y almacenamiento de CO_2 por una misma especie, como en caso de la totora en este trabajo, puede presentar valores diferentes según el ecosistema en el cual se desarrolle, y que las causas de tales diferencias pueden ser tanto naturales como antrópicas, dado el uso intensivo que el Ser Humano da a tales especies.

Evidentemente, los árboles grandes de la región selvática presentan la mayor capacidad de captura y almacenamiento de CO_2 durante su desarrollo. Sin embargo, el rápido crecimiento y la renovación estacional de otras especies de menor envergadura, también por causas naturales o antrópicas, compensan fuertemente esas diferencias transformándolas en muy valiosas a tal efecto en sus respectivas regiones. Asimismo, es notable la capacidad de captura y almacenamiento de CO_2 de especies gramíneas respecto de otras de tallo, con mayor desarrollo, otorgándoles un valor agregado a todos los beneficios ya conocidos como de fijación del suelo, reducción de la erosión, retención de la humedad, etc.

Por sobre todo, el frágil equilibrio de la naturaleza de nuestro planeta exige el máximo cuidado y valorización del rol de las especies vegetales nativas, ya que este estudio demuestra que cada especie cumple con su determinada contribución a mitigar el incremento de efecto invernadero

causado por el Hombre, además de todos los beneficios que brindan bajo el concepto de Servicio Ambiental y equilibrio en sus respectivos ecosistemas.

La realización de las mencionadas tesis de Maestría, cuyos resultados se han presentado en este trabajo, constituye una experiencia muy valiosa en el marco de nuestro proyecto de investigación "Análisis de variables medioambientales y aplicaciones en el ámbito de la Ingeniería Ambiental", con múltiples derivaciones que se proyectan a futuro. De hecho, hay actualmente nuevos alumnos de grado y postgrado adscriptos a nuestro proyecto continuando con esta línea de investigación.

Referencias

- Albrecht A. y Kandji S. T. (2003). Carbon sequestration in tropical agroforestry systems. *Agriculture, ecosystems and environment*, 99(1), 15-27.
- Flores M. (2016). Estimación del servicio ambiental de captura de CO₂ en totorales de la Reserva Nacional del Titicaca-Puno (Perú). Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental y Desarrollo Sustentable. Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina.
- GoReL (2010). Gobierno Regional de Loreto. Diagnostico Ambiental de la Región Loreto. <http://siar.regionloreto.gob.pe/documentos/diagnostico-ambiental-region-loreto>
- INRENA (2003). Instituto Nacional de Recursos Naturales. Bases del Concurso Público N° 004-2003-INRENA de los Bosques de Producción Permanente de Loreto. 58 p.
- IPCC (2014). Climate Change 2014: Synthesis Report. Disponible en: http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/AR5_SYR_FINAL_All_Topics.pdf
- Pérez Pinedo H., E. Luccini, L. Herrera, M. Parodi, M. Matar, L. Barrea, M. Mechni, y E. Masramón (2016). Cuantificación de la captura de CO₂ por la flora nativa de totora en un humedal costero en Perú. *Energeia*, Vol. 13, Nro. 13, 73-80.
- Pérez Pinedo H. (2015). Estimación del servicio ambiental de captura de CO₂ por la flora nativa de los humedales de Villa María, Perú. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental y Desarrollo Sustentable. Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina.
- Ramírez K. (2016). Caracterización de especies predominantes de la flora de la región amazónica de Loreto, Perú. Servicio ambiental, captura y almacenamiento de CO₂. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental y Desarrollo Sustentable. Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina.
- Walkley A. y Black I. (1934). An examination of the Degtjareff method and a proposed modification of the chromic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.*, 34: 29-38.

Producción de proteasas fúngicas para la hidrólisis de proteínas vegetales

Fungal protease production for the hydrolysis of vegetable proteins

Débora López^{1,2,3}, Micaela Galante^{1,2,3}, Germán Ruggieri², Julia Lombardi^{2,3},
Valeria Boeris^{1,2,3}, Darío Spelzini^{1,2,3}

¹ Universidad Católica Argentina. Facultad de Química e Ingeniería del Rosario. Pellegrini 3314, Rosario, Argentina

² Universidad Nacional de Rosario. Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas. Suipacha 531, Rosario, Argentina.

³ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

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

Resumen. En este trabajo se estudia la producción de peptidasas de *Aspergillus niger* utilizando distintos residuos agroindustriales como sustratos en fermentaciones en estado sólido. Se emplearon cáscara de naranja, cascarilla de soja, aquenio de plátano (*Platanus x hispanica*) y yerba mate (*Ilex paraguaiensis*) como sustrato de las fermentaciones. Los resultados indicaron que la cáscara de naranja fue adecuada para el desarrollo del *A. niger* mientras que la cascarilla de soja fue adecuada para la producción de la peptidasa extracelular por lo que durante la optimización del proceso de producción se utilizó una mezcla de ambos residuos. La actividad proteolítica de los extractos enzimáticos obtenidos fue máxima a pH 10, siendo además, elevada en el rango de pH de 7 a 12. Esto permitiría que estas peptidasas sean aplicadas a la producción de hidrolizados de proteínas vegetales.

Palabras claves: Peptidasas fúngicas, residuos agroindustriales, fermentación en estado sólido

Abstract. In this work, the production of peptidases of *Aspergillus niger* using different agroindustrial residues as substrates in solid state fermentations was studied. Orange peel, soybean husk, achene of platano (*Platanus x hispanica*) and yerba mate (*Ilex paraguaiensis*) were used as fermentation substrates. Results indicated that orange peel was suitable for the development of the *A. niger* while soybean husk was adequate for the production of extracellular peptidases; thus, during the optimization of the production process, a mixture of them was used. The proteolytic activity of the enzymatic extracts obtained was maximum at pH 10, also being high in the pH range of 7 to 12. This would allow these peptidases to be applied to the production of vegetable protein hydrolysates.

Keywords: Fungal peptidases, agroindustrial wastes, solid state fermentation

1. Introducción

Las proteasas son enzimas capaces de hidrolizar los enlaces peptídicos de una proteína y se clasifican como ácidas, básicas y neutras, en función de su rango de pH óptimo. Pueden extraerse de fuentes animales, plantas o microorganismos. Dentro de este último grupo, los hongos son productores de enzimas que poseen ciertas ventajas. Por una parte, la mayoría de las cepas son incluidas dentro de la denominación GRAS (Generalmente Reconocidos como Seguros). Por otra parte, producen enzimas extracelulares, lo que simplifica su recuperación del medio de cultivo ¹.

Aspergillus niger es uno de los microorganismos con mayor aplicación en la industria biotecnológica para la producción de enzimas extracelulares, desde la década del '60 se ha convertido en una fuente de numerosas enzimas con gran aplicación en la industria alimentaria. *A. niger* es ampliamente utilizado a nivel industrial para la producción de numerosas enzimas de gran importancia comercial ².

La fermentación en estado sólido (FES) se refiere a todo proceso de fermentación que se lleva a

cabo sobre un sustrato sólido insoluble en agua, en el cual existe crecimiento microbiano, prácticamente en ausencia de agua libre. Sin embargo, el sustrato debe proporcionar cierto grado de humedad para permitir el desarrollo microbiano y puede actuar como fuente de nutrientes o simplemente ser soporte inerte para el crecimiento ^{1,3}. Debido a que la actividad biológica decae por debajo de 12 % de humedad, este es el límite mínimo requerido para los sistemas de FES ⁴. Particularmente, los procesos fermentativos más antiguos se han basado en los principios de la FES ³. Principalmente, la fermentación ha sido realizada en estado sólido en alimentos fermentados como el queso, pan, tempeh (producto procedente de la fermentación de la soja), salsa de soja y miso (pasta aromatizante fermentada, realizada con semillas de soja y/o cereales y sal marina). En los últimos 20 años se ha avanzado en nuevos desarrollos en FES con fines biotecnológicos ⁵. Una ventaja importante del uso de FES es la posibilidad de utilizar sub-productos agroindustriales como sustratos. Anualmente, las industrias producen enormes cantidades de residuos, y su eliminación no siempre es sencilla ⁶.

Usualmente, los desechos de las industrias forestales, agrícolas y alimentarias son ricos en azúcares, minerales y proteínas, por lo cual poseen un elevado valor nutricional. Por lo tanto, no sería apropiado denominarlos "residuos", sino materias primas con fines industriales. Aquellos derivados de actividades agrícolas incluyen paja, tallos, hojas, cáscara de frutas y verduras (naranja, banana, manzana, tomate), pelusa, semillas, harina de soja, pulpa de frutas, legumbres o cereales (arroz, trigo, maíz, cebada, sorgo, entre otros), bagazo de caña de azúcar, mijo, entre otros ⁶⁻⁸. El aspecto económico más importante de su empleo como sustrato en FES radica en la utilización de materias primas de bajo costo para la elaboración de compuestos con elevado valor agregado. A su vez, otro aspecto importante es el favorable impacto medioambiental causado por la reutilización de residuos industriales. Generalmente, éstos poseen compuestos fenólicos, con lo cual su incorrecta eliminación provoca serios daños medioambientales, revertido al ser reutilizados.

La hidrólisis de las proteínas alimentarias usando peptidasas modifica sus propiedades funcionales. Si la hidrólisis es lo suficientemente extensiva se puede producir la solubilización de las proteínas antes insolubles. Estos hidrolizados contienen péptidos de bajo peso molecular, en el orden de dipéptidos a tetrapéptidos ⁹. Existen numerosos estudios que demuestran que las propiedades funcionales de las proteínas alimentarias pueden mejorarse a través de la hidrólisis enzimática: aumento de la solubilidad ¹⁰, estabilización de espumas ¹¹ y de emulsiones ¹². Además, los hidrolizados proteicos presentan diversas propiedades biológicas como actividad antioxidante y de inhibición de la actividad convertidora de angiotensina ¹³⁻¹⁴.

Uno de los alimentos que ha ganado recientemente una gran importancia en el mundo gracias a sus reportados beneficios nutricionales es la quinua. El valor nutricional de los granos de quinua ha sido ampliamente reconocido por sus proteínas de alta calidad (PQ), particularmente ricas en aminoácidos esenciales, como lisina y metionina, los cuales son deficientes en otros cereales. De acuerdo a la literatura, los granos de quinua presentan un contenido medio de proteínas de 12-13% y según las recomendaciones de la FAO y la WHO, la quinua suministra niveles adecuados de aminoácidos aromáticos, mientras que los niveles de aminoácidos esenciales son suficientes para niños de 10 a 12 años ¹⁵. Inclusive, diversos estudios de las propiedades biológicas y las aplicaciones funcionales de aislados de PQ como también de sus hidrolizados ofrecen perspectivas nutraceuticas. Los resultados de estudios realizados por Takao y col. ¹⁶ sugieren que la prevención del incremento del colesterol en el plasma y en el hígado de ratones alimentados con una dieta a base de aislados e hidrolizados de PQ, puede ser atribuida a la inhibición de la reabsorción de ácidos biliares en el intestino delgado y al control de la síntesis de colesterol y su catabolismo. Otros estudios han mostrado además que las propiedades bioactivas de hidrolizados de PQ logran disminuir significativamente la presión sanguínea en ratas ¹³.

El objetivo de este periodo fue realizar fermentaciones en estado sólido con *A. niger* utilizando materiales de desecho como sustrato no inerte con el fin de producir proteasas. Estas enzimas, a continuación, serán empleadas para generar hidrolizados de PQ.

2. Materiales y métodos

2.1. Residuos agroindustriales y domésticos

Se evaluó el empleo de residuos agroindustriales como sustratos sólidos no inertes para la producción de proteasas mediante FES de *A. niger*. En un primer ensayo, se estudió el uso de cáscara de naranja, cascarilla de soja, aquenio de plátano (*Platanus x hispanica*) y yerba mate (*Ilex paraguaiensis*). Previo a su utilización, la cáscara de naranja se secó y trituró con un homogeneizador de cuchillas. Posteriormente se tamizó obteniéndose partículas cuyo tamaño supere los 297 µm. La cascarilla de soja se utilizó sin tratamiento previo. La pelusa de plátano fue lavada y secada previo a su empleo. La yerba mate fue secada y utilizada sin molienda previa.

2.2. Medio basal

La composición del medio basal salino fue MgSO_4 83 mM, NaCl 171 mM, FeSO_4 0,05 mM, y buffer fosfato 250 mM¹⁷. Adicionalmente, se evaluó el efecto de la concentración de nitrato de sodio entre 0 y 15 mM. El pH del medio se varió entre 5 y 7,5. El medio basal salino fue esterilizado a 121 °C durante 15 minutos previo a su utilización.

2.3. Obtención de proteasas de *Aspergillus niger* por FES

2.3.1. Crecimiento de *Aspergillus niger*

El crecimiento de la cepa *A. niger* NRRL 3 se realizó en tubos picos de flauta en medio agar papa nutritivo (39 g/L), durante 4 días a 35 °C. Luego, se agregaron 2 mL de agua destilada estéril y se rasparon los conidios empleando una espátula estéril. Se determinó la concentración de conidios por medidas de absorbancia a 620 nm. La correlación entre dicha medida espectrofotométrica y la concentración de la suspensión de conidios fue previamente estudiada empleando la cámara de Neubauer¹⁸.

2.3.2. Fermentación en estado sólido

Las FES fueron llevadas a cabo por triplicado en placas de Petri estériles de 90 x 15 mm, en las cuales se colocaron 3 g de sustrato sólido estéril y se agregó una cantidad adecuada de medio basal, de acuerdo al índice de ganancia de agua de cada sustrato en estudio. Se permitió la hidratación del sustrato sólido durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se inoculó cada placa con una suspensión conteniendo 50000 conidios y se incubó a 35 °C.

2.3.3. Preparación de los extractos enzimáticos

Luego del período de incubación, se colocó el contenido de cada placa en un vaso de precipitado al cual se le adicionaron 10 mL de agua destilada. Se agitó durante 10 minutos en agitador magnético y se centrifugó a 10000 g durante 15 minutos. Se descartó el pellet, y se filtró el sobrenadante, de manera de obtener el extracto enzimático, el cual fue almacenado a -20 °C, hasta la determinación de actividad proteasa.

2.4. Determinación de la actividad enzimática

2.4.1. Actividad proteasa

Se determinó la actividad proteasa de cada extracto enzimático modificando el protocolo propuesto por Anson¹⁹, empleando PQ o caseinato de sodio (CAS) como sustrato. La PQ fue desnaturalizada por incubación a pH 2 durante 1 h para favorecer su proteólisis. Se incubaron 600 μL de sustrato proteico 0,65 %P/V en buffer fosfato 50 mM pH 7 con 25 μL del extracto enzimático, durante 15 minutos a 37 °C. Se cortó la reacción enzimática mediante el agregado de 600 μL de ácido tricloroacético 5 %P/V, y se separó el sobrenadante mediante centrifugación a 10000 g durante 15 minutos a 4 °C. La reacción colorimétrica se realizó posteriormente mediante la incubación de 250 μL de una dilución al medio del reactivo Folin-Ciocalteu con 500 μL de cada sobrenadante y 1,25 mL de carbonato de sodio 0,55 M. Asimismo, se realizó para cada caso un blanco en las mismas condiciones, en donde se adicionó ácido tricloroacético previo a la incubación del extracto enzimático con el sustrato. Se midió la absorbancia del producto coloreado a 660 nm, y se definió una unidad de actividad enzimática como la cantidad de enzima necesaria para provocar una variación de 0,01 unidades de absorbancia, en las condiciones ensayadas²⁰.

2.4.2. Actividad coagulasa de leche

La actividad coagulasa se determinó por el método de Berridge, con algunas modificaciones²¹. Se incubaron tubos de vidrio conteniendo 2 mL de leche en un baño termostático a 37 °C durante 15 min. Se adicionaron distintas alícuotas (50; 100; 150 y 200 μL) del extracto enzimático a cada tubo y se los invirtió cada 2 min para luego devolverlos al baño termostático. Se definió como tiempo de coagulación al tiempo en que se observa un delgado film que se adhiere sobre las paredes del tubo. Se definió una unidad de AC (1 UC) como el volumen (mL) de extracto enzimático que se necesita para coagular 10 mL de leche en 10 min a 37 °C²². Las determinaciones se llevaron a cabo por triplicado.

2.4.3. Efecto del pH sobre la actividad proteolítica

El pH óptimo se determinó llevando a cabo la reacción de hidrólisis de PQ durante 15 min a 37 °C en un rango de pH de 2 a 12.

3. Resultados y Discusión

3.1. Crecimiento de *Aspergillus niger*

Luego de 7 días de incubación a 35 °C, se observó escaso crecimiento microbiano en las placas en las que se empleó cascarilla de soja como sustrato sólido mientras que la pelusa de plátano no permitió el desarrollo de *A. niger*. Por otra parte, la yerba mate y la cáscara de naranja resultaron los sustratos sólidos no inertes más apropiados para el crecimiento de *A. niger*.



Figura 1: Fotografías de placas de Petri en distintos estadios de la fermentación en estado sólido de *A. niger* NRRL3. Izquierda: sustrato recién inoculado. Centro: desarrollo de micelio. Derecha: desarrollo de conidios.

En la Figura 1 se observan imágenes correspondientes a las placas obtenidas a distintos tiempos de incubación. En un primer momento, la placa comienza a cubrirse de micelio, el cual conduce a la formación de conidios que posteriormente cubren la placa completamente, lo que se evidencia por el cambio de color del cultivo: la coloración blanca corresponde al desarrollo de *A. niger* mientras que la coloración negra es una consecuencia de la generación de conidios.

3.2. Producción de proteasas de *Aspergillus niger*

Se determinó la actividad proteolítica de los extractos obtenidos a partir de las distintas fermentaciones llevadas a cabo. Pese a permitir el desarrollo de *A. niger*, las condiciones ensayadas para la fermentación empleando yerba mate como sustrato sólido no inerte no resultaron apropiados para la producción de proteasas. Por otra parte, los extractos obtenidos a partir de la fermentación de *A. niger* en medios conteniendo cáscara de naranja presentaron actividad proteolítica moderada. Debido a que se ha reportado que la combinación de diferentes sustratos sólidos puede presentar efectos sinérgicos tanto respecto del crecimiento como de la producción enzimática²³ y que la presencia de proteínas puede inducir la secreción de proteasas²⁴, se decidió combinar los sustratos sólidos.

Se realizaron fermentaciones en mezclas de cáscara de naranja, que favorece el crecimiento y permite la producción de proteasas, y de cascarilla de soja, que permite el crecimiento y favorecería, debido a su elevado contenido proteico, la producción de proteasas. Se evaluó también el efecto del pH y de la concentración de nitrato de sodio en el medio de cultivo.

3.3. Caracterización parcial de las proteasas de *Aspergillus niger*

Aspergillus niger produce dos clases de enzimas proteolíticas: por un lado se encuentran las proteasas aspárticas o ácidas, denominadas aspergillopepsinas, que se caracterizan por tener pH óptimos bajos (entre 3 y 4)²⁵; por otra parte, el hongo produce proteasas neutras o alcalinas²⁶, las cuales son generalmente serin proteasas que se caracterizan por tener pH óptimos altos (entre 7 y 11) y por su estabilidad a altas temperaturas.

Las dos endopeptidasas extracelulares ácidas se denominan aspergillopepsina I y II, tienen un pH óptimo entre 4 y 4,5 y son estables a pH entre 2,5 y 6. La aspergillopepsina I es una peptidasa aspártica típica de la familia de la pepsina, tiene actividad coagulasa de la leche, y es usada para la etapa de coagulación en la fabricación del queso²⁷. La aspergillopepsina II, también conocida como proteinasa A no tiene actividad coagulasa de la leche y es resistente a la pepstatina²⁸.

En el caso de las proteasas alcalinas se ha estudiado una enzima que presenta una temperatura óptima de 40 °C a pH 9,0, y resulta estable hasta una temperatura de 90 °C por 15 minutos de incubación, manteniendo casi el 50% de su actividad original²⁹. Otro estudio permitió aislar otra

proteasa alcalina con una temperatura óptima de 50 °C a pH 10, siendo también termoestable, y reteniendo el total de su actividad por incubación a 40 °C durante una hora³⁰.

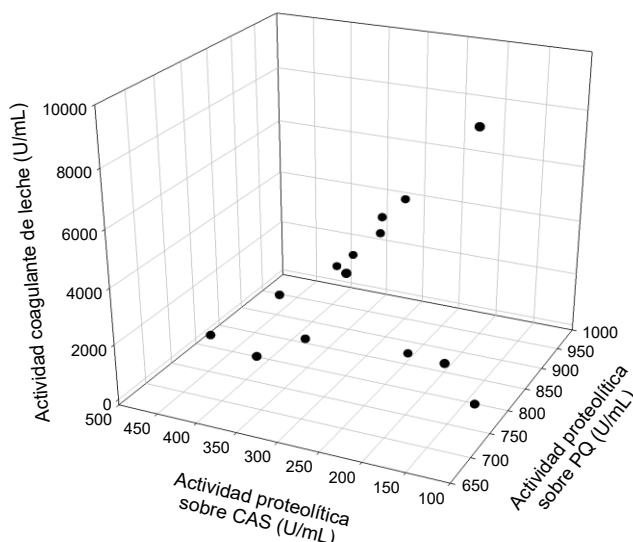


Figura 2: Evaluación de la correlación entre las actividades enzimáticas de las peptidasas de *A. niger* NRRL3 obtenidas por fermentación en estado sólido en distintas condiciones.

De manera de evaluar el o los tipo(s) de proteasa(s) obtenida(s) por las fermentaciones llevadas a cabo en este trabajo, se determinó no sólo la actividad proteolítica sobre PQ sino también sobre CAS así como la actividad coagulante de leche. Los resultados se muestran en la Figura 2. Se encontró que las actividades proteolíticas sobre las PQ y sobre CAS se encuentran correlacionadas. Sin embargo, la actividad proteolítica no se encuentra correlacionada con la actividad coagulante de leche. De esta manera, se sugiere que la relación entre las distintas proteasas producidas está directamente relacionada con las condiciones de pH y la concentración de nitrógeno en el medio.

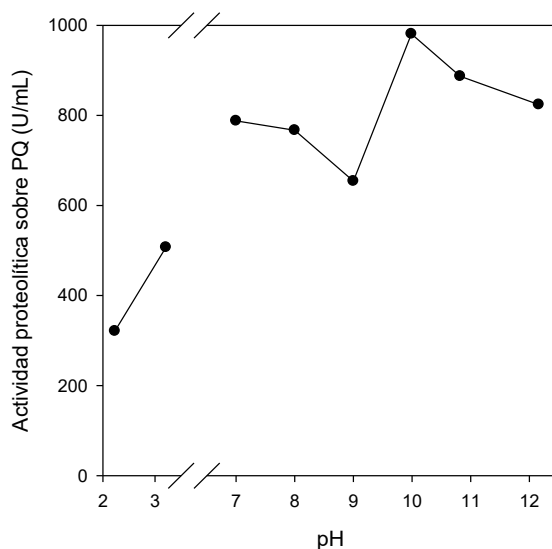


Figura 3: Evaluación del efecto del pH sobre la actividad proteolítica sobre las PQ de las proteasas de *A. niger*

Se determinó el efecto del pH en la actividad proteolítica sobre las PQ. Los resultados se muestran en la Figura 3. Las PQ son insolubles alrededor de su pH isoelectrico (~5), es por esto que no pudo determinarse la actividad proteolítica de las enzimas en el rango entre 3,5 y 6,5. La mayor actividad proteolítica se observó a pH alcalino, lo que sugiere que la proteasa producida mayoritariamente es una serin proteasa. Estos resultados resultan particularmente apropiados de acuerdo con el objetivo del proyecto que es hidrolizar proteínas vegetales, particularmente, PQ cuya solubilidad es elevada por encima de pH 8. Teniendo en cuenta que el máximo de actividad

proteolítica es alrededor de 10 y que en este pH las PQ son completamente solubles, se propone realizar la hidrólisis de las mismas en el rango de pH entre 8 y 10.

4. Conclusiones

A partir de los resultados expuestos se puede concluir que es factible la producción de proteasas de *Aspergillus niger* por FES empleando cáscara de naranja y cascarilla de soja como sustrato. Se encontró que la composición del extracto enzimático obtenido depende de las condiciones de cultivo y que las proteasas extraídas son más activas a pH alcalino. Como perspectiva se plantea la hidrólisis de PQ utilizando las proteasas producidas por *A. niger*.

Agradecimientos

Los investigadores agradecen a la Universidad Católica Argentina, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 2014-1571), a la Universidad Nacional de Rosario (1BIO585), a la Secretaría de Políticas Universitarias (VT12-UNR4183), a CONICET y a la Fundación Nuevo Banco de Santa Fe por el financiamiento.

Bibliografía

1. Cho, K.; Lee, J.; Han, G.; Kim, N. K.; Bae, H.; Hwang, S., Resource recovery using whey permeate to cultivate *Phellinus linteus* mycelium: Solid-state and submerged liquid fermentation. *Journal of Dairy Science* **2015**.
2. Schuster, E.; Dunn-Coleman, N.; Frisvad, J.; Van Dijck, P., On the safety of *Aspergillus niger*—a review. *Applied microbiology and biotechnology* **2002**, 59, (4-5), 426-435.
3. Pandey, A., Solid-state fermentation. *Biochemical Engineering Journal* **2003**, 13, (2), 81-84.
4. Nigam, P.; Singh, D., Solid-state (substrate) fermentation systems and their applications in biotechnology. *Journal of Basic Microbiology* **1994**, 34, (6), 405-423.
5. Bora, N.; Dodd, C.; Desmaures, N., *Diversity, Dynamics and Functional Role of Actinomycetes on European Smear Ripened Cheeses*. Springer: 2014.
6. Orzua, M. C.; Mussatto, S. I.; Contreras-Esquivel, J. C.; Rodriguez, R.; De La Garza, H.; Teixeira, J. A.; Aguilar, C. N., Exploitation of agro industrial wastes as immobilization carrier for solid-state fermentation. *Industrial Crops and Products* **2009**, 30, (1), 24-27.
7. de Castro, R. J. S.; Sato, H. H., Synergistic effects of agroindustrial wastes on simultaneous production of protease and α -amylase under solid state fermentation using a simplex centroid mixture design. *Industrial Crops and Products* **2013**, 49, 813-821.
8. Mussatto, S. I.; Teixeira, J. A.; Ballesteros, L. F.; Martins, S., *Use of agro-industrial wastes in solid-state fermentation processes*. INTECH Open Access Publisher: 2012.
9. Nongonierma, A. B.; FitzGerald, R. J., Dipeptidyl peptidase IV inhibitory and antioxidative properties of milk protein-derived dipeptides and hydrolysates. *Peptides* **2013**, 39, 157-163.
10. Mannheim, A.; Cheryan, M., Enzyme-modified proteins from corn gluten meal: preparation and functional properties. *Journal of the American Oil Chemists Society* **1992**, 69, (12), 1163.
11. Martínez, K. D.; Sanchez, C. C.; Patino, J. M. R.; Pilosof, A. M., Interfacial and foaming properties of soy protein and their hydrolysates. *Food Hydrocolloids* **2009**, 23, (8), 2149-2157.
12. Celus, I.; Brijs, K.; Delcour, J. A., Fractionation and characterization of brewers' spent grain protein hydrolysates. *Journal of agricultural and food chemistry* **2009**, 57, (12), 5563-5570.
13. Aluko, R.; Monu, E., Functional and bioactive properties of quinoa seed protein hydrolysates. *Journal of Food Science* **2003**, 68, (4), 1254-1258.
14. Bougatef, A.; Hajji, M.; Balti, R.; Lassoued, I.; Triki-Ellouz, Y.; Nasri, M., Antioxidant and free radical-scavenging activities of smooth hound (*Mustelus mustelus*) muscle protein hydrolysates obtained by gastrointestinal proteases. *Food Chemistry* **2009**, 114, (4), 1198-1205.
15. James, L. E. A., Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.): composition, chemistry, nutritional, and functional properties. *Advances in food and nutrition research* **2009**, 58, 1-31.

16. Takao, T.; Watanabe, N.; Yuhara, K.; Itoh, S.; Suda, S.; Tsuruoka, Y.; Nakatsugawa, K.; Konishi, Y., Hypocholesterolemic effect of protein isolated from quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) seeds. *Food science and technology research* **2005**, 11, (2), 161-167.
17. Sandhya, C.; Sumantha, A.; Szakacs, G.; Pandey, A., Comparative evaluation of neutral protease production by *Aspergillus oryzae* in submerged and solid-state fermentation. *Process Biochem.* **2005**, 40, (8), 2689-2694.
18. Piaruchi, J., Producción de proteasas de origen fúngico y evaluación de su actividad enzimática sobre proteínas lácteas. **2014**.
19. Anson, M. L., The estimation of pepsin, trypsin, papain, and cathepsin with hemoglobin. *The Journal of General Physiology* **1938**, 22, (1), 79-89.
20. Corrêa, A. P. F.; Daroit, D. J.; Brandelli, A., Characterization of a keratinase produced by *Bacillus* sp. P7 isolated from an Amazonian environment. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2010**, 64, (1), 1-6.
21. Berridge, N., An improved method of observing the clotting of milk containing rennin. *Journal of dairy research* **1952**, 19, (3), 328-329.
22. Hashem, A. M., Purification and properties of a milk-clotting enzyme produced by *Penicillium oxalicum*. *Bioresource Technology* **2000**, 75, (3), 219-222.
23. de Castro, R. J. S.; Ohara, A.; Nishide, T. G.; Bagagli, M. P.; Dias, F. F. G.; Sato, H. H., A versatile system based on substrate formulation using agroindustrial wastes for protease production by *Aspergillus niger* under solid state fermentation. *Biocatal. Agric. Biotech.* **2015**, 4, (4), 678-684.
24. de Castro, R. J. S.; Nishide, T. G.; Sato, H. H., Production and biochemical properties of proteases secreted by *Aspergillus niger* under solid state fermentation in response to different agroindustrial substrates. *Biocatal. Agric. Biotech.* **2014**, 3, (4), 236-245.
25. Takahashi, K.; Tanokura, M.; Inoue, H.; Kojima, M.; Muto, Y.; Yamasaki, M.; Makabe, O.; Kimura, T.; Takizawa, T.; Hamaya, T., Structure and function of a pepstatin-insensitive acid proteinase from *Aspergillus niger* var. *macrosporus*. In *Structure and Function of the Aspartic Proteinases*, Springer: 1991; pp 203-211.
26. Abidi, F.; Aissaoui, N.; Lazar, S.; Marzouki, M. N., Purification and biochemical characterization of a novel alkaline protease from *Aspergillus niger*. Use in Antioxidant peptides production. *J. Mater. Environ. Sci* **2014**, 5, (5), 1490-1499.
27. Rao, M. B.; Tanksale, A. M.; Ghatge, M. S.; Deshpande, V. V., Molecular and biotechnological aspects of microbial proteases. *Microbiology and molecular biology reviews* **1998**, 62, (3), 597-635.
28. Huang, X.-P.; Yabuki, Y.; Kojima, M.; Inoue, H.; Takahashi, K., Activation profiles of the zymogen of aspergilloglutamic peptidase. *Biological chemistry* **2007**, 388, (1), 129-133.
29. Coral, G.; Arian, B.; Unaldi, M.; Guvenmez, H., Thermostable alkaline protease produced by an *Aspergillus niger* strain. *Annals of microbiology* **2003**, 53, (4), 491-498.
30. Devi, M. K.; Banu, A. R.; Gnanaprabha, G.; Pradeep, B.; Palaniswamy, M., Purification, characterization of alkaline protease enzyme from native isolate *Aspergillus niger* and its compatibility with commercial detergents. *Indian journal of science and technology* **2008**, 1, (7), 1-6

Recuperación de plásticos residuales para el diseño y conformación de elementos constructivos de un sistema que facilite mejoras de viviendas económicas como aporte a lo sustentable. Analizado como un problema de ingeniería

Director: Espinosa A. E.

