

ANALES

ISSN 2451-8182



TOMO 53

BUENOS AIRES

2001

ANALES
DE LA
ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICAS Y NATURALES
BUENOS AIRES

TOMO 53

BUENOS AIRES
2001

Esta publicación es propiedad de la
Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Director

Comisión de Publicaciones de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y
Naturales: Dr. Enrique Baran (presidente), Dr. Roberto Cignoli e Ing. Eduardo Nuñez

Lugar y fecha de edición
Buenos Aires, Argentina, diciembre de 2002

Toda la correspondencia referente a estos "Anales" debe dirigirse a:
All enquires regarding this publication should be addressed to:

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
Avda. Alvear 1711, 4° piso
(1014) Buenos Aires
Argentina

Tel.: (54-11) 4811-2998 / (54-11) 4815-9451

Fax: (54-11) 4811-6951

E-mail Secretaría: acad@ancefn.org.ar

E-mail Biblioteca: biblio@ancefn.org.ar

Sitio Web: www.ancefn.org.ar

SUMARIO

I. HOMENAJE AL ACADÉMICO TITULAR DR. PEDRO CATTANEO

- Apertura del acto, por *E.G. Gros*7
- Cattaneo: el profesor, el científico y el hombre, por *R.R. Brenner*9
- Cuarenta años de colaboración con el Dr. Pedro Cattaneo, por *M.H. Bertoni*13

II. INCORPORACIONES DE ACADÉMICOS

- Presentación del Dr. Víctor J. Yohai como Académico Titular, por *R.L.O. Cignoli*19
- Métodos estadísticos robustos, por *V.J. Yohai*21
- Presentación del Prof. Dr. Eduardo E. Castellano como Académico Correspondiente en San Carlos, San Pablo, Brasil, por *P.J. Aymonino*33
- Presentación del Prof. Daniele Mundici como Académico Correspondiente en Milán, Italia, por *R.L.O. Cignoli*35
- Many-valued logic: from foundations to applications, por *D. Mundici*37

III. ENTREGA DE LOS PREMIOS "ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES" Y "ERNESTO E. GALLONI" - AÑO 2000 -

- Apertura del acto, por *E.G. Gros*55
- Tessellations associated with number systems. Trabajo presentado por la Dra. *Agnes I. Benedek* con motivo de recibir el premio *Orlando Villamayor* en *Matemática*61
- Chaos in a simple dynamical system. Trabajo presentado por el Dr. *Juan Carlos Muzzio* con motivo de recibir el premio *José Luis Sérsic* en *Astronomía*65
- La importancia de la zona no-saturada en la hidrología de llanuras. Trabajo presentado por el Dr. *Mario A. Hernández* con motivo de recibir el premio *Armando Ballofett* en *Hidrología*73
- Photoreactor analysis through two examples in advanced oxidation technologies. Trabajo presentado por el Dr. Ing. *Alberto E. Cassano* con motivo de recibir el premio *Gustavo Fester* en *Ingeniería Química*83
- Disturbios, dominancia y diversidad de especies nativas y exóticas en pastizales pampeanos húmedos. Trabajo presentado por el Dr. Ing. Agr. *Rolando J.C. León* con motivo de recibir el premio *Alberto Soriano* en *Ecofisiología Vegetal*121
- Unidades paleobiogeográficas marinas jurásicas basadas sobre moluscos bivalvos: una visión desde el hemisferio sur. Trabajo presentado por la Dra. *Susana E. Damborenea* con motivo de recibir el premio *Germán Burmeister* en *Paleobiogeografía*141

- Actividad antiviral en productos naturales: *Melia azedarach* L. Efecto sobre la multiplicación del virus Junín, agente de la fiebre hemorrágica argentina, y acción terapéutica sobre la queratitis estromal del ratón causada por herpes simplex. Trabajo presentado por la Dra. *Celia E. Coto* con motivo de recibir el premio *Alfredo Sordelli* en *Microbiología*.....161
- Conferencia de honor: Ciencia, tecnología y sociedad, por *E.H. Charreau*.....179

IV. COMUNICACIONES CIENTÍFICAS

- Educación, ciencia y técnica, por *H.C. Reggini*185
- Molecular genetics of transport and metabolism of sulfur compounds in yeast, por *J.R. Mattoon* y *J.A. Chávez*191
- Estructura de la corteza y del manto superior en el antepaís andino de San Juan (Argentina), por *R. Smalley (Jr.)* y *A. Introcaso*203

I

**HOMENAJE AL ACADÉMICO TITULAR
DR. PEDRO CATTANEO**

APERTURA DEL ACTO DE HOMENAJE AL DR. PEDRO CATTANEO

Eduardo G. Gros

Presidente de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
hasta su fallecimiento, el 12 de junio de 2001.

Damos comienzo al acto de homenaje al Dr. Pedro Cattaneo, quien fuera Miembro Titular de esta Academia desde 1956.

Como introducción haré una breve mención sobre cómo conocí a Pedro Cattaneo. En 1965, luego de mi estada posdoctoral en el exterior, regresé al Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, pero como durante los 3 años que duró mi ausencia se habían cubierto todos los espacios de trabajo, estaba a la espera que construyeran unos laboratorios en el edificio llamado por nosotros "El García Palace", en el patio del edificio de esa Facultad, en la calle Perú 222-272.

En esos momentos, Jorge Comin tenía un laboratorio bastante grande en el segundo piso del edificio y me facilitó un espacio en el mismo hasta que terminaran con la comentada construcción.

Periódicamente entraba al laboratorio una persona que venía a hablar con Comin y que me dijeron que era el Dr. Cattaneo.

Aclaro que yo tenía un doctorado en Química, pero al no haber cursado la especialidad Bromatología no conocía a sus profesores.

Cattaneo venía a la reunión del claustro de profesores del Departamento de Química

Biológica, que dirigía Venancio Deulofeu, pero al que pertenecían no solo los orgánicos, sino también los bromatólogos y químicos biológicos, es decir Leloir, Cardini, Grinstein y otros. Eso no duró mucho. El Departamento original se dividió en dos: Química Biológica y Química Orgánica. Por razones más afectivas que profesionales, Cattaneo con los bromatólogos se quedaron en el Departamento de Química Orgánica con Deulofeu, pero con sus laboratorios en la calle Ayacucho.

En 1971 fuimos mudados de Perú 222 al tercer piso del pabellón 2 de la ciudad universitaria, y el área Bromatología, que hasta esos momentos funcionaba en la calle Ayacucho, también se nos unió.

A partir de entonces, los contactos con Cattaneo fueron más asiduos, y más aún a medida que los más jóvenes crecíamos en la carrera universitaria.

En el Departamento, Deulofeu fue su director hasta 1970, luego Cattaneo hasta 1972, después Comin hasta 1975, y personalmente ocupé ese cargo de director durante dos periodos, por un lapso total de 16 años.

Cattaneo era el jefe omnipotente, sin papeles, del área Bromatología. En nuestras relaciones, como ocurre en las familias, hubo momentos muy lindos y otros no tanto... Y a veces de la convivencia saltaban chispas...

Sin embargo, Cattaneo era una muy buena persona, con un fondo sentimental y de amor por el prójimo.

Acto de homenaje al Académico Titular Dr. Pedro Cattaneo, el 26 de mayo de 2000.

Me consta que siempre ayudó a la gente que apreciaba -a la cabeza de ese grupo están los dos conferencistas que hablarán a continuación-, pero personalmente también era parte de ese grupo, aunque un peldaño debajo, como también, hasta donde yo sé, el Dr. Pedro Aymonino.

Cattaneo no podía callar las buenas acciones que hacía. Entre otras, Aymonino y yo fuimos promovidos a la categoría de Investigador Superior del CONICET en enero de 1981, recomendados y apoyados por Cattaneo,

según sus propios comentarios... Sin duda, recibí el premio Konex de Platino, en 1983, por su gestión y la de Deulofeu, y estoy también seguro que soy miembro de esta Academia por su recomendación.

Por todo lo bueno que hizo, a don Pedro le guardo el mejor de mis recuerdos, y este homenaje así lo demuestra.

Los dejo pues a mis colegas que expresen lo que han preparado para homenajear a nuestro recordado amigo.

CATTANEO: EL PROFESOR, EL CIENTÍFICO Y EL HOMBRE

Rodolfo R. Brenner

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Ha fallecido el Dr. Pedro Cattaneo. Un gran dolor nos acongoja a todos los que lo hemos conocido y gozado de su amistad o hemos sido sus alumnos o colegas.

Personalmente me siento muy especialmente afectado porque he sido todas esas cosas y fue además quien motivó mi orientación científica al campo de los lípidos. Además, me sirvió de modelo en el comportamiento humano y profesional.

Conocí al Dr. Cattaneo en 1944, cuando cursaba Bromatología y Análisis Industriales en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales -Doctorado en Química- de la Universidad de Buenos Aires, en el viejo edificio de la calle Perú.

En 1943 había sido designado Profesor Titular de la Cátedra pese a su juventud, debido ya a sus grandes méritos. En 1944 yo tenía 22 años y el sólo me llevaba 10 años, es decir tenía 32 años.

Cattaneo se recibió de doctor en Química en 1937, en Buenos Aires, pero ya trabajaba como ayudante químico desde 1931 en el Laboratorio Controlador de Alimentos en la ex Oficina Química Municipal de la Ciudad de Buenos Aires. Inmediatamente fue pasando a diversas categorías superiores, tales como Jefe del Laboratorio de Investigaciones y Contralor de Alimentos (1937), Químico Investigador (1950), Jefe del Laboratorio de Investigaciones sobre Grasas y Aceites (1951) y Director Nacional de Química (1955-

1959).

Pero su gran amor fue siempre la Cátedra de Bromatología y Análisis Industriales, en la que fue luego designado Profesor Plenario, y en 1978 Profesor Emérito, y posteriormente Profesor Honorario de la Universidad de Buenos Aires.

Sin embargo, enumerar así simplemente su excelente evolución como docente es muy fría y no indica ni explica el enorme esfuerzo humano y las aptitudes especiales que tuvo Cattaneo para lograrlo.

Por suerte, su inseparable compañera, Magdalena Vives, o más cariñosamente Magda, me entregó una detallada biografía que escribió Cattaneo en 1979, después de tener un problema cardíaco, y que tituló "Nostalgias - Tic-Tac". Leerla es delicioso y nos muestra un Cattaneo joven, humilde, esforzado, trabajador en su casa en mil cosas -albañil, pintor, carpintero y hasta fabricando una radio a galena-, inteligente, tremendamente sentimental y hasta poeta. Ello nos confirma y expande el conocimiento de sus grandes dotes humanas que lo caracterizaron y admiramos.