Integrantes: D'Alleva A, Avendaño M, Bitteti V., Quaglino Lager Ma C., Fideleff S., Foresi, J. P. y Céspedes L.

Colaboradores: CEFEDER Aradas Ma E.

Resumen.

Palabras clave: botellas- PET- aislación- muro – bienestar- familias

Abstract. *Within the framework of the research project on the recycling of plastic waste from 500 ml bottles of water, soft drinks and flavored waters with the objective of using them as materials and / or elements incorporated into construction processes as a viable alternative that allows contribute to improve the internal environmental quality of housing at social risk in an economic and sustainable way. The possibility of managing and giving use to the quantity of plastic bottles circulating in our faculties which currently end up in sanitary landfills without utility was tested.*

In order to carry out the technology transfer the project was linked to CEFEDER, where with the development of professional practices in solidarity - PPSO- it was agreed to collect data from surveys conducted by students from the EETPI No. 2076 Private Technical Education School located in the "San Francisquito" neighborhood with its subsequent analysis and interpretation. The task developed focused on services, infrastructure and quality of life conditions of neighborhood residents, adopting a study radius. From the analysis of the data obtained and linking to the research object, it was found the possibility of reproducing and improving a device provided by the students of the institution to crush bottles for daily consumer drinks whose material is plastic and then be introduced in construction processes as cladding elements in exterior walls to improve characteristics of their materiality. These improvements result in better thermal and hydraulic insulation.

The analysis of the situation allowed us to find a possible solution for the plastic waste of our faculty, of the School, of the Neighborhood and to provide the most needy sectors with a solution to improve the inner wellbeing of their habitats with a low cost and appropriate techniques users of the practice.

To himself with the report of the ODSA, elevated by the Argentine Catholic University, denominated "multidimensional poverty", those data were crossed with those obtained by the students in their surveys, showing the same characteristics in terms of habitat conditions and quality of life in other provinces and territories of large cities. As active members of the UCA community, being observers and actors committed to their vision and mission we see ourselves in the duty to manage our waste and provide technical solutions to the most vulnerable sectors.

The scope of this research was focused on the field of survey and analysis of similar experiences, research on materials that are marketed and construction systems that have now incorporated recycled plastics as raw materials or inputs. The results that they have obtained for the purpose of establishing comparative plans are taken into account. We progressed in deepening theoretical-methodological content by designing a feasible proposal to execute, which should be consolidated into a prototype that allows us to test its performance verifying that the theoretical statement is fulfilled in the real event or that it should be adjusted on the practice concrete

Keywords: bottles- PET- insulation- wall - welfare- families

El tratamiento de los residuos sólidos, no biodegradables, como son los plásticos es de sumo interés de esta investigación, porque provocan una acumulación que va en incremento, que afecta gravemente al ambiente en una serie de aspectos. Una de las posibles soluciones consiste en realizar una labor práctica-educativa sobre su recuperación¹ y reciclaje² mediante alguna técnica, aplicando una tecnología adecuada para volver a usar el material plástico presente en las botellas de bebidas, que pueden ser convertidos en nuevos productos para la construcción a los fines suplir necesidades básicas.

El problema más grave que se presentan con estos residuos, es el largo período que toma su biodegradación, además que día a día la producción de este tipo de residuos se amplía, requiriendo mayor espacio para su disposición final. Otra circunstancia es tener en cuenta la alta calidad de material plástico que se desecha sumado a el daño ecológico que causa, entonces la mejor alternativa es recuperar y reciclar con algún uso determinado a fin de darle una función de utilidad.

Centrando nuestro interés en el polietileno-tereftalato, conocido como PET presente en las botellas de bebida en general, se conoce que fue patentado como un polímero para fibra por J. R. Whinfield y J. T. Dickinson en 1941. Su producción comercial como fibra de poliéster comenzó en 1955 y a partir de entonces registró un espectacular crecimiento como producto ante el descubrimiento de sus múltiples posibilidades de uso. Es alrededor de 1976 se lo emplea para la fabricación de envases, principalmente para bebidas, si bien se lo encuentra en los envases de agroquímicos, limpiadores líquidos, medicamentos, etc. La definición del PET más conocida es: politereftalato de etileno, tipo de plástico muy consumido en envases de bebidas, textiles y film. Pertenece al grupo de materiales sintéticos denominados poliésteres.

Su fabricación se produce a partir de dos (2) materias primas derivadas del petróleo o del gas natural: Ácido Tereftálico y Etilenglicol, recursos NO renovables. Estos compuestos son puestos a reaccionar a temperatura y presión elevadas para obtener la resina PET en estado amorfo, que luego se cristaliza y polimeriza, siendo su aspecto el de pequeños cilindritos de color blanco llamados pellets. Ambientalmente, según Bellone L. los estudios de medición han demostrado, que consume entre 14 y 44 litros de agua por 1 kg de PET³. Las botellas fabricadas con este poliéster se identifican con un símbolo consistente en un triángulo de flechas alrededor de un número "1", con la sigla "PET" escrita debajo, lo que indica es primero en reciclado en el mundo - RPET. Se indican tres procedimientos posibles a llevar a cabo una vez que finalizo su vida útil: reciclado mecánico, químico y energético (como fuente de energía). La opción que selecciona esta investigación radica en realizar el primer reciclado mediante un proceso de aplastado facilitado por un artefacto diseñado por los alumnos de la **Escuela de Educación Técnica Particular Incorporada EETPI N° 2076 "San Francisquito"**, que permite reducir la altura de la botella de 22,5 cm, quitando parte de su contenido de aire a un desarrollo aproximados de 8 cm con lo que favorece su aplicación como revestimiento, sabiendo que los espacios de las viviendas económicas por lo general son muy acotados, por lo que la propuesta no debe quitar superficie al área habitable.



Sus características⁴ son durabilidad, estabilidad dimensional e insensibilidad a la humedad, no se releva comportamiento de toxicidad, pues no alteran las propiedades del contenido. Además posee alta resistencia, tenacidad y resistencia química. Retomando la función de revestimiento interior en paredes, que le asigna el tema de investigación, sus cualidades indican que es apto para su aplicación con un rol activo como aislante hidráulico, acústico y térmico. Condiciones más

¹ **Recuperar:** (del latín recuperare) Recobrar. Recuperable: adj. que puede o debe recuperarse o recobrase.

² **Ciclar:** Re: preposición inseparable que significa repetición o reintegración, como en readmitir, releer

³ Ashby, Michael. Op. Cit. P 503

⁴ Bellone Lenadro. Materialoteca. Perfil ambiental de materiales. Editor Ing. Guillermo Canale.

que necesarias a los fines de mejorar la calidad ambiental interior de viviendas económicas.

En lo que respecta al reciclado de estos envases, entonces, permite que se evite su descarte para su disposición final en enterramientos, considerando que no son biodegradables, también se los incineran o se acumulan en basureros al aire libre, el mayor problema. Profundizando la indagación Bellone L. informa que para fabricar 1kg de PET (botella) se emiten 3 kg de CO₂ eq⁵. Como indican los investigadores de este material, *“no intentar reciclar el PET implica tener una fuente de contaminación, pero lo más importante es la pérdida de materia prima”*. Al re-utilizarlos mediante alguna técnica, reduce la cantidad de desechos que se disponen en los predios de enterramiento sanitarios municipales, baja los costos que debe pagar la sociedad en tasas al Estado para la disposición de los mismos, disminuye el volumen de los basurales informales que se encuentran en el barrio, los que poseen un alto porcentaje de botellas de diferentes dimensiones, etc. Con esta acción se evitan las consecuencias ambientales no deseadas y en el caso del presente objeto de estudio adquieren valor más allá de lo económico porque prestan una función de utilidad en la materialidad de la vivienda con un servicio socio-ambiental.

En relación a los sistemas y proceso en construcción que actúan en este sentido, se ha indagado a los fines de conocer el estado de la cuestión, enunciando tres (3) experiencias con dos (2) situaciones extremas con respecto a su aplicación. Encontramos los que trituran los *envases PET* incorporándolos a las mezclas cementicia, sin necesidad de desprenderle etiquetas, tapas, y en general sin un lavado previo, salvo en el caso que se utilicen envases muy contaminados tomados de la basura, sin un acopio previo de separación. El bajo requerimiento de limpieza se explica porque el PET no vuelve a ser usado para la industria alimenticia, sino para la construcción quedando confinado en la masa de un hormigón. Las superficies de la mampostería ejecutada con estos bloques deben ser revocadas con un mortero común de albañilería, elaborado con materiales pétreos convencionales, por lo que no habrá contacto de las personas con el PET reciclado.

Profundizando la indagando en las tecnologías y materiales desarrollados encontramos el bloque de plástico reciclado “Brickarp”, como sistema constructivo, invención de Fernando Llanos Gónima, patentado en Colombia. Estos contienen poliolefinas que son termoplásticos de elevada rigidez, cristalinidad, alto punto de fusión y excelente resistencia química. Son livianos, modulares y pueden acoplarse con facilidad, no requieren de mano de obra especializada. Este sistema se compone de bloques de plástico compacto fundidos en una sola pieza compuesta por dos (2) caras extremas, dos (2) paredes laterales y dos (2) superficies. En el centro de la superficie superior y de la pared lateral derecha se configura un relieve o espigo y en la superficie inferior y la cara lateral izquierda una depresión o canal del mismo ancho que los espigos, los cuales encajan complementariamente con los espigos y los canales de un bloque colindante idéntico, que sea adosado horizontal o verticalmente. Es una alternativa para la fabricación de elementos estructurales y no estructurales, para la construcción de proyectos arquitectónicos mediante la generación de una técnica⁶ constructiva, integrada con elementos livianos, modulares y resistentes, que permiten instalaciones rápidas, seguras y de bajo costo. El proceso llamado de extrusión tritura y homogeniza el plástico reciclado, luego lo funde a unos 180° grados centígrados para inyectarlos en moldes, resultando un bloque compacto de 2,59 cm promedio de espesor, con un peso: 2 ½ Kg., dimensiones de 0,50 cm x 0,15 cm. Con 13,33 bloques se construye 1 m². Su costo comercial es menor que la construcción tradicional. Lo importante de este sistema es el costo ambiental ante la contaminación creada por la fabricación de plásticos, se comprueba que 1 kg de plástico en general produce 2,70 m³ de CO₂, por lo que sería una alternativa utilizar ladrillos que incorporen los envases de PET para la construcción de casas estándar. Podemos calcular que consumen en su elaboración unas 5 tn de plástico reciclado-recuperado, con una garantía de 500 años en términos de degradación de la materia prima. Se conoce que por 1 kg de PET reciclado, el ahorro es de 3 kg de CO₂ de esta manera se está ahorrando la entrega de 15.000 g de CO₂ al ambiente.

Otras propuestas es la ejecutada por la Arq. Zigfrido Abella, quien re-utiliza las botellas en su verdadera dimensión construyendo las escuelas de botellas de “My Shelter Foundation” muy innovadoras en materia de edificio sostenible. El proceso se inicia recolectando las botellas de 1,5 lts y 2 lts de gaseosas que se pueden obtener de restaurantes y hoteles. Luego se las llenan con adobe licuado (lo dejan secar durante 12 hs), arena, escombros finos o bolsas de plástico. Estas se disponen igual que los ladrillos, se apilan para formar paredes, luego hay que amarrarlas con cuerda o nylon a los fines de conformar una red. Mediante la mezcla de cemento con arcilla ó aserrín, que sirve como ligante se sellan haciendo maciza la pared. Las botellas se colocan

⁵ Software Eco-it 1.4 2009

⁶ Técnica: f. Conjunto de procedimientos y recursos que se emplean en una ciencia o en un arte Habilidad o pericia para utilizar estos procedimientos y recursos.

perpendicular al muro y alternadas entre ellas con sus tapas y fondos en diferentes direcciones, por lo que para un mismo muro se usa el mismo tipo de botella. Para finalizar el proceso se cubre el muro con una malla tipo gallinero y se la estuca con una capa de mezcla. También se puede dejar a la vista, tomando la junta a ras, lo que hace más interesante el acabado y muestra el innovador material utilizado.

Fundando nuestra idea en la experiencia anteriormente descrita, basados en economía de costos por la población objetivo a quienes va dirigida la propuesta con el fin de transferir el conocimiento capitalizado y el estado del arte, se decide el re-uso de estas botellas de bebidas en principio de 500 ml pudiéndose ampliar a las de 1,5 lts, 2 lts y 2,25 lts. Se plantea una técnica apropiada y apropiable que intenta prestar el servicio de mejorar del interior de los locales de la vivienda que se encuentran con falencias en lo que respecta a la aislación térmica, pudiendo cubrir los problemas hidráulicos y acústicos (por la propiedades del PET), de los muros que dan al exterior. Debido al importante volumen de estos envases que se necesita consumir se analizar las principales fuentes de provisión de botellas de bebidas para reciclar, es un paso determinante para el objeto de investigación. En líneas generales podemos describir:

Plantas de Recolección Diferenciada de Residuos Municipales. Allí el PET se separa, se lo compacta y enfarda en grandes packs, comercializándolo a un bajo costo. La posibilidad de darle valor con un precio competitivo conduciría a una fuente de provisión, apelando además a la voluntad política, por ser una entidad pública con interés de dar curso a este tipo de re-uso con impacto socio-económico-ambiental.

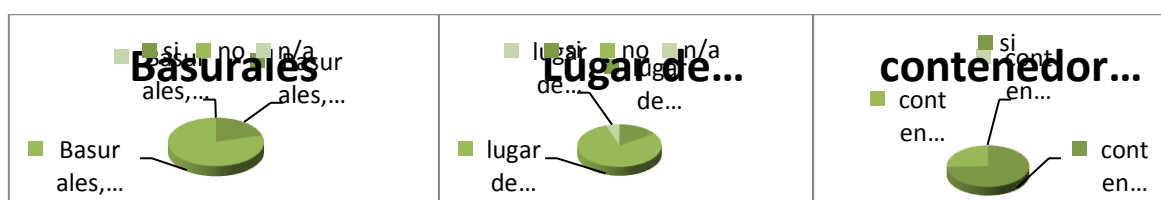
Embotelladoras de bebidas. Producen dos (2) tipos de residuos: uno denominado post-industrial, constituido por los envases descartados por fallas de fabricación, los cuales no han estado en contacto con la bebida; y otro denominado pre-consumo, que comprende a los envases que se deterioran durante el manipuleo antes de ingresar al circuito comercial, los cuales sí están sucios con bebida. En general, las mismas empresas embotelladoras hacen el reciclado de los residuos post-industriales, y comercializan los residuos pre-consumo a otras empresas para otros usos. Realizar vínculos estableciendo alianzas estratégicas basadas en el marco legal de los residuos industriales con hincapié en el valor agregado para la Responsabilidad Empresarial Socio-Ambiental que indican los Objetivos del Desarrollo Sostenible (ODS).

Instituciones escolares: las campañas y programas para recolectar el PET en escuelas provinciales y/o municipales. Las cantidades del material conseguido de este modo fluctúan en función de las diversas convocatorias anuales de concientización realizadas sobre los niños y jóvenes que se hace extensivo a los hogares con ellos vinculados. Esta investigación se encuentra asociada a la Escuela con un programa de recolección que integra lo que se produce en los hogares de los alumnos, en el recreo por el kiosco o en el comedor de la Escuela de donde se obtiene envases de 500 ml, 2lts y 2 ½ lts. En este último caso aporta los sachet que contienen lácteos como producto residual de la copa de leche que se proporciona a los alumnos, los que son de utilidad para resolver la barrera de vapor en el muro. Desde esta institución se mantienen lazos de colaboración al proyecto por parte de las otras instituciones educativas que se encuentran situadas en el Barrio San Francisquito.

Recolectores domiciliarios marginales particulares. Se recolecta y vende el PET en Rosario porque ha aumentado los grupos de familias empobrecidas que viven del cirujeo. No es el objetivo competir con ellos, siendo vecinos de San Francisquito, se los incorpora al proyecto y capacita integralmente en todo el ciclo, lo que facilita llegar a materializar el muro con revestimiento en su vivienda integrado como una practica de oficio lo que le permite ingresos externos.

Basurales informales presentes en la barriada, se acuerda con las escuelas y las instituciones presentes en el sector a los fines de recolectar toda botella de plástico abandona en los mismos.

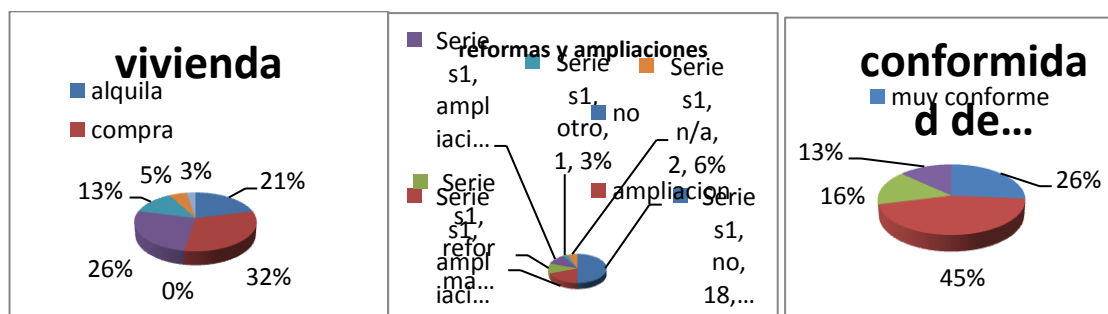
De acuerdo a la encuestas trabajadas desde el **Proyecto Marginalidad Urbana y Organizaciones de la Sociedad Civil, en el Barrio San Francisquito**, en cuantos a los *basurales* en la misma cuadra de las viviendas existe un 20 % que se ven afectada por esta situación, lo cual no es menor la situación relevada debido a las condiciones perjudiciales para la salud e higiene que pueden provocar.



Un problema a reconocer y mitigar en el barrio es la quema de basura a pesar de estar prohibida por reglamentación. La cual se produce en un 15 % cerca de las viviendas, mientras que un 5 % no responde, porque en cierta circunstancia participa de la misma por razones de magros ingresos, rescatando materiales que se venden en el mercado informal local. En cuanto al servicio de contenedores y recolección de residuos un 75 % de la comunidad posee, por lo que se necesita mayor disposición de ellos en el resto del barrio. Posiblemente se debe fortalecer con algún Programa Municipal articulado con la Escuela y la Facultad que mejore conductas por parte de la vecindad interpretando el valor agregado que implica reciclar.

Instituciones universitarias: alumnos integrantes del proyecto se encargan de la recolección en el bar de la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario y de su procesamiento en la Planta Piloto del Campus Universitario. Otro ámbito favorable es la participación de los alumnos de algunas facultades de la UNR que cuestionan la cantidad de envases que se descarta en los bares establecidos en la Ciudad Universitaria (CUR) de la UNR. Establecer puentes y lazos entre la comunidad del estudiantado universitario, en una articulación entre la facultades a los fines de generar sinergia que favorezca el cumplimiento de los objetivos del proyecto.

Otro dato no menor arrojado por las encuestas en cuanto a cómo se adquieren las viviendas, en ello podemos observar distintas condiciones: un 30% logra la compra, un 25% realiza la construcción, el 20% alquila la vivienda y un 15 % procede de una herencia. Por cuanto se puede estimar que la mitad de la población permanecerá en el barrio por un tiempo prolongado y/o permanente. En lo referente a modificaciones en las mismas, el 50% no realiza reformas ni ampliaciones en sus hogares. Mientras que un 20% realiza ampliaciones y un 25 % realiza tanto reformas como ampliaciones. En lo que respecta a la conformidad de las condiciones de vida en general abarca un 70 % siendo tan solo el 30 % quienes se encuentran insatisfechos o poco conformes. Vale interpretar que el 45% de los hogares conforme puede estar situado en una cuestión de ajustar a sus posibilidades de ingreso y continuidad laboral. Esta reflexión es avala en función de los recorridos por el Barrio relevando viviendas de familias con ingresos medios decrecientes, reflejados en la materialidad de sus residencias.



Con relación a lo expuesto en el documento y focalizados en el objeto de indagación del proyecto de investigación, el reciclaje de residuos plásticos contenidos en las botellas de gaseosas, agua y aguas saborizadas intenta el re-uso de las mismas como elemento constructivo, con el fin de mejorar la calidad interior de viviendas en riesgo social, de manera económica y sustentable. Se estudió la posibilidad de gestionar y dar un uso a la cantidad de botellas plásticas, en principio, que circulan en nuestra facultad y en los ámbitos con los cuales se ha vinculado la investigación, las cuales actualmente terminan en el relleno sanitario, sin utilidad alguna.

Para poder llevar a cabo la transferencia tecnológica el proyecto se vinculó al CEFEDER⁷, en donde con el desarrollo de Prácticas Profesionales Solidarias (PPSo) se relevaron datos de las encuestas realizadas por alumnos de la Escuela de Educación Técnica Particular Incorporada EETPI N° 2076 ubicada en el Barrio "San Francisquito" con su posterior análisis e interpretación. La tarea desarrollada se orientó en los servicios, tema infraestructura, vivienda y condiciones de calidad de vida de los vecinos del barrio, adoptándose un radio de estudio, lo que se sintetiza en un documento. A partir del análisis de los datos obtenidos vinculados a la investigación, se encontró la posibilidad de reproducir y mejorar un dispositivo facilitado por los alumnos de la institución para aplastar botellas plásticas y luego ser adosadas a muros con el fin de mejorar características constructivas.

El análisis de la situación nos permitió hallar una posible solución para los residuos plásticos de nuestra facultad y brindar a los sectores más necesitados una solución para optimizar térmicamente sus áreas habitables. A sí mismo con el informe elevado por el ODSA de la

⁷ Centro Franciscano de Estudios y Desarrollo Regional (CEFEDER UCA)

Universidad Católica Argentina, denominado “pobreza multidimensional”, se cruzaron estos datos con los obtenidos por los alumnos en sus encuestas, arrojando las mismas características en cuanto a condiciones de hábitat y calidad de vida en las grandes urbes como es el caso de la Metrópolis de Rosario y en particular el área de búsqueda que corresponde al Barrio San Francisquito.

Como miembros activos de la comunidad UCA, siendo observadores y actores comprometidos con su visión y misión nos vemos en el deber de gestionar nuestros residuos y aportar soluciones técnicas a sectores más vulnerables. Para ello realizamos una propuesta sobre una técnica y tecnología adecuada para la transformación de plásticos tipo PET de las botellas de bebidas, para su re-utilización como partes componentes de la construcción en revestimiento de muros exteriores de viviendas económicas o presentes en asentamientos de emergencia.

Objetivo General: Determinar la técnica y la tecnología adecuada para modificar dimensionalmente en altura las botellas de PET de modo que se re-utilicen en revestimientos de muros exteriores en viviendas para que mejoren su interior, permitiendo el bienestar ambiental de sus habitantes.

Objetivos Específicos

- Reproducir el artefacto aplastador diseñado por los alumnos de la Escuela de San Francisquito.
- Promover ideas y avances en el Taller de Inventos de la Escuela mediante la interacción con los alumnos de ambas instituciones.
- Determinar los aspectos legales que favorecerán el desarrollo y puesta en práctica del proyecto.
- Diseñar la técnica y redactar los procedimientos para de realizar el revestimiento que permite dar materialidad al tratamiento de muros exteriores con el objetivo de mejorar su aislación térmica.
- . Capacitar en la técnica de procesado y colocación de la botellas de PET, especialmente las de 500 ml. Siendo la población objetivo de este entrenamiento los vecinos del Barrio que tenga oficio de albañil o aquellos que deseen formarse.
- Suscitar la participación de las personas de oficio en albañilería a los fines de ajustar la propuesta adaptada a la práctica concreta capitalizando la experiencia sedimentada por los operarios de la construcción.
- Concientizar sobre el valor que adquiere recolectar y procesar los envases de PET de cualquier porte, para ser incorporados a muros de viviendas con ausencia de aislación térmica.
- Identificar los impactos actuales y potenciales que se evitan producir en el ambiente al darle un nuevo ciclo a estas botellas de PET consideradas residuos.
- Realizar tareas práctico-educativas sobre reciclaje con recuperación de materiales, a ser reutilizados en nuevos elementos que permitan suplir necesidades básicas que deben cubrir las viviendas, siendo la más elemental proteger el interior de la intemperie. Ello se vuelve crítico en ciertos sectores de bajos ingresos, empobrecidos o pobres radicales. Estos son asentamientos de emergencia radicados en el territorio de San Francisquito.

PET	
	
1. ¿Por qué se recicla? ¿Por qué es importante? ¿Por qué es necesario?	
2. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
3. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
4. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
5. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
6. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
7. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
8. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
9. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
10. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
11. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
12. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
13. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
14. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
15. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
16. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
17. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
18. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
19. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	
20. ¿Qué es el reciclaje? ¿Qué es el reciclado? ¿Qué es el reciclaje?	



Planilla PET

Peso 28,50 gr

Planta Piloto

Aplastador

Proceso

Recolección Bar

Bajo los lineamientos de los objetivos anteriormente explicitados, se considera la mejora de un muro exterior complementado como revestimiento botellas de PET modificadas en su longitud,

porque su aplicación responde a la consideración teórica metodológica sobre el análisis de dos (2) puntos que se encuentran a distinta temperatura. Se ha comprobado que ha de transmitirse energía calorífica desde el punto más caliente al más frío, conociendo que la forma de transmisión depende del medio material que separa ambos puntos. Es lo que reconocemos como mecanismo de transmisión de calor, del cual aplica para la propuesta, el identificado con el modo "conducción". Esta se produce cuando entre los dos puntos existe un medio material, sea buen conductor del calor o no. El cual puede ser sólido, gaseoso o líquido pero no hay superficie de separación entre distintas fases. Para la idea de esta investigación el revestimiento de botellas de PET de 500 ml que se han reducido en altura por un procesos de aplastado sumado a otras objetos materiales reciclados como los sachets de leche y yoghourt, que son laminas que actúa como material aislante. Con respecto a la conductividad de una sustancia es una propiedad física que depende de su estado y de la temperatura. Esto se expresa en unidad de energía por unidad de tiempo, unidad de longitud y unidad de temperatura – Kcal/h.m.K ó unidades de potencia W/m.K, lo que se necesitaría es indicar el valor relevado para el PET que además tiene aire atrapado en su conformación final luego de ser reducido en una dimensión.

TABLA		Conductividad de algunas sustancias a temperatura ambiente		
MATERIAL	λ en W/m.K	λ en Kcal/h.m.K	Densidad aparente kg/m3	Observación
Muro LCH 0,12 m	0,49	0,42	1.200	Viviendas económicas
Mortero cemento y cal	1,4 – 0,72	1,2 – 0,62	2.000	Terminación tradicional
Aire	0.026	0,022		Contenido en botellas vacías
Botella PET		0,13 – 0,2	1000/ 1320	Residuo rescatado
Film Polietileno (sachet leche ó jugo)	0,19	0,16	1.200	Residuo rescatado
Mortero la cal	0,87	0,75	1.600	
Cartón tetrabrick	0,30	0,26	800	Residuo rescatado

Las consideraciones generales que se han tenido en cuenta indican que la conductividad varía considerablemente de una sustancia a otra, siendo importantes para esta investigación, identificar aquellas que son malas conductoras, como es el PET, por ello se lo puede utilizar como aislante térmico. Otros aspecto a considerar es la presencia de humedad, esta altera el valor de la misma haciendo que aumente en la mayor parte de los procesos. En el caso de las Botellas de PET queda vacío y si la pared fuera permeable al paso de la humedad, estos se llenarían de agua lo que aumenta la conductividad con lo que decrece su poder aislante con lo cual pierden su función original. Esto explica que un material poroso o con aire, si bien es un mal conductor del calor, al llenarse los vacíos de agua aumenta su densidad disminuyendo su función aislante. Para evitar esta situación se propone rescatar los sachet de polietileno a los fines de establecer una capa aislante hidráulica o que actúe como barrera de vapor. Estos tipos de envases presentes diariamente en el comedor de la escuela son resinas termoplásticas derivadas del etileno (polietileno – PE) y se corresponde con el de Alta densidad –HDPE. La ventaja que ofrece es que es de bajo peso, resistencia al ataque químico, buena resistencia mecánica y buena respuesta como aislante eléctrico⁸. Para fabricar 1 kg Polietileno de Alta Densidad –PEAD- se emite 1,9 kg CO₂⁹, consumo energético material virgen 6,94 Kw/h y material reciclado 5,56 Kw/h¹⁰, mientras que el uso del agua es entre 38 y 114 litros /kg¹¹. Es 100 % reciclable y presenta un triángulo de flecha con el 2 en el centro –HDPE. Entre las propiedades que se les reconoce se enuncian; excelente resistencia térmica y química, es sólido, tenaz, su densidad es menor o igual a 0,952 g/cm³. Algo que es impórtate por el rol que asume en el recubrimiento del muro, no es atacado

⁸ Leandro Bellone en Materialoteca- Schwartz, Mel Op. Cit. P. 567

⁹ Leandro Bellone en Materialoteca – Software-Eco-it 1.4 2009

¹⁰ Leandro Bellone en Materialoteca- Ashby, Michael- 2013- material and the Environment – 2nd Ed. Butter worth- Heinermann- p499

¹¹ <http://cdm.unfccc.int/-vigente> al 0670572012

por los ácidos, resistente al agua a 100 °C y a la mayoría de los solventes.¹²

En la propuesta de mejora sobre el muro simple de ladrillos comunes de esp. 0,15 m, o de ladrillos cerámicos huecos de esp. 0,15 m y de bloques de hormigón de esp. 0,20 m, lo convierte en un muro compuesto al adosar el revestimiento de PET-botellas de 500 ml con su barrera de vapor de láminas de polietileno HDPE soldadas de los sachet de lácteos o jugos, esp 1mm a 2mm. Entonces este se conforma con varias capas de materiales de posee diferente conductividad.

En la tabla siguiente se presenta la designación de las capas en función de cómo se compone, R es la resistencia que cada una posee, para el cálculo es necesario conocer el espesor del material y como dato conocido en la mayoría de ellas es la conductividad en unidad de potencia.

TABLA	Composicion del Muro Compuesto				
Designación capa	R	Esp. capa (m)	Conductividad (W/m.K)	Resultado R = e / W/m.K	Observacion
Revoque exterior Cemento	R1	0,02	1,40	R1= 0,02/1,40 = 0,0143 m2 K/W	Dato ¹³
Revoque Impermeable	R2	0,015	1,40	0,0107	Dato ¹⁴
Ladrillo Hueco	R3	0,12	0,49	0,1143	
Film Poliestireno (sachet)	R4	0,002	0,19	0,0105	Dato 10 – 11
Botellas 500cm3 aplastadas c/aire	R5	0,08	- 0,026		Sin dato Dato 10
Red c/ revoque interior cal	R6	0,015	0,87	0,0172	Dato 11
Pared Vertical Exterior – tabla 2.1¹⁵				0,20	Dato 12
“R” total= R1+R2+R3+R4+R5+R6	R			0,367	
Coefficiente global de de transmisión del calor –sin aislación	U			2,7638	U= (e1/λ1+e2/λ+ en/λn)
Temperatura en las superficie de separación entre capa y capa			$\frac{t1-t2}{R1} = \frac{t2-t3}{R2} = \frac{t3-t4}{R3} = \dots\dots\dots = \frac{t5-t6}{R5} = \frac{t1-t6}{R}$		

Detalles constructivos de la materialidad y proceso de materialización del muro intervenido; se indica un (1) corte vertical y una (2) vista de frente con la disposición en un eje y en el otro del modo en que se disponen las botellas, con una estructura simple de soporte en el volumen que conforman varillas roscada de He de Ø esp. 4mm. Estas se vinculan al muro existente a los fines de producir traba cada 30 cm, las que a su vez se encuentra relacionada con alambre de atar lo que conforma una primera red de cuadros de 30 cm x 30 cm promedio. A su vez las botellas se encuentran atadas por medio de hilos de plásticos obtenidos de las mismas o por medio de tejido de alambre que conforma otra red de rombos de menor dimensión lo que permite la base para adosar el revoque interior grueso y fino terminado a la cal. Previamente sobre el muro se fija la lamina compuesta por los sachet de lácteos soldados que va actuar como barrera de vapor.

¹² Leandro Bellone en Materialoteca. [http:// www.efsplasticos.cl](http://www.efsplasticos.cl)

¹³ Lluís jutglar i Banyeras. Aislamiento Térmico Edi. Ceac.

¹⁴ Compendio de la construcción. Arq. Luis Fernández Ortega. Manual de tablas y formulas.

¹⁵ Ídem 11

Los alumnos propusieron las siguientes imágenes con las cuales se identifican a los fines de socializar y movilizar el proyecto en el interior de la comunidad universitaria.



37

constructivos que al presente han incorporado plásticos reciclados como materia prima o insumos. Se toma conocimiento de los resultados que han arrojado a los fines de establecer planos comparativos que promuevan un diseño adecuado para reutilizar el PET con impacto social positivo. Se avanza en profundizar contenidos teóricos- metodológicos conformando el diseño de una propuesta factible de ejecutar, la cual deberá ser consolidada en un prototipo que permita ensayar su desempeño verificando que el planteo teórico se cumple en el hecho real y que se debe ajustar sobre la práctica concreta. Se fortalece al rescatar la experiencia de la autoconstrucción-autogestión como instrumento válido y básico no solo para mejorar el estado de las viviendas precarias sino que nos debe conducir para crear lazos de confianza y cooperación entre la Escuela como escenario primordial identificado como tal, los Alumnos secundarios y universitarios con su rol protagónico de multiplicadores de experiencias, la Universidad como eje de docencia, investigación y extensión integrada 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 del Barrio, bajando el impacto negativo en el paisaje urbano. Los mismos vecinos son quienes las extraen del abandono para un nuevo circuito de uso, donde la escuela es un centro receptor que en alianza con el Distrito Municipal correspondiente encuentra un importante socio acopiador.

Para los jóvenes la experiencia y el intercambio les permitió adquirir pericia en el pensar y hacer mediante la aplicación práctica realizada con la destreza que le facilita el conocimiento de la ciencia. Ellos plasmaron su sentir en la frase seleccionada como estandarte del equipo "La mente que se abre a una nueva idea, jamás volverá a su tamaño original" Albert Einstein

Bibliografía

- Aislamiento térmico - Lluís Jutglar i Banyeras. Editorial ceac. Barcelona Año 1998.
- Carta Encíclica Laudato Sí' del Santo Padre Francisco sobre el cuidado de la casa común.
- América Latina en Movimiento- 505 Junio 2015. Año 39 2º Época. Francisco y los movimientos populares: Tierra, Techo y Trabajo.
- Saja Sáez José A. de, Rodríguez Pérez Miguel A., Rodríguez Méndez Ma Luz. Materiales Estructura, Propiedades y Aplicaciones.- Cap. 5 Edit. Thomson
- Braun, D., Carl Hanser Verlag Métodos Sencillos de Identificación de Plásticos, Munchen, 1989
- Garrido L., Ibarra M., Marco C. Coordinadores Ciencia y tecnología de materiales polímeros (volumen I y volumen II) Edición Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid, 2004.
- Seymour, R. B., Jr. Carraher, C. E. Introducción a la Química de Polímeros. Reverté, Barcelona, 1995.
- Sapiens Enciclopedia Ilustrada de la Real Lengua Castellana. Tomo Tercero. P-Z Editorial Sopena Argentina. Bs As Año 1958.
- Materailoteca Perfil ambiental de materiales. Editor Ing. Guillermo canale. Autores Beluzo N, Bellone L, Nocetti Fasolinio L, Piccirilli J. Diseño Editorial 2015.
- Compendio de la Construcción Manual de tablas y formulas. Arq. Luis Fernandez Ortega. Editorial nobuko 2008
- 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-
- 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. Nº 24, Nº 25, Nº 26. Septiembre 2009. Directora: Emma D. Fiorentino. Subdirectora: Mara Alterni. Nivel: Técnico-Industrial/Comercial. RPI Nº 778-384. ISSN 1515-9019.

Caracterización preliminar de la problemática de calidad del agua en el área rural de Monje, provincia de Santa Fe

Julio Castellarín^{1,2}, Julio Sánchez^{1,3}, Juan Carlos Papa², Luis Herrera¹ y Francisco Casiello¹

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

(2) INTA - Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria

(3) Aguas Santafesinas S. A.

{jcastellarin,fcasiello}@uca.edu.ar

ABSTRACT

The existent restlessness at the level of the population of diverse urban and rural centers, within the sojera core region of the province of Santa Fe, referred to the quality of the water of consumption and on the possibility of the contamination of the ground water with phytosanitary ware in general and with herbicides in particular, as well as nitrites, nitrates and other organic compounds led to a preliminary study (pilot) in this regard. This study was made from samples taken from 5 drilling currently in use located in the rural area of the city of Monje, department of San Jerónimo, province of Santa Fe, spaced more than 3 km apart. Then, the main compounds derived from the application of agrochemicals in agricultural soils as well as other physical-chemical parameters were analyzed in these water samples. Subsequently, the results obtained were compared with the different quality standards applicable to groundwater. The use of the multimodal methodology is proposed to generate a framework of social as well as biophysical and energy assessments who allow interpreting the dynamics of different pollutants in the watershed and the public concerns regarding these issues.

Keywords: Water Quality, Groundwater, Agrochemicals, Multimodal Methodology.

RESUMEN

La inquietud existente a nivel de la población de diversos centros urbanos y rurales, dentro de la región sojera núcleo de la provincia de Santa Fe, referida a la calidad de las aguas de consumo y sobre la posibilidad de la contaminación de las aguas subterráneas con fitosanitarios en general y con herbicidas en particular, así como por nitritos, nitratos y otros compuestos orgánicos motivó la realización de un estudio preliminar (piloto) en tal sentido. Este estudio se realizó a partir de muestras extraídas de 5 perforaciones actualmente en uso ubicados en el área rural de la ciudad de Monje, departamento San Jerónimo, provincia de Santa Fe, distanciadas a más de 3 km entre sí. Luego se analizaron en estas muestras de agua los principales compuestos derivados de la aplicación de agroquímicos en los suelos agrícolas así como otros parámetros físico-químicos. Posteriormente se compararon los resultados obtenidos con las distintas normas de calidad aplicables a las aguas subterráneas. Además se propuso el empleo de la metodología multimodal, para generar un marco de evaluaciones tanto sociales como biofísicas y energéticas que permitan interpretar la dinámica de los diferentes contaminantes en la zona, así como las preocupaciones de la población con relación a estos temas.

Palabras Clave: Calidad del Agua, Aguas Subterráneas, Agroquímicos, Metodología Multimodal.

1.- INTRODUCCIÓN

El agua es esencial para la vida y todas las personas deben disponer de un suministro satisfactorio (suficiente, inocuo y accesible). La mejora del acceso al agua potable puede proporcionar beneficios tangibles para la salud. Debe realizarse el máximo esfuerzo para lograr

que la inocuidad del agua de consumo sea la mayor posible (OMS). Los fitosanitarios, han sido y serán un pilar importante para el crecimiento y desarrollo de los sistemas productivos agropecuarios, no obstante, la elevada frecuencia e intensidad de su empleo fue responsable, en los últimos años, de una creciente preocupación a nivel de la sociedad en su conjunto, sobre sus efectos en el ambiente. Esto es debido a que dichos productos son una fuente potencial de contaminación, de los diversos compartimentos ambientales en general y de las aguas subterráneas en particular como consecuencia de la lixiviación tanto vertical como horizontal (Bedmar *et al.* 2015).

El destino final de los fitosanitarios en el ambiente es un proceso sumamente complejo, influenciado por sus propiedades físicoquímicas, el clima, el manejo, las características intrínsecas del suelo, como así también del manejo del sistema agrícola entre otros. Por lo tanto, la cantidad de plaguicida lixiviado que puede llegar al agua subterránea dependerá del tiempo necesario para desplazarse de la superficie hasta una profundidad determinada del perfil del suelo y de la capacidad del suelo para retardar o atenuar ese movimiento (Sanderson y Lowe, 2002) lo que dependerá de sus propiedades físicas, químicas y biológicas.

En nuestro país, (Natale *et al.* 2002) estudiaron los 26 plaguicidas más empleados en los sistemas agropecuarios y determinaron una baja a mediana vulnerabilidad del agua subterránea de los acuíferos freáticos y Puelche de Bigand (Santa Fe). A su vez, en un estudio desarrollado en la cuenca alta del arroyo Pantanoso, en el sudeste de la provincia de Buenos Aires (Gianelli *et al.* 2010), determinaron que los herbicidas presentan un riesgo más alto de contaminación del agua subterránea por lixiviación que los insecticidas y los fungicidas debido a su menor grado de retención (absorción y adsorción), mayor vida media y solubilidad en agua.

Con estudios realizados en (Bedmar *et al.* 2015) la cuenca del arroyo El Cardalito, en el sur-este de la provincia de Buenos Aires, determinaron que el riesgo de contaminación potencial del agua subterránea con fitosanitarios varió en función del plaguicida, la recarga neta de agua subterránea y el horizonte o perfil de suelo considerado. Para el perfil completo del suelo se determinaron que la lixiviación de todos los plaguicidas estudiados sería improbable a muy improbable con excepción del herbicida picloram (post-emergente, sistémico de acción hormonal) que resultó moderadamente probable para una recarga de del perfil de 2,3 mm día⁻¹.

2.- FUNDAMENTOS DE ESTA INVESTIGACIÓN

La inquietud existente a nivel de la población de diversos centros urbanos y rurales, dentro de la región sojera núcleo de la provincia de Santa Fe, referida a la calidad del agua de consumo y sobre la posibilidad de la contaminación de las aguas subterráneas con fitosanitarios en general y con herbicidas en particular, así como por nitritos, nitratos y otros compuestos orgánicos motivó la realización de un estudio preliminar (piloto) en tal sentido.

3.- METODOLOGIA DE TRABAJO

Este estudio se realizó a partir de muestras extraídas de 5 pozos actualmente en uso ubicados en el distrito Monje, departamento San Jerónimo, provincia de Santa Fe, distanciados a más de 3 km entre sí. El tipo de suelo predominante en el área de estudio es un Argiudol típico serie Maciel, con drenaje bueno a moderado, se trata de un suelo profundo (2,40 m el horizonte C2_{ca}) desarrollado sobre paisajes muy suavemente ondulados. En los primeros 25 cm de profundidad la textura es franco limosa (74,5% de limo y 21,5% de arcilla); con una Capacidad de Intercambio Catiónica (CIC) de 19,4 me.100g⁻¹ (valor T) y una saturación de bases (S/T) del 88%, valores considerados como buenos para un suelo agrícola (Carta de suelos Hoja 3360-7 y 8 Totoras, Serodino).

Las muestras fueron tomadas el 22 de marzo de 2017; la metodología utilizada en la extracción de las muestras se basó en la “Guía estándar para el muestreo de pozos de monitoreo de agua subterránea (D4448 – 85 a)”. Esta Norma Internacional fija los procedimientos a seguir en el muestreo de aguas subterráneas, con el objetivo de obtener la mayor confiabilidad en el muestreo. Se determinó la concentración de 2,4D (de acción hormonal); atrazina (inhibidor de fotosistema II), glifosato (inhibidor de la enzima EPSPs), ácido aminometilfosfónico (AMPA que es un ácido orgánico débil y uno de los principales productos de degradación del herbicida glifosato) mediante análisis realizados en los laboratorios de Aguas Santafesinas S. A. en Rosario y en el laboratorio de la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario (campus Rosario) de la Pontificia Universidad Católica Argentina (UCA) se analizó: DQO (demanda química de oxígeno); DBO (demanda bioquímica de oxígeno); nitrógeno total; nitratos; nitritos y fósforo total.

En la Tabla 1 se muestran los datos correspondientes a la posición geográfica, altura y profundidad de la capa freática para cada muestra. La decisión sobre qué herbicidas determinar

en el agua subterránea se realizó en función de la magnitud de uso de los mismos en la región, ya que este factor es uno de los que permitiría al menos en teoría, maximizar la probabilidad de su presencia. Una orientación en ese sentido puede obtenerse a partir de los datos del mercado de herbicidas (en millones de dólares) y su evolución por modo de acción (Figura 1).

MUESTRA	POSICIÓN	ALTURA (SMN)	Profundidad capa freática
1	S: 32° 21' 24,9''; W: 60° 58' 38,4''	13 m	7,5 m
2	S: 32° 20' 48,4''; W: 60° 59' 34,2''	22 m	Nd
3	S: 32° 22' 02,8''; W: 60° 56' 04,7''	35 m	10.37 m
4	S: 32° 20' 27,9''; W: 60° 53' 13,8''	25 m	6 m
5	S: 32° 20' 5,5''; W: 60° 52' 47,2''	19 m	3.10 m

Tabla 1. Datos de la ubicación geográfica para cada punto de muestreo. Distrito Monje. 2017

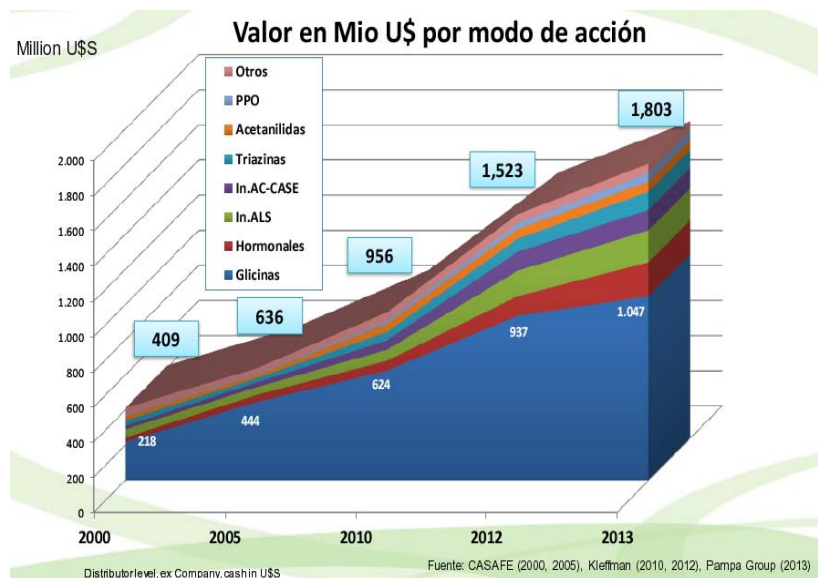


Figura 1: Evolución del Mercado de herbicidas en la República Argentina según modos de acción

4.- PRIMEROS RESULTADOS

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos del análisis de las cinco muestras extraídas en el Distrito Monje (M1 – M5). El 2,4 D se encuentra por debajo de los valores máximos de referencia establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) que es de $0,03 \text{ mg l}^{-1}$ y por las Normas de Calidad del Agua Potable de ASSA ($100 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$), la atrazina se encuentra muy por debajo de lo que fija como valor de referencia la OMS ($0,002 \text{ mg l}^{-1}$).

DETERMINACIÓN	UNIDAD DE MEDIDA	RESULTADO (M1)	RESULTADO (M2)	RESULTADO (M3)	RESULTADO M4	RESULTADO (M5)
2,4 D	$\mu\text{g/l}$	<100	<100	<100	<100	<100
Atrazina	$\mu\text{g/l}$	<1	<1	<1	<1	<1
Glifosato	$\mu\text{g/l}$	<50	<50	<50	<50	<50
AMPA	$\mu\text{g/l}$	<50	<50	<50	<50	<50
DQO	mg/l O_2	<10	<10	<10	<10	<10
DBO	mg/l O_2	<10	<10	<10	<10	<10
Nitrógeno Total	mg/l	1	1	1	1	1
Nitritos	mg/l	<2,2	<2,2	<2,2	<2,2	<2,2
Nitratos	mg/l	<0,04	<0,04	0,04	0,05	<0,04
Fósforo Total	mg/l	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	0,1

Tabla 2. Valores de concentración obtenidos del análisis realizado para las variables consideradas en cada una de las muestras (M1 – M5). Distrito Monje (Santa Fe) 2017.

Un resultado similar se registró para el glifosato y para el AMPA cuyos valores de referencia para la OMS son de $0,9 \text{ mg l}^{-1}$ para ambos. Para ese Organismo, el valor de referencia para nitritos es de 3 mg l^{-1} para exposición a corto plazo y de $0,2 \text{ mg l}^{-1}$ para exposición prolongada, no obstante ASSA determina $0,1 \text{ mg l}^{-1}$. Respecto a los nitratos, ASSA recomienda 25 mg l^{-1} como valor máximo, en cambio la OMS sugiere una concentración máxima de 50 mg l^{-1} . Para fósforo total, ASSA determina un valor máximo obligatorio de 5 mg l^{-1} pero recomienda $0,4 \text{ mg l}^{-1}$, valores estos que superan ampliamente los determinados en nuestros análisis. El nitrógeno total se encuentra dentro del valor aceptado por ambos Organismos de referencia. Respecto de los valores de DBO y DQO, los mismos dan como resultado la inexistencia de materia orgánica biodegradable y ausencia de compuestos químicamente degradables en el agua de las muestras. Es decir esto reafirma los resultados obtenidos de los pesticidas y herbicidas analizados.

5.- TRABAJOS FUTUROS

Ahora bien, dada la naturaleza de las aguas subterráneas, todo estudio de contaminación debe proyectado a escala regional, dado que salvo algunas excepciones, la contaminación de las aguas subterráneas es una contaminación de origen disperso. De aquí que los sistemas de información geográfica resultan ser una herramienta esencial de trabajo para integrar toda la información necesaria para poder, por un lado identificar los peligros para las aguas subterráneas y en consecuencia planificar los muestreos y análisis que se realicen y por otro, para poder integrar de una forma eficiente toda la información recolectada.

Básicamente, el sistema de información geográfica combina dos fuentes de información: una de carácter gráfico y una base de datos asociada a ésta. Cada uno de estos pares configura una cobertura o capa de información, y tanto los rasgos gráficos representados en las coberturas como los datos asociados a los mismos pueden combinarse a su vez con otras coberturas, generando así información nueva, (es decir, nuevas coberturas), no disponibles inicialmente.

En este sistema, al manejar coberturas se maneja además toda la información asociada en sus bases de datos, pudiendo realizar operaciones y cálculos con los datos asociados a cada elemento o rasgo geográfico incluido en una cobertura o capa. Esto requiere el uso de programas específicos capaces de gestionar grandes volúmenes de información gráfico-numérica. El resultado final se plasma en forma de mapas coloreados en los que resulta muy sencillo visualizar e interpretar la información obtenida. Específicamente, tal como ha sido reportado en el número anterior de ENERGIEIA (Herrera *et al.* 2011) 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. 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. Como trabajo futuro se proyecta incorporar esta información en un SIG y compatibilizar la misma con la obtenida a nivel de cuenca.

Las decisiones que deben adoptarse en el sector de la agricultura para combatir la contaminación de las aguas subterráneas pueden situarse en diversos planos. Sobre el terreno, las decisiones dependen de factores muy locales, como el tipo de cultivos y las técnicas de aprovechamiento de la tierra, en particular la utilización de fertilizantes y plaguicidas. Estas decisiones deben inspirarse en las prácticas más adecuadas de ordenación que permitan las circunstancias locales, y el objetivo debe ser multiplicar la rentabilidad económica de los agricultores sin olvidar la protección del medio ambiente.

Las decisiones locales se basan en las relaciones conocidas entre las prácticas agrícolas y la degradación ambiental, pero por lo general NO requieren una evaluación específica de las prácticas agrícolas en el contexto más amplio de los efectos provocados en las cuencas hidrográficas por otros tipos de contaminación. Cuando se trata de actuar en las **cuencas hidrográficas**, el proceso de toma de decisiones es muy diferente. En este plano, en trabajos futuros aplicaremos el 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 *et al.* 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.

6.- CONCLUSIONES

De acuerdo a estos resultados preliminares obtenidos podemos ver que no se detectaron cantidades medibles o registrables por los recursos instrumentales disponibles de compuestos químicos provenientes de la actividad agrícola, en las aguas del acuífero freático de la zona estudiada. El tipo de suelo del área bajo estudio por sus características presenta un riesgo moderado a bajo de lixiviación de los fitosanitarios hacia las capas freáticas. No obstante se debería continuar los muestreos y el estudio en las distintas etapas de aplicación de los fitosanitarios en los sistemas agropecuarios, hasta descartar por completo su incidencia en el medio acuífero. Además hemos podido conformar un equipo interdisciplinario en torno a la caracterización de la calidad del agua subterránea en el distrito Monje, a través de la metodología multimodal y del uso de una herramienta informática (Sistema de Información Geográfica) y hemos proyectado abordar la problemática de la contaminación desde una perspectiva más global, en una segunda etapa. En este sentido, 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 investigación.

7. REFERENCIAS:

- Bedmar, F.; Gianelli, V.; Angelini, H.; Vigilianchino, L. Riesgo de contaminación del agua subterránea con plaguicidas en la cuenca del arroyo El Cardalito, Argentina RIA. Revista de Investigaciones Agropecuarias, vol. 41, núm. 1, abril, 2015, pp. 70-82 Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria Buenos Aires, Argentina
- 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.
- Gianelli, V.; Bedmar, F.; Angelini, H.; Aparicio, V.; Costa, J.L. 2010. Determinación del riesgo de contaminación del agua subterránea con plaguicidas en la cuenca del arroyo Pantanoso, Argentina. En: Fernández Turiel, J.L.; González Hernández, I.
- 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", ENERGIEIA, Año 12, N°12, 2014.
- INTA (1985) CR SANTA FE – EEA RAFAELA. Carta de suelos Hoja 3360-7 y 8 Totoras – Serodino.
- 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.
- Natale, O.E.; Allevato, H.; Marzocca, M.C.; Sylvester, S. 2002. Evaluación de factores de riesgo debidos a plaguicidas en el medio ambiente rural. INA, Gerencia de programas y proyectos programa nacional de calidad de aguas, Centro de Tecnología del uso del agua. Ezeiza, Argentina, p. 68.
- OMS. Guías para la calidad del agua potable PRIMER APÉNDICE A LA TERCERA EDICIÓN Volumen 1 Recomendaciones Organización Mundial de la Salud
- Sanderson I.D.; Lowe, M. 2002. Ground-Water sensitivity and vulnerability to pesticides, Cache Valley, Cache County, Utah. Miscellaneous publication 02-8. Utah Geological Survey, Salt Lake City UT. (<http://geology.utah.gov/online/mp/mp02-08/mp02-08txt.pdf>).

Propuesta de un sistema de gestión integral de Residuos Informáticos: Análisis y optimización.

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

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, cbender, santiagocosta}@uca.edu.ar

Resumen

Los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE) tienen un crecimiento exponencial y constante y producen tanto un gravísimo impacto ambiental como una pérdida económica importante debido a su no reutilización y reciclado. Para tomar conciencia de este problema y a los fines de proponer soluciones se deben analizar distintos aspectos: el impacto ambiental que implica no tratar el residuo, la elaboración de propuestas de legislación específica, el diseño de sistemas de gestión y las propuestas de proyectos sustentables y viables económicamente de emprendimientos logísticos y de tratamiento.

El objetivo de este proyecto es la elaboración de propuestas de acción para la puesta en marcha de un Sistema Integral de Gestión de RAEE para la región Metropolitana de Rosario, y se acota a los RAEE de línea informática. Se propone además la colaboración interinstitucional e interdisciplinaria entre especialistas de cada campo para: 1) conocer la situación actual del RAEE en la región, 2) analizar soluciones al problema del RAEE a nivel mundial aplicables a nuestra realidad regional, 3) generar una propuesta de Sistema Integral de Gestión de RAEE y 4) realizar el análisis y optimización del Sistema propuesto.

Palabras Clave: Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos, RAEE, sistemas de gestión

Abstract

Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) have an exponential and constant growth and produce both a very serious environmental impact and a significant economic loss due to its non-reuse and non-recycling. To become aware of this problem and to propose solutions, different aspects must be analyzed: the environmental impact that implies not treating the waste, the elaboration of specific legislation proposals, the design of management systems, and the proposals of sustainable and economically viable projects for enterprises of logistic and waste treatment.

The objective of this project is to generate proposals for the implementation of an Integrated System of Management of WEEE for the Metropolitan Region of Rosario, and it is limited to computer equipment. It also proposes interinstitutional and interdisciplinary collaboration between specialists in each field: 1) to know the current situation of WEEE in the region, 2) to analyze solutions to the WEEE problem worldwide applicable to our regional reality, 3) to generate a proposal for Integrated System of Management of WEEE, and 4) to perform the analysis and optimization of the proposed system.

Keywords: Waste Electrical and Electronic Equipment, WEEE, Management Systems

INTRODUCCIÓN

En la Argentina todavía existe poca conciencia sobre la importancia que posee el tema de los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE). Este tipo de residuos tiene un crecimiento exponencial y constante y produce un gravísimo impacto ambiental y pérdida económica ocasionada a partir de su no reutilización y reciclado, especialmente porque están compuestos por materias primas valiosas y cuyo tratamiento se conoce con el concepto de Minería Urbana. A los

finés de poder proponer soluciones al problema se deben estudiar: el impacto ambiental que implica no tratar el residuo, la elaboración de propuestas de legislación específica, el diseño de sistemas integrales de gestión y las propuestas de proyectos de emprendimientos logísticos y de tratamiento que resulten sustentables y viables económicamente, e inspirados en las mejores prácticas de gestión ambientales existentes a nivel mundial.

Desde el punto de vista territorial, este proyecto se circunscribe a la Región Metropolitana de Rosario dentro de la provincia de Santa Fe y se acota a los RAEE de línea informática. El objetivo general de este proyecto es la elaboración de propuestas de acción para la puesta en marcha de un Sistema Integral de Gestión de RAEE para dicha región. Para lograr este objetivo se plantean como objetivos específicos: establecer una línea base e indicadores de gestión, proponer el marco legal determinando las responsabilidades de los actores involucrados, elaborar Proyectos de Unidades de Gestión de RAEE para reutilizado y reciclado, elaborar una propuesta de recolección, logística y acopio de RAEE, realizar el análisis económico-financiero del sistema integral y modelizar y optimizar dicho sistema.

ANTECEDENTES

La vida cotidiana, tanto en los ambientes de trabajo como en el hogar, cada día está más vinculada al uso de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (AEE). Se estima que en la ciudad de Buenos Aires, una familia tipo tiene cerca de 40 aparatos en su hogar que van desde electrodomésticos hasta equipos de comunicación, informáticos y de entretenimiento (Fernández Protomastro, 2013). Cuando estos aparatos dejan de funcionar o se vuelven obsoletos por el cambio de tecnología se constituyen en residuos, denominados Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE), basura electrónica, e-basura o chatarra electrónica.