Indudablemente, las bases genéticas y entorno familiar y educacional son las pautas de las personalidades humanas. Cattaneo las tuvo excelentes, pese a las muy limitadas facilidades económicas que tenía su padre.

Su madre, María N. Ponti, fue una cariñosa y esforzada mujer que se dedicó a su hogar plenamente, sin haber nunca ido al cine ni al teatro. Su padre, Adolfo Cattaneo, de origen humilde pero trabajador, fue muy estricto, y Pedro Cattaneo siempre lo trató de

Acto de homenaje al Académico Titular Dr. Pedro Cattaneo, el 26 de mayo de 2000.

"usted". El orientó a su hijo en el trabajo y estudio. Cuando Pedro Cattaneo ingresó a la escuela primaria en Floresta -él había nacido en Zárate- ya sabía, así como su dilecto hermano mayor Adolfo, leer, escribir, sumar y restar. Todo era obra de su padre. Cuando cursó los estudios secundarios, en el Colegio Nacional Nicolás Avellaneda, luego de intentar hacerlo en el Nacional de Buenos Aires, al que concurría su hermano Adolfo, y que no pudo debido a la falta de vacantes, su padre supervisaba todas las tardes los conocimientos adquiridos. Con semejante padre, era de esperar tal hijo.

Al leer esa biografía, uno tiene sorpresas preciosas. ¿Alguno de nosotros imaginó alguna vez a Cattaneo como cantor? Indudablemente, no. Buéno, el maestro de música de Cattaneo en la escuela primaria lo incorporó a un coro de tres voces, y en 1924 cantó a capella en el Teatro Colón ante el presidente Alvear.

En 1930 comenzó la carrera de Química a sugerencia de su padre, en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la calle Perú, pero el 18 de agosto de ese año el destino golpea fuertemente a Cattaneo: muere su padre. Encima del intenso dolor, los Cattaneo se encuentran con el drama económico. Pedro Cattaneo, esa persona extraordinaria, en uno de sus comunes gestos más que generosos, decide abandonar los estudios para trabajar, ganar dinero y solventar así los gastos para permitir que su dilecto hermano Adolfo continuara estudiando Ingeniería. Yo también tuve la suerte de conocer al ingeniero Adolfo Cattaneo antes que a Pedro, en el Colegio Nacional de Buenos Aires, donde fue mi profesor y excelente persona, pero un terrible fumador. Indudablemente, la resolución tomada era un arreglo de familia, una familia muy unida.

Por suerte, Pedro Cattaneo comentó su problema con Godofredo Klobassa, ese extraordinario vidriero de la Facultad, y que tuve también el gusto de conocer. Klobassa, muy impresionado, le consiguió una entrevista con los directores de la Oficina Química Municipal, los Dres. A. Bado y Felipe A. Justo, y Cattaneo obtuvo un pequeño nombramiento. Así pudo seguir sus estudios universitarios, corriendo de la Oficina Química Mu-

nicipal a la Facultad, pero quedándose sin almorzar. Con esfuerzo y sacrificio Cattaneo siguió y terminó su carrera de Químico. Realizó la tesis con Venancio Deulofeu en Química Orgánica, iniciándose en la investigación científica. Tuvo, como vemos, un excelente director. Recibió el título de Doctor en 1937. Su madre no lo pudo ver: había fallecido en 1934. Cattaneo, siempre sentimental, escribió una pequeña poesía en su honor.

En 1944, cuando cursé la Cátedra de Bromatología y Análisis Industriales con él como profesor, su capacidad docente y de investigación había sido ya reconocida.

Nosotros, sus alumnos, quedamos encantados con Cattaneo. Llegaba puntualmente, con sus tarjetas en que ordenadamente anotaba el esquema de su clase, cosa que yo imité cuando me tocó le turno de ser profesor, y comenzaba la disertación en forma clara, precisa y actualizada, anotando en el pizarrón los datos correspondientes. Los trabajos prácticos fueron excelentes y además, nos llevaba a visitar fábricas de productos alimenticios para interiorizarnos de los procesos industriales en detalle.

Tanto nos gustó su persona que, en 1945, cuando organizamos el viaje de estudio lo invitamos para nos guiara. Así, recorrimos Mendoza, Catamarca, Tucumán, Salta y Jujuy, visitando bodegas, laboratorios, ingenios y los altos hornos de Zapla. En Salta estaba como subteniente, cumpliendo una reincorporación al ejército, luego de haber hecho su servicio militar, el compañero y hoy Dr. Carlos Enriori, que nos agasajó invitándonos a hacer un paseo a caballo. Salimos a galopar por un campo lleno de pedruzcos, y en una costalada Cattaneo se cayó del caballo y se pegó un tremendo porrazo. Nos asustamos mucho, pero por suerte no se lastimó seriamente. Indudablemente, la jineteada no era su deporte.

Sin embargo, de joven fue un excelente deportista en otros aspectos, tal como el remo. No sólo cruzó remando el Delta hasta el Uruguay, sino también lo hizo una vez hasta Zárate para visitar a unos tíos.

Luego se dedicó a la pesca, y lo hacía científicamente. Por ejemplo, me decía: "Mire Brenner, si quiere pescar bogas primero atráigalas tirando maíz al agua". Además, recuer-

do que un día, estando yo en el campo que tenemos a orillas de la laguna Chis-Chis, vimos aterrizar un helicóptero, del que bajó Cattaneo y un comodoro amigo pidiéndome permiso para pescar. Por desgracia no tuvieron mucho éxito: sólo sacaron unas tarariras y ningún pejerrey.

Al terminar yo de cursar la carrera de Química y como el Dr. Cattaneo me había impresionado con la descripción de sus técnicas de destilación fraccionada, adiabática, a vacío y finalmente resolución de composición de ácidos grasos de los lípidos por ecuaciones matemáticas, decidí hacer la tesis con él. Por suerte me aceptó. Ya 12 doctorandos habían hecho la tesis con él. Yo la hice sobre la composición de una variedad de aceite de oliva. Trabajábamos en el laboratorio que él tenía en la Oficina Química Municipal, con autorización de su director, el Dr. Abel Sánchez Díaz. En toda su actuación docente, Cattaneo dirigió 102 tesis, según datos de su "curriculum vitae".

Indudablemente cumplió más que bien con uno de los postulados del investigador científico: formar discípulos. Por aquellos tiempos fui ayudante diplomado de su Cátedra, y luego docente autorizado, y por ello dirigí algunas tesis sobre grasas de pescados de río, publicando los resultados con el Dr. Cattaneo. Formábamos parte de la Cátedra, el buenísimo Fortunato, la seria Inés Kezzler, yo como ayudante de trabajos prácticos, el serio Dr. Corso como jefe de trabajos prácticos, el alegre Dr. Montes como profesor adjunto y el monumento al ordenanza, el gran Dieguez.

Recuerdo que Cattaneo era muy estricto con el cumplimiento de las normas. En ese tiempo yo era un amante del ski. Me iba para las vacaciones de julio al cerro Catedral, pero como la mejor nieve caía en agosto, la deseada nieve en polvo, quise quedarme la primera semana de ese mes. Para ello fue que arreglé con otro ayudante de la cátedra para que me reemplazara en el cumplimiento de mis obligaciones. Yo le devolvería la atención a mi regreso. Era una práctica muy común, y que yo he permitido en mi Cátedra. Pero Cattaneo no me lo permitió y me descontaron el sueldo por ese período.

Por otra parte, en 1953, con esas téc-

nicas de persecución a los que no eran sus adeptos que caracterizó uno de los varios aspectos negativos del gobierno de Perón -recordemos sino a Houssay-, perdí el cargo de ayudante. Cattaneo me defendió vehementemente, pero sin éxito, poniendo en peligro su propio cargo. Para aclarar el asunto y eliminar ambigüedades, señalaré que quise averiguar qué era lo que había pasado realmente, pero infructuosamente. Cattaneo tomó cartas en el problema y averiguó por medio del decano, un Sr. Gracia, que éste había recibido una nota del presidente y secretario del centro de estudiantes, de filiación peronista, aduciendo que yo era "un peligro para la política de Perón", por lo que me había sacado del cargo. Cattaneo me recomendó entonces, paternalmente, dejar el asunto ahí porque podía ser peligroso.

Yo me fui entonces a Escocia, con una beca del British Council, y allí trabajé con el Dr. Lovern, discípulo del gran lipidólogo Hilditch, cuyas técnicas de laboratorio había adoptado y adaptado Cattaneo. Para mi sorpresa, las técnicas usadas por Lovern para estudiar las composiciones acídicas, no eran mejores, y más aún, la columna de destilación fraccionada de Cattaneo era mejor y más sofisticada que la del discípulo inglés de Hilditch.

Cattaneo fue un pionero en la investigación de los lípidos y sus estudios fueron principalmente analíticos, adaptados en cierta forma a su orientación bromatológica. Fue el más destacado bromatólogo de la Argentina y Sudamérica. Publicó más de 144 trabajos científicos, principalmente en "Anales de la Asociación Química Argentina", todos originales, además de un número elevado en temas relacionados.

Detallar sus estudios analíticos realizados sobre las composiciones de grasas de semillas de plantas cultivadas de interés agrícola y un sinnúmero de otras silvestres, así como los efectos genéticos, climáticos, etc., ocuparía mucho tiempo y han sido descriptos en muchas oportunidades. Fueron los primeros realizados en Sudamérica. Su importancia para la industria aceitera y la agronomía nacional fue muy grande.

Estudió también los lípidos de pulpas, frutos, bulbos y raíces de un número impresionante de plantas. Abordó temas de interés

tecnológico asesorando a la industria. Fueron muy importantes también sus estudios sobre subproductos de la industria alimentaria y de seudocereales, como amarantos y quínuas, y fuentes alternativas de alimentación.

Un estudio de interés médico fue el que realizó sobre la determinación de ácido fitánico en suero y plasma. Este ácido se acumula en la enfermedad de Refsum y produce serios trastornos.

Además, fue consultado constantemente por profesionales e industriales nacionales y extranjeros en temas de su conocimiento, especialmente bromatológico. Recuerdo como, a veces, se quejaba y le molestaba los japoneses que venían con grabadores para no perder palabra.

Su primera gran colaboradora, hasta su prematuro fallecimiento, fue la Dra. Germaine Karman, que él apreció mucho. Desde 1959 colaboró con él la Dra. María Helena Bertoni, también muy apreciada por Cattaneo, y a quien escucharemos dentro de un momento.

Cattaneo difundió sus conocimientos en interesantes e ilustrativas conferencias en diversos ámbitos del país. Según mis datos pasan de 119, y que no detallaré.