Los RAEE son la parte de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU) que mayor crecimiento tiene y constituyen un verdadero problema para su tratamiento en las ciudades. Por año en nuestro país se descartan más de un millón y medio de computadoras personales (Greenpeace, 2011) y cerca de 1000 toneladas de teléfonos celulares (Magalini, 2015) pero también heladeras, microondas, lavarropas, herramientas eléctricas y aparatos de alumbrado. El promedio mundial de RAEE generado por habitante por año se estima en 7 kg. Actualmente la Argentina genera un promedio superior de unos 8,5 kg y se estima que será de 15 kg para el año 2025 (Fernández Protomastro, 2014). Se estima que el 50% de estos residuos están arrumbados en oficinas, hogares, entes públicos o depósitos; más del 40% se entierra o se descarta en basurales y rellenos y cerca del 10% ingresa en esquemas informales o formales de gestión de residuos (Greenpeace, 2011). Muchos de los equipos descartados están aún en funcionamiento, y pueden tener una extensión de su vida útil si son recuperados a tiempo.

Los RAEE constituyen una verdadera Mina de Oro Tóxica que combina algunos componentes de muy alto valor y otros componentes peligrosos. Por ejemplo, el contenido de las plaquetas electrónicas y procesadores son un 300% más rico en cobre y otros metales preciosos que el promedio de las mejores vetas encontradas en la minería tradicional, lo que ha inaugurado el concepto de Minería Urbana. También se recuperan plásticos, vidrio y metales ferrosos. Por otro lado, la presencia de elementos como mercurio, cadmio, plomo, bromo, selenio, bifenilos policlorados, policloruros de vinilo e ignífugos como el arsénico y el amianto, hace que estos residuos tengan gran poder contaminante llegando a aportar el 70% de metales pesados a los rellenos sanitarios. La mayor contaminación de los RAEE se produce cuando se queman o mojan, produciendo el lixiviado hacia las napas subterráneas, contaminando tierra, aire y agua (Fernández Protomastro, 2013). Por eso, el énfasis internacional es que los RAEE no deben ir a la basura.

Una iniciativa importante es la Fundación ECOTIC en España, que es una entidad sin fines de lucro que gestiona los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos y cuyo compromiso con la sociedad está enfocado en financiar y promocionar todas aquellas acciones que ayuden a una perfecta gestión en la reutilización y reciclaje de los RAEE velando por el aprovechamiento y racionalización de las materias recuperadas convirtiéndolas en recursos (Ecotic, 2017). Además, actualmente existen algunas iniciativas en Latinoamérica como la Política Nacional de Gestión Integral de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos, del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia (Colombia, 2016). Otra iniciativa latinoamericana es la de

(Rodrigues et al., 2014) donde se propone un método para la estimación de los RAEE de origen domiciliario y se lo aplica al municipio de San Pablo en Brasil.

(Rodriguez et al., 2013) presenta desde el enfoque de dinámica de sistemas, un sistema de gestión de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. En dicho artículo se presenta un modelo que simula la situación actual del sistema de gestión de residuos de Bogotá en el caso de los televisores. Este modelo incluye variables que describen sus influencias y problemas, y los actores involucrados en la cadena de RAEE de televisores. El objetivo de dicho estudio fue determinar el comportamiento del sistema teniendo en cuenta las políticas y actividades de los actores involucrados, que se analizaron bajo diferentes escenarios.

METODOLOGÍA

El objetivo general de este proyecto es la elaboración de propuestas de acción para la puesta en marcha de un Sistema Integral de Gestión de RAEE para nuestra región. Para cumplir este objetivo, se propone realizar en primer lugar un relevamiento y análisis del estado actual de RAEE en forma global y particularmente en la región. Además, se preparará una propuesta de marco legal determinando las responsabilidades de los distintos actores involucrados en el tratamiento de este tipo de residuos. Se elaborarán propuestas de Unidades de Gestión de RAEE para el reciclado y la reutilización, así como una propuesta para la recolección logística y el acopio de estos residuos. Luego se propondrá un modelo ad-hoc de Sistema Integral de Gestión, se lo optimizará y se realizará un análisis económico-financiero del sistema. La evaluación de los resultados obtenidos se hará mediante un análisis cuantitativo y cualitativo de los distintos procesos que abarca la gestión de Residuos Informáticos.

El proyecto tiene puntos de contacto con distintos temas en los cuales tienen experiencia y formación previa los miembros del grupo de investigación. Además, se cuenta con asesores de las áreas relacionadas, cuyos perfiles académicos y profesionales abarcan los diferentes aspectos que se plantean. Se formalizará un convenio específico con la Asociación Civil Nodo TAU quien posee vasta experiencia en el tema y aportará un asesor al proyecto. La conformación del grupo de investigación por docentes de las carreras Ingeniería Industrial, Ingeniería Ambiental e Ingeniería Química permite un enfoque adecuado de esta problemática.

La concreción de este proyecto es viable dado que no se necesitan grandes requerimientos desde el punto de vista tecnológico o de equipamiento, más allá de los que la Facultad es capaz de proveer, puesto que el mismo implica propuestas de sistemas de gestión y otras propuestas anexas. El conocimiento adquirido en el desarrollo del proyecto se espera ver reflejado mediante reportes técnicos y la publicación en revistas especializadas y su presentación en congresos nacionales e internacionales. Desde un punto de vista puramente técnico, la propuesta de un sistema de gestión de RAEE pondrá a disposición una herramienta muy importante en el tratamiento de estos residuos.

CONCLUSIONES

Los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos están experimentando un crecimiento muy acelerado que requiere un abordaje urgente. Este proyecto propone diseñar un Sistema de Gestión Integral de los mismos para la región que sea sustentable y así poder abordar un problema que se hace cada día más ineludible. Asimismo, se pretende generar una propuesta de marco legal, en la cual se distingan los distintos actores involucrados y sus responsabilidades en el tratamiento de estos residuos.

Los beneficios de este proyecto podrán verse en el hecho de que quienes quieran implementar un Sistema de Gestión Integral de RAEE contarán con un modelo concebido para las características de la región y esto posibilitará que los gobiernos de los distintos niveles puedan contar con dicho sistema aplicable a cada una de sus realidades. Además se contribuirá a la formación de recursos humanos ya que permitirá volcar el conocimiento adquirido en la comunidad académica a través de las actividades docentes que los investigadores de este proyecto realizan en las carreras de Ingeniería Industrial, Ingeniería Ambiental e Ingeniería Química. Asimismo, es intención incorporar alumnos de estas carreras y proponer subproblemas identificados durante el trabajo de investigación de este proyecto para la realización de tesis y proyectos finales de grado.

Se espera que los resultados obtenidos en el proyecto ayuden a y/o mejoren la implementación de Sistemas de Gestión de RAEE en los municipios de la región mejorando significativamente las condiciones ambientales de nuestro entorno.

REFERENCIAS

- [1] Ecotic (2017) Disponible en: <http://www.ecotic.es/es/246571/Documentos.htm> consultado 07/04/2017.
- [2] Fernández Protomastro, G. (2014). Buenas Prácticas para la gestión de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos - RAEE. 1a ed. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Grupo Uno. 178 p. ISBN 978-987-29862-3-0
- [3] Fernández Protomastro, G. (2013). Minería Urbana y la Gestión de los Residuos Electrónicos. - 1a ed. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Grupo Uno. 317 p. ISBN 978-987-29862-1-6
- [4] Greenpeace, (2011). Basura Electrónica, la otra cara de la tecnología. Disponible en: http://www.greenpeace.org/argentina/Global/argentina/report/2011/contaminacion/basura_electronica_otra_cara_tecnologia.pdf. Consultado 07/04/2017.
- [5] Greenpeace, (2012). Minería y Basura Electrónica, el manejo irracional de los recursos. Disponible en: <http://www.greenpeace.org/argentina/Global/argentina/report/2012/contaminacion/inform-raee-V-1.pdf> Consultado 07/04/2017.
- [6] Magalini, F.; Kuehr, R.; Peter Baldé, C. (2015) eWaste en América Latina. Análisis estadístico y recomendaciones de política pública. GSMA. Instituto de la ONU para el Estudio Avanzado de la Sostenibilidad. Disponible en: <http://www.gsma.com/latinamerica/wp-content/uploads/2015/11/gsma-unu-ewaste2015-spa.pdf>. Consultado 07/04/2017.
- [7] MINAMBIENTE, (2016). Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia. Política Nacional para la gestión integral de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). Disponible en: <http://www.andi.com.co/Ambiental/SiteAssets/Pol%C3%ADtica%20Nacional%20de%20Gesti%C3%B3n%20Integral%20de%20RAEE-19-%2009%202016-Proceso%20de%20consulta.pdf> . Consultado 07/04/2017.
- [8] Rodrigues A.; Gunther W.; Boscov M. (2015) Estimativa da geração de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos de origem domiciliar: proposição de método e aplicação ao município de São Paulo. En Eng. sanit. ambient, vol. 20, nro. 3, pp. 437-447.
- [9] Rodríguez, L.; González, N.; Reyes, L.; Torres, A. (2013). Sistema de gestión de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. Enfoque de dinámica de sistemas. En Sistemas & Telemática, vol. 11, nro. 24, pp. 39-53.
- [10] Tufró, V. (2000), Destino final de los equipos electrónicos obsoletos de usuarios corporativos de TIC en Argentina. Plataforma RELAC IDRC/SUR. Disponible en: <http://www.escrap.com.ar/descargas/informe-raee-arg.pdf>. Consultado 07/04/2017.

Vigilancia Tecnológica: análisis de normativas, propuesta metodológica e implementación práctica en una industria PyME Argentina.

¹ Maximiliano A. Romanello, ² Shinji M. Teruya, ³ Lisandro Guemberena, ⁴ Lisandro Larsen, ⁵ Santiago Luzzi, ⁶ Bartolomé De Romedí, ⁷ Fernando Giannico

¹⁻⁶ Alumnos del último año de la carrera de Ingeniería Industrial, proyecto fin de carrera.

⁷ Profesor Tutor del Proyecto de investigación.

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

Resumen. *La Vigilancia Tecnológica es una herramienta basada en observar el entorno y el estado de la técnica actualizada, para luego filtrar y analizar información que posteriormente será utilizada para tomar decisiones estratégicas de negocios. El presente estudio está orientado a analizar diferentes normas de origen nacional e internacional, realizar una propuesta metodológica y aplicarla a una industria pyme nacional del sector metalmecánico agroindustrial, con el objeto de mejorar su competitividad, demostrar resultados y ser de referencia hacia otras empresas que deseen implementar estas herramientas, sean pymes o grandes empresas tanto de manufactura como de servicios.*

Palabras clave: *vigilancia tecnológica, metodología, innovación, análisis de resultados, inteligencia competitiva.*

Abstract. *Technological Vigilance is a tool based on watching the environment and the updated state of the art, to then filter and analyze information that will later be used to make strategic business decisions. The present study is oriented to analyze different national and international standards, make a methodological proposal and apply it to a national SME industry of the agro-industrial metalworking sector, in order to improve its competitiveness, demonstrate results and be of reference to other companies that wish to implement these tools, be they SMEs or large companies of both manufacturing and services.*

Keywords: *technological vigilance, methodology, innovation, results analysis, competitive intelligence.*

Introducción.

La vigilancia tecnológica se considera un pilar fundamental para la toma de decisiones en ambientes competitivos internacionales, principalmente utilizada en países industrializados y gestores en innovación tecnológica. Sabido es que el éxito de las empresas en el mundo actual depende en gran medida de la capacidad de anticipación tanto de las amenazas como de las oportunidades. Respecto a las primeras el conocimiento a tiempo de ellas, alerta y permite reaccionar adecuadamente. Mientras que las oportunidades, pueden diferenciar a la empresa de la competencia si son tratadas con antelación.

Muchas de estas amenazas y oportunidades están relacionadas a las innovaciones tecnológicas aplicables en las organizaciones, siendo indispensable la creación e implementación de herramientas y metodologías apropiadas.

Podemos citar varias definiciones de VT, una de ellas se refiere a "realizar de forma sistemática la captura, el análisis, la difusión y la explotación de las informaciones técnicas útiles para la supervivencia y el crecimiento de la empresa. La vigilancia debe alertar sobre cualquier innovación científica o técnica susceptible de crear oportunidades o amenazas". [Escorsa, 2001a]

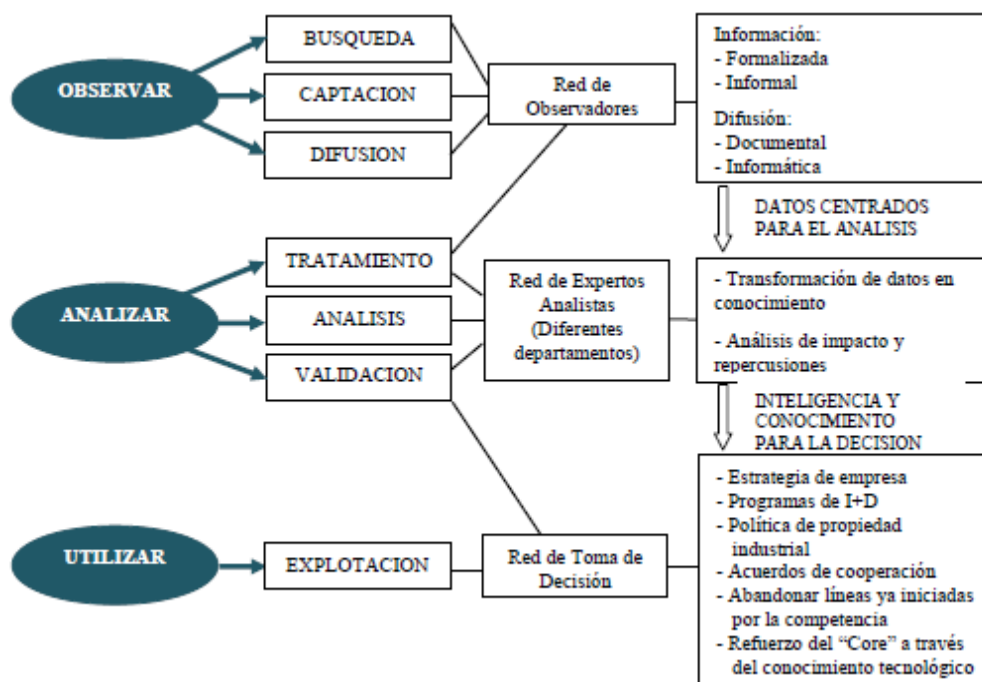
Si bien la Vigilancia Tecnológica tiene como aplicativo la obtención de información del tipo técnico para la toma de decisiones, estos procesos se aplican también para la toma de decisiones comerciales y de entorno. En este artículo utilizaremos la palabra de VT, tanto para la obtención

de información del tipo técnico como comercial o de entorno.

La VT está unida a otro término denominado Inteligencia Competitiva, una diferencia entre ambas es que mientras la VT se focaliza en la búsqueda y obtención de información relevante; la IC constituye un paso más, haciendo énfasis en otros aspectos como su presentación en un formato adecuado para la toma de decisiones y el análisis de la evaluación de los resultados obtenidos.

Una primera definición de la inteligencia competitiva de la Sociedad de Profesionales de Inteligencia Competitiva (SCIP - Strategic and Competitive Intelligence Professionals) afirma que la IC es un proceso ético y sistemático de recolección de información, análisis y diseminación pertinente, precisa, específica, oportuna.

Los aspectos fundamentales de un modelo de VT empresarial describen las funciones, permitiendo conjuntar el método y las herramientas con los recursos humanos a implicar. La cadena de transformación desde la información exterior, transformándola en información de valor añadido y después en conocimiento. Para luego ser utilizada para la toma de decisión, como ilustra la figura a continuación:



Cadena de transformación de la información y tareas básicas (Fuente: Palop y Vicente (1999))

En nuestro país se encuentra en vías de desarrollo y su aplicación en pequeñas y grandes empresas de diversos rubros se perfila como una nueva herramienta de toma de decisiones, por lo que la investigación y análisis sobre la materia es de vital importancia tanto en nuestra región como a nivel nacional, teniendo en cuenta que es un tema reciente con posibilidad de evolución constante.

El sector de estudio en que aplicaremos la metodología propuesta es el sector metalmecánico agroindustrial. El mismo ha experimentado un aumento de competencia a nivel local producto de las agroexportaciones de commodities, además de competencia internacional por la apertura de importaciones. Representando un riesgo para las industrias en desarrollo, principalmente las más vulnerables con menos recursos. El presente trabajo propone como objetivo primordial proporcionarles herramientas prácticas de aplicación para competir en estos entornos.

Antecedentes.

A nivel global se destaca Japón como modelo a seguir, el cual, destina grandes fondos a la obtención de información científica y técnica. Otros países referentes en esta área son Suecia y Finlandia los cuales se enfatizan en el desarrollo de sectores como la telefonía digital y la construcción de automóviles; por su parte Estados Unidos y Canadá han desarrollado conceptos teóricos y herramientas informáticas.

En España, la VT ha tenido una lenta adaptación al comienzo respecto a países con el mismo desarrollo, pero demostrando un gran crecimiento en la última década. Siendo para los países de habla hispana una referencia en la materia.

En Argentina, el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva de la Nación (MINCYT creado en 2007) ejecuta acciones para dar ayuda a problemas sectoriales y sociales de manera prioritaria, como así también aumentar la productividad de los sectores vinculados al área de bienes y servicios con la aplicación de nuevas tecnologías. Para dar respuesta a las necesidades del entorno en cuanto a formación y asesoramiento sobre estas temáticas, en mayo de 2010, el MINCYT creó el Programa Nacional Vigilancia Tecnológica e Inteligencia Competitiva - VINTEC, encargado recientemente de crear la Norma IRAM – 50520: 2017, la cual apunta a la promoción, sensibilización, ejecución y gestión de actividades de VTel en grandes empresas, PyME, asociaciones empresariales, entidades gubernamentales, y organismos públicos y privados de investigación teniendo como objetivo la generación e implementación de Sistemas de gestión de VTel en sus distintos ambientes de aplicación, realizando estudios e informes de corto y mediano plazo que permitan determinar lineamientos, instrumentos y estructuras de Política Activa de CTI (Ciencia, Tecnología e Innovación).

A partir del 2010, desde el MINCYT, se impulsa la primera Red Nacional de Inteligencia Tecnológica y Organizacional conocida como ITECNOR teniendo como principal objetivo el construir un espacio autosustentable y democrático, que permita a los participantes aprender de la experiencia de sus colegas y desarrollar conocimientos en la materia, siendo una temática aún incipiente en nuestro país. Desde el 2013 otras actividades a destacar es la realización de estudios sectoriales de Vigilancia Tecnológica e Inteligencia Competitiva en áreas relevantes para el desarrollo nacional (TIC, Maquinaria Agrícola, Alimentos y Bebidas, Petróleo y Gas, Envases Plásticos, Textil, Autopartes y Nanotecnología), asesoramiento para la creación de Unidades Territoriales de Vigilancia e Inteligencia Estratégica, puesta en marcha de Antenas Tecnológicas para Vigilancia Tecnológica e Inteligencia Competitiva, que fortalezcan las capacidades estratégicas de los distintos actores del Sistema Nacional de Innovación, mediante el aprendizaje y uso de las aplicaciones de la VTelC, entre otras demostrando así el real interés de la Nación en avanzar sobre este tema.

Objetivos.

General: Elaborar una metodología de VT, apta principalmente para industrias nacionales Pymes de bajos recursos.

Específicos:

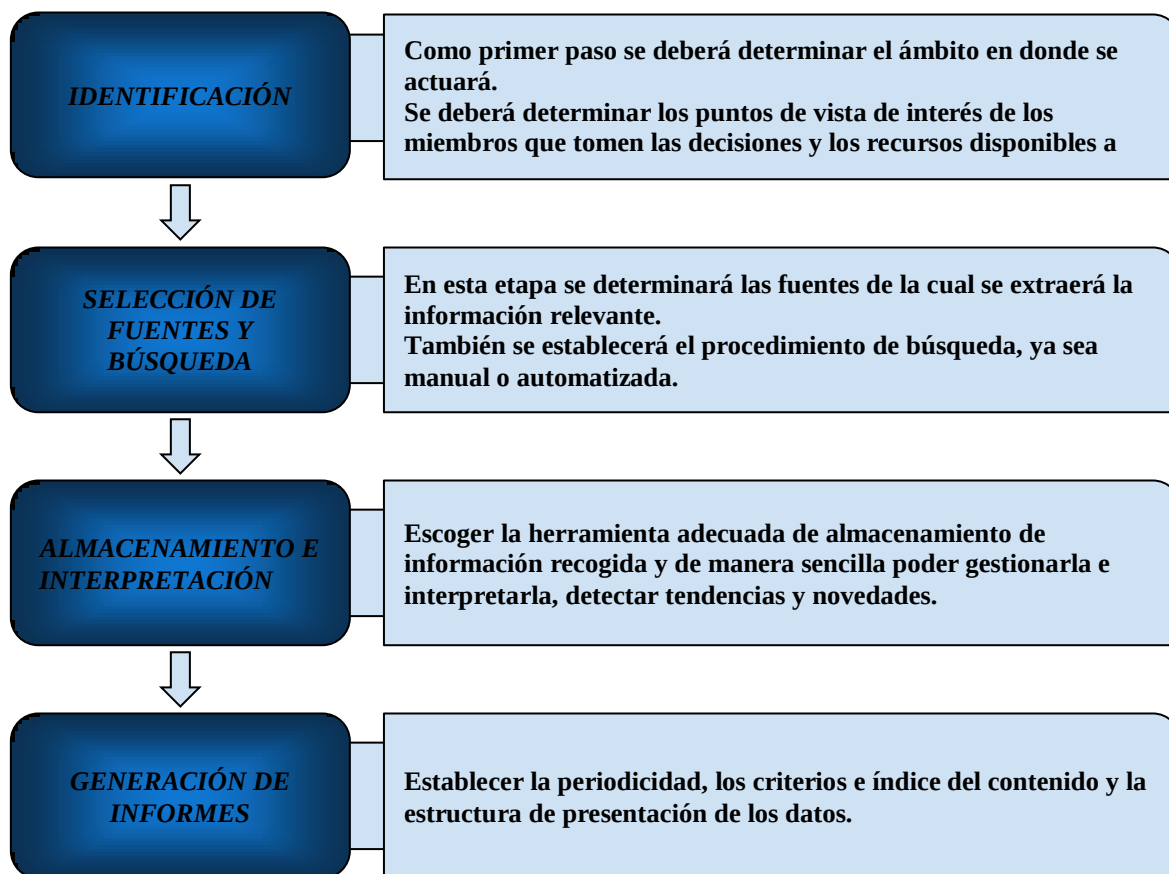
- Aplicar la metodología propuesta de VT en la empresa “El CONDE Maquinarias” del sector metalmecánico agroindustrial.
- Analizar los resultados generados en el uso de la VT y compararlos respecto a los resultados sin utilización de VT.
- Brindar en el corto plazo herramientas específicas de apoyo y demostrar la utilidad en base a resultados cuantificables.

Metodología.

Diagnóstico preliminar: conocer la posición actual de la empresa “El Conde Maquinarias”, que información dispone del entorno, cómo son sus procesos y qué tecnologías utiliza.

Método a utilizar: realizado el diagnóstico preliminar, aplicar la metodología propuesta, utilizando como referencias: las normas IRAM-50.520:2017 (Argentina) y UNEN 16.606 (España).

Se plantea una estructura básica compuesta de cuatro pasos:



Resultados: se confeccionarán indicadores para medir cuantitativamente la evolución de la empresa.

Resultados esperados.

Se espera que en un período del corto a mediano plazo “El Conde Maquinarias” pueda implementar satisfactoriamente las técnicas ofrecidas y diferenciarse en el mercado competitivamente.

A largo plazo se espera que la propuesta metodológica sea material de referencia hacia aquellas empresas que desean utilizar estas herramientas. Brindando la formación, información y los medios para llevar a cabo la profesionalización en el área. Colaborando, desde lo básico en el armado de la estructura, hasta el arribo de resultados concretos.

Agradecimientos

Los autores expresan enorme agradecimiento a la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario de la Pontificia Universidad Católica Argentina (UCA-campus Rosario) por el apoyo brindado para la ejecución de este proyecto. También agradecemos a la a los evaluadores externos que amablemente dieron el visto bueno al proyecto.

Referencias bibliográficas

- Colección mi+d, Intec, plan regional de ciencias y tecnología de la comunidad de Madrid.
- Fundación COTEC para la innovación tecnológica, Vigilancia Tecnológica, Primera edición 1999.
- Guía Nacional de Vigilancia e Inteligencia Estratégica, VeIE: buenas prácticas para generar sistemas territoriales de gestión de VeIE edición 2015
- GPT Vigilancia Tecnológica Metodologías y Aplicaciones Edición N° 13 – Julio de 2012

- AENOR (2011). Gestión de la I+D+i: Sistema de vigilancia tecnológica e inteligencia competitiva. Madrid: UNE 166006.
- www.researchgate.net/publication/277772834_Vigilancia_Tecnologica_e_Inteligencia_Competitiva
- Cotec 15, Estudio de VT e IC. Su potencial para empresas españolas. http://informecotec.es/media/15_Est15_Vig_Tec_Intelg_Competiti.pdf
- Tecnología e Innovación en la Empresa, Ediciones UPC, Pere Escorsa Castells, edición 2001.
- SCIP - Strategic and Competitive Intelligence Professionals
- Gestión de la I + D + i: Sistema de Vigilancia Tecnológica e Inteligencia Competitiva, norma Española UNE 166006, 2011.

Adsorción y reducción catalítica de óxidos de nitrógeno sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Investigadores: Diana Hamann, Sabrina Hernández Guance, Oscar Caráttoli

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

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

Resumen

Se estudió la adsorción de monóxido de nitrógeno (NO) y de dióxido de nitrógeno (NO_2) sobre el catalizador soportado $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, en presencia de metano. Se evaluó la presencia de distintas especies químicas adsorbidas y las energías involucradas, mediante cálculos mecanocuánticos.

Palabras clave: Catalizador soportado, óxido de cromo, NOx, dióxido de azufre, teoría del funcional densidad.

Abstract

Adsorption of nitrogen monoxide (NO) and nitrogen dioxide (NO_2) on supported catalyst $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ was studied in the presence of methane. Different adsorbed chemical species and the energies involved were evaluated by means of quantum mechanical calculations.

Keywords: Supported catalyst, chromium oxide, NOx, sulphur dioxide, density functional theory.

1. Introducción

Las superficies de los óxidos de metales de transición son de gran interés en el campo de la catálisis y la corrosión, y han sido utilizadas con el fin de eliminar moléculas contaminantes de la atmósfera [1,2]. Entre éstas el SO_2 es uno de los productos emitidos a la atmósfera proveniente de fuentes naturales y antropogénicas que puede convertirse en lluvia ácida. En las chimeneas industriales, la reducción del SO_2 ocurre por reacción con metano, a la vez que este último es oxidado a CO_2 por el O_2 . Por lo tanto es de interés el estudio de estas reacciones, así como el desarrollo de catalizadores para la oxidación de metano en presencia de SO_2 y O_2 .

Dentro de los NOx, el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2) 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. El dióxido de nitrógeno interviene en reacciones que llevan a la formación de ozono troposférico, constituyente del smog fotoquímico.

En trabajos anteriores [3 - 10], estudiamos los óxidos de metales de transición: Co, Ni, Fe, V, Mn, Cr y Mo, soportados en alúmina y seleccionamos el $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ por su mayor capacidad de retención, resistencia térmica y mecánica, y su posibilidad de regeneración, a escala de laboratorio y de planta piloto.

También determinamos experimentalmente las energías de activación de las reacciones mencionadas, bajo condiciones estequiométricas, sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [7, 8, 9]. Concluimos que la presencia de SO_2 favorece la oxidación de CH_4 , disminuyendo la energía de activación.

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, las energías involucradas, y los parámetros de las reacciones. En este trabajo, presentamos resultados teóricos basados en la teoría de Funcional Densidad sobre la interacción del SO_2 con metano y oxígeno sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Las investigaciones se realizaron utilizando el programa de simulación VASP (Viena Ab-initio Simulation Package). Los cálculos se llevaron a cabo en una supercelda, cuyas dimensiones son: base romboide 1×1 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. 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.

2. Materiales y métodos

2.1. Fase experimental

Se utilizó un reactor de lecho fijo, compuesto por una columna de acero, vertical de 12,5 mm de diámetro interno. En el interior de la columna se coloca suspendido un receptáculo del mismo metal, de fondo cribado, donde se ubica el catalizador entre dos capas de lana de cuarzo (Fig. 1).

Los gases reactivos: NO, NO₂, y CH₄ así como el N₂ 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 NO₂ empleando un medidor MultiRAE2 con bomba y sensores electroquímicos, de resolución de 0,5 ppm para NO y de 0,1 ppm para NO₂. La concentración de CO₂ se determina con un medidor por difusión TES 1370 NDIR de resolución 1 ppm.

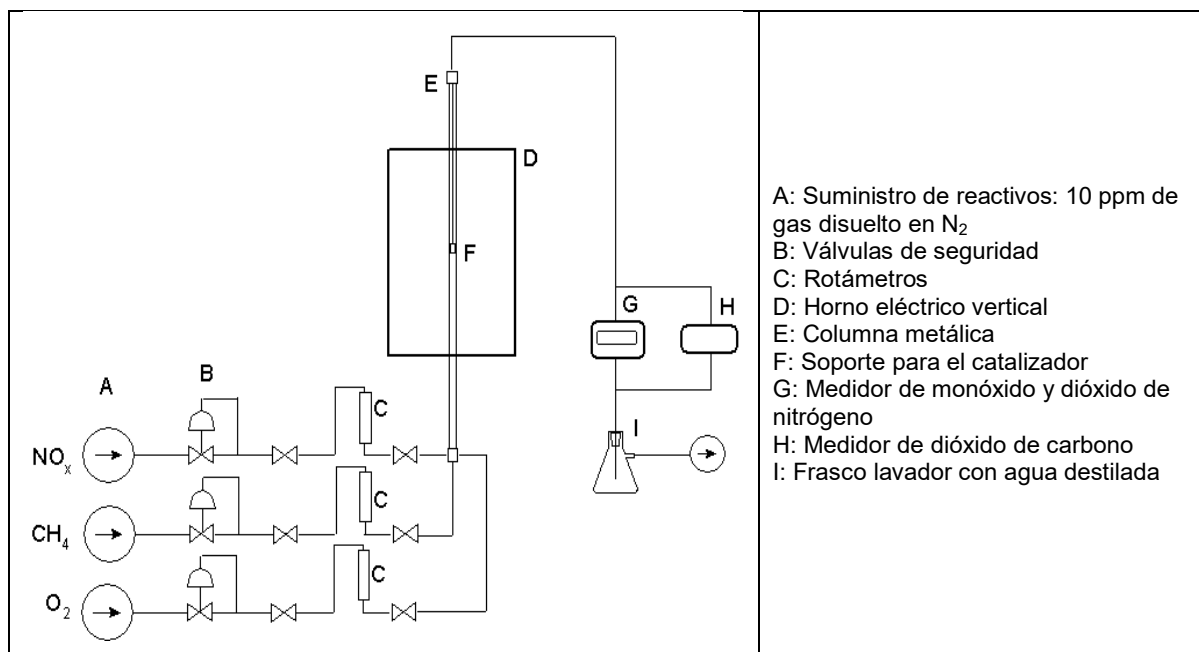


Fig. 1: Esquema del equipo empleado

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 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 [5].

Como se mencionó anteriormente [11], los espectros FTIR de muestras de catalizador corresponden al Cr₂O₃, con absorciones debidas a hidroxilos sobre metal (3200-3600cm⁻¹).

2.2. 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), 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) [14-17]. Hay un acuerdo general entre los las diferentes metodologías en las cuales la superficie se somete a

fuertes relajaciones verticales. La elección de la cara (0001) se debe a que el Cr_2O_3 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 973K.

Sobre esta superficie se estudió la adsorción individual y en simultáneo de las moléculas SO_2 , CH_4 y O_2 .

Los cálculos 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). Las energías de intercambio y correlación se calcularon mediante la aproximación de densidad local (LSDA) en la forma de Perdew-Zunger. Se toman en cuenta los efectos de correlación electrónica por un término tipo Hubbard. En el método DFT+U se emplearon los valores de $U = 5$ y $J = 1$ [16]. 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.

3. Desarrollo de las experiencias

Adsorción (A): Se trabajó a 673K (400°C) para las adsorciones, con pasaje de NO, NO_2 y CH_4 .

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 NO, NO_2 y CO_2 en función de la temperatura.

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].

4. Resultados y discusión

4.1. Experiencias

Se realizaron adsorciones de NO (0,0-1,0 ppm) y de NO_2 (11-19 ppm) con y sin pasaje de metano en la relación de flujos obtenida en experiencias anteriores.

En la respectiva desorción de cada muestra se midieron las cantidades desprendidas de NO y NO_2 a medida que aumentaba la temperatura. Los resultados se listan en la Tabla 1.

Tabla 1: Experiencias realizadas

Tipo	Exp.	Tiempo horas	T °C	Adsorciones					Desorciones		Flujos, ml/min			
				NO ingre- sante, mg	NO salida, mg	NO_2 ingre- sante, mg	Masa exceso NO, mg	Efic. NO_2 (%)	Masa NO, mg	Masa NO_2 , mg	NO_x	CH_4	O_2	N_2
A	30	7,5	400	0,1092	0,1841	4,0709	0,0749	100			250			
D	31	2,25	h. 750						0,0006	0,0203				250
A	32	7	400	0,0655	0,1310	1,7783	0,0655	100			250			
D	33	3,5	h. 800						0,0011	0,0153				250
A	34	3	400	0,0289	0,0203	1,2744	-0,0086	100			200	50		
A2	35	1,75	400	0,0164	0,0242	0,5726	0,0078	100			200	50		
D	36	2,75	h.720						0,0056	0,0052				250
A	37	5,25	400	0,0000	0,0476	0,6178	0,0476	100			200	50		
D	38	2,5	h.750						0	0				
A	39	2	400	0,0000	0,0257	0,1913	0,0257	100			170	50	30	
D	40	2	h.750						0	0				250

4.2. Experiencias de adsorción

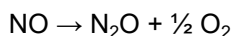
Cuando se hacen pasar simultáneamente NO y NO_2 , este último compuesto se retiene o convierte con eficiencia del 100%, no observándose salida del mismo desde la columna.

Sin embargo se mide salida de NO en mayor cantidad que la masa ingresante del mismo.

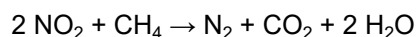
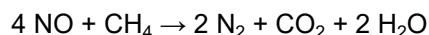
El NO₂ puede descomponerse en la columna según la reacción:



La masa de NO medida que sale es menor que la calculada por esta reacción, por lo que parte del NO₂ podría quedar adsorbido sobre el catalizador, o bien el NO formado puede desproporcionar según la reacción:



El metano reduce al monóxido y al dióxido de nitrógeno según las siguientes reacciones [12]:



Cuando se hace pasar simultáneamente metano, con relación molar entre NO₂:CH₄ de 1,2:1, se reduce ligeramente la relación en masa entre el NO (salida) y el NO₂ ingresante.

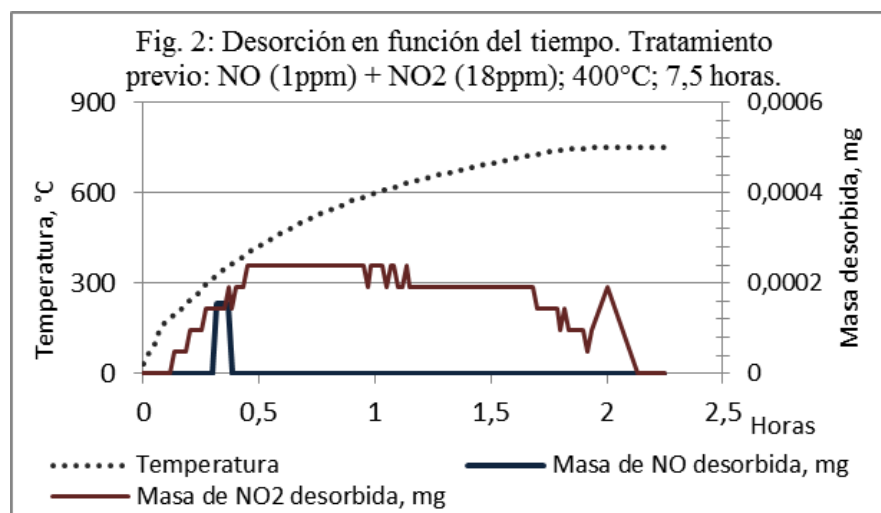
La presencia de O₂ aumenta la relación NO(salida)/NO₂(ingresante) más que todas las otras composiciones, aunque no ingrese NO.

No se observa salida de CO₂ en las adsorciones.

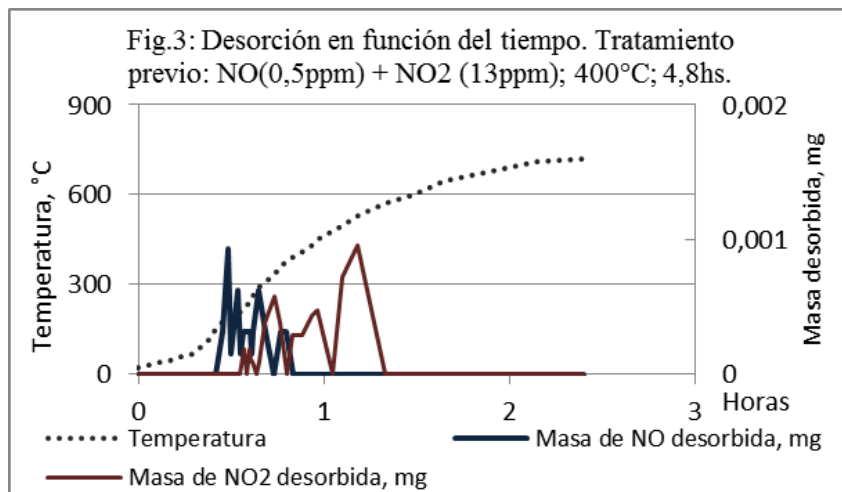
4.3. Experiencias de desorción

Las desorciones de NO se producen en intervalos de temperatura definidos, entre 523-653K (250-380°C), mientras que la desorción de NO₂ se extiende en un amplio rango de temperaturas desde 473K a 1073K (200°C a 800°C).

Las muestras con sólo pasaje de NO_x desorbieron de 0,5 a 0,9% de la masa de NO₂ ingresante en las respectivas experiencias de adsorción; esta desorción se extiende en un amplio rango de temperaturas hasta 1073K (800°C), como se ve en la Fig. 2, o también con desorción incompleta a esa temperatura.



Las muestras con pasaje simultáneo de NO_x y CH₄ desorbieron entre 0 y 0,3% del NO₂ ingresante en las adsorciones, siendo la desorción completa a la temperatura de 803K (530°C) (Fig.3).



Esto indica que el NO₂ pudo haber sido retenido como nitritos o nitratos superficiales. Sin embargo, las especies NO_x permanecen adsorbidas en forma estable sobre Cr₂O₃ sólo hasta temperaturas de 373-673K (100 a 300°C) [13].

Dos de las muestras con pasaje simultáneo de NO_x y CH₄ evidenciaron salida de NO en las adsorciones pero no presentaron desorción de NO_x. No se observa salida de CO₂ en las desorciones.

5. Fase computacional

Los cálculos se realizaron utilizando el programa VASP (Viena Ab-initio Simulation Package), definiendo 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. 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.

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.

Primeramente se optimizaron las estructuras de cada molécula aislada: son los "sistemas simples": SO₂ sobre Cr₂O₃ (0001), CO₂ sobre Cr₂O₃ (0001), CH₄ sobre Cr₂O₃ (0001) y O₂ sobre Cr₂O₃ (0001), en estado molecular y disociativo.

- SO₂ sobre Cr₂O₃: dos configuraciones de adsorción estables, con $E_a = -3,09$ y $-2,79$ eV.
- CO₂ sobre Cr₂O₃: configuración estable de $E_a = -0,8$ eV, valor bajo, correspondiente a una fisisorción.
- CH₄ sobre Cr₂O₃: no presenta configuraciones estables.
- O₂ molecular sobre Cr₂O₃: configuración estable con $E_a = -1,567$ eV. Como O₂ disociativo, la $E_a = -1,397$ eV.

Utilizando los resultados correspondientes a las geometrías más estables de estos sistemas, se adsorbieron moléculas de otras especies químicas, formando "sistemas compuestos":

- 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 O_2 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 O_2 adsorbida sobre Cr_2O_3 (0001).

- *CH_4 sobre O_2 disociativo adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001)*: se dispuso, en diferentes posiciones, una molécula de CH_4 sobre una molécula de O_2 adsorbida previamente en estado disociativo, sobre el sustrato en estudio. Se empleó la geometría más estable del sistema simple O_2 disociativo sobre Cr_2O_3 (0001). Se obtuvo la disociación de la molécula de metano, y la formación de especies OH y grupos metoxilo ($-O-CH_3$). La geometría más estable tiene una energía de -1.79 eV. La energía siguiente encontrada es de -1.4982 eV.
- *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.
- *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.

6. Conclusiones

Resultados experimentales:

- Cuando se hacen pasar simultáneamente NO y NO_2 , este último compuesto se retiene o convierte con eficiencia del 100%, no observándose salida del mismo desde la columna. Sin embargo se mide salida de NO en mayor cantidad que la masa ingresante del mismo.
- La presencia de O_2 aumenta la relación NO(salida)/ NO_2 (ingresante) más que en todas las otras composiciones, aunque no ingrese NO.
- En ninguna adsorción o desorción se observó salida de CO_2 .
- Las desorciones de NO se producen en intervalos de temperatura definidos, entre 523-653K (250- 380°C).
- La desorción de NO_2 se extiende en un amplio rango de temperaturas desde 473K a 1073K (200°C a 800°C) o incluso puede ser incompleta a esa temperatura.
- 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.
- Las muestras con sólo pasaje de NO_x desorbieron de 0,5 a 0,9% de la masa de NO_2 ingresante en las respectivas experiencias de adsorción.
- En muestras que tuvieron pasaje simultáneo de NO_x y CH_4 se desorbió entre 0 y 0,3% del NO_2 ingresante en las respectivas experiencias de adsorción.

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 ($R-O-CH_3$).
- El SO_2 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 O_2 en presencia de SO_2 , favorece la disociación del oxígeno para dar lugar a la formación de especies sulfito.
- El O_2 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.

7. Referencias

1. Somorjai, G.A. y Li, Y.: *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. Second Edition, 2010 John Wiley & Sons Inc. New Jersey, USA .
2. Lee, D.W. y Yoo, B.R.: *Advanced metal oxide (supported) catalysts: Synthesis and applications*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 3947–3959 (2014)
3. 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*. Energieia N° 1, 49-58. Facultad de Química e Ingeniería, UCA Rosario, Argentina (2003).
4. Coria, I.D.; S. Medina, S.; Caráttoli, O.: *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 (2006).
5. Coria, I.D.; Caráttoli, O.; Hernández Guance, 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*, Energieia N°5, 30-39. Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2007).
6. Coria, I. D.; Carattoli, O.; Hernández Guance, 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*. Energieia, N°10, 10-23. Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2012).
7. Hernández Guance, S.: *Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ en presencia de CH₄ y O₂ a altas temperaturas*. Tesis Doctoral, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas 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 Cr₂O₃ after SO₂ chemisorption*. Surface Science, 605 (2011) 489-493.
9. Hernandez Guance, S. N., Coria, I. D, Irurzun, M. I., Mola, E. E., Chemical Physics Letters 660 123-126 (2016).
10. Coria, I. D.; Carattoli, O.; Hernández Guance, S.; Hamann, D.: *“Estudio a escala laboratorio y planta piloto, de la adsorción de NO y SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ a altas temperaturas, provenientes de fuentes fijas”* Energieia, N°13. Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2015).
11. Hamann, D.; Hernández Guance, S.; Carattoli, O.: *Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de los NOx sobre Cr₂O₃/γ-Al₂O₃ en presencia de gases de efecto invernadero*. Energieia N°14, 37-47. Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2016).
12. Desai, A.J.; Lombardo, E.A.; Kovalchuk, V.I. y d'Itri, J.L.: *Interaction of CH₄ with NO and NO₂ over Pt-ZMS-5 in the absence of O₂*. Catalysis Letters Vol 72, N. 1-2, 2001.
13. Hadjiivanov, K.: *Identification of neutral and charged NxOy surface species by IR spectroscopy*. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 42:1-2, 71-144 (2000).
14. Cline, J., Rigos, A., Arias, T., *Ab Initio Study of Magnetic Structure and Chemical Reactivity of Cr₂O₃ and Its (0001) Surface*. J. Phys. Chem. B 104 6195-6201 (2000).
15. Wang, X., Smith, J., *Surface phase diagram for Cr₂O₃ (0001): Ab initio density functional study*. Phys. Rev. B 68 201402 (2003).
16. Rohrbach, A., Hafner, J., Kresse, G., *Ab initio study of the (0001) surfaces of hematite and chromia: Influence of strong electronic correlations*. Phys. Rev. B 70 125426 (2004).
17. Shi, S., Wysocki, A., Belashchenko, A., *Magnetism of chromia from first-principles calculations*. Phys. Rev. B 79 104404 (2009)

Diseño y modelización de equipo para el estudio del secado convectivo de granos de origen agrícola.

Design and modeling of equipment for the study of the convective drying of grains of agricultural origin.

DIRECTOR: Dr. Francisco Casiello, **CODIRECTOR:** Ing. Oscar Galaretto

Grupo de Trabajo:

Ing. Oscar Galaretto, Ing. Cristian Mazzolini, Ing. Ana M. Farias, Ing. Germán Castagnani

PROYECTO: *Diseño y modelización de equipo para el estudio del secado convectivo de granos de origen agrícola. AÑO: 2018*

Resumen. En el presente trabajo se evaluará el diseño para construcción de una secadora de granos piloto con el fin de realización de estudios y ensayos para identificar posibles ahorros de energía durante el proceso en las diferentes condiciones ideales a los efectos de tener un valor de referencia al momento de la operación.

Este proyecto forma parte de un proyecto de investigación institucional más amplio, denominado "Optimización de energía en procesos de post cosecha de granos de origen agrícola", dirigido a desarrollar temas vinculados a la actividad industrial en la zona núcleo agropecuaria, donde se encuentra ubicada la Facultad. El interés por estudiar la problemática de esta actividad proviene de advertir que, en la literatura especializada se admite como normal un consumo de 1.500 a 2.000 kcal/kg de agua eliminada, mientras que el calor necesario para evaporar 1 kg de agua es del orden de 550 kcal. Aún admitiendo que la ruptura de enlaces a nivel molecular puede requerir mayor energía que la de una evaporación simple, la diferencia amerita intentar un abordaje sistemático del tema.

Particularmente en este caso se analizará el problema de la regulación de la temperatura de entrada de aire, en función de las temperaturas de bulbo seco y húmedo del aire ambiente. Estos valores, basados en una comprensión mas profunda de los fenómenos de transferencia involucrados debe ayudar a lograr diseños y procesos que tengan el ahorro de energía que, como se sabe, es muy importante en esta etapa de la industrialización de granos.

Palabras clave: Secadoras industriales, optimización energética, granos de origen agrícola.

Abstract. In this paper the design for construction of a pilot grain dryer will be evaluated in order to carry out studies and tests to identify possible energy savings during the process in the different ideal conditions in order to have a reference value at the moment of the operation.

This project is part of a broader institutional research project, called "Optimization of energy in post-harvest processes of grains of agricultural origin", aimed at developing topics related to industrial activity in the agricultural and livestock core zone, where the Faculty. The interest in studying the problem of this activity comes from noticing that, in the specialized literature, a consumption of 1,500 to 2,000 kcal / kg of water eliminated is accepted as normal, while the heat necessary to evaporate 1 kg of water is of the order of 550 kcal. Even admitting that the breaking of bonds at the molecular level may require more energy than that of a simple evaporation, the difference deserves to attempt a systematic approach to the subject.

Particularly in this case the problem of the regulation of the air inlet temperature will be analyzed, depending on the dry and humid bulb temperatures of the ambient air. These values, based on a deeper understanding of the transfer phenomena involved, should help achieve designs and processes that have the energy savings that, as is known, is very important in this stage of grain industrialization.

Keywords: Industrial dryers, energy optimization, grains of agricultural origin.

Objetivo general

- ✓ Diseñar y Modelizar una secadora de granos.

Objetivos Específicos

- ✓ Construir equipo de secado piloto.
- ✓ Puesta en marcha y operación de secadora
- ✓ Aplicar algoritmos de control básicos.

1.- ANTECEDENTES

Khatchatourian, Vielmo & Bortolaia¹ desarrollaron un modelo matemático, algoritmos y un programa en computadora para simular el funcionamiento de secadores de granos de flujo cruzado. Describen los procesos de transferencia de masa y de calor mediante un sistema de cuatro ecuaciones diferenciales parciales no lineales; que resuelven a través del método de MacCormack con tiempo fraccionado. Utilizaron el método de Neumann para determinar convergencia. Computarizaron las variables de proceso, incluidas en estas ecuaciones, mediante el uso de ecuaciones auxiliares semi-empíricas obtenidas a partir de datos experimentales de secado de grano en capa delgada. El equipo que desarrollaron para obtener estos datos les permitió variar los valores iniciales de humedad, temperatura y velocidad del aire. Realizaron simulaciones utilizando varios programas de control para determinar el impacto en el consumo de energía y el funcionamiento del secador de flujo cruzado al recircular aire gastado procedente de varias etapas del secador. Utilizaron un proceso iterativo para determinar las condiciones iniciales a la entrada de cada sección del secador. Utilizaron simulaciones computarizadas para evaluar la distribución no uniforme de la temperatura y del contenido de humedad en los secadores, la duración del proceso de secado y la eficiencia energética para cada geometría y programa de control.

A. G. Barbosa de Lima y otros² se enfocan en el secado de sólidos húmedos en secadores de flujo cruzado (sistema de secado continuo) con particular referencia a los granos. Presentan, con detalles, tópicos relacionados al grano, principios del secado, tipos y selección de secadores, y modelos de secado. Presentan y discuten un modelo matemático de un secador de flujo cruzado, considerando la influencia de la porosidad del lecho y términos temporarios. Resuelven numéricamente las ecuaciones de conservación gobernantes, usando el método de los volúmenes finitos. Para analizar la influencia de los principales parámetros de secado en la calidad del producto al final del proceso, presentan resultados de humedad promedio y temperatura del aire y temperatura y contenido de humedad del sólido a lo largo del proceso, que analizan y comparan con datos experimentales.

Según Marinos-Kouris y otros³ el uso de computadoras para realizar simulaciones de procesos en ingeniería química ha dirigido el desarrollo de herramientas de software que realizan los cálculos más tediosos en el campo de análisis de procesos, modelos matemáticos y diseño. En el caso de secaderos, estos aspectos de programación matemática pueden ser tratados de forma sencilla. Presentan y analizan modelos matemáticos de todos los modelos de secaderos convectivos más usados. Discuten ampliamente las propiedades termofísicas y de transporte de materiales y del aire involucrado en el desarrollo de los modelos matemáticos. Esbozan y discuten la simulación de los procesos de secado convectivo facilitado por la tecnología de las computadoras modernas. Describen y realizan diseños de secaderos industriales convectivos a través de las herramientas de simulación desarrolladas. Introdujeron técnicas de diseño que permiten obtener información de resultados de diseño de parámetros de proceso y de variables de varios niveles, para integrarlas en curvas de diseño que arrojan valores de estructura del secadero y condiciones de operación óptimas, relacionadas con el costo.

Torrez N. y otros⁴ estudiaron el secado de granos en secaderos de lecho móvil y flujo cruzado, teórica y experimentalmente. Analizaron dos configuraciones diferentes de secaderos, un secadero con distribución de aire central y otro con múltiples ingresos de aire. La información experimental la obtuvieron en secaderos a escala piloto. Desarrollaron un modelo matemático para simular el proceso. Utilizaron el concepto de velocidad de secado relativa para contabilizar áreas que obstaculicen el secado. Para contabilizar las incertidumbres del área de contacto y de los coeficientes de transferencia encontrados en la literatura, utilizaron un factor ajustable, específico para los secaderos. Consideran que encontraron concordancia bastante buena entre los resultados experimentales y las simulaciones. Las simulaciones mostraron que la distancia entre el ingreso del aire y los dispositivos de salida, la relación entre los flujos de aire y de sólido, y la relación entre la altura del secadero y su sección transversal tienen mucha influencia en el proceso. Según ellos, el modelo matemático puede ser una herramienta útil para explorar el

proceso y optimizar este tipo de secaderos.

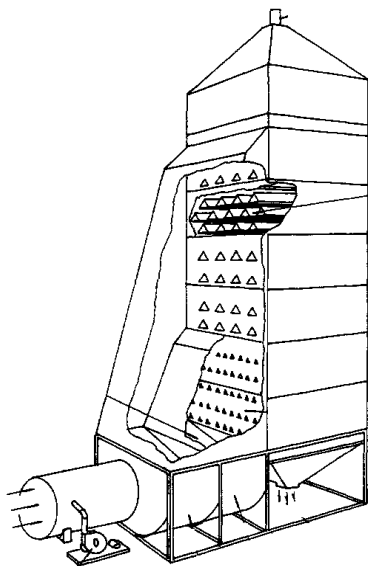
L. Vázquez-Chávez y otro⁵, secaron, en un secador de lecho fluidizado, dos variedades de trigo a diferentes temperaturas y analizaron la calidad final del trigo en cada caso. El secado es un proceso que disminuye la humedad de los granos y contribuye a conservarlos. No obstante, cuando el secado se lleva a cabo sin control adecuado de la temperatura, la calidad del trigo puede perderse la mayoría de las veces, sin alteración visual del grano. Para esta investigación utilizaron un equipo secador de lecho fluidizado a nivel de planta piloto, y trabajaron con dos variedades comerciales de trigo, con diferentes contenidos de humedad inicial y diversos tiempos y temperaturas de secado.

Generalmente el secado del grano suele convertirse en un cuello de botella para la industria ya que, además de ser costoso, es potencialmente peligroso para la calidad del grano. Es por ello que las instalaciones de secado representan inversiones importantes. Del total de la energía utilizada en el proceso de producción de granos, el secado insume alrededor del 50%. Tomando en cuenta estos dos factores, calidad y consumo de energía, se puede apreciar claramente la importancia que adquiere este proceso. Además, el creciente impacto económico y ambiental derivado del uso de combustibles fósiles hacen del secado de granos una práctica de gran importancia técnico-económica, por lo que la industria ha intensificado la búsqueda de soluciones para mejorar el rendimiento de las secadoras de granos.

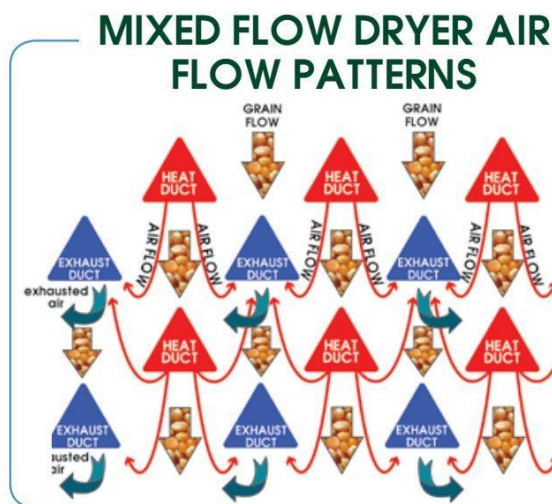
El interés de este proyecto, sin embargo, se centra en la determinación del consumo energético durante el proceso de poscosecha y el diseño de acciones tendientes a la minimización de este consumo. A pesar de que el secado es uno de los procesos más empleados a nivel industrial, todavía se desconocen muchos aspectos relacionados con las etapas y los mecanismos aplicados en el mismo. Esto se debe en gran parte a la complejidad de la estructura de los materiales a secar.

2.- FABRICACION DEL EQUIPO

El equipo que construiremos será una secadora vertical de flujo mixto, también llamada de caballetes, que tiene como elemento principal, en las zonas de secado y enfriamiento, un conjunto de conductos en forma de V invertida, por dónde circula el aire caliente o frío.



Conjunto armado de referencia



Detalle del flujo de granos sobre caballetes

El diseño y la difusión de este tipo de secadoras se ha originado por la mejor uniformidad de secado que manifiestan en comparación con otros tipos de máquinas. Esta superioridad se explica porque estas secadoras aplican el flujo cruzado y también los principios de flujo concurrente y contracorriente.

El grano se introduce por la parte superior y se descarga en forma continua o intermitente por la parte inferior, permaneciendo constantemente llenas todas las secciones del equipo. Las operaciones de secado y enfriamiento se efectúan en forma simultánea e ininterrumpida durante el tiempo de residencia de la carga.

El calor necesario para evaporar el agua contenida en el cereal es suministrado por un banco de resistencias eléctricas que se ocupa de calentar el flujo de aire que un forzador toma del ambiente e introduce en la cámara de entrada del equipo, de manera más limpia y segura que si se hiciera mediante la quema de un combustible líquido o gaseoso.

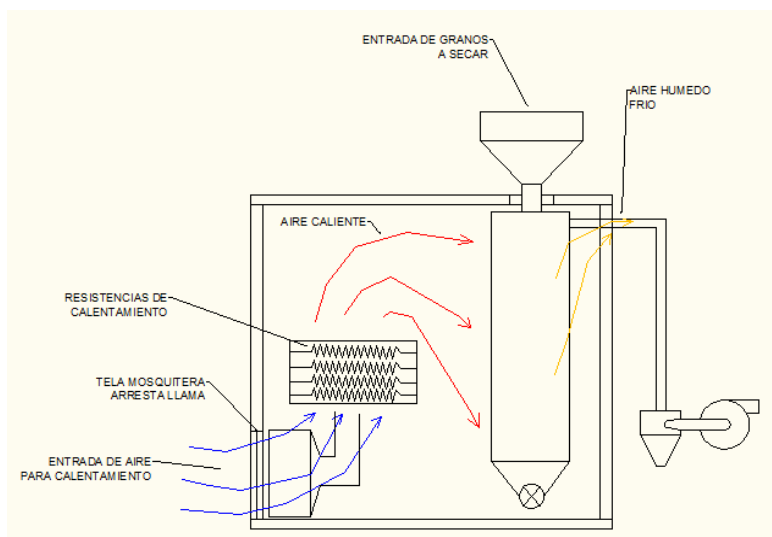


Diagrama de flujo de aire dentro del equipo

2.1.- Detalles de la construcción

Para la implementación de la construcción se reutilizarán equipos y partes donadas a la Facultad por empresas de la zona. Estos equipos serán adaptados a las necesidades específicas del diseño de la secadora por alumnos que participan del proyecto.

Partes componentes básicas

- ✓ Calentador eléctrico
- ✓ Lecho prismático
- ✓ Tolva de carga
- ✓ Boquilla de salida
- ✓ Ventilador para mov.de aire caliente
- ✓ Filtro ciclónico
- ✓ Estructura/cuerpo soporte de secado.

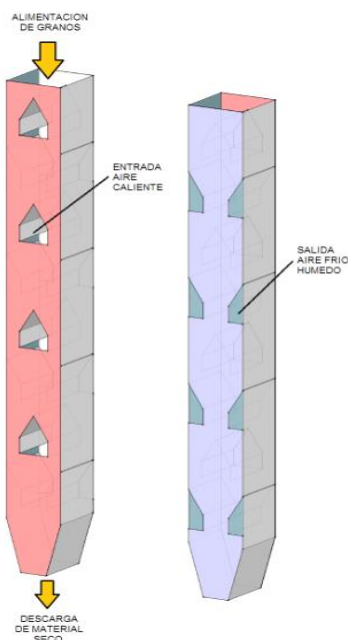
Una secadora convencional de este tipo, correctamente construida, utilizada y mantenida tiene un consumo energético de poco más de 1000 kcal/kg de agua evaporada. Esta cantidad se compone aproximadamente de la siguiente manera:

Calor necesario para la evaporación de 1 kg de agua	600 kcal
Pérdida por el calor sensible que se va en el aire usado	300 kcal
Perdidas de calor por conducción, radiación y convección hacia el exterior	30 kcal
Pérdida por el calor transportado por el grano	80 kcal
Total	1010 kcal

La descarga de granos será facilitada por un mecanismo de sin fin accionado por un motoreductor eléctrico cuyo control de velocidad será fundamental para determinar el tiempo de permanencia de la carga dentro del equipo.