Tuvo una actuación preponderante en la redacción del Reglamento Alimentario, y fue presidente desde 1956 hasta 1959 de la Comisión Permanente de dicho Reglamento. Actuó también, en 1976, como representante titular de la Secretaría de Salud Pública en la Comisión Mixta FAO/OMS del Codex Alimentario Internacional.

Desde 1942 desempeñó un número tan grande de cargos en distintos congresos, organismos, reparticiones y sociedades científicas que éstos ocupan 6 páginas de su "curriculum vitae". Algunos de ellos, fueron: Asociación Química Argentina, Dirección Nacional de Química, Sociedad Científica Argentina, Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias, Instituto Argentino de Grasas y Aceites, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (director, 1965-1967 y 1972-1973; y miembro de diversas comisiones), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires (vicedecano, 1967; director del Departamen-

to de Química Orgánica, 1969-1972), varios congresos de Química y Bromatología (presidente) y Consejo Asesor Científico y Tecnológico del Gobierno Nacional.

Sus logros científicos, capacidad y comportamiento intachable fueron reconocidos por tres Academias Nacionales, que lo incorporaron como Miembro Titular: la nuestra (1957), la de Agronomía y Veterinaria (1989) y la de Ciencias de Buenos Aires (1991).

Otros países también honraron al Dr. Cattaneo: la Academia Chilena de Ciencias (Miembro Correspondiente, en 1986), la Sociedad Chilena de Nutrición, Bromatología y Toxicología (Miembro Honorario, en 1948), la Sociedad Uruguaya de Bromatología (1955) y la Sociedad Española de Bromatología.

Además, recibió los siguientes premios: "Guillermo Rawson" (1933), de la Institución Mitre; "Abraham Mibashan" (1963), "Fundación Boris Garfunkel e Hijos" (1969) y "Shell S.A. Argentina" (1970), del CONICET; "Juan J.J. Kyle" (1972), de la Asociación Química Argentina; "Laurel de Plata" (1976), del Rotary Club de Buenos Aires; y "Diploma de Honor" (1981), de la Fundación Pedro Escudero. Asimismo, en 1982, la Asociación Química Argentina le dedicó en su homenaje el N° 5 del tomo 70 de sus "Anales", mientras que en 1991 fue designado Miembro Honorario de la Asociación Argentina de Tecnólogos Alimentarios.

Otro rasgo de Cattaneo lo tenemos en que él nunca se presentó a la Carrera del Investigador del CONICET, y tuvo que ser este organismo quien, reconociendo sus méritos, lo invitó y designó, en 1977, Investigador Superior de esa Carrera.

He querido, con estas suscintas palabras, dar una descripción verídica de la gran personalidad y valores docentes y científicos del Dr. Pedro Cattaneo, mi profesor, colega y amigo. Deja cientos de personas influidas de una u otra manera, pero siempre para bien, por su contacto y enseñanzas. Deja una importante contribución científica y normas que mejoran la industria alimentaria nacional, la agronomía y otros rubros. Pero también nos deja una gran tristeza a sus múltiples amigos por su alejamiento definitivo. Muchas gracias Dr. Cattaneo por haber podido estar a su lado tantas veces y aprendido tanto.

CUARENTA AÑOS DE COLABORACIÓN CON EL DR. PEDRO CATTANEO

María Helena Bertoni

Ex Profesora Titular Consulta de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
de la Universidad de Buenos Aires.

Pedro Cattaneo, con anterioridad a su graduación y actividad docente, comenzó sus estudios en el área Bromatología, en 1931, como ayudante químico en los Laboratorios de Contralor de Alimentos de la ex Oficina Química Municipal de Buenos Aires, donde en pocos años (1937-1950) llegó a cumplir tareas de jefe del Laboratorio de Investigaciones y Contralor de Métodos Analíticos.

Fue en ese lapso que la Dirección decidió incorporar a jóvenes doctores en química, previo exámenes escrito y práctico (ambos eliminatorios) para ampliar diferentes secciones en análisis de rutina. Incorporada entre estos últimos, llegué a conocer al Dr. Cattaneo que formaba parte de la mesa examinadora. Allí encontré un clima favorable a mi vocación incipiente por la química analítica, temas que eran motivos de conversación en reuniones del personal profesional y en las cuales mencioné al Dr. Cattaneo que encontraba esas tareas poco actualizadas por la escasez de equipos. Inmediatamente, y contando con el apoyo del director Dr. Abel Sánchez Díaz, consiguió enviarme por unos meses a los Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación, donde disponían de equipos modernos y aprender su manejo y aplicaciones.

En 1950, todo el personal ingresó por

Acto de homenaje al Académico Titular Dr. Pedro Cattaneo, el 26 de mayo de 2000.

decreto a la Dirección Nacional de Química, donde el Dr. Cattaneo continuó con sus tareas de investigación, al tiempo que dictaba clases en nuestra Facultad.

Una circunstancia poco feliz me llevó a tener un severo cambio de opiniones sobre mis análisis de "peritajes", con el entonces director general de la Oficina Química Nacional, quien decidió mi traslado a los Laboratorios del Instituto Malbrán, como castigo. Fueron los Dres. Cattaneo y Ruspini que al cabo de más de un año lograron reintegrarme a mi laboratorio anterior.

Al poco tiempo me fue ofrecido un lugar en el laboratorio de investigaciones del Dr. Cattaneo, junto a su entonces colaboradora Dra. Karman de Sutton, de acuerdo a la siguiente pregunta que formulara el jefe del Laboratorio Central: "¿Se animaría usted a trabajar en colaboración con el Dr. Cattaneo?". Y agregó: "No dudo que usted ya conoce su carácter fuerte". Era obvio que, con mis antecedentes, yo no podía dudar en aceptar esta oportunidad por razones vocacionales, por lo que acepté. La aclaración del jefe, con aire de suma preocupación, fue rápida: "Está hecha la advertencia".

En mi opinión, fue durante este período, que llegó a durar más de 40 años, donde surgieron y se consolidaron una excelente colaboración y amistad verdadera que duran toda la vida.

Siendo profesor titular de Bromatolo-

gía y Análisis Industriales de la Universidad de Buenos Aires, el Dr. Cattaneo me ofrece un cargo de ayudante de trabajos prácticos (d.s.) en su Cátedra (1957), y a partir de su designación como titular con d.e., inmediata a su finalización como director nacional de Química, me comunica la posibilidad de trabajar en su laboratorio, también con d.e., previa renuncia a mi cargo en la Dirección Nacional de Química. Y así lo hice.

En la Facultad se continuaron los trabajos que llevaba realizando en forma ininterrumpida. Bajo su dirección, y a su lado, profundicé mis conocimientos en el campo de la legislación alimentaria, llegando a colaborar en la redacción de sus normas. Si bien la mayor parte de su actividad científica se refiere al estudio de fuentes vegetales, particularmente sobre la composición acídica de grasas y aceites de semillas y frutos de producción masiva en el país y sobre otras fuentes no tradicionales y malezas, merecen citarse, entre otros, los realizados en su comienzo, sobre lípidos de especies de peces de la cuenca del Río de la Plata y más adelante, los de grasas de depósitos y lípidos de órganos y tejido muscular del peludo y de la mulita, cuyas carnes son de consumo humano.

Fue un período fecundo a través de un notable esfuerzo y voluntad para obtener datos y señalar observaciones particulares (incidencia de factores varietales y agroclimáticos) sobre las características físicas y químicas de los lípidos y de sus composiciones acídicas, que sirvieron para fijar los ámbitos de valores correspondientes en el Código Alimentario Argentino.

En 1964, y durante un semestre, el Dr. Cattaneo se trasladó al Instituto de Tecnología de Massachusetts (Estados Unidos), donde se documentó sobre la organización de la enseñanza de disciplinas como nutrición, ciencia y tecnología de los alimentos en nivel superior.

Años más tarde amplía sus actividades abordando otros temas, como el estudio de fuentes de proteínas no tradicionales (principales subproductos de la industria aceitera: harinas, tortas y expellers de semillas de girasol, soja, lino, así como también de semilla de zapallo, tomate, cítricos, etc.) con referen-

cia a su valor nutritivo y su mejora por complementación de sus proteínas deficitarias con las de otras fuentes de alto valor biológico. Estos materiales permitieron abordar estudios sobre pardeamiento no enzimático durante la etapa de conservación (secado, congelación o refrigeración).

Ha prestado atención al estudio de métodos de evaluación individual de ácidos ciclopropenoicos en aceites de semilla de *Bombacaceas* autóctonas (ejemplo, palo borracho). Asimismo, se han examinado las composiciones generales de semilla de especies americanas de *Amaranthus*, que en cultivos experimentales desarrolló el Ing. Agr. Guillermo Covas en la E.E.A. Anguil-La Pampa del INTA, así como el estudio de composición de bulbos, raíces y los llamados "cereales sintéticos", obtenidos allí por el citado investigador.

En colaboración con la Universidad Nacional de Misiones se realizaron estudios de composición de la hoja de yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill), operando sobre clones puros (INTA) en función de la edad y época de recolección de la hoja; igualmente sobre hojas después de las distintas etapas de elaboración.

Numerosos trabajos se complementaron estudiando la composición esterólica de los insaponificables de aceites de fuentes vegetales, que contaron con la colaboración del Dr. Eduardo Gros, lo que permitió identificar y cuantificar sus componentes.

En cierta oportunidad recibe la visita de un señor cuyo hijo padecía el mal de Refsum, diagnosticado por su médico clínico. Este último le recomienda ver al Dr. Cattaneo, especialista en lípidos, para evaluar el ácido fitánico en el suero sanguíneo del hijo. La situación desesperada del padre, que no hallaba laboratorio que realizara tal tarea, conmovió a Cattaneo. Estas evaluaciones eran necesarias para la formulación de una dieta especial (carente o con muy bajo contenido de fitol) a fin de no elevar su concentración en sangre y poder seguir el curso del tratamiento clínico.

Con igual entusiasmo y dedicación, Cattaneo aceptó recibir periódicamente muestras de suero y diseñó un método para identi-

ficarlo y cuantificarlo entre los ácidos grasos del plasma, prestando así su colaboración desinteresada, cubriendo él el gasto de solventes, durante más de 10 años y sin fijarse en el tiempo extra que le demandaba esa tarea, que realizó completamente ad honorem. Publicó su trabajo poniendo en evidencia la eficacia del método en relación con la gradual mejora del enfermo. Envió separatas al médico para su difusión a laboratorios que se interesaran a realizarlo en el futuro.

No es necesario que me extienda sobre el contenido de sus numerosos trabajos científicos, que son de todos conocidos. Su dedicación permanente y ejemplar, su vocación para formar investigadores, sus clases claras y actualizadas, la honradez de sus propósitos, serán siempre motivo de admiración. Estaba siempre dispuesto a dar y recibir, y por sobre todas las cosas, respetuoso de los merecimientos y opiniones ajenas. Sirva como ejemplo este simpático recuerdo.