Por su parte, el aire húmedo en la salida del equipo se hace pasar por un filtro ciclónico a los efectos de suprimir el polvillo en suspensión que pudiera arrastrarse luego de su intercambio de

calor con el grano.



Flujo del grano en lecho de secado

En etapas posteriores a este trabajo se avanzara con el desarrollo de un sistema de automatización de la operación del equipo.

Durante esta etapa de diseño en particular ciertas partes del equipo, se tendrán en cuenta factores importantes que hacen a la preservación de la calidad del grano que se introduce en el proceso, como ser fisuras y roturas producidas por cambios bruscos de temperatura y daño mecánico, pérdida del poder germinativo, aumento del nivel de impurezas, etc.

2.2.- Variables de control

- ✓ Cantidad de aire - Caudal
- ✓ Temperatura aire caliente – (Resistencias de calentamiento)
- ✓ Temperatura del lecho de granos
- ✓ Tiempo de residencia – (Velocidad de circulación del grano en el lecho)
- ✓ Humedad de entrada de granos
- ✓ Humedad de salida de granos

3.- Obtención de ecuaciones para determinar la velocidad límite de la partícula de finos en suspensión dentro del lecho de granos.

En una secadora por gravedad los gases de secado circulan a través de un lecho móvil formado por partículas sólidas, las cuales son introducidas por la parte superior y removidas por la parte inferior de la secadora. Las dos fases, la sólida y la gaseosa, fluyen. El sólido está sumergido y rodeado por el fluido y existe una velocidad relativa entre las dos fases.

Para que una partícula se mueva a través de un fluido, se requiere la existencia de una diferencia de densidad entre la partícula y el fluido y una fuerza externa que comunique a la partícula un movimiento relativo respecto del fluido, que, en este caso, es la gravedad.

Sobre una partícula que se mueve a través de un fluido actúan tres fuerzas: una fuerza externa, de gravedad o centrífuga; la fuerza de flotación, que actúa paralela a la fuerza externa pero en dirección opuesta; y la fuerza de frotamiento, que aparece siempre que existe movimiento relativo entre la partícula y el fluido. Cuando la dirección del movimiento de la partícula respecto del fluido no es paralela a la dirección de las fuerzas externas y de flotación, la fuerza de frotamiento forma un ángulo con las otras dos. En este caso, que recibe el nombre de movimiento bidimensional, y el

frotamiento hay que expresarlo en función de sus componentes.

Durante el año 2017 se realizó búsqueda bibliográfica y traducción de artículos y capítulos de libros, que permitan la revisión de las ecuaciones básicas del flujo de fluidos y de las leyes elementales de la física y de la química aplicables al flujo de un fluido a través de un lecho sólido móvil, con movimiento bidimensional.

Durante el transcurso de este año se profundizará sobre lo visto el año anterior, con el objetivo de obtener ecuaciones que permitan determinar la velocidad límite de la partícula en sedimentación libre y en sedimentación impedida; la velocidad del fluido, la caída de presión y el rozamiento sobre las partículas en movimiento, completamente suspendidas, es decir, cuando la suspensión se comporta como un lecho fluidizado.

4.- INTERPRETACION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los avances realizados hasta el momento nos permiten pensar que es posible la modelización y construcción de un equipo piloto para utilizar en laboratorio y así luego de la operación en condiciones normales sacar conclusiones a medida que se modifiquen las variables.

De la misma forma el análisis de las partículas de finos que se mueven a través de un fluido nos permitirá entender y mejorar la seguridad operativa al momento de separarlos del flujo de granos propiamente dicho.

Entonces con la construcción de la planta piloto tendremos la posibilidad de validar o ajustar las ecuaciones matemáticas para poder reproducir fielmente el comportamiento del grano dentro del equipo cuando se realiza el proceso de secado.

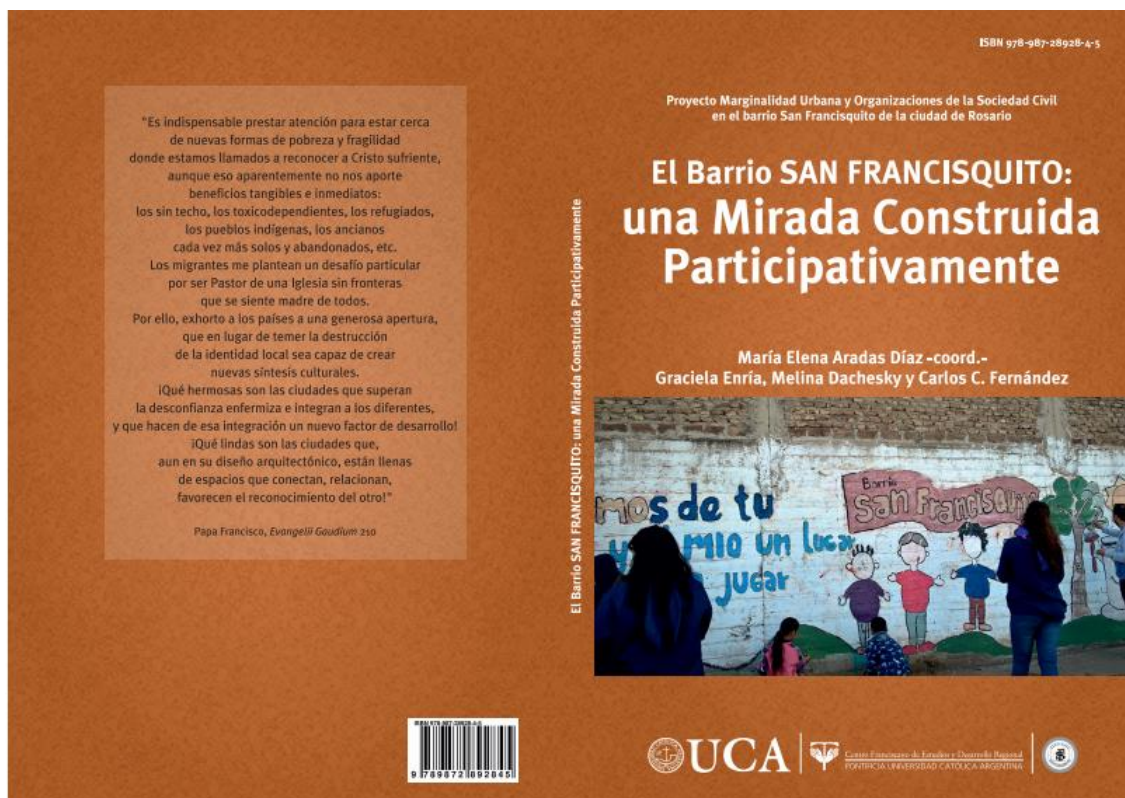
Para concluir entendemos si en su conjunto logramos el control de las variables del proceso esto nos llevara a la Optimización de energía en procesos de post cosecha de granos de origen agrícola.

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 bibliográficas:

1. O.A. Khatchatourian, H.A. Vielmo, L.A. Bortolaia. "Modelling and simulation of cross flow grain dryers". Bio systems engineering, Vol. 116 (2013), pp. 335-345 - Journal Homepage: www.elsevier.com/locate/issn/15375110
2. A. G. Barbosa de Lima, R. P. de Farias, S. R. Farias Neto, E. M. A. Pereira and J. V. da Silva. "Transport Phenomena and Drying of Solids and Particulate Materials" – Chapter: "Grain Drying Simulation: Principles, Modeling and Applications", p.p. 45-67 - Federal University of Campina Grande - Campina Grande - Brazil (2014) - ISSN 1869-8433 - ISSN 1869-8441 (electronic) - ISBN 978-3-319-04053-0 - ISBN 978-3-319-04054-7 (eBook).
3. Marinos-Kouris, D., Maroulis, Z. B., & Kiranoudis, C. T. (1998). "Modeling, simulation and design of convective industrial dryers" Drying Technology, 16(6), 993-1026.
4. Torrez, N., Gustafsson, M., Schreil, A., & Martínez, J. (1998). "Modeling and simulation of a crossflow moving bed grain dryers". Drying Technology, 16, 1999-2015.
5. L. Vázquez-Chávez y M. Vizcarra-Mendoza. "Secado por lecho fluidizado del trigo y su calidad". Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol. 7, No. 2 (2008) 131-137
6. Dios, Carlos Alberto de, Secado de granos y secadoras, 2a ed., Ed. Hemisferio Sur, Buenos Aires, 2000
7. Catalogo ZANIN – MiniDry (Detalle técnico de maquinarias disponibles) ZANIN Flli s.r.l.



Proyecto Marginalidad urbana y organizaciones de la sociedad civil en el Barrio San Francisquito de la ciudad de Rosario.

El Barrio SAN FRANCISQUITO: Una Mirada Construida Participativamente

Urban marginality project and civil society organizations in the San Francisquito neighborhood of the city of Rosario.

The Barrio SAN FRANCISQUITO: A View Built Participatively

Autores: Aradas Díaz, María Elena; Enría, Graciela; Dachesky, Melina; Fernández, Carlos

Resumen. Este artículo contiene una síntesis de la publicación "El Barrio San Francisquito: una mirada construida participativamente" que da cierre al proyecto de investigación Marginalidad Urbana y organizaciones de la sociedad civil en el Barrio San Francisquito. En la misma, compartimos los enfoques teóricos metodológicos y los principales hallazgos del proyecto. El marco teórico considera cuatro ejes analíticos: marginalidad urbana, capacidades del desarrollo humano, organizaciones de la sociedad civil (OSC) y justicia ambiental, en el marco del desarrollo humano. Desde estos ejes se incorporan asimismo temáticas de los contextos conceptuales de segregación y fragmentación territorial, del derecho a la ciudad, autonomía y agencia de los más marginados. Con estas perspectivas se ahonda en el objeto de estudio, población barrial y organizaciones, desde una comprensión multidimensional de la pobreza y con la dimensión medioambiental como eje transversal. La metodología de investigación acción participativa, utiliza herramientas de recolección de datos con entrevistas-encuestas analizadas desde técnicas cuali- cuantitativas. Entre los resultados mas relevantes se menciona la desconfianza y la inseguridad, por lo que el desafío es continuar reconstruyendo el tejido social barrial, para lo cual como estrategia se inició un proceso interinstitucional denominado TEJIENDO REDES, constituyéndose en un dispositivo socioterritorial, que permita continuar las acciones y gestionar el "Derecho a la Ciudad", poniendo en valor los aportes, las capacidades y la institucionalidad barrial.

Palabras clave: Marginalidad urbana -organizaciones de la sociedad civil-participación.

Abstract. *This article contains a summary of the publication "El Barrio San Francisquito: a participatively constructed view" that closes the Urban Marginality research project and civil society organizations in the San Francisquito neighborhood. In it, we share the theoretical methodological approaches and the main findings of the project. The theoretical framework considers four analytical axes: urban marginality, human development capacities, civil society organizations (CSO) and environmental justice, within the framework of human development. From these axes are also incorporated the themes of the conceptual contexts of segregation and territorial fragmentation, of the right to the city, autonomy and agency of the most marginalized. With these perspectives, the object of study, neighborhood population and organizations is deepened, from a multidimensional understanding of poverty and with the environmental dimension as a transversal axis. The methodology of participatory action research uses data collection tools with interviews-surveys analyzed from qualitative techniques. Among the most relevant results is the mistrust and insecurity, so the challenge is to continue rebuilding the social fabric of the neighborhood, for which an interinstitutional process called TEJIENDO REDES was initiated as a strategy, constituting a socio-territorial device that allows continuing the actions and manage the "Right to the City", valuing the contributions, capacities and neighborhood institutionality.*

Keywords: *Urban marginality- civil society organizations- participation.*

"A mí el taller 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

La ciudad de Rosario es la segunda área metropolitana del país que registra una incidencia relevante de asentamientos y población residente en los mismos. Los datos de los estudios de los años 1992 y 1996, Castro, R; Franchelli, E. y Piccolo, E., indican que la conformación de los mismos comienza aproximadamente en la década del 50. En octubre de 1992, 19.000 familias vivían en asentamientos irregulares, con una población estimada de 95.000 personas, aproximadamente un 10% de la población. La ubicación de los mismos en la ciudad permite observar, que no solo se encuentran en zonas periféricas sino fundamentalmente integradas a la trama de la ciudad, conformando en algunos casos grandes poblados cercanos a zonas céntricas. La mayoría de los asentamientos se ubica sobre viejos trazos de vías del ferrocarril, pero también los hay sobre las vías en uso y otros terrenos fiscales y privados. La población que integra nuestras villas tiene déficit en la instrucción formal, especialmente en el tramo de edad que supera los 30 años, y la construcción es la actividad a la que los jefes de hogar se orientan fundamentalmente, según el estudio de 1996.

El presente libro contiene resultados del proyecto de investigación marginalidad urbana y organizaciones de la sociedad civil en el Barrio San Francisquito, en el período 2014 -2016, con la metodología de investigación acción participativa (IAP) que pretende el empoderamiento de los actores locales para modificar su realidad en forma comunitaria y solidaria.

El estudio que presentamos se realizó en el Barrio San Francisquito, comprendido entre las calles Francia, Avellaneda, Ocampo y Seguí. Según datos del último censo de población y vivienda 2010, el universo total lo constituyen 10500 viviendas sobre la que se calculó una muestra. Entre las características del barrio San Francisquito existe una población compuesta por sectores de clase media y obreros formada por inmigrantes europeos y criollos que a finales del Siglo XIX y comienzos del Siglo XX, se constituyeron y habitaron la zona dando origen al Barrio, ya a mediados del Siglo XX, comenzaron a establecerse en la zona migrantes internos atraídos por la gran influencia de la demanda laboral ejercida por el Mercado de Productores Fruti-Hortícolas, ubicado en Avenida 27 de Febrero desde Calle San Nicolás, Constitución y Alsina hasta Gdor. Virasoro. Su funcionamiento pleno tuvo lugar a comienzos de la década de 1960. En la década de 1970 tuvieron su esplendor en la zona pequeñas y medianas industrias representadas por talleres metalúrgicos, aserraderos y lavaderos de ropa. Esto también movilizó una gran cantidad de personas empleándose en las mismas. Las crisis económicas pauperizaron y empeoraron las

condiciones de vida de estos nuevos vecinos. A ello se suma la llegada de Migrantes Latinoamericanos provenientes de Paraguay, Bolivia y Perú, que en búsqueda de nuevos y mejores horizontes también se establecieron en el Barrio. Dando una nueva fisonomía con una fuerte impronta multicultural (Reseña de la Escuela de Educación Técnica Privada Incorporada EETPI N° 2076 “San Francisquito”:2012).

La Universidad Católica Argentina, comprometida con los más pobres, promueve y financia esta investigación para conocer la realidad social de un barrio marginal, pero sobre todo porque pretende fortalecer el capital humano existente en el Barrio, apostando a la construcción de redes comunitarias que puedan llevar adelante estrategias de desarrollo humano integral para la mejora en la calidad de vida de los habitantes del territorio en cuestión.

El equipo de Centro Franciscano de Estudios y Desarrollo Regional (CEFEDER) y la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, en forma coordinada con el Programa Interdisciplinario Organizaciones de la Sociedad Civil y Capacidades del Desarrollo Humano de Buenos Aires, ambos pertenecientes a la Pontificia Universidad Católica Argentina, proponen un trabajo articulado que permita compartir herramientas metodológicas de relevamiento de información.

A nivel local se propone la integración de un equipo interdisciplinario e interinstitucional, *Universidad -Escuela - Comunidad* para llevar adelante el Proyecto. El objetivo es generar información local caracterizando los hogares, analizándola participativamente por la población barrial, la que se constituye como sujeto activo del proceso de investigación y de la búsqueda de soluciones sustentables.

En forma paralela se realizan entrevistas a actores claves, para recuperar la memoria histórica del Barrio y así comprenderla, pensar juntos el presente y proyectar el futuro en forma comunitaria.

Iniciamos el relevamiento identificando los asentamientos existentes en el territorio delimitado, pero fuimos descubriendo la existencia de una identidad barrial un “nosotros” aun con las heterogeneidades, casas de clase media, cerca de asentamientos irregulares, estos en áreas cercanas a la vía con construcciones precarias, lo que hizo que dirijamos nuestro universo de análisis a todo el barrio y pudiéramos describir las condiciones de existencia y las relaciones entre organizaciones barriales y vecinos que permiten llevar adelante estrategias colectivas.

La Escuela de Educación Técnica Particular Incorporada EETPI N° 2076 “San Francisquito”, cita en calle Cafferata N° 2680, en el actual barrio homónimo, también conocido como barrio Bella Vista Oeste, tiene influencia territorial por las calles Avenida Presidente Perón (ex Godoy) Ocampo al norte, Bv Seguí al sur, Vera Mújica el este y Avellaneda oeste, esta delimitación surge no sólo de la traza urbana sino también de la ubicación de las viviendas de los alumnos que estudian en la institución mencionada.

La población escolar, es la del barrio, donde conviven, sectores de clase media urbana con las familias que viven en los asentamientos irregulares surgidos al amparo del Mercado de productores de frutas y hortalizas que se encuentra a 100 metros del establecimiento escolar y desde su inauguración en la década del sesenta, los obreros, changarines, cuentapropistas, empleados temporarios, desocupados, mayormente migrantes internos llegados de las provincias del Norte y de la Mesopotamia (Chaco, Entre Ríos, Corrientes, Norte de Santa Fe), a quienes se incorporaron en las últimas décadas migrantes de países limítrofes (Paraguay, Bolivia, Perú y Colombia), el alumnado que asiste a la Escuela proviene de las zonas y barrios: San Francisquito, Avellaneda oeste, Villa Banana y Alvear. La escuela brinda un servicio educativo integral como obra de la Iglesia Católica abierta a todos los niños y jóvenes sin distinción alguna y acorde a los lineamientos del Ministerio de Educación de la Provincia de Santa Fe.

Esta franja poblacional está inmersa en un contexto de grandes carencias edilicias, alimenticias, sanitarias, educativas. Es un sector social golpeado, fracturado por políticas de exclusión, marginación, falta de fuentes de trabajo, de oportunidades, siendo la mayoría beneficiarios de planes de asistencia.

Por la realidad social y laboral en la que viven y conviven nuestros alumnos, uno de los desafíos de la escuela hoy consiste en la revalorización de la cultura del trabajo, la formación y preparación de los jóvenes en valores que priorizan la vida y la persona. El rol de la escuela no sólo es cultural y social sino profundamente educativo debido a que contribuye por su intermedio a la formación de jóvenes dignificándolos, para que de esta manera puedan construir un proyecto de vida útil y transformador, que tenga como ejes el trabajo y el esfuerzo personal, lejos de la droga, el facilismo, la delincuencia. Con 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 joven en riesgo social pueda obtener una calificación y trayectoria profesional como para insertarse en el mundo del trabajo con calidad y competitividad.

Desde el año 2012 la escuela realiza diferentes actividades con UCA Rosarios, tras un convenio marco de cooperación mutua. Los alumnos que este año están en 5° y 6° año realizan sus prácticas de taller en las aulas de informática de la UCA, así como el proyecto de investigación acción con el CEFEDER y la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario generando posibilidades encuadradas dentro de las actividades de investigación y compromiso social universitario, donde los estudiantes aprehenden en la acción y en la interacción con la comunidad, el rol de los ciudadanos comprometidos con la justicia social y la equidad. Así la Universidad hace su aporte en la construcción de soluciones a problemas sociales, ambientales e interculturales.

La conformación de un equipo de trabajo entre el equipo del CEFEDER y los docentes de la Escuela ha permitido operativizar el Proyecto involucrando a los jóvenes estudiantes de los últimos años, como participantes activos del mismo. Logrando de esta manera contribuir con el aprendizaje significativo que se ve evidenciado cuando hay una relación y construcción entre los contenidos curriculares y la realidad del Barrio, con la propia experiencia del alumno, su realidad actual y pasada.

La construcción territorial y poblacional

Rosario fue creciendo englobando las poblaciones vecinas. El “pueblito de San Francisquito”, uno de los anexados, es hoy el centro geográfico de la ciudad. Se trata de un espacio con baja densidad de población, que además es uno de los territorios más heterogéneos de la ciudad.

Su pirámide de población muestra que el 20% son menores de 14 años y el 13% mayores de 65 años, con un índice de ancianidad del 0,64%.

Una mezcla de población trabajadora empleada y cuenta-propista de pequeña envergadura – kioscos, despensas, ofertas de servicios–, comparten el territorio con villas miseria.

Al recorrer las calles se destacan el Mercado, El Ladrillero, las escuelas, la yesera y los galpones, contruidos por los dueños de los terrenos comprados a muy bajo precio, que los alquilan como depósitos y abren sólo en horarios comerciales, separando a los vecinos que sienten el aislamiento. En su relato, los vecinos cuentan que las distancias aumentaron. Aunque son las mismas de entonces, hoy no les es posible ver a través de los galpones que los separan. No hay vecinos con quienes hacer los reclamos necesarios.

Las condiciones de vida que pueden observarse en este territorio, basados en los postulados de Manfred Max Neef (1986 PNUD) posibilitaron describir la población según la satisfacción de sus necesidades básicas ó Necesidades Básicas Insatisfechas (NBI) como: características de la vivienda, hacinamiento, acceso a los servicios sanitarios, a la educación de los menores de 14 años y un indicador complejo que involucra al jefe del hogar, su nivel de instrucción formal con las personas que están a su cargo económico. Desde allí construimos una descripción del Barrio, utilizando como fuente el censo nacional de Hogares, población y vivienda del año 2010.

La calidad de las viviendas muestra una proporción importante de hogares carentes de revestimiento interior o cielo raso, hecho que trae dificultades habitacionales, en un Rosario que tiene un clima lluvioso y húmedo, con grandes amplitudes térmicas entre invierno y verano. La carencia de revestimientos de protección se describe en el 55,07% de las viviendas. Esta situación, de no alcanzar a cubrir estos requerimientos básicos indica la población más desprotegida que construye sus viviendas en lo que se ha dado en llamar “villas miserias” que además no cuentan con los servicios indispensables, lo que conlleva a situaciones de salud-enfermedad preocupantes.¹

En el Barrio, el 62,64% de los habitantes se reconocen propietarios, se trata de los primeros habitantes que se fueron asentando, comprando los terrenos y edificando colaborativamente sus viviendas. Las situaciones de precariedad que se describen en la tenencia de la vivienda muestran que el 12,83 % de los hogares son ocupados en préstamo o en otra situación; si sumamos los que se reconocen propietarios de la vivienda, pero no del terreno la proporción asciende al 26,83%. Es importante reconocer esta situación debido a que muchas viviendas afincadas en terrenos fiscales son reconocidas como compradas (propietarios). Más aún, si comparamos dentro del territorio la fracción 35 más cercana al centro tiene 13,09% de ocupantes por préstamo y otra situación, ascendiendo al 29,24% con los propietarios de vivienda y no del terreno. Mientras que en la fracción 85 las cifras suman el 12,55% y 23,58% respectivamente. Esto constituye una manera indirecta de indicar la ubicación de las villas miseria dentro del territorio. Comparando estas proporciones con las del total de la ciudad de Rosario dónde suman el 9,44% y de 14,74% se

¹ Esto nos movilizó a conformar un nuevo equipo en conjunto con la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, que promueve la mejora del medioambiente recolectando las botellas plásticas y con herramientas diseñadas por los estudiantes mejorar la calidad de las viviendas.

describe la precariedad del Barrio.

Los servicios de agua potable y gas construidos datan de mediados del SXX, sólo cubren las calles principales del Barrio. El resto esgrima estrategias alternativas para abastecerse de esos servicios. Los habitantes han solucionado sus problemas de provisión de agua, tendiendo redes clandestinas de agua potable. Según información oficial el nuevo tendido comenzará en el 2017. (Cita Diario La Capital 16 de setiembre 2016). Cuando se investiga las condiciones ambientales que hacen a la provisión de agua potable y eliminación de excretas, se recoge que la zona de asentamientos irregulares no tiene agua potable ni eliminación adecuada de excretas. Se registra desde la década del 90 como proyectado a ser realizado. La construcción de las redes cloacales desde calle Amenábar hasta Bv. Seguí están proyectadas y en algunos casos están en obras². Los que no poseen utilizan los pozos ciegos, ya que, la construcción de redes de desagüe cloacal recién se están tendiendo. Cabe destacar que la ciudad de Rosario no cuenta con tratamiento de aguas residuales, eliminando los residuos directamente al río Paraná, contaminando las aguas³.

El desagüe de las excretas desde inodoros hacia los pozos ciegos o cañerías es un importante calificador de la higiene del hogar. Este indicador muestra que el 17,55% de las viviendas carecen de servicios sanitarios adecuados. La precariedad del sector de villas que prioritariamente se asienta en la fracción 35 se expresa en un 20,73% de las viviendas que no cuenta con descarga de inodoro.

Según el Censo 2010, en la ciudad de Rosario, sólo el 6% de la población no satisface sus necesidades. En el Barrio San Francisquito, la cifra asciende al 11,72% doblando la proporción de la ciudad. La fracción 35 vuelve a indicar desde la concentración de la población de villas miserias la mayor proporción de población con NBI.

Uno de los propósitos fue la construcción de conciencia de Sujeto de Derecho en una población. Fue un desafío que asumimos, tomando como eje barrial la Escuela EETPI N° 2076 "San Francisquito". La Escuela se constituyó en el motor de la adquisición de herramientas destinadas a reconocer los problemas, que hicieron a la construcción objetiva de existencia y en apoyo técnico para la búsqueda participativa de soluciones. En un proceso estrecho de colaboración con la población barrial que se transformó en sujeto activo del proceso de investigación.

La misma recolección de la encuesta, como el análisis de los hallazgos fueron llevados adelante por los jóvenes- estudiantes de los últimos años. Estas acciones los constituyeron en actores protagonistas de la investigación. Ellos aportaron, con su mirada crítica y comprometida, la construcción de la realidad en la que habitan diariamente, propiciando las acciones a desplegar, desde el reconocimiento de sus desafíos, aciertos y frustraciones en su Barrio. Que, sostenemos, tienen todo para construir juntos un presente y futuro colectiva y solidariamente.

Desde el concepto de desarrollo humano buscamos garantizar el Ambiente para que las personas y los grupos humanos puedan desarrollar sus potencialidades y así llevar adelante una vida creativa y productiva; en conformidad 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, para 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 los 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. 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.

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.

² Condiciones ambientales y salud de la Ciudad de Rosario, Fundación Banco Municipal 1994.

³ Tratamiento primario: asentamiento de sólidos. Tratamiento secundario: tratamiento biológico de la materia orgánica disuelta presente en agua residual, transformándola en sólidos suspendidos que se eliminan fácilmente. Tratamiento terciario: pasos adicionales como lagunas, microfiltración o desinfección).

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.

Permitiendo repensar una de las dinámicas socioterritoriales más perversas de las últimas décadas: la segregación. Una de las consecuencias más negativas de la desigualdad urbana es la de situar a grupos sociales en un contexto de socialización e interacción uniforme que propicie la naturalización y la profundización de las diferencias en la estructura social. Esta situación 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.

La construcción del *ambiente* 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 social⁵⁶, busca enriquecer el enfoque multidimensional de la pobreza.

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.

Rigoberta Menchú, 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, sintetizó en pocas palabras las posibilidades de construir una nueva sociedad: *Fuimos, somos, queremos ser, seremos*. El reconocimiento a Rigoberta tiene importancia al pensar la Salud y construir consciencia de Derechos Humanos de una población tan heterogénea como la del Barrio San Francisco.

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.

Tejiendo Redes

En forma conjunta con el equipo del CEFEDER- UCA y el equipo de la Escuela pensamos como dar a conocer este diagnóstico al Barrio porque diagnosticar una situación social sin provocar transformaciones no tiene ningún significado. Continuando con la metodología de investigación – acción, se convocaron a las Instituciones Barriales, estatales, de la sociedad civil y empresariales, para poner en común las conclusiones del trabajo, enriquecerlas con su mirada e iniciar un trabajo en forma colectiva y colaborativa, lo que nos permitió enfrentar el desafío de entregar las herramientas necesarias para que se puedan generar estrategias dirigidas a transformar e identificar colectivamente las necesidades que los preocupan-respetando las diferencias culturales- para dar respuesta a las mismas. Este proceso interinstitucional se inició hace más de un año, y se denominó TEJIENDO REDES, se constituyendo en un dispositivo socioterritorial, que permitió continuar las acciones y gestionar el “Derecho a la Ciudad”, poniendo en valor los aportes y las capacidades barriales.

Hoy Tejiendo Redes es una realidad que se concreta con movimientos barriales que llevaron a tomar las calles para celebrar, retomando anteriores expresiones de celebración comunitaria. Las instituciones trabajan conjuntamente en encuentros donde se muestran actividades de los niños, grupos musicales y de baile del Barrio, con los trajes típicos de los países de origen, se comparten los productos de economía solidaria.

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).
- Martí, 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 : "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 immigrant group 1920.

Cálculos Cuánticos de Resonancia Magnética Nuclear Empleados en el Desarrollo de una Probabilidad para Asignación Estereoquímica

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. La caracterización y elucidación estructural de nuevas moléculas orgánicas complejas es una tarea altamente desafiante. Entre las diferentes técnicas espectroscópicas para llevar a cabo este propósito, la Resonancia Magnética Nuclear es la más útil. Una vez que se ha determinado la conectividad total de la molécula, el trabajo más difícil es determinar su estructura 3D sin errores estereoquímicos. La química computacional moderna ha contribuido significativamente a prevenir estos errores. En este contexto, hemos desarrollado algunas herramientas para interpretar la correlación entre los datos de RMN experimentales y calculados que contribuyen significativamente al proceso de elucidación estructural.

La probabilidad de DP4 es uno de los enfoques más sofisticados y populares para la asignación estereoquímica de moléculas orgánicas usando cálculos de desplazamiento químico GIAO NMR cuando solo está disponible un conjunto de datos experimentales. Para mejorar el rendimiento del método, hemos desarrollado una probabilidad modificada (DP4+), cuyas diferencias principales con respecto a la DP4 original son la inclusión de datos sin escala y el uso de niveles de teoría más elevados para el procedimiento de cálculo de RMN. Con estas modificaciones, se logró una mejora significativa en el rendimiento general, proporcionando resultados precisos y confiables en el establecimiento de la estereoquímica de 48 compuestos isoméricos desafiantes.

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

Abstract. The characterization and structural elucidation of isolated complex organic molecules are a highly challenging task. Among the different spectroscopic techniques to carry out this purpose, the Nuclear Magnetic Resonance is the most useful one. Once the total connectivity of the molecule has been determined, the hardest job is to determine its 3D structure without stereochemical errors. 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.

The DP4 probability is one of the most sophisticated and popular approaches for the stereochemical assignment of organic molecules using GIAO NMR chemical shift calculations when only one set of experimental data is available. In order to improve the performance of the method, we have developed a modified probability (DP4+), whose main differences from the original DP4 are the inclusion of unscaled data and the use of higher levels of theory for the NMR calculation procedure. With these modifications, a significant improvement in the overall performance was achieved providing accurate and confident results in establishing the stereochemistry of 48 challenging isomeric compounds.

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

Introducción.

Antiguamente la ciencia química era considerada como un campo 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 multidisciplinar 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 quimiométricos 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.

Un área que ha sido altamente beneficiada con el advenimiento de la química computacional ha sido la caracterización estructural de nuevos compuestos orgánicos. Cada nuevo producto natural o sintético que se determina presenta alguna actividad interesante es necesario que sea adecuadamente caracterizado ya que sus propiedades químicas y biológicas están íntimamente relacionadas con su estructura tridimensional.

Si bien existen una gran variedad de técnicas instrumentales para efectuar dicha tarea, sin dudas la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) constituye la herramienta más valiosa que disponemos los químicos orgánicos para determinar la naturaleza estructural y estereoquímica de los compuestos que se sintetizan o aíslan de fuentes naturales.

En los últimos años se ha dado un gran desarrollo para el perfeccionamiento de las técnicas experimentales de RMN, pero aún con el advenimiento de espectrómetros cada vez más poderosos y de nuevas y sofisticadas secuencias de pulsos, la asignación incorrecta de estructuras moleculares continúa siendo una situación muy común [4]. Esto se ve reflejado con los cientos de revisiones estructurales publicados en los últimos años de productos naturales que fueron erróneamente asignados [5]. Si bien el origen de los errores puede ser muy variado, la ambigüedad de señales, impurezas en la muestra, errores humanos y estructuras moleculares muy complejas suelen ser las causas más comunes. Esto se debe a que el análisis de datos espectroscópicos es un proceso complejo, que involucra múltiples etapas y requiere de una gran experiencia y entrenamiento, sumados a buenas herramientas y datos confiables. Teniendo en cuenta que las discrepancias a menudo se detectan después de la síntesis total de la estructura originalmente propuesta (incorrecta), no es descabellado suponer que la arquitectura molecular real de muchos productos naturales publicados continúe siendo desconocida.

Con el objetivo de reducir esta problemática y su impacto sobre la comunidad científica, en los últimos años se han desarrollado distintas metodologías que emplean cálculos computacionales basados en métodos de química cuántica. Estos enfoques se han potenciado conforme avanza la tecnología informática, con computadoras cada vez más potentes y el desarrollo de paquetes de software más eficientes. Hoy día muchas propiedades moleculares y espectroscópicas pueden ser predichas con notables niveles de precisión y exactitud. En particular, los cálculos de resonancia magnética nuclear (incluyendo desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento), pueden emplearse para simplificar los procesos de asignación espectroscópica (es decir determinar qué señal de resonancia corresponde a qué núcleo), tarea que suele ser compleja aún con la asistencia de técnicas de RMN bidimensionales. También revisten especial importancia en los procesos de elucidación, validación y revisión estructural de moléculas orgánicas [6]. Recientemente [7] hemos desarrollado una novedosa estrategia de validación estructural basada en redes neuronales artificiales, que permite correlacionar un set de datos experimentales con un set de datos calculados arrojando según el ajuste entre ellos si la estructura propuesta es correcta o no. Esta herramienta es empleada una vez que se ha determinado completamente la estructura, pero muchas veces antes de llegar a la estructura propuesta se debe realizar la asignación estereoquímica, es decir en función del número de estereocentros (n) que posee la molécula cuál de los 2^n posibles isómeros corresponde a la estructura a determinar. Para ello hemos trabajado en una probabilidad llamada DP4+ que permite asignar una probabilidad a cada uno de los isómeros [8].

Aplicación de cálculos teóricos de RMN en la asignación estereoquímica de compuestos orgánicos

En principio, se contaba con dos estrategias principales con respecto al uso de los cálculos químicos cuánticos de los desplazamientos de RMN en la elucidación estructural. Por un lado, la exactitud de una estructura putativa dada (solo una) se evalúa con la única información proporcionada por la RMN experimental registrada para ese compuesto y los desplazamientos químicos calculados para la propuesta estructural. Recientemente hemos demostrado que el análisis de reconocimiento de patrones a través de redes neuronales artificiales resultó en un método prometedor en este campo.⁴ Por otro lado, en un enfoque conceptualmente diferente, dos o más candidatos se evalúan y se correlacionan con al menos un conjunto de cambios experimentales siguiendo una metodología basada en la comparación. En este sentido, Smith y Goodman han logrado un gran avance al introducir primero el parámetro CP3 y más tarde la probabilidad DP4 [9,10]. El parámetro CP3 se diseñó para asignar dos conjuntos de datos experimentales (una situación común encontrada en las reacciones estereoselectivas) a dos estructuras posibles mediante la comparación de las diferencias en los desplazamientos calculados entre los dos isómeros con las correspondientes diferencias en los cambios experimentales de ambos.⁹ Una situación mucho más compleja surge cuando se dispone de un único conjunto de datos experimentales y se tienen dos o más posibles candidatos, en este caso el parámetro CP3 no puede ser empleado. Este es a menudo el caso de productos naturales, pero también de reacciones orgánicas con niveles perfectos de estereoselectividad. De esta situación surgió la probabilidad DP4 como una poderosa herramienta empleada en los últimos años, 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].

Resultados y discusión

La probabilidad DP4 tiene su base en la observación llevada a cabo por Smith y Goodman de que los errores e entre desplazamientos químicos experimentales y calculados (escalados) ($e = \delta_{sc} - \delta_{exp}$) para un conjunto de moléculas orgánicas obedece a la distribución t con una media $\mu = 0$ (como consecuencia del procedimiento de escalado lineal), desviación estándar σ , y de grados de libertad ν . Entonces, para una molécula dada con N núcleos, se puede calcular la probabilidad de cada uno de los i errores. Suponiendo que el conjunto de errores es una variable aleatoria independiente, la multiplicación de las probabilidades individuales asigna la probabilidad total de esa estructura candidata. Finalmente, las probabilidades resultantes se convierten en un conjunto de probabilidades porcentuales para cada isómero utilizando el teorema de Bayes. Matemáticamente, la probabilidad de DP4 se definió de la siguiente manera:

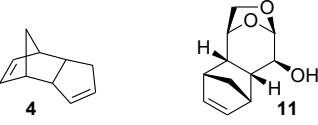
$$P(i) = \frac{\prod_{k=1}^N (1 - T^{\nu}(\delta_{s,k}^j - \delta_{exp,k})/\sigma)}{\sum_{j=1}^m [\prod_{k=1}^N (1 - T^{\nu}(\delta_{s,k}^j - \delta_{exp,k})/\sigma)]} \quad \text{Eq. 1}$$

T^{ν} , σ y δ_s^j calculados sobre geometrías MMFF

Donde $P(i)$ es la probabilidad de que la estructura i (de m candidatos posibles) sea la correcta. T^{ν} da la función de distribución t acumulativa con ν grados de libertad y varianza σ . $\delta_{exp,k}$ es el desplazamiento químico experimental para el núcleo k (de los N) y $\delta_{s,k}$ representa el desplazamiento calculado para el núcleo k después del procedimiento de escalado para eliminar los errores sistemáticos. Esto se hace según $\delta_s = (\delta_{calc} - b) / m$, donde b y m son la intersección y la pendiente de una gráfica de δ_{calc} contra δ_{exp} . [10]. De la Eq. 1, σ y ν son los términos clave en el cálculo de la probabilidad DP4 y se debe determinar ajustando los datos (errores entre δ escalados y experimentales) de un conjunto de datos grande a una distribución utilizando programas estadísticos específicos.

Un minucioso análisis del método nos permitió identificar dos posibles inconvenientes en la arquitectura DP4: el nivel de teoría empleado en los cálculos y el uso exclusivo de los desplazamientos químicos escalados. Con respecto al primer problema, se utilizó el nivel

B3LYP/6-31G**//MMFF en la formulación DP4 original para proporcionar buenos resultados en el cálculo de desplazamientos de RMN a bajo costo computacional (evitando principalmente costosos tratamientos *ab initio* o DFT para la optimización de la geometría). Sin embargo, desde nuestra experiencia, está bastante lejos de ser el método más preciso para los cálculos de RMN, principalmente en la predicción de los δ de ^1H . Esto puede verse reflejado en la Figura 1 donde se comparan los Errores Promedio Corregidos (CMAE por sus siglas en inglés *Corrected Mean Average Errors*), los cuales van disminuyendo a medida que se incrementa el costo computacional del nivel de teoría utilizado en los cálculos.



level of theory	4 CMAE		11 CMAE	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
B3LYP/6-31G** //MMFF	0.12	1.5	0.21	1.9
B3LYP/6-31G** //B3LYP/6-31G*	0.08	0.9	0.12	1.2
PCM/mPW1PW91/6-31+G** //B3LYP/6-31G*	0.06	0.6	0.09	1.1

Figura 1. Errores medios promedios corregidos (CMAE) para los compuestos 4 y 11 calculados en diferentes niveles de teoría.

La principal contribución a estos errores puede ser atribuida al paso de optimización de la geometría (MMFF- Método basado en la mecánica molecular) y no al método empleado para realizar los cálculos de RMN, ya que incluso pequeños errores en la geometría molecular pueden llevar a grandes errores en los desplazamientos químicos. Por lo tanto, consideramos que si se optimizara la geometría molecular y se calcularan los δ de RMN a niveles de teoría superiores permitiría predicciones más precisas y, por lo tanto, probabilidades de DP4 más confiables.

Por otro lado, planteamos si el uso exclusivo de los δ escalados para calcular la probabilidad de DP4 no conllevaría a la pérdida de información importante para la asignación. El escalado lineal se emplea típicamente para eliminar errores sistemáticos, lo que lleva a δ corregidos que están más cerca de los valores experimentales [11]. Sin embargo, esta práctica supone que la magnitud de un error es independiente del entorno químico (por ejemplo, la hibridación ^{13}C) que, en general, no es así. Eventualmente puede suceder que uno de los candidatos presente un mejor ajuste que el isómero correcto, por ello consideramos que incluyendo desplazamientos químicos sin escalar, por ende más dependientes del entorno, se podría enfatizar el contraste producido por el entorno.

Por lo expuesto, consideramos que el uso de niveles de teoría más precisos para el procedimiento de cálculo de RMN y la inclusión de los desplazamientos sin escalar podría dar lugar a una mejor probabilidad de tipo DP4. La formulación básica de la nueva probabilidad DP4+ para asignar un conjunto de datos experimentales a una de muchas estructuras diferentes se muestra en la Ecuación 2. La probabilidad de que el candidato i (de m isómeros) represente la estructura correcta, $P(i)$, se da como una función de las probabilidades correspondientes calculadas usando δ escalados y sin escalar, $P(i)_s$ y $P(i)_u$. A su vez se pueden calcular utilizando el formalismo DP4 estándar (ver Eq 1).

$$\begin{array}{c}
 \text{Empleo de} \quad \leftarrow \boxed{\text{DP4+}} \rightarrow \quad \text{Cálculo de } \delta \\
 \text{cálculos de RMN} \quad \text{escalados y no} \\
 \text{más exactos} \quad \quad \quad \text{escalados} \\
 P(i) = f[P(i)_s; P(i)_u] \\
 \hline
 P(i)_s = f[\mu_s, \sigma_s, \delta_s] \text{ empleando errores escalados} \\
 P(i)_u = f[\mu_u, \sigma_u, \delta_u] \text{ empleando errores no escalados}
 \end{array}
 \quad \text{Eq 2.}$$

Para construir la probabilidad DP4+, se calcularon los términos T^v_s , σ_s , T^v_u , σ_u y μ_u (dependientes del nivel de teoría empleado en el procedimiento de cálculo de RMN) para ^{13}C y ^1H (tener en cuenta que μ_s es cero como consecuencia de la procedimiento de escalado). Para ello, se seleccionó un gran conjunto de datos constituido por 72 compuestos (Figura 2) con una amplia variedad de grupos funcionales y complejidad estructural para la cual los espectros ^1H y ^{13}C son conocidos y totalmente asignados. Los desplazamientos químicos de geometrías optimizadas a nivel B3LYP/6-31G* se calcularon a 24 niveles de teoría diferentes, combinando 2 funcionales

(B3LYP y mPW1PW91) y 6 conjuntos de bases (6-31G*, 6-31G**, 6-31+G**, 6-311G*, 6-311G** y 6-311+G**). Los cálculos de RMN, también se computaron en fase gaseosa y en solución (PCM, solvente: cloroformo).¹⁶ En el caso de moléculas conformacionalmente flexibles, se tomaron todas las conformaciones dentro de 2 kcal/mol del mínimo global, y la contribución de cada conformero fue ponderada usando Boltzmann promediando. Una vez que se hicieron los cálculos, se contaba con 1219 y 1123 errores de ^{13}C y ^1H , respectivamente, para cada nivel de teoría (tanto escalada como sin escalar) como fueron previamente definidos.

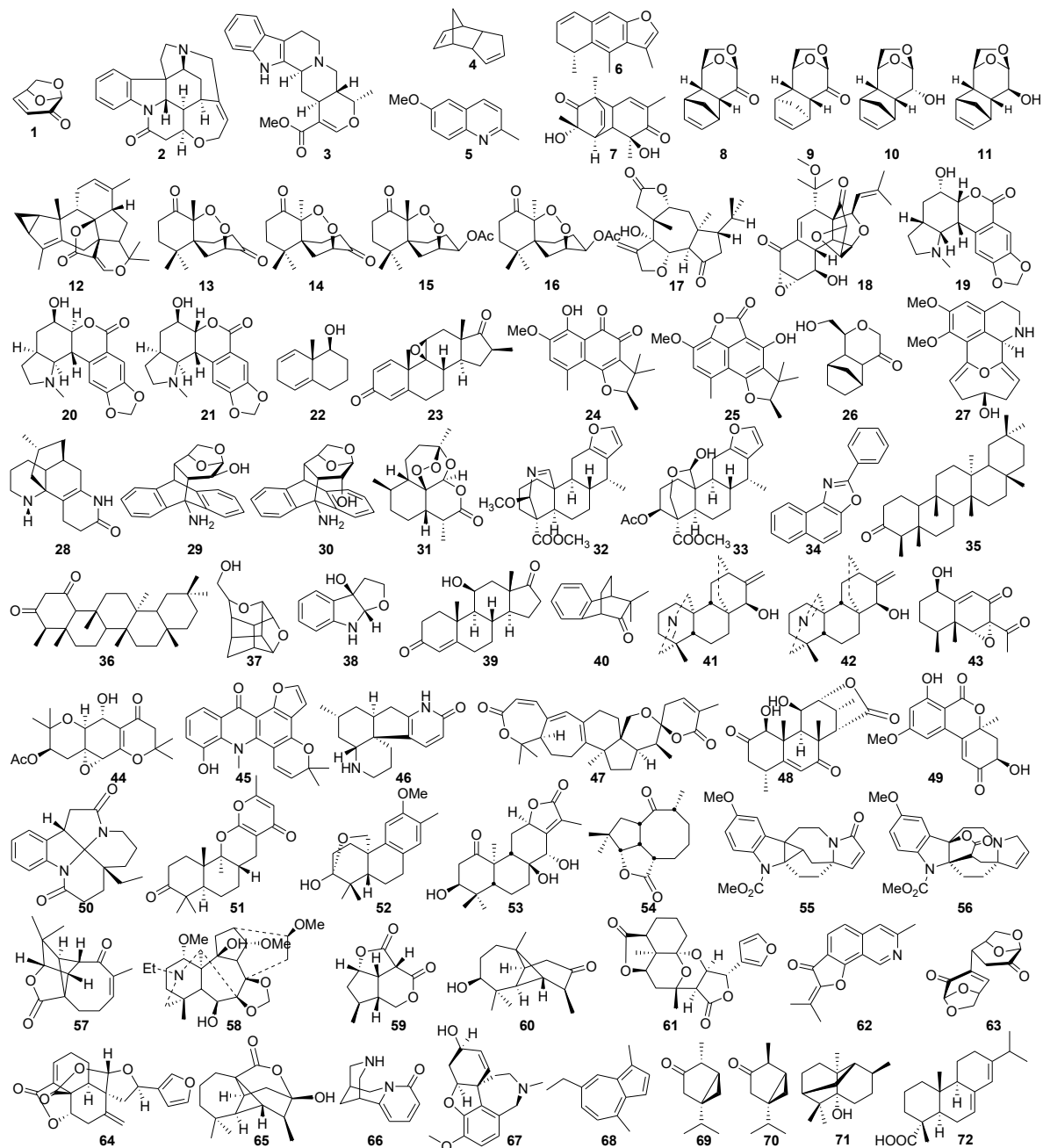


Figura 2. Set de compuestos empleados para calcular los parámetros estadísticos.

Con estos conjuntos de errores, se evaluó si obedecen una distribución t , un requisito primario para la probabilidad de DP4+. A pesar de que este fue el caso de los errores escalados (Figura 3A), encontramos que los errores no escalados no siguen esta distribución. En contraste, los histogramas correspondientes parecían estar formados por la superposición de dos series normalmente distribuidas (Figura 3B). Teniendo en cuenta que el rendimiento de TMS como patrón de referencia depende principalmente de la hibridación de los núcleos en cuestión (origen del enfoque multistandard) [12], especulamos que la serie podría derivarse de los errores de carbonos sp^2 y sp^3 (o protones unidos a los mismos). De hecho, después de separar los datos, nos alegramos de encontrar que cada serie derivada de sp^2 y sp^3 se ajustaba sin problemas a dos distribuciones t (Figura 3B). Es importante señalar que este comportamiento se observó tanto

para ^1H como para ^{13}C en los 24 niveles de teoría bajo estudio.

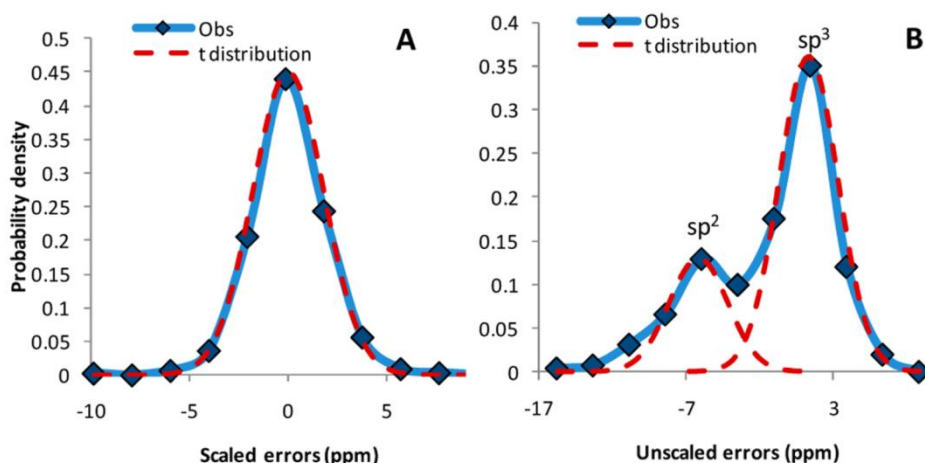


Figura 3. Distribución de los errores para los distintos tipos de desplazamientos químicos.

Este hallazgo nos permitió postular la formulación matemática de nuestra nueva probabilidad DP4+, representada en la ecuación 3.

$$\begin{aligned}
 & \text{DP4+} \\
 P(i) = & \frac{\prod_{k=1}^N [1 - T^v_s(e^j_{s,k}/\sigma_s)] \prod_{k=1}^N [1 - T^v_{u-spx}((e^j_{u,k} - \mu_{u-spx})/\sigma_{u-spx})]}{\sum_{j=1}^m \prod_{k=1}^N [1 - T^v_s(e^j_{s,k}/\sigma_s)] \prod_{k=1}^N [1 - T^v_{u-spx}((e^j_{u,k} - \mu_{u-spx})/\sigma_{u-spx})]} \quad \text{Eq 3.} \\
 & T^v, \sigma, \mu \text{ y } e^j \text{ calculados sobre geometrías B3LYP/6-31G*} \\
 & \text{sDP4+} \quad \text{uDP4+} \\
 & \frac{\prod_{k=1}^N [1 - T^v_s(e^j_{s,k}/\sigma_s)]}{\sum_{j=1}^m \prod_{k=1}^N [1 - T^v_s(e^j_{s,k}/\sigma_s)]} \quad \frac{\prod_{k=1}^N [1 - T^v_{u-spx}((e^j_{u,k} - \mu_{u-spx})/\sigma_{u-spx})]}{\sum_{j=1}^m \prod_{k=1}^N [1 - T^v_{u-spx}((e^j_{u,k} - \mu_{u-spx})/\sigma_{u-spx})]}
 \end{aligned}$$

Bajo el supuesto de que la estructura propuesta i es correcta, la probabilidad de obtener un set de errores escalados ($e_s = \delta_s - \delta_{\text{exp}}$) y sin escalar ($e_u = \delta_u - \delta_{\text{exp}}$) viene dada por la multiplicación de cada probabilidad independiente $[1 - T^v(e - \mu) / \sigma]$, calculada para cada δ escalado y sin escalar (numerador de la ecuación 3). Entonces, suponiendo que la estructura correcta se encuentra entre los m candidatos, la probabilidad de que i sea el isómero correcto, $P(i)$, se obtiene dividiendo por la suma de las probabilidades de todos los m candidatos (denominador de Eq 3). Una simple mirada a la Eq. 3 revela que la probabilidad DP4+ puede ser descompuesta en dos contribuciones principales: sDP4+ y uDP4+. El primer término es la probabilidad que se obtiene al usar exclusivamente desplazamientos escalados (como en el caso de DP4), mientras que el segundo proporciona la probabilidad cuando solo se utilizan datos sin escalar. Teniendo en cuenta que en este caso, los valores de μ_{u-spx} , σ_{u-spx} y v_{u-spx} dependen de la hibridación de los núcleos. De este modo, T^v_{u-sp2} , μ_{u-sp2} y σ_{u-sp2} constituyen la función t acumulativa con v grados de libertad centrados en μ y la varianza σ correspondiente a los carbonos sp^2 no escalados (o hidrógenos unidos a los carbonos sp^2), y T^v_{u-sp3} , μ_{u-sp3} y σ_{u-sp3} corresponden a los parámetros análogos de la distribución correspondiente a los núcleos sp^3 .

El rendimiento de nuestra probabilidad de DP4+ se evaluó con un desafiante set de 48 ejemplos (Figura 4) para los cuales DP4 original proporcionó resultados insatisfactorios.

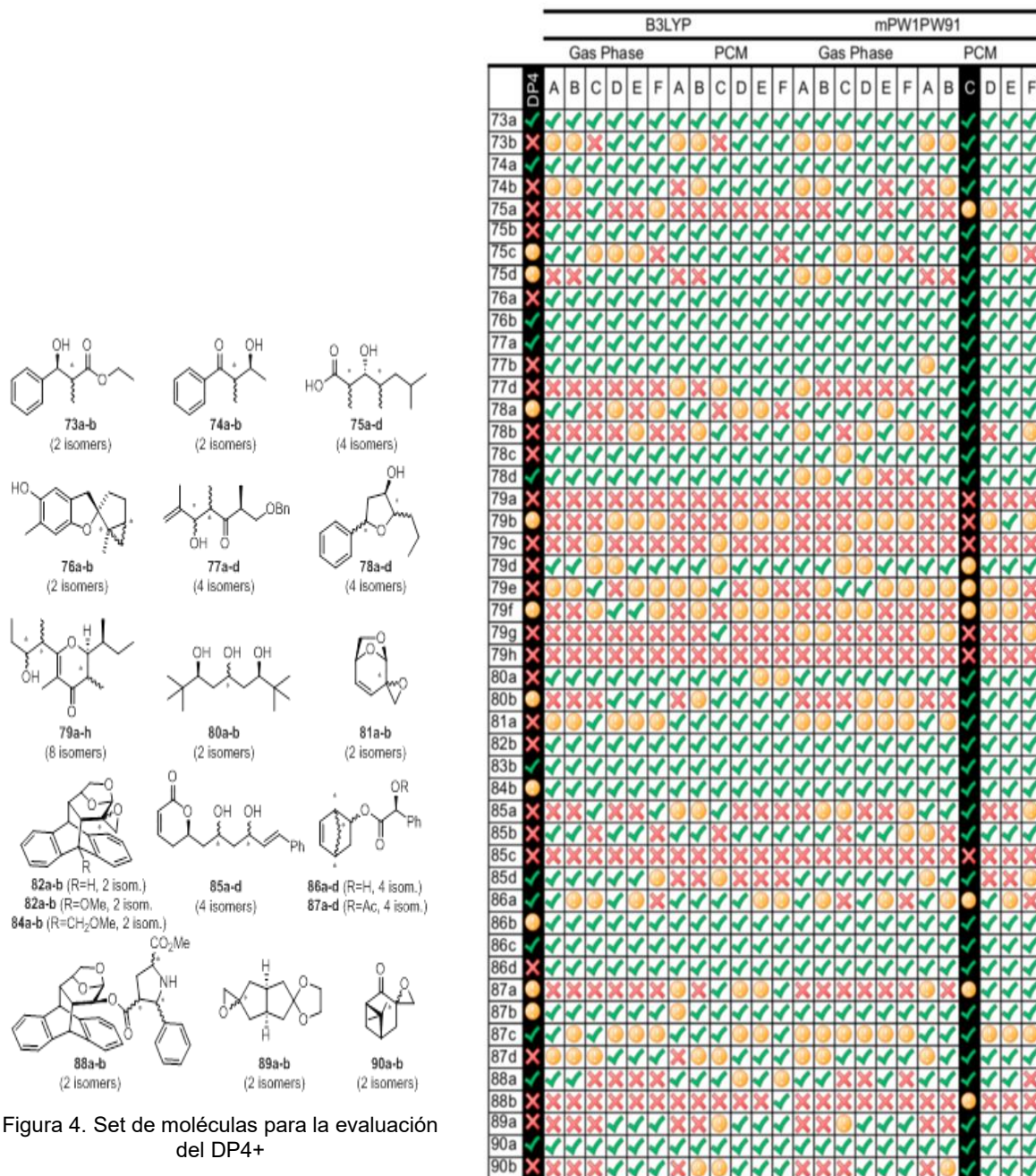


Figura 4. Set de moléculas para la evaluación del DP4+

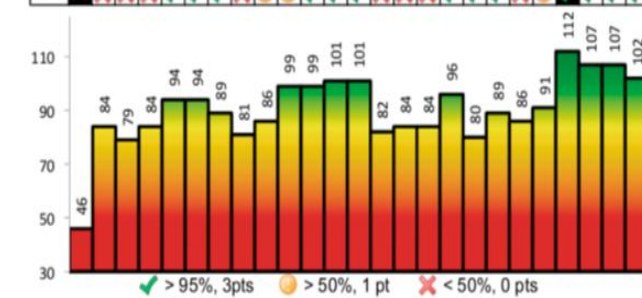


Figura 5. Desempeño general de DP4 original (primera columna) y las nuevas probabilidades de DP4+ calculadas para los compuestos 73-90 (Figura 4) en los 24 niveles de teoría bajo estudio (columnas 2 a 25). En el sombreado negro se destacan el DP4 original y el nivel que ofrece el mejor resultado de DP4+ (PCM/mPW1PW91/6-31+G**//B3LYP/6-31G*). Conjuntos de bases: A: 6-31G*, B: 6-31G**, C: 6-31 + G**, D: 6-311G*, E: 6-311G**, F: 6-311 + G**.

Los resultados de las probabilidades de DP4+ (calculadas en los 24 niveles de teoría discutidos

anteriormente utilizando datos de protones y carbono) en la estereoasignación de los 48 ejemplos que se muestran en la Figura 4 se muestran en la Figura 5, incluyendo los valores de DP4 original correspondientes. Para facilitar una discusión adicional, se utilizó un sistema de puntuación simple introducido arbitrariamente en base al valor de probabilidad DP4+ calculado para un compuesto dado. Dependiendo de la confianza en la asignación correcta, se identificaron tres intervalos principales: > 95% (bueno), 50% -95% (medio) y <50% (malo), y a cada uno se le dio un puntaje diferente: 3, 1, y 0 puntos, respectivamente. Este estándar de "tres puntos para ganar", inspirado en muchas ligas deportivas, se implementó para resaltar asignaciones correctas altamente confiables, lo que representa el escenario óptimo.

A partir de los datos mostrados en la Figura 5, se pueden extraer varias conclusiones: (a) Las 24 nuevas probabilidades de DP4+ se comportaron mejor que DP4 original (hasta 2,4 veces), lo que indica una clara superioridad en la asignación estereoquímica de compuestos isoméricos. Es interesante observar que, en general, cuando el DP4 original apunta exitosamente al isómero correcto, nuestra probabilidad modificada también lo hace. Por el contrario, muchos casos de asignación incorrecta por DP4 podrían ser revertidos por DP4 + (por ejemplo, compuestos **73b**, **75b**, **76a**, **77b**, **78c**, **82b** y **86d**). En algunos ejemplos, tanto DP4 como DP4+ falló sistemáticamente al apuntar hacia el isómero correcto (por ejemplo, los compuestos **79a**, **79h** y **85c**).

Orígenes del rendimiento mejorado de DP4 +

El presente trabajo se basó en las principales hipótesis de que se podría desarrollar un mejor análisis estadístico similar al DP4 utilizando cálculos de RMN más precisos e incluyendo desplazamientos químicos no escalados en las ecuaciones de probabilidad. Tras establecer la clara mejora del método resultante (Figura 5), intentamos comprender mejor la contribución real de cada factor en el resultado del DP4+.

Primero, volvimos a calcular las probabilidades de los 48 ejemplos de validación que se muestran en la Figura 4 utilizando solo cambios desplazamientos escalados o sin escalar de los términos sDP4+ y uDP4+, respectivamente, de la ecuación 3. La Figura 6 muestra la performance de los cálculos resultantes promediados en los 24 niveles de teoría en estudio, junto con los valores correspondientes de DP4 y DP4 +.