Toda publicación de un trabajo científico, previa consulta bibliográfica, se comienza por redactar, según normas, en el siguiente orden: Introducción, discusión, parte experimental, conclusiones y bibliografía. Pedro Cattaneo elegía escribir él la introducción y me dejaba, conjuntamente con otro colaborador -si había intervenido-, la parte experimental. Esta última no requería prácticamente correcciones. Terminados ambos escritos, los intercambiábamos para leerlos. Generalmente estábamos de acuerdo con la primera parte. No obstante, unas pocas veces le comenté que algunas frases no resultaban claras para

el lector, lo que provocaba la fácil pérdida de su buen humor. Cuando esto sucedía se retiraba del laboratorio, diciéndome: "Me voy. Escríbalo todo usted ahora". Felizmente, los pasillos del Departamento son largos y los caminaba para tranquilizarse o visitaba a otro colega en su escritorio para conversar un poco, hasta regresar al laboratorio, donde me preguntaba: "¿Y? ¿Qué hizo?". Y yo respondía: "Ya está escrito de nuevo". Lo leía y felizmente estaba de acuerdo. Así, con paciencia y en armonía, empezábamos a redactar la discusión, ya con leves observaciones. Actitudes como ésta, muestran su espíritu abierto a la comprensión, y sin duda acrecientan el respeto mutuo.

Fue un hombre cabalmente bueno, sumamente modesto y sensible, de una conducta recta al servicio de sus firmes convicciones y jamás en su beneficio.

Su inquietud, por otra parte, se extendía fuera de su quehacer específico: gozaba de la buena música y escribía poesías, que algunas veces nos leía en la laboratorio.

En los últimos años, y pese a que experimentaba cierto decaimiento, especialmente por su dificultad para caminar, su amor por la Facultad le llevaron al sacrificio de llegar y retirarse de su laboratorio apoyado en su bastón, contando con el servicio diario de un remis.

Su recia mentalidad y grandeza de alma, le permitieron mantener con vigor una vida ejemplar, llena de sacrificios, abnegaciones y desengaños.

II

INCORPORACIONES DE ACADÉMICOS

PRESENTACIÓN DEL DR. VÍCTOR J. YOHAI COMO ACADÉMICO TITULAR

Roberto L.O. Cignoli

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Esta tarde tengo la agradable tarea de presentar al Dr. Víctor Yohai como Académico Titular.

Nacido en Buenos Aires el 22 de febrero de 1939, obtuvo la Licenciatura en Ciencias Matemáticas en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires en 1962. Ese mismo año viaja a París para realizar estudios de economía en el "Centre D'Études Programmes Économiques". Entre 1966 y 1967 es Profesor Asistente del Departamento de Cómputo de la Universidad Central de Venezuela. Se traslada luego a los Estados Unidos, donde obtiene el Ph.D. en Estadística en la Universidad de California, Berkeley, en 1969. Continúa en Berkeley como Assistant Professor, y en 1970 regresa a la Argentina. Entre 1970 y 1973 es Profesor Adjunto en la Universidad Nacional de La Plata, y a partir de 1973 se incorpora a la Universidad de Buenos Aires, siendo Profesor Titular Plenario desde 1991. Entre 1978 y 1986 comparte sus actividades docentes en esa Universidad con las de Profesor Investigador del Centro de Estudios Macroeconómicos de la Argentina, y entre 1992 y 1994, con las de Profesor Plenario de la Universidad de San Andrés. Es investigador Principal del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) desde 1988. En

1994 fue distinguido por esta Academia con el premio "Alberto González Domínguez" en Matemática. Obtuvo también la beca Guggenheim, en 1987.

El Dr. Yohai ha desarrollado la teoría de la estimación robusta, de la que nos hablará a seguir en su conferencia, publicando sus resultados en las más prestigiosas revistas de Estadística y participando en congresos internacionales. Sus resultados han encontrado también aplicación en la confección de programas para paquetes estadísticos para diversas aplicaciones.

Goza de un gran reconocimiento internacional, habiendo ocupado cargos en el International Statistical Institute y en la Sociedad Bernoulli.

Pero aquí quiero destacar la importantísima labor del Dr. Yohai en el desarrollo de la Estadística en nuestro país. Desde su regreso a la Argentina, en 1973, se ha preocupado por la formación de investigadores en el área de Estadística, habiendo dirigido numerosas tesis doctorales en la Universidad de Buenos Aires. Ha formado una verdadera escuela, y su calidad de maestro se ve reflejada en la continuada producción de sus discípulos.

Es un verdadero orgullo para esta Academia contarle entre sus miembros.

Presentación realizada el 28 de abril de 2000.

MÉTODOS ESTADÍSTICOS ROBUSTOS

Victor J. Yohai

Departamento de Matemáticas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Ciudad Universitaria, Pabellón 1, 1428 Buenos Aires. E-mail: vyohai@dm.uba.ar

Resumen

Los métodos estadísticos clásicos generalmente se obtienen optimizando su comportamiento cuando los errores tienen distribución normal. Sin embargo, pequeñas desviaciones de la normalidad o la presencia en la muestra de una pequeña proporción de puntos atípicos pueden afectar su comportamiento notablemente y llevar a conclusiones erróneas. Como alternativa, se proponen procedimientos robustos que tienen las siguientes propiedades: (i) son poco sensibles a las desviaciones mencionadas y (ii) tienen un comportamiento altamente eficiente cuando los errores son normales. En particular, se presentan estimadores robustos para el modelo de medición y regresión lineal.

Palabras clave: Métodos robustos, Regresión, Modelo de medición.

Abstract

In general, classical statistical methods are derived assuming normally distributed errors. However small deviations of normality or the presence in the sample of a small fraction of outliers may spoiled these procedures completely. As alternative, we propose robust statistical procedures which have the following properties (i) They are not much sensitive to deviations from normality or to the presence of a few outliers and (ii) they are highly efficient for normal errors. In particular, we present here robust estimates for the measurement model and linear regression

Key words: Robust methods, Measurement model, Linear regression.

1. Introducción

La mayor parte de los métodos estadísticos clásicos se basan en la hipótesis que los datos son normales.

La distribución normal, también llamada distribución de Gauss, está caracterizada por dos parámetros: la media μ y la varianza σ^2 y la simbolizaremos por $N(\mu, \sigma^2)$. Su función de densidad es

Conferencia pronunciada en su incorporación como Académico Titular, el 28 de abril de 2000.

$$f_{\mu, \sigma^2}^N(x) = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sqrt{2\pi\sigma}}$$

En la Figura 1 se representa esta densidad para el caso $\mu = 0$ y $\sigma^2 = 1$. Su función de distribución está dada por

$$F_{\mu, \sigma^2}^N(x) = P(X \leq x) = \int_{-\infty}^x f_{\mu, \sigma^2}^N(u) du,$$

donde P indica probabilidad y X denota a la correspondiente variable aleatoria.

El principal argumento que se utiliza para justificar en Estadística la hipótesis de normalidad es el Teorema Central del Límite. Un enunciado informal de este teorema es el siguiente: Sea U una variable aleatoria que se puede expresar como

$$U = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n,$$

donde Z_1, Z_2, \dots, Z_n son variables aleatorias independientes y todas del "mismo orden", entonces la distribución de U se puede aproximar por la distribución normal. Debemos enfatizar dos aspectos de este enunciado.

1. Las variables deben ser todas del mismo orden.

2. La distribución de U no resulta exactamente normal sino sólo aproximadamente normal.

Una formalización de este enunciado es el Teorema de Lindeberg donde se precisa el concepto de sumandos del mismo orden, ver por ejemplo Billingsley [2].

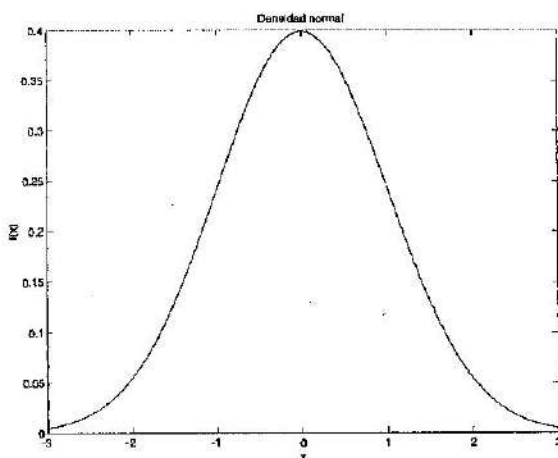


Figura 1. Densidad normal

Consideremos primero un modelo simple: el modelo de medición. Supongamos que se quiere medir una magnitud μ . En general, como los métodos de medición no están exentos de error, el valor medido X será

$$X = \mu + \varepsilon, \quad (1)$$

donde ε es el error de medición. Por lo tanto, para poder estimar μ con precisión se requerirá repetir la medición varias veces. Supongamos que se realizan n mediciones y se obtienen los valores X_1, X_2, \dots, X_n . Luego se tendrá

$$X_i = \mu + \varepsilon_i, \quad i = 1, \dots, n. \quad (2)$$

Las hipótesis habituales que se realizan sobre los errores de medición ε_i son

P1. $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ son variables aleatorias independientes.

P2. Todos los ε_i tienen una misma distribución F que es simétrica respecto de 0.

P3. La distribución F es normal.

Un estimador óptimo para μ bajo las hipótesis P1, P2 y P3 es el promedio o media muestral que está dado por

$$\bar{X}_n = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}.$$

En efecto, si P1-P3 se cumplen, entonces la media muestral es el estimador insesgado de mínima varianza. Ver por ejemplo Bickel [1].

La justificación que se da para suponer P3 es el Teorema Central del Límite dado que generalmente es posible pensar que el error es debido a muchas causas independientes. Sin embargo \bar{X}_n puede no ser un buen estimador de μ por las siguientes razones:

1. Podría haber una causa de error que predomina netamente sobre las otras, en cuyo caso el Teorema Central del Límite no se cumpliría, ya que no todos los errores serían del mismo orden.

2. Aun en el caso de que el Teorema Central del Límite valiese, la distribución de ε sería sólo aproximadamente normal y no exactamente normal.

El punto 2 lleva a preguntarse qué ocurre con \bar{X}_n cuando la distribución de los

errores es sólo aproximadamente normal. ¿Seguirá siendo un buen estimador de μ ? La respuesta es negativa ya que \bar{X}_n es extremadamente sensible a la hipótesis de normalidad, especialmente a la presencia de observaciones atípicas conocidas en el lenguaje estadístico como "outliers". Estos "outliers" pueden ser debidos a varias causas:

- Errores al transcribir los datos
- Mal funcionamiento del instrumento de medición.
- Condiciones ambientales anormales, por ejemplo: humedad, temperatura, presión, etc.
- En el caso de variables económicas, éstas pueden estar afectadas por circunstancias institucionales anormales nacionales o internacionales.