Comparando los resultados obtenidos con uDP4+ y sDP4+ con los valores DP4+ correspondientes, resulta claro que la combinación de desplazamientos de RMN escalados y no escalados proporciona la capacidad de asignación más alta.

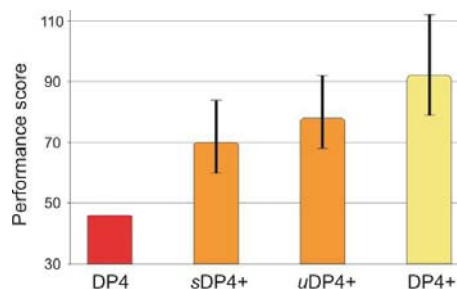


Figura 6. Los puntajes de desempeño general de DP4, sDP4+, uDP4+ and DP4+, promediadas para los 24 niveles de teoría bajo estudio.

Segundo teniendo en cuenta que sDP4+ se comporta mejor que DP4 independientemente del nivel de teoría (~1.5 veces en promedio), se hace evidente que computar los δ de RMN desde geometrías más robustas (B3LYP/6-31G* frente a MMFF) dio como resultado un efecto significativo en el resultado de probabilidad. Además, también se investigó la influencia del nivel de la teoría en los valores [σ , ν].

Finalmente, otro observación relevante es que el uso de δ no escalados por uDP4+ ofrece incluso mejores resultados (~1,7 veces en promedio) que los obtenidos con sDP4 +, lo que sugiere que durante el proceso de escalado por regresión lineal algunos datos valiosos para diferenciar entre las estructuras candidatas se pierde.

¿Datos de protones o carbono? En esta etapa del estudio, calculamos las probabilidades de DP4+ utilizando datos de ^1H y ^{13}C . Los argumentos que respaldan esta elección se basan en la suposición principal de que se podría hacer una asignación mejor con la mayor cantidad de información disponible. Sin embargo, en este trabajo encontramos que los niveles de teoría con una distribución de errores t más estrecha (para ^1H pero no necesariamente para la serie ^{13}C)

condujeron a mejores probabilidades de DP4+ en términos de asignación estereoquímica correcta. Para determinar la importancia relativa de cada núcleo (^1H y ^{13}C), se descompusieron las probabilidades de DP4+ calculadas para los 48 compuestos de la Figura 4 en las correspondientes probabilidades de ^1H y ^{13}C . Los puntajes de rendimiento (promediados en los 24 niveles de teoría) se muestran en la Figura 7.

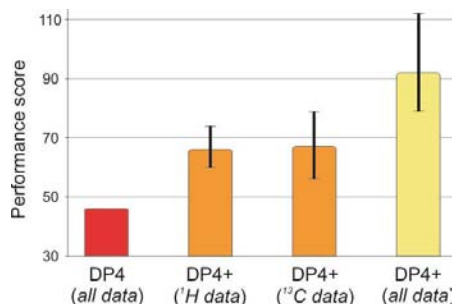


Figura 7. Puntajes de desempeño general de DP4, ^1H -DP4+, ^{13}C -DP4+ and DP4+, promediadas para los 24 niveles de teoría bajo estudio.

Curiosamente, la capacidad de asignación de DP4+ usando solo δ de ^1H o ^{13}C es en realidad mejor que la de DP4 con todos los datos, proporcionando evidencia adicional de la mejora ejercida por nuestras modificaciones en la formulación original. En promedio, ^1H -DP4+ y ^{13}C -DP4+ mostraron resultados globales similares, lo que sugiere que ninguno de los dos núcleos discrimina más que el otro. Naturalmente, la combinación de ambos ofrece una clara mejora en el rendimiento de DP4+ resultante, lo que indica que todos los datos son importantes y deben utilizarse cuando estén disponibles.

El análisis cuidadoso de los resultados nos permitió observar que una mala asignación estereoquímica eventualmente hecha por ^1H -DP4+ a menudo puede corregirse con ^{13}C -DP4+ (y viceversa).

Recientemente, en un interesante debate sobre qué núcleo es más relevante para la asignación estereoquímica, se descubrió que el protón es el más determinante [13]. Sin embargo, a partir de los datos presentados aquí, ambos núcleos son importantes y deben usarse cuando sea posible para calcular la probabilidad DP4+.

Metodología General

Las búsquedas conformacionales de compuestos se llevaron a cabo empleando el método de mecánica molecular MM+ y/o MMFF implementado en 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.

Conclusión

Hemos desarrollado una nueva probabilidad (DP4+) como herramienta para la importante y difícil tarea de la asignación estructural o estereoquímica basada en la correlación de datos experimentales y calculados de RMN de moléculas orgánicas, cuando se dispone de un único set de datos experimentales. La inclusión de desplazamientos químicos no escalados en la formulación de probabilidad y el uso de niveles de teoría superiores tanto en el procedimiento de cálculo de RMN como en la optimización de la geometría dio como resultado una mejora significativa en el rendimiento general de la probabilidad DP4+, proporcionando resultados precisos y confiables en el establecimiento de la estereoquímica de 48 desafiantes compuestos isoméricos.

Simplificación del Procedimiento

Para simplificar el procedimiento de cálculo desarrollamos un archivo de Excel el cual se encuentra disponible como parte del [Supporting Information](#) de la publicación del trabajo [8] o en la

web del grupo de investigación en sarotti-NMR.weebly.com. Con sólo completar los *desplazamientos químicos experimentales* y los *tensores calculados*, indicando que tipo de núcleo se trata (^1H o ^{13}C) y la hibridación sp^2 cuando corresponda, la hoja de cálculo calcula los desplazamientos químicos escalados y no escalados, los errores y calcula la probabilidad asociada a cada uno de los posibles candidatos, siendo el que mejor ajuste los datos el isómero más probable.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Functional		Solvent?		Basis Set		Type of Data		
2	mPW1PW91		PCM		6-31+G(d,p)		Shielding Tensors		
3									
12			DP4+	 100.00%	 0.00%	-	-	-	-
14	Nuclei	sp2?	Experimental	Isomer 1	Isomer 2	Isomer 3	Isomer 4	Isomer 5	Isomer 6
15	C		73.7	122.0	119.2				
16	C		46.5	146.8	147.0				
17	C	x	175.5	17.4	19.3				
18	C		11	184.2	177.7				
19	C	x	141.5	56.5	52.6				
20	C	x	125.9	72.2	73.7				
21	C	x	128.1	71.5	71.0				
22	C	x	127.3	72.0	72.3				
23	C		60.5	133.3	134.0				
24	C		13.9	181.0	180.8				
25									
26	H		5.09	26.22	26.66				
27	H		2.77	28.89	28.68				
28	H		1.12	30.57	30.04				
29	H	x	7.29	23.82	23.91				
30	H	x	7.29	23.79	23.88				
31	H	x	7.29	23.99	23.98				
32	H		4.12	27.32	27.50				
33	H		1.21	30.26	30.38				

Figura 8. Esquema de la planilla de Excel que permite realizar automáticamente el estudio DP4+.

Referencias.

1. Head-Gordon, M.; Artacho, E. *Phys. Today* **2008**, 61, 58
2. Lewars, E. G. *Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*; Springer, **2016**
3. (a) Foresman, J.; Frish, E. *Gaussian Inc., Pittsburg, USA* **1996** (b) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A chemist's guide to density functional theory*; John Wiley & Sons, **2015** (c) Cramer, C. J. *Essentials of computational chemistry: theories and models*; John Wiley & Sons, **2013**.
4. (a) Nicolaou, K. C.; Snyder, S. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **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) Sikorska, J.; Hau, A. M.; Anklin, C.; Parker-Nance, S.; Davies-Coleman, M. T.; Ishmael, J. E.; McPhail, K. L. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 6066(b) Lei, H.; Yan, J.; Yu, J.; Liu, Y.; Wang, Z.; Xu, Z.; Ye, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, 53, 6533(c) Khambay, B. P.; Beddie, D. G.; Hooper, A. M.; Simmonds, M. S. *Tetrahedron* **2003**, 59, 7131(d) Nishiwaki, H.; Fujiwara, S.; Wukirsari, T.; Iwamoto, H.; Mori, S.; Nishi, K.; Sugahara, T.; Yamauchi, S.; Shuto, Y. *J. Nat. Prod.* **2015**, 78, 43(e) Lee, S. U.; Asami, Y.; Lee, D.; Jang, J. H.; Ahn, J. S.; Oh, H. *J. Nat. Prod.* **2011**, 74, 1284(f) Lorenzo, P.; Álvarez, R.; de Lera, Á. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 2557(g) Hamada, T.; White, Y.; Nakashima, M.; Oiso, Y.; Fijita, M. J.; Okamura, H.; Iwagawa, T.; Arima, N. *Molecules* **2012**, 17, 9931(h) Maeda, K.; Hamada, T.; Onitsuka, S.; Okamura, H. *J. Nat. Prod.* **2017**, 80, 1446(i) Festa, C.; De Marino, S.; Sepe, V.; D'Auria, M. V.; Bifulco, G.; Debitus, C.; Bucci, M.; Vellecco, V.; Zampella, A. *Org. Lett.* **2011**, 13, 1532(j) Kashinath, K.; Jachak, G. R.; Athawale, P. R.; Marelli, U. K.; Gonnade, R. G.; Reddy, D. S. *Org. Lett.* **2016**, 18, 3178.
6. (a) Grimblat, N.; Sarotti, A. M. *Chemistry* **2016**, 22, 12246(b) Bagno, A.; Saielli, G. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2015**, 5, 228(c) Tantillo, D. J. *Nat. Prod. Rep.* **2013**, 30, 1079(d) Lodewyk, M. W.; Siebert, M. R.; Tantillo, D. J. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1839.

7. a) Zanardi, M. M.; Sarotti, A. M. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9371. b) Sarotti, A.M. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 4847.
8. Grimblat, N.; Zanardi, M. M.; Sarotti, A. M. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 12526.
9. Smith, S. G.; Goodman, J. M. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4597.
10. Smith, S. G.; Goodman, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12946.
11. (a) Lodewyk, M. W.; Siebert, M. R.; Tantillo, D. J. *Chem. Rev.* 2012, *112*, 1839. (b) Bagno, A.; Saielli, G. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecules Science* 2015, *5*, 228. (c) Tantillo, D. J. *Nat. Prod. Rep.* 2013, *30*, 1079. (d) Bifulco, G.; Dambruoso, P.; Gomez-Paloma, L.; Riccio, R. *Chem. Rev.* 2007, *107*, 3744–3779. (e) Willoughby, P. H.; Jansma, M. J.; Hoye, T. R. *Nat. Protoc.* 2014, *9*, 643.
12. (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.
13. (a) Chini, M. G.; Riccio, R.; Bifulco, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *6*, 1320. (b) Marell, D. J.; Emond, S. J.; Kulshrestha, A.; Hoye, T. R. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 752.

Evaluación del potencial de biodegradación de diésel empleando bacterias aisladas de lodos industriales

Loureiro, Dana Belén^{1,2}, Olivera, Camila¹, Lucas M. Salvatierra^{1,3}, Leonardo M. Pérez^{1,2}

¹ Depto. de Investigación Institucional, Fac. de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina (UCA-Rosario).

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), CCT-Rosario (Santa Fe), Argentina.

³ Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Depto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, La Plata, Argentina.

danaloureiro@uca.edu.ar

Resumen

La descarga de hidrocarburos (HC) al ambiente, ya sea de forma accidental o producto de las actividades humanas, es una fuente importante de contaminación de suelos y acuíferos. Las tecnologías comúnmente utilizadas para la remediación de HC incluyen bioventilación, filtrado, incineración y diversos métodos de bombeo. Las mismas son costosas y muchas veces no consiguen remover completamente estos contaminantes. Una alternativa efectiva y más rentable, que además tiene la ventaja de poder ser aplicada a grandes áreas, es la **biorremediación in situ** empleando microorganismos que posean la capacidad de degradar HC. Existen principalmente dos estrategias de remediación in situ: la **bioestimulación**, en la cual los microorganismos indígenas son estimulados con el agregado de nutrientes y co-sustratos, y la **bioaumentación**, consistente en la inoculación de un consorcio microbiano mixto enriquecido. En estudios previos realizados en nuestro laboratorio utilizando lodos activados provistos por una empresa santafesina tratadora de residuos industriales, se determinó la capacidad de estos lodos para degradar diferentes sustratos orgánicos. En vistas de estos resultados preliminares, el objetivo del presente trabajo fue evaluar la presencia de microorganismos potencialmente degradadores de los HC que conforman el diésel. Utilizando técnicas microbiológicas básicas de enriquecimiento (presión selectiva) se aislaron e identificaron 6 cepas potencialmente degradadoras de HC: *Acinetobacter radioresistens*, *Citrobacter koseri*, *Ochrobactrum intermedium*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas citronellolis* y *Pseudomonas stutzeri*. Adicionalmente, mediante el empleo de un método colorimétrico que permite estimar la viabilidad celular, se demostró la capacidad de *P. aeruginosa* para crecer y desarrollarse en presencia de diésel como única fuente de carbono, demostrando su capacidad para degradar y metabolizar HC.

Palabras claves: biodegradación, hidrocarburos, diésel, aislamiento, viabilidad celular.

Abstract

The discharge of hydrocarbons (HC) to the environment, either accidentally or because of human activities, is an important source of contamination of soils and aquifers. The technologies commonly used for the remediation of HC include bioventilation, filtering, incineration and various pumping methods. They are expensive and often fail to completely remove these contaminants. An effective and more profitable alternative, and with the advantage of being able to be applied to large areas, is *in situ* bioremediation using microorganisms to degrade the HC taking advantage of their metabolic capacities. There are mainly two strategies: **biostimulation**, in which indigenous microorganisms are stimulated with the addition of nutrients and co-substrates, and **bioaugmentation**, consisting of the inoculation of an enriched mixed microbial

consortium. In previous studies carried out in our laboratory using activated sludge provided by a local company dedicated to the management of industrial wastewater, we demonstrated the capacity of these sludges to degrade different organic substrates. In view of these preliminary results, the aim of the present work was to evaluate the presence of microorganisms with the ability to degrade HC from diesel. Through classical enrichment culture techniques six potentially HC degrading strains were isolated: Acinetobacter radioresistens, Citrobacter koseri, Ochrobactrum intermedium, Pseudomonas aeruginosa, Pseudomonas citronellolis and Pseudomonas stutzeri. Additionally, using a colorimetric approach to evaluate cell viability, we could demonstrate that P. aeruginosa was able to grow and survive in an ambient rich in diesel as a sole carbon and energy source, proving the capacity of this strain to degrade and metabolize HC.

Keywords: biodegradation, hydrocarbons, diesel, isolation, cell viability.

1. INTRODUCCIÓN

Las actividades concernientes a la industria del petróleo con frecuencia ocasionan la liberación al ambiente de hidrocarburos y contaminantes asociados debido, principalmente, a roturas o contingencias en los equipos de transporte (tanques, bombas, válvulas, etc.), provocando infiltraciones y derrames que comprometen los recursos naturales [1]. La problemática asociada a la manipulación del petróleo y sus derivados existe tanto en Argentina como en otros países donde se usan o producen hidrocarburos. Estos compuestos muchas veces alcanzan la capa freática contaminando tanto el suelo como las corrientes de aguas subterráneas y superficiales [2, 3]. En efecto, la contaminación de los recursos naturales impone su inmediata remediación con el fin de asegurar sus potenciales usos. Por ejemplo, la presencia de hidrocarburos en la capa freática inhabilita su empleo como agua de bebida para humanos o ganado, al igual que para riego, y puede trasladar la contaminación hasta las zonas de descarga en aguas superficiales. Este grave escenario de contaminación resulta en una disminución sustancial de la biodiversidad, afectando no sólo a las economías regionales sino, muy especialmente, a la salud de la población [4].

Ha sido ampliamente demostrado que el diésel, un producto de la destilación fraccionada del petróleo crudo, genera graves efectos adversos. Aunque existe una amplia gama de constituyentes en el diésel, en los últimos años la investigación se ha centrado en los hidrocarburos totales de petróleo (TPH) debido a sus propiedades carcinogénicas y mutagénicas [5], y a sus implicancias en el desarrollo de otras patologías tales como leucopenia, linfoma de Hodgkins, anemia aplásica, leucemia aguda y síndrome mielodisplásico [1, 6, 7]. Estos considerables efectos sobre la salud han estimulado a los gobernantes, las industrias y los científicos a encontrar nuevos enfoques que permitan restaurar ambientes contaminados con hidrocarburos (HC).

Las tecnologías comúnmente utilizadas para la remediación de HC incluyen bioventilación, filtrado, incineración y diversos métodos de bombeo. Las mismas son costosas y muchas veces no consiguen remover completamente estos contaminantes. Una alternativa efectiva y más rentable, que posee la ventaja adicional de poder ser aplicada en grandes áreas, es la biorremediación *in situ* utilizando microorganismos capaces de degradar HC [8, 9]. Existen principalmente dos formas de llevar adelante una estrategia de remediación *in situ*: **bioestimulación**, en la cual los microorganismos indígenas son estimulados con el agregado de nutrientes y co-sustratos [10], y **bioaumentación**, consistente en la inoculación de un consorcio microbiano mixto enriquecido [11].

En estudios previos realizados en nuestro laboratorio utilizando lodos activados provistos por una empresa local dedicada al tratamiento de residuos industriales, se determinó la capacidad de estos lodos para degradar diferentes sustratos orgánicos. En vistas de estos resultados preliminares, el objetivo del presente trabajo fue evaluar la presencia de microorganismos potencialmente degradadores de HC en dichos lodos, con el fin de indagar sobre su potencial aplicación en procesos de biorremediación *in situ* por bioaumentación.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Aislamiento e identificación de bacterias potencialmente degradadoras de hidrocarburos.

Se emplearon botellas de vidrio de 125 mL de capacidad como biorreactores, dentro de las cuales

se colocaron 30 mL de medio Bushnell Haas (BH) regulado a pH 7,0, 1 mL del lodo biológico y diésel al 1 %v/v como única fuente de carbono. Los sistemas se incubaron durante 15 días a 37 °C en un baño termostatzado con agitación constante (130 rpm). Al cabo de ese período, se tomaron alícuotas de cada sistema las cuales fueron convenientemente diluidas con solución fisiológica. Se sembraron 10 µL de cada dilución en placas de Petri conteniendo medio PCA (del inglés *Plate Count Agar*), y las mismas fueron incubadas a 37 °C durante 24 h. De las distintas colonias identificadas se realizaron repiques en medio Bushnell Haas-agar suplementado con diésel al 1%v/v con el fin de mantener la presión de selección para el desarrollo de bacterias degradadoras de HC. Las placas se incubaron a 37 °C durante 7 días. Las colonias aisladas fueron identificadas mediante pruebas bioquímicas y a través del análisis del perfil proteico por MALDI-TOF (*matrix assisted laser desorption ionization-time of flight*).

2.2. Ensayos de viabilidad celular en presencia de distintas concentraciones de diésel.

Se utilizó un método colorimétrico desarrollado por el grupo de I+D basado en la reducción enzimática del cloruro de 2,3,5-trifeniltetrazolio (TTC), utilizado comúnmente para indicar la respiración celular. Este indicador redox es reducido a 1,3,5-trifenilformazán (formazán), de color rojo, en presencia de microorganismos metabólicamente activos debido a la acción de varias deshidrogenasas. Por lo tanto, la cantidad de formazán generado es proporcional a la biomasa bacteriana e indica que los microorganismos presentes en el medio son capaces de metabolizar las fuentes de carbono suministradas. La detección de formazán se realiza espectrofotométricamente midiendo su absorbancia en la región visible del espectro electromagnético, a una longitud de onda de 482 nm. Se prepararon sistemas en lote conteniendo 50 mL de medio BH, 0,5 mg/mL de TTC, y 100 µL de una suspensión de *P. aeruginosa* en solución fisiológica ajustada al 0,5 de la escala de Mc Farland ($\sim 1,5 \times 10^8$ UFC/ml), en ausencia y presencia de distintas concentraciones de diésel: 1 y 5 %v/v. Todos los sistemas fueron incubados con agitación (130 rpm) a 37 °C durante 11 días. Como control positivo del ensayo se utilizó glucosa al 1 %v/v como fuente de carbono fácilmente asimilable. Además, se realizó un control de sustrato conteniendo únicamente diésel al 5 %v/v. Todos los ensayos se realizaron por triplicado ($n=3$). Cada 24 h se tomaron alícuotas de los distintos sistemas y se las sometió a un tratamiento de lisis celular con acetona al 70 %v/v para liberar el colorante acumulado intracelularmente. Luego de una etapa de centrifugación a máxima velocidad para descartar los restos celulares, se midió la absorbancia del sobrenadante a 482 nm y se graficó este valor en función del tiempo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Aislamiento de bacterias potencialmente degradadoras de hidrocarburos.

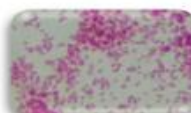
Se aislaron 6 cepas bacterianas potencialmente degradadoras de HC, las cuales fueron enviadas a la cátedra de Bacteriología Clínica de la Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas de la Universidad Nacional de Rosario (UNR) para su identificación. Mediante diversas pruebas bioquímicas de rutina y análisis del perfil proteico por MALDI-TOF, se identificaron las cepas aisladas como *Acinetobacter radioresistens*, *Citrobacter koseri*, *Ochrobactrum intermedium*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas citronellolis* y *Pseudomonas stutzeri*. Resulta interesante destacar que la mayoría de las cepas identificadas corresponden al género *Pseudomonas*, del cual se han reportado numerosas especies con capacidad para degradar HC [12-16]. Adicionalmente, se pudo observar que todas las cepas aisladas con potencial para degradar HC demostraron ser bacterias *gram-negativas* (Tabla I). Se ha reportado que este tipo de microorganismos posee ciertas ventajas respecto a las bacterias *gram-positivas* para llevar adelante procesos degradativos debido a la presencia de lipopolisacárido (LPS) en su membrana externa, ya que este componente facilita la formación y estabilización de emulsiones que contribuye a incrementar el contacto con contaminantes de tipo lipídico, tales como los hidrocarburos [17].

3.2. Viabilidad celular en ausencia y presencia de distintas concentraciones de diésel.

En la Figura 1 se pueden observar las variaciones en la viabilidad celular de *P. aeruginosa* en presencia de diésel como única fuente de carbono, en función del tiempo. Estas curvas indican que esta cepa, aislada del lodo industrial, es capaz de utilizar HC constituyentes del diésel para sus actividades metabólicas. Adicionalmente, un aumento en la concentración de diésel produjo un aumento en la viabilidad celular a partir del día 5. Sin embargo, a partir del octavo día se pudo evidenciar una merma en la biomasa bacteriana que podría deberse a una disminución en la cantidad de sustrato. Está ampliamente reportado que gran cantidad de bacterias del género *Pseudomonas*, especialmente *P. aeruginosa*, pueden habitar en sitios contaminados con HC y son

capaces de utilizar HC aromáticos y alifáticos como fuente de carbono favoreciendo a la biodegradación de diversos contaminantes de tipo orgánico [18]. Esto se debe a que producen biosurfactantes denominados “*Rhamnolipids*”, los cuales juegan un rol muy importante en los procesos degradativos ya que estos compuestos modifican las propiedades físico-químicas de los HC e incrementan su solubilidad, aumentando así su biodisponibilidad [19].

Tabla I: Identificación macro y microscópica de las cepas aisladas en el presente trabajo.

Identificación	Morfología de colonia	Tinción de gram
<i>Acinetobacter radioresistens</i>		
<i>Citrobacter koseri</i>		
<i>Ochrobactrum intermedium</i>		
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		
<i>Pseudomonas citronellolis</i>		
<i>Pseudomonas stutzeri</i>		

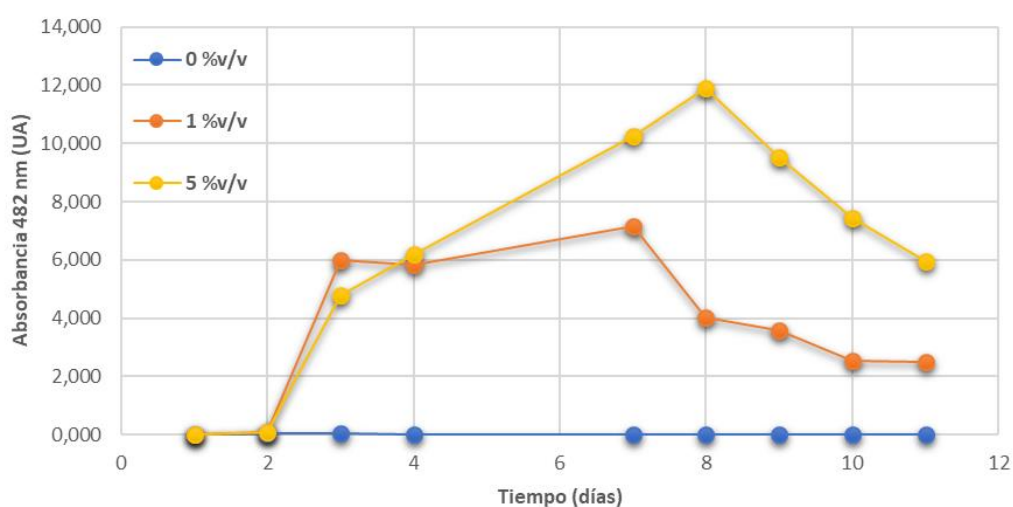


Figura 1: Viabilidad celular de *P. aeruginosa* en ausencia y presencia de diésel al 1 y 5 %v/v.

4. CONCLUSIONES

En este estudio se logró el aislamiento y clasificación de 6 cepas bacterianas potencialmente degradadoras de hidrocarburos a partir de lodos activados generados como subproducto en el tratamiento anaeróbico de residuos industriales. Adicionalmente, se demostró que la cepa identificada como *P. aeruginosa* fue capaz de utilizar diésel como fuente de energía para sus actividades metabólicas, hecho que indica que este microorganismo podría ser empleado en protocolos de biorremediación de sitios contaminados con HC. Nuestros resultados concuerdan con lo reportado en la literatura acerca de la capacidad del género *Pseudomonas* para degradar diversos contaminantes ambientales de tipo orgánico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen muy especialmente a las Dras. Cecilia Casabonne y Virginia Aquili de la cátedra de Bacteriología Clínica (FCByF - UNR) por su colaboración con la identificación de las cepas bacterianas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ekperusi, O.A. and I.F. Aigbodion, *Bioremediation of heavy metals and petroleum hydrocarbons in diesel contaminated soil with the earthworm: Eudrilus eugeniae*. SpringerPlus, 2015. **4**(1): p. 540.
2. Azadpour-Keeley A, K.J., Russell HH, Sewell GW., *Monitored natural attenuation of contaminants in the subsurface: Applications*. Ground Water Monitoring and Remediation, 2001b. **21**: p. 136-143.
3. Azadpour-Keeley A, K.J., Russell HH, Sewell GW., *Monitored natural attenuation of contaminants in the subsurface: Processes*. Ground Water Monitoring and Remediation, 2001a. **21**: p. 97-107.
4. Alvim-Ferraz MCM, A.J., Delerue-Matos C., *Soil remediation time to achieve clean-up goals II: Influence of natural organic matter and water contents*. Chemosphere, 2006. **64**: p. 817-825.
5. Hesterberg, T.W., et al., *Health effects research and regulation of diesel exhaust: an historical overview focused on lung cancer risk*. Inhal Toxicol, 2012. **24 Suppl 1**: p. 1-45.
6. A., L.W.A., *Haddad and Winchester's clinical management of poisoning and drug overdose*. , in *Petroleum distillates and plant hydrocarbons*, B.S. Shannon MW, Burns MJ, Editor. 2007, Saunders Elsevier: Philadelphia.
7. Smith, M.T., *Advances in understanding benzene health effects and susceptibility*. Annu Rev Public Health, 2010. **31**: p. 133-48 2 p following 148.
8. Bento, F.M., et al., *Bioremediation of soil contaminated by diesel oil*. Brazilian Journal of Microbiology, 2003. **34**: p. 65-68.
9. WA., A.P.I., *Bioremediation and natural attenuation - Process fundamentals and mathematical models*. 2006, Hoboken, NJ, USA.
10. Seklemova, E., A. Pavlova, and K. Kovacheva, *Biostimulation-based bioremediation of diesel fuel: field demonstration*. Biodegradation, 2001. **12**(5): p. 311-6.
11. Barathi, S. and N. Vasudevan, *Utilization of petroleum hydrocarbons by Pseudomonas fluorescens isolated from a petroleum-contaminated soil*. Environ Int, 2001. **26**(5-6): p. 413-6.
12. Chebbi, A., et al., *Polycyclic aromatic hydrocarbon degradation and biosurfactant production by a newly isolated Pseudomonas sp. strain from used motor oil-contaminated soil*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017. **122**: p. 128-140.
13. Khodaei, K., et al., *BTEX biodegradation in contaminated groundwater using a novel strain (Pseudomonas sp. BTEX-30)*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017. **116**: p. 234-242.
14. Varjani, S.J. and V.N. Upasani, *Biodegradation of petroleum hydrocarbons by oleophilic strain of Pseudomonas aeruginosa NCIM 5514*. Bioresource Technology, 2016. **222**: p. 195-201.
15. Barman, S.R., et al., *Biodegradation of acenaphthene and naphthalene by Pseudomonas mendocina: Process optimization, and toxicity evaluation*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017. **5**(5): p. 4803-4812.
16. Kaczorek, E., et al., *Biodegradation of alkyl derivatives of aromatic hydrocarbons and cell*

surface properties of a strain of Pseudomonas stutzeri. Chemosphere, 2013. **90**(2): p. 471-478.

17.Echeverri Jaramillo, G.E.M.P., Ganiveth; Cabrera Ospino, Melody, *Aislamiento de bacterias potencialmente degradadoras de petróleo en hábitats de ecosistemas costeros en la Bahía de Cartagena, Colombia*. NOVA - Publicación científica en ciencias biomédicas, 2010. **8**(13): p. 76 - 86.

18.Das, N. and P. Chandran, *Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview*. Biotechnology Research International, 2011. **2011**.

19.Kaskatepe, B. and S. Yildiz, *Rhamnolipid Biosurfactants Produced by Pseudomonas Species*. Brazilian Archives of Biology and Technology, 2016. **59**.