Matemáticamente, estos "outliers" pueden modelarse por una distribución normal contaminada. En vez de suponer que la distribución F de los errores es normal, este modelo establece que F es de la forma

$$F = (1 - \varepsilon)F_{0, \sigma^2}^N + \varepsilon H, \quad (3)$$

donde ε es pequeño (por ejemplo 0.05) y H es una distribución simétrica arbitraria. Al conjunto de distribuciones de esta forma lo llamaremos v_ε . Una distribución F es de la forma (3) si con probabilidad $1 - \varepsilon$ las observaciones tienen distribución normal con media 0 y varianza σ^2 , F_{0, σ^2}^N , y con probabilidad ε son "outliers" que provienen de una distribución H generalmente desconocida. Cuando la distribución F es normal contaminada, el comportamiento de \bar{X}_n deja de ser óptimo y puede dar resultados totalmente aberrantes. En efecto, si la muestra proviene del modelo (2) con errores ε_i con distribución F_{0, σ^2}^N , la varianza de \bar{X}_n es σ^2/n . En cambio, si la muestra proviene de una F definida como en (3), la varianza puede ser infinita por más pequeño que sea ε .

Otra manera de ver la extrema sensibilidad de \bar{X}_n frente a la presencia de "outliers" es la siguiente. Supongamos que las observaciones X_1, \dots, X_n provienen de una muestra normal y se agrega un "outlier" X_{n+1} . Entonces resulta

$$\bar{X}_{n+1} = \frac{n}{n+1} \bar{X}_n + \frac{1}{n+1} X_{n+1}.$$

Luego \bar{X}_{n+1} puede hacerse tan grande como se quiera tomando X_{n+1} suficientemente grande. Esto muestra que un solo "outlier" puede arruinar completamente este estimador.

Este comportamiento del promedio, extremadamente sensible frente a pequeñas desviaciones de la normalidad, nos lleva a definir el concepto de estimador robusto. Un estimador $\hat{\mu}$ será robusto si

1. $\hat{\mu}$ es poco afectado por la presencia de un pequeño porcentaje de "outliers".
2. Es altamente eficiente bajo la hipótesis de normalidad. Por ejemplo se puede pedir que

$$\frac{\text{var}(\bar{X}_n)}{\text{var}(\hat{\mu})} \geq 0.95,$$

donde var indica varianza.

En la Sección 2 se presentan estimadores robustos para el modelo de medición. En la Sección 3 se introduce una medida de robustez: el punto de ruptura. En la Sección 4 se estudian estimadores robustos para el modelo de regresión lineal. Finalmente en la Sección 5 se mencionan otras áreas de la Estadística donde se aplican estimadores robustos.

2. Estimadores robustos para el modelo de medición

El estimador robusto más simple y antiguo para el modelo de medición (2) es la mediana. Dada una muestra X_1, X_2, \dots, X_n , consideremos la muestra ordenada de menor a mayor $X_{(1)} \leq X_{(2)} \leq \dots \leq X_{(n)}$. La mediana se define como

$$\hat{\mu}_{MED} = \begin{cases} X_{(m+1)} & \text{si } n = 2m + 1 \\ \frac{X_{(m)} + X_{(m+1)}}{2} & \text{si } n = 2m. \end{cases}$$

Es decir $\hat{\mu}_{MED}$ es el valor central si n es impar y el promedio de los dos valores centrales si n es par.

Veamos en un ejemplo cómo influye un "outlier" en la media y la mediana. Consideremos la muestra $2 < 2.05 < 2.06 < 2.08 < 2.09 < 2.11$. Los valores centrales son 2.06 y 2.08, luego $\hat{\mu}_{MED} = 2.07$. Un simple cálculo muestra que $\bar{X} = 2.065$. Si se agrega a la muestra el "outlier" 10, el valor central resulta 2.08, y por lo tanto $\hat{\mu}_{MED} = 2.08$. En cambio el nuevo valor de la media es $\bar{X} = 3.20$. Si el "outlier" agregado es 100 en vez de 10 se obtiene $\hat{\mu}_{MED} = 2.08$ y $\bar{X} = 16.06$. En este ejemplo se observa como la mediana es mucho menos sensible que la media a la presencia de "outliers".

Sin embargo, el comportamiento de $\hat{\mu}_{MED}$ bajo datos normales es mucho menos eficiente que el de \bar{X}_n . En efecto, se puede demostrar que si se tiene una muestra aleatoria X_1, X_2, \dots, X_n del modelo de medición (2) donde los errores ε_i tienen distribución $N(\mu, \sigma^2)$, entonces $n^{1/2}(\bar{X}_n - \mu)$ tiene distribución $N(0, \sigma^2)$ independientemente de n . En cambio la distribución de $n^{1/2}(\hat{\mu}_{MED} - \mu)$ se aproxima a una $N(0, \pi\sigma^2/2)$ (ver por ejemplo Huber [11]). Por lo tanto

$$\frac{\text{varas}(\bar{X}_n)}{\text{varas}(\hat{\mu}_{MED})} = \frac{2}{\pi} = 0.636, \quad (4)$$

donde varas indica la varianza asintótica, es decir la varianza de la aproximación normal. Como \bar{X}_n es exactamente normal, $\text{varas}(\bar{X}_n) = \text{var}(\bar{X}_n)$. La ecuación (4) muestra que la mediana no satisface el segundo requisito de un estimador robusto, es decir no es altamente eficiente bajo errores normales.

El próximo paso será buscar estimadores que satisfagan los dos requisitos de un estimador robusto. Para esto vamos a recordar caracterizaciones de \bar{X}_n y $\hat{\mu}_{MED}$ que nos sugerirán nuevos estimadores.

Es bien conocido que \bar{X}_n es el valor de μ que minimiza

$$\sum_{i=1}^n (X_i - \mu)^2$$

y que $\hat{\mu}_{MED}$ es el valor de $\hat{\mu}$ que minimiza

$$\sum_{i=1}^n |X_i - \mu|.$$

Ver por ejemplo Bickel [1].

Luego, los dos estimadores minimizan en distintas métricas las distancias del valor estimado a los elementos de la muestra. Las funciones que definen las distancias son

$$\rho_2(u) = u^2$$

en el caso de la media y

$$\rho_1(u) = |u|$$

en el caso de la mediana. La mayor robustez de $\hat{\mu}_{MED}$ se debe a que $\rho_1(u)$ crece más lentamente que $\rho_2(u)$ y por lo tanto le da menos peso a los "outliers". Esto sugiere definir una clase de estimadores más general ampliando la clase de funciones ρ .

En un trabajo fundacional de la teoría moderna de la robustez, Huber [9] define la clase de estimadores de tipo M (M-estimadores). Dada una función ρ , el M-estimador correspondiente es el valor μ que minimiza

$$\sum_{i=1}^n \rho(X_i - \mu). \quad (5)$$

La función ρ debe satisfacer las siguientes propiedades:

R1. Es una función par, es decir $\rho(-u) = \rho(u)$.

R2. Si $|u_1| < |u_2|$ entonces $\rho(u_1) < \rho(u_2)$.

Huber [9] muestra que se puede obtener un estimador que herede simultáneamente las buenas propiedades de \bar{X}_n y $\hat{\mu}_{MED}$ eligiendo una función ρ de modo que sea cuadrática como ρ_2 para valores pequeños de $|u|$ y lineal como ρ_1 para valores grandes de $|u|$. Más precisamente, Huber considera la familia de funciones

$$\rho_c^H(u) = \begin{cases} -2cu - c^2 & \text{si } u < -c \\ u^2 & \text{si } |u| \leq c \\ 2cu - c^2 & \text{si } u > c. \end{cases} \quad (6)$$

En los puntos $-c$ y c la función ρ_c^H cambia de cuadrática a lineal, y este cambio se hace

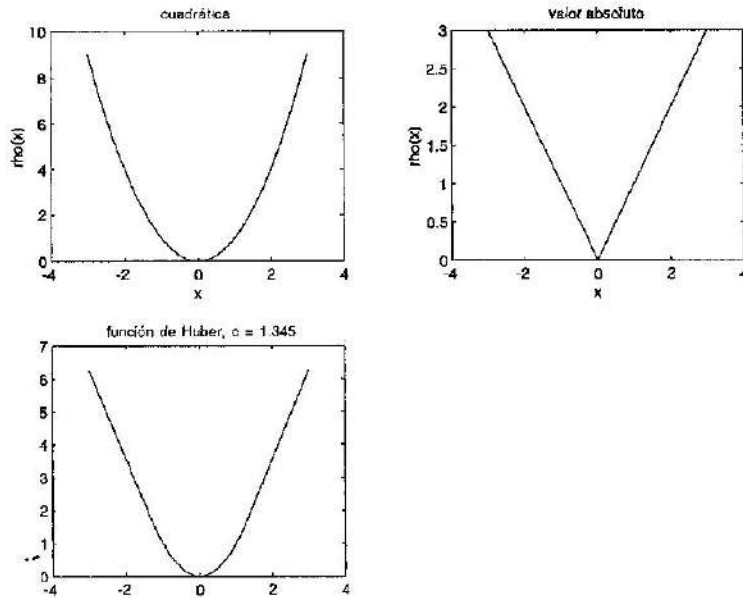


Figura 2. Funciones ρ

de manera que la función resulte derivable en esos puntos. Se puede observar que cuando $c \rightarrow \infty$ el M-estimador basado en ρ_c^H se acerca a la media y cuando $c \rightarrow 0$, se acerca a la mediana. En la Figura 2 se representan las funciones ρ correspondientes a la media muestral, la mediana y a la función $\rho_c^H(u)$.

Huber prueba que las funciones de la familia ρ_c^H tienen propiedades de optimalidad utilizando un enfoque minimax que describimos a continuación.

Sea X_1, \dots, X_n una muestra aleatoria del modelo (2) donde los ε_i tienen distribución F y sea $\hat{\mu}_n$ el M-estimador definido por la minimización de (5). Entonces Huber [9] prueba que bajo condiciones suficientemente generales

$$n^{1/2}(\hat{\mu}_n - \mu) \rightarrow_D N(0, V(\rho, F)),$$

donde \rightarrow_D indica convergencia en distribución. Esto significa que para n grande la distribución de $n^{1/2}(\hat{\mu}_n - \mu)$ es aproximadamente $N(0, V(\rho, F))$. La varianza asintótica $V(\rho, F)$ viene dada por

$$V(\rho, F) = \frac{E_F(\psi^2(X))}{E_F^2(\psi'(X))},$$

donde $\psi = \rho'$.

Si se conoce F , el estimador que debería usarse es el M-estimador correspondiente a una función ρ que minimice $V(\rho, F)$. Este estimador es el estimador de máxima verosimilitud y la correspondiente ρ es la función

$$\rho_F(u) = -\log f(u),$$

donde $f = F'$. Si F es normal

$$\rho_F(u) = \frac{u^2}{2\sigma^2} + \frac{\log(2\pi\sigma^2)}{2},$$

y esto es equivalente a elegir $\rho(u) = u^2$. Por lo tanto en este caso el estimador óptimo es la media muestral.

Sin embargo, la situación más común es que F no sea conocida exactamente. Una hipótesis razonable es que F pertenezca a ν_c , el conjunto de distribuciones normales contaminadas. En este caso, si se usa el M-estimador definido por una función ρ , el peor comportamiento de su varianza asintótica estará dado por

$$V^*(\rho) = \max_{\rho \in \mathcal{V}_\varepsilon} V(\rho, F),$$

donde \max indica máximo. El criterio minimax consiste en elegir la función ρ^* que minimiza $V^*(\rho)$. Huber [9] mostró que la función minimax ρ^* pertenece a la familia $\rho_c^\varepsilon(u)$ definida en (6), donde el valor c depende de ε . El valor de c decrece con ε , por lo tanto al aumentar la proporción de "outliers", el M-estimador minimax se acerca a la mediana.

Un problema para la elección de la constante c que define la función $\rho_c^\varepsilon(u)$ es que ε en general no es conocido. Un criterio muy utilizado en la práctica es elegir c de manera que para muestras normales el estimador tenga una eficiencia, en términos de varianza asintótica, igual a 0.95. De esta manera se cumple la segunda propiedad que le pedimos al estimador robusto: que fuera altamente eficiente para muestras normales. Este valor es $c = 1.345$.

Ejemplo 1. En la Tabla I presentamos los valores de 24 determinaciones del contenido de cobre en harina integral (en partes por millón) ordenados de menor a mayor.

A primera vista el valor 28.95 se destaca de los restantes y puede ser considerado un "outlier". El valor del promedio es $\bar{X} = 4.28$. Si se elimina este "outlier" se obtiene $\bar{X} = 3.21$. En cambio $\hat{\mu}_{MED} = 3.385$ y si se quita el "outlier" resulta $\hat{\mu}_{MED} = 3.37$. Usando el M-estimador correspondiente a $\rho_{1.345}^\varepsilon$ se obtiene $\hat{\mu}_M = 3.21$ cuando se usan todas las observaciones y $\hat{\mu}_M = 3.18$ cuando se quita el "outlier". Por lo tanto, como era de esperar, \bar{X} es mucho más sensible que $\hat{\mu}_{MED}$ y $\hat{\mu}_M$ a la presencia del "outlier".

Tabla I.- Contenido en cobre

2.20	2.20	2.40	2.80	2.50	2.70	2.80	2.90
3.00	3.03	3.10	3.37	3.40	3.40	3.40	3.50
3.60	3.70	3.70	3.70	3.70	3.77	5.28	28.95

3. Punto de ruptura: una medida de robustez

Una medida de la robustez de un estimador introducida por Hampel [5] es el *punto de ruptura*. Heurísticamente, el punto de ruptura es la mínima proporción de "outliers" que puede hacer que el estimador tome valores arbitrariamente grandes (positivos o negativos). El concepto introducido por Hampel es de carácter asintótico. Aquí nos referiremos a una versión del punto de ruptura introducida por Donoho y Huber [3] para muestras finitas.

Consideremos un estimador $\hat{\mu}$ y supongamos que se tiene un conjunto de n observaciones x_1, x_2, \dots, x_n . Para cada k entero positivo, llamemos A_k al máximo valor absoluto que el estimador puede tomar cuando se reemplazan k de las observaciones dadas por valores arbitrarios. Sea ahora k^* el mínimo valor k que hace $A_k = \infty$. El punto de ruptura del estimador $\hat{\mu}$ (que simbolizaremos por PR), es la proporción del número total de observaciones que k^* representa. Es decir

$$PR(\hat{\mu}) = \frac{k^*}{n}.$$

Informalmente podemos decir que el punto de ruptura de un estimador es la mínima proporción de "outliers" que puede hacer el estimador igual a más o menos infinito.

En general, se tiene

$$\frac{1}{n} \leq PR(\hat{\mu}) \leq 0.50.$$

En particular para el promedio y la mediana se obtiene

$$PR(\bar{X}) = \frac{1}{n}, \quad PR(\hat{\mu}_{MED}) = 0.50$$

El punto de ruptura de los M-estimadores definidos por la minimización de (5) depende de $\psi = \rho'$. Si ψ es acotada entonces $PR = 0.50$ para cualquier conjunto de datos. Si ψ no es acotada, $PR = 1/n$. Esto significa que los M-estimadores son robustos si y sólo si ψ es acotada.

La función ρ_c^H definida en (6) tiene como derivada

$$\psi_c^H(u) = \begin{cases} -2c & \text{si } u < -c \\ 2u & \text{si } |u| < c \\ 2c & \text{si } u > c. \end{cases}$$

Esto implica que $\max |\psi_c^H(u)| = 2c$ y luego $\psi_c^H(u)$ resulta acotada. Por lo tanto los correspondientes M-estimadores tienen el máximo posible punto de ruptura 0.50.

4. Modelo de Regresión Lineal

Uno de los problemas comunes a todas las ramas de la Ciencia y de la Tecnología es explicar el comportamiento de una variable en función de otras. Llamemos a la variable a explicar Y (variable dependiente) y llamemos X_1, \dots, X_k a las variables utilizadas para explicar Y (variables independientes). Un modelo de regresión establece que

$$Y = g(X_1, \dots, X_k) + \varepsilon,$$

donde ε es un error que puede reflejar

1. error de medición de Y
2. la existencia de otras variables

que afectan a Y y que no estamos considerando por desconocimiento de cuáles son o porque no hay registros de las mismas.

Generalmente se supone que $E(\varepsilon) = 0$ (E indica esperanza o valor medio). El modelo más simple de regresión es el lineal en el cual

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon.$$

El coeficiente β_i representa el incremento medio de la variable Y cuando la variable X_i aumenta en una unidad, y β_0 el valor medio de la variable Y cuando todas las variables son 0.

Para poder estimar el vector de coeficientes $\beta = (\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k)$ se requiere haber realizado varias observaciones del fenómeno. Supongamos que hemos realizado n observaciones

$$\begin{aligned} \mathbf{Z}_1 &= (Y_1, X_{11}, \dots, X_{1k}) \\ \mathbf{Z}_2 &= (Y_2, X_{21}, \dots, X_{2k}) \\ &\dots \dots \dots \\ \mathbf{Z}_n &= (Y_n, X_{n1}, \dots, X_{nk}) \end{aligned}$$

Si los errores son independientes, normales y tienen la misma varianza, entonces el estimador óptimo, propuesto por primera vez por Gauss, es el estimador de mínimos cuadrados (EMC), que se define de la manera siguiente. Dado un posible estimador del vector β , $\mathbf{b} = (b_0, b_1, \dots, b_k)$, se determinan los errores que corresponderían a cada una de las observaciones

$$\begin{aligned} e_1(\mathbf{b}) &= Y_1 - b_0 - b_1 X_{11} - \dots - b_k X_{1k} \\ e_2(\mathbf{b}) &= Y_2 - b_0 - b_1 X_{21} - \dots - b_k X_{2k} \\ &\dots \dots \dots \\ e_n(\mathbf{b}) &= Y_n - b_0 - b_1 X_{n1} - \dots - b_k X_{nk}. \end{aligned}$$

Entonces el estimador de *mínimos cuadrados* es el vector \mathbf{b} que minimiza

$$C_2(\mathbf{b}) = \sum_{i=1}^n e_i^2(\mathbf{b}).$$

Nuevamente este procedimiento es muy sensible a la presencia de "outliers". Un "outlier" en este caso es un punto $(Y^*, X_1^*, \dots, X_k^*)$ para el cual $|Y^* - \beta_0 - \beta_1 X_1^* - \dots - \beta_k X_k^*|$ es grande en referencia a los otros errores. Nuevamente este procedimiento es muy sensible a la presencia de "outliers". Uno solo puede provocar cambios ilimitados en los coeficientes estimados por mínimos cuadrados. Por lo tanto su punto de ruptura es $1/n$.

Con el objetivo de obtener estimadores robustos, Huber [10] propuso extender los M-estimadores para el modelo de regresión. Estos se definen como el vector \mathbf{b} que minimiza

$$C_\rho(\mathbf{b}) = \sum_{i=1}^n \rho(e_i(\mathbf{b})),$$

donde $\psi = \rho'$ es acotada. Una posible elección sería tomar $\rho(u) = |u|$ o las funciones $\rho_i^*(u)$ definidas en (6). En el primer caso se tiene el estimador de *mínimos valores absolutos* (EMVA) y corresponde a minimizar

$$C_1(\mathbf{b}) = \sum_{i=1}^n |e_i(\mathbf{b})|.$$

A pesar de que los M-estimadores son menos sensibles a "outliers" que el EMC, no son totalmente robustos. Su punto de ruptura continúa siendo $1/n$. Es decir, un solo "outlier" puede provocar que un M-estimador tome valores arbitrariamente grandes.

Para simplificar el estudio de las propiedades de robustez de los M-estimadores vamos a considerar el modelo con una sola variable. Consideremos n observaciones $(Y_1, X_1), (Y_2, X_2), \dots, (Y_n, X_n)$, y supongamos que se agrega una observación (Y^*, X^*) que es un "outlier". Se debe distinguir dos casos

1. X^* es un "outlier" entre X_1, \dots, X_n , es decir está alejado del centro de estos datos. En este caso (Y^*, X^*) puede tener una influencia no acotada en el M-estimador.

2. X^* no es un "outlier" entre X_1, \dots, X_n . En este caso (Y^*, X^*) tiene poca influencia en el M-estimador.

Los M-estimadores son robustos solamente respecto a "outliers" de tipo 2.

El primer método de estimación de los coeficientes de regresión con punto de ruptura 0.50 con respecto a todo tipo de "outliers" es el estimador de *mínima mediana de cuadrados* (EMMC). Este estimador fue propuesto por Hampel [6] y luego desarrollado por Rousseeuw [12] quien elaboró un algoritmo de cálculo. El EMMC se define como el vector \mathbf{b} que minimiza

$$C_{MED}(\mathbf{b}) = \text{MEDIANA}(e_1^2(\mathbf{b}), \dots, e_n^2(\mathbf{b})).$$

Como contrapartida a su alta robustez, la eficiencia del EMMC es extremadamente pobre para muestras normales. Mientras el EMC y los M-estimadores se aproximan a los valores verdaderos de los coeficientes de regresión con orden $n^{-1/2}$ (es decir la diferencia entre valor estimado y

valor verdadero es de orden $n^{-1/2}$) el EMMC se aproxima con orden $n^{-1/3}$. Otra dificultad para hacer inferencia estadística con el EMMC es que su distribución asintótica no es normal. Esto hace difícil realizar tests e intervalos de confianza basados en este estimador.

El próximo paso será considerar estimadores robustos con punto de ruptura 0.50 pero con mayor eficiencia que el EMMC y con distribución aproximadamente normal.

Dada una muestra de residuos

$$\mathbf{u} = (u_1, \dots, u_n),$$

podemos definir diferentes medidas que indiquen cuan lejos de 0 se encuentran. Por ejemplo, tenemos las siguientes medidas

$$S_2(u_1, \dots, u_n) = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n u_i^2 \right)^{1/2},$$

$$S_1(u_1, \dots, u_n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |u_i|$$

y

$$S_{MED}(u_1, \dots, u_n) = \text{MEDIANA}(|u_1|, |u_2|, \dots, |u_n|).$$

Obsérvese que el EMC minimiza $S_2(e_1(\mathbf{b}), \dots, e_n(\mathbf{b}))$, el EMVA $S_1(e_1(\mathbf{b}), \dots, e_n(\mathbf{b}))$ y el EMMC $S_{MED}(e_1(\mathbf{b}), \dots, e_n(\mathbf{b}))$.

En general, una función S es llamada un estimador de escala si tiene las siguientes propiedades

1. $S(u_1, \dots, u_n) \geq 0$.
2. $S(\lambda u_1, \dots, \lambda u_n) = |\lambda| S(u_1, \dots, u_n)$.
3. Es invariante por permutaciones del orden de la muestra.
4. Si $|u_i^*| \geq |u_i|$ para todo i , entonces $S(u_1^*, \dots, u_n^*) \geq S(u_1, \dots, u_n)$.

Es fácil probar que S_1, S_2 y S_{MED} verifican estas propiedades y por lo tanto son estimadores de escala.

Un M-estimador de escala $S(u_1, \dots, u_n)$ se define como el valor s que satisface

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \rho\left(\frac{u_i}{s}\right) = c,$$

donde ρ satisface las propiedades R1-R2 establecidas anteriormente y

$$R3 \rho(0) = 0$$

Rousseeuw y Yohai [13] introducen los S-estimadores para el modelo de regresión lineal como el valor \mathbf{b} que minimiza

$$S(e_1(\mathbf{b}), \dots, e_n(\mathbf{b})),$$

donde S es un M-estimador de escala.

Rousseeuw y Yohai mostraron que si ρ satisface R1-R3 y además es acotada, entonces el punto de ruptura del correspondiente S-estimador de regresión es

$$PR = \min\left(\frac{a}{c}, 1 - \frac{a}{c}\right),$$

donde

$$a = \max \rho.$$

Luego si $c = a/2$, el punto de ruptura de un S-estimador es 0.50.

En cuanto a su eficiencia, Rousseeuw y Yohai demostraron que si ρ es dos veces derivable, los S-estimadores se aproximan al valor verdadero con orden $n^{-1/2}$. Por lo tanto son más eficientes que el EMMC. Además la distribución de estos estimadores se aproxima a la normal cuando el tamaño de la muestra aumenta.

Hossjer [8] resolvió el problema de encontrar el S-estimador con $PR = 0.50$ con mínima varianza asintótica bajo errores normales. El resultado es que si llamamos

a este estimador $\hat{\beta}^{SO} = (\hat{\beta}_1^{SO}, \hat{\beta}_2^{SO}, \dots, \hat{\beta}_k^{SO})$ y

$\hat{\beta}^{MC} = (\hat{\beta}_1^{MC}, \hat{\beta}_2^{MC}, \dots, \hat{\beta}_k^{MC})$ al estimador de mínimos cuadrados

$$\frac{\text{varas}(\hat{\beta}_i^{MC})}{\text{varas}(\hat{\beta}_i^{SO})} = 0.329, \quad 1 \leq i \leq k.$$

Por lo tanto, aunque los S-estimadores son mucho más eficientes que el EMMC, su eficiencia es baja relativa al EMC.

Yohai y Zamar [16] definen un nuevo tipo de escalas, llamadas escalas de tipo

τ , que permiten encontrar estimadores que simultáneamente tienen alto punto de ruptura y son eficientes. Estas escalas se basan en 2 funciones ρ_1 y ρ_2 que tienen las propiedades R1-R3 y que además son acotadas.

Usando ρ_1 se calcula un M-estimador de escala inicial S_M

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \rho_1\left(\frac{u_i}{S_M}\right) = c.$$

El τ -estimador de escala S_τ se define de la siguiente manera

$$S_\tau^2(u_1, \dots, u_n) = S_M^2(u_1, \dots, u_n) \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \rho_2\left(\frac{u_i}{S_M}\right),$$

y los τ -estimadores de regresión se definen minimizando

$$S_\tau(e_1(\mathbf{b}), \dots, e_n(\mathbf{b})).$$

Obsérvese que si $\rho_2(u) = u^2$ entonces

$$S_\tau(u_1, \dots, u_n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n u_i^2$$

independientemente de ρ_1 . Es decir, se obtiene la escala que se usa para mínimos cuadrados. Luego, para obtener un estimador que sea altamente eficiente bajo normalidad bastará elegir como ρ_2 una función parecida a u^2 pero acotada.

Yohai y Zamar [16] mostraron que se pueden elegir ρ_1 y ρ_2 de manera que el correspondiente τ -estimador de regresión tenga punto de ruptura 0.50 y eficiencia tan alta como se quiera cuando los errores son normales. Por ejemplo, si llamamos

$(\hat{\beta}_1^\tau, \dots, \hat{\beta}_k^\tau)$ a los τ -estimadores, se puede conseguir que

$$\frac{\text{varas}(\hat{\beta}_i^{MC})}{\text{varas}(\hat{\beta}_i^\tau)} = 0.95, \quad 1 \leq i \leq k.$$

Finalmente Gervini y Yohai [2002] obtienen estimadores que tienen simultá-

neamente las siguientes propiedades: (i) punto de ruptura igual 0.50 y (ii) eficiencia asintótica igual a la del EMC. Más precisamente, si llamamos a estos estimadores

$$(\hat{\beta}_1^{EF}, \dots, \hat{\beta}_k^{EF}),$$

se tendrá

$$\frac{\text{varas}(\hat{\beta}_i^{LS})}{\text{varas}(\hat{\beta}_i^{EF})} = 1.00.$$

Estos estimadores son obtenidos en los siguientes pasos:

1. Se encuentra un S-estimador con punto de ruptura 0.50.
2. Se obtienen los residuos a partir del S-estimador obtenido en el paso 1.
3. Se compara la distribución de los residuos con la distribución normal, y se elimina una cierta cantidad de observaciones correspondientes a los residuos más grandes en valor absoluto. Esto se hace de manera que la cola de la distribución de los residuos restantes se "parezca" a la correspondiente a la normal.
4. Con las observaciones restantes se calcula el estimador de mínimos cuadrados.

Ejemplo 2. El primer ejemplo de regresión tiene como variable dependiente Y el número de llamadas internacionales realizadas desde Bélgica anualmente y como variable independiente X el año. Los datos, que fueron obtenidos de Rousseeuw y Leroy [14], corresponden al período comprendido entre los años 1950 y 1973. En la Figura 3 graficamos esos datos, pudiéndose observar que aquellos correspondientes a los años 1964-1969 pueden considerarse "outliers". En la Figura 3 también se grafican las rectas correspondientes al EMC y a un S-estimador (SE) con punto de ruptura 0.50. Se observa que el EMC es afectado sensiblemente por "outliers", pero no así el S-estimador. Los datos de este ejemplo fueron obtenidos del "Belgian Statistical Survey". En un Boletín posterior se reconoció que los datos de los años 1964-1969 correspondían a gas-tos y no a número de llamadas.

Ejemplo 3. Este ejemplo está basado en datos astronómicos. Los datos, obtenidos de Rousseeuw y Leroy [14], corresponden al diagrama de Hertzsprung-Russell de 47 estrellas del conglomerado CYG. La variable dependiente Y es el logaritmo de la intensidad de la luz y la variable independiente X el logaritmo de la temperatura. En la Figura 4 están graficados los datos y las rectas correspondientes al EMC y un S-estimador (SE) con punto de ruptura 0.50. Se pueden observar cuatro claros "outliers" con temperaturas extremadamente bajas. Estos "outliers" provocan que la recta correspon-

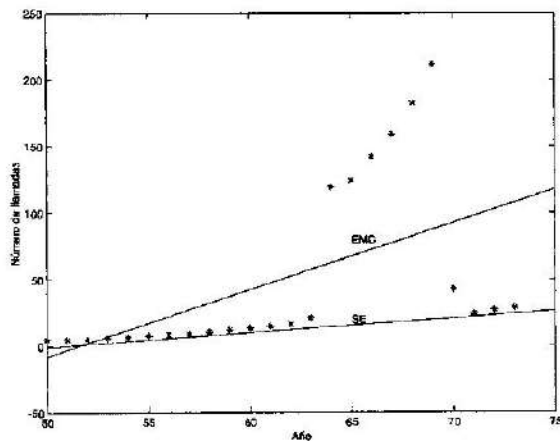


Figura 3. Datos de llamadas internacionales

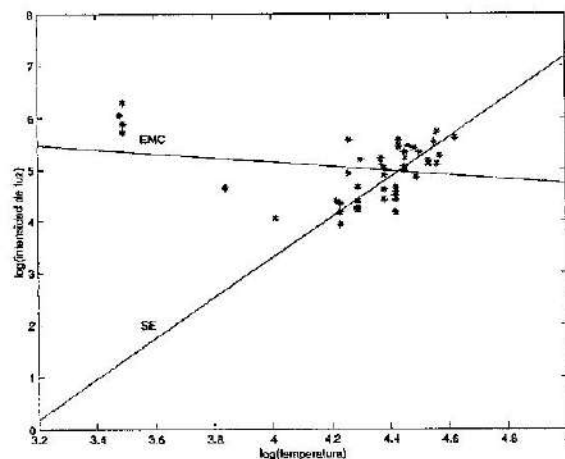


Figura 4. Diagrama de Hertzsprung-Russell

diente al EMC esté alejada de la mayoría de los datos. En cambio, la recta correspondiente al S-estimador es poco influida por los "outliers" y representa adecuadamente la relación lineal entre ambas variables para la mayoría de los puntos.

5. Métodos robustos en otros modelos

También se han desarrollado métodos robustos para otros modelos estadísticos además de los considerados en este trabajo. Podemos mencionar entre otras áreas donde se aplican métodos robustos: Análisis Multivariado, Series de Tiempo, Modelos Lineales Generalizados, Modelos Económicos, Datos Direccionales, Regresión no Lineal, etc.

Los aspectos teóricos de los métodos robustos pueden consultarse en los libros de Huber [11] y de Hampel et al. [7]. Un enfoque más aplicado puede encontrarse en el libro de Rousseeuw y Leroy [1987].

Referencias

- [1] Bickel, P.J. y Doksum, K.A. *Mathematical Statistics: basic ideas and selected topics*, Prentice Hall, Upper Saddle River, (2000).
- [2] Billingsley, P. *Probability and Measure*. 3rd Edition, Wiley, New York, (1995).
- [3] Donoho, D.L. y Huber, P.J. The notion of breakdown point, in *A Festschrift for Erich Lehmann*, P.J. Bickel, K. Doksum and J.L. Hodges, Jr., eds., Wadsworth, Belmont, 157, (1983).
- [4] Gervini, D. y Yohai, V.J. A class of fully efficient regression estimates. Aparecerá en el *Ann. Statist.*, (2002).
- [5] Hampel, F.R. A general definition of qualitative robustness. *Ann. Math. Statist.*, **42**, 1887, (1971).
- [6] Hampel, F.R. Beyond location parameters: robustness concepts and methods. *Bulletin of the International Statistical Institute*, **46**, 375, (1975).
- [7] Hampel, F.R., Ronchetti, E.M., Rousseeuw, P.J. y Stahel, W.A. *Robust Statistics. The Approach Based on Influence Functions*, Wiley, New York, (1986).
- [8] Hossjer, O. On the optimality of S-estimators, *Statist. and Probability Letters*, **12**, 413, (1992).
- [9] Huber, P.J. Robust estimation of a location parameter, *Ann. Math. Statist.*, **35**, 73, (1964).
- [10] Huber, P.J. Robust regression: Asymptotics, conjectures and Monte Carlo, *Ann. Statist.*, **1**, 799, (1973).
- [11] Huber, P.J. *Robust Statistics*, Wiley, New York, (1981).
- [12] Rousseeuw, P.J. Least median of squares regression, *J. Amer. Statist. Assoc.*, **79**, 871, (1984).
- [13] Rousseeuw P.J. y Yohai, V.J. Robust regression by means of S-estimators, in *Robust and Nonlinear Time Series Analysis*, J. Franke, W. Hardle, and R.D. Martin (eds.), Lecture Notes in Statistics, **26**, Springer, New York, 256, (1984).
- [14] Rousseeuw, P.J. y Leroy, A.M. *Robust regression and outlier detection*, Wiley, New York, (1987).
- [15] Yohai, V.J. High breakdown point and high efficiency robust estimates for regression, *Ann. Statist.*, **15**, 642, (1987).
- [16] Yohai, V.J. y Zamar, R.H. High breakdown-point estimates of regression by means of the minimization of an efficient scale, *J. Amer. Statist. Assoc.*, **83**, 406, (1988).

Manuscrito recibido y aceptado en abril de 2002.

PRESENTACIÓN DEL PROF. DR. EDUARDO E. CASTELLANO COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN SAN CARLOS, SAN PABLO, BRASIL

Pedro J. Aymonino

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

El Prof. Dr. Eduardo E. Castellano nació en La Plata, y en esa ciudad recibió su educación, la que culminó con la Licenciatura en Física, finalizada en 1965, y con el Doctorado en la misma disciplina, en 1968, realizados en la Universidad Nacional de esa misma localidad.

Desde 1966 a 1968 fue docente auxiliar en el Departamento de Física de esa Universidad, tarea ésta que compartió con la de investigación en el Laboratorio de Termodinámica de Aceites de la empresa Yacimientos Petrolíferos Fiscales (YPF). Esas actividades fueron interrumpidas por la estadía posdoctoral que realizó en el Laboratorio de Cristalografía Química de Oxford, Inglaterra, donde pasó dos años trabajando exitosamente, pues produjo cuatro publicaciones en colaboración.

De regreso a la Argentina, en 1971 accedió al cargo de Profesor Asociado en la Universidad Tecnológica Nacional - Regional La Plata, que ocupó hasta 1972, cuando pasó a la Universidad Nacional, también de La Plata, con el cargo de Profesor Adjunto.

Entre 1971 y 1976 se desempeñó también como investigador en el Laboratorio de Cristalografía por Difracción de Rayos X, del Departamento de Física de esa Universidad, y durante 1975 y 1976, en el Centro de He-

modinámica y Cirugía Cardíaca, de los Institutos Médicos Antártida, de Buenos Aires, donde se ocupó del estudio de la contractibilidad del miocardio en pacientes y del análisis de los índices de contractibilidad de fibras musculares aisladas y en el corazón intacto. Cabe destacar que los resultados que obtuvo aparecieron publicados en la revista "Circulation Research".

En 1977 se trasladó a Brasil y se incorporó al Departamento de Física y Ciencia de Materiales de la Universidad de San Pablo, en San Carlos, donde fue designado Profesor Adjunto. En 1984 accedió a la categoría de Profesor Plenario, cargo que mantiene hasta el presente.

En 1986 y 1987 actuó como Vicedirector de ese Instituto, y como Director, de 1990 a 1992. Transformado el Departamento en el actual Instituto de Física, el Prof. Castellano fue su Vicedecano desde 1994 a 1998.

El Prof. Castellano tiene más de doscientas publicaciones aparecidas en revistas internacionales con referato, que se refieren a cristalografía molecular y estructura electrónica de moléculas -salvo la mencionada anteriormente- y ha participado en numerosos congresos científicos de su especialidad.

También ha realizado una prolífica labor de formación de gente, que incluye la dirección o supervisión de dos docenas de tesis de maestría y doctorado y trabajos de posgrado.

El Prof. Castellano es coeditor del

Presentación realizada el 29 de septiembre de 2000.

"Brazilian Journal of Physics" desde 1996, de la parte A de "Acta Crystallographica", dedicada a los fundamentos de la cristalografía, y también de la B, que se ocupa de ciencia estructural, en ambos casos desde 1997.

Desde 1984 es miembro de la Academia Estatal de Ciencia de San Pablo, Brasil, y ha sido Presidente de la Sociedad Brasileira de Cristalografía desde 1994 a 1996.

El Prof. Castellano se incorpora ahora a esta Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales como Académico Correspondiente en Brasil, honrándola con su personalidad.

En su conferencia de incorporación, se referirá a la cristalografía como método de estudio de la estructura, función y dinámica de sistemas moleculares, en la que, seguramente, nos hará ver toda la potencialidad de la difracción de rayos X en la determinación de estructuras cristalinas, técnica ésta que, junto con la difracción de neutrones, tiene la última palabra en la resolución de problemas estructurales de sólidos, tanto considerados en un todo, como redes cristalinas, así como también en lo que a las estructuras de sus componentes poliatómicos se refiere.

PRESENTACIÓN DEL PROF. DANIELE MUNDICI COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN MILÁN, ITALIA

Roberto L.O. Cignoli

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Es un especial placer para mí presentar a Daniele Mundici como Académico Correspondiente en Milán.

Nacido en Módena, Italia, en 1946, cursó sus estudios en esa ciudad hasta obtener la "Laurea" en Física en 1970. En ese momento decide, por razones de conciencia, sustituir su servicio militar por servicio civil, trasladándose a Asmara, Etiopía, en cuya universidad es asistente de Física.

Cumplidos los dos años requeridos, regresa a Italia en 1972, instalándose en Florencia, donde ejerce como maestro primario entre 1973 y 1977 y como profesor secundario entre 1978 y 1982.

Entre 1983 y 1987 fue Profesor Asistente de la Universidad de Florencia y a partir de octubre de 1987 es Profesor Titular del Departamento de Informática de la Universidad de Milán.

Es de destacar que su producción científica comenzó mucho antes de su ingreso a la docencia universitaria, pues entre 1979 y 1983 ya había publicado catorce trabajos sobre teoría de modelos y complejidad en diversas revistas europeas y norteamericanas, que lo destacaron como un importante especialista en el área. Es así que J. Barwise y S. Feferman lo invitan a escribir el Capítulo VI "Other Quantifiers: an Overview", del libro "Model-

Theoretic Logics", publicado por Springer-Verlag en 1985.

Durante su permanencia en la Universidad de Florencia comienza a interesarse por las lógicas multivaloradas, esto es, sistemas de lógica en los que a las proposiciones se les pueden asignar otros valores de verdad diferentes de los clásicos "Verdadero" o "Falso". El primer sistema de lógica multivalorada había sido introducido a comienzos de la década del veinte por J. Lukasiewicz, y a fines de los cincuenta, C. C. Chang introdujo las MV-álgebras, como un recurso técnico para probar ciertos resultados de este sistema de lógica.

En un importante trabajo publicado en el "Journal of Functional Analysis" en 1984, Mundici muestra que las MV-álgebras son equivalentes (en el sentido de la teoría de categorías) con los grupos abelianos reticulados con unidad fuerte y, como consecuencia, que pueden aplicarse para clasificar ciertas álgebras de operadores en espacios de Hilbert, de importancia en física. Posteriormente mostró que las MV-álgebras son la formalización algebraica de los juegos de Ulam, lo que las relaciona con la teoría de códigos. Justamente entiendo que su conferencia de hoy se referirá a estas relaciones. También demostró que la deducción en la lógica de Lukasiewicz proporciona algoritmos para la desingularización de variedades tóricas. En resumen, de un mero instrumento técnico para probar un resultado sobre una lógica no clásica, como fue-

Presentación realizada el 27 de octubre de 2000.

ron concebidas por Chang, pasaron a tener importantes conexiones con distintas ramas de la matemática: Análisis Funcional (grupos reticulados, álgebras de operadores), Geometría Algebraica (variedades tóricas), Teoría de Códigos.

Desde 1989, Mundici ha visitado la Argentina en muchas oportunidades y tiene un profundo conocimiento de nuestro país. Ha dado conferencias en Bahía Blanca, Salta, San Luis, La Plata y Buenos Aires, manteniendo contactos muy provechosos con profesores y alumnos. También su espíritu inquieto lo ha llevado a conocer ciudades "no académicas",

como San Antonio de Areco, para conocer de cerca el tipo de vida en una ciudad tradicional del interior de la Provincia de Buenos Aires.

Cuando lo conocí a Mundici en 1985, durante un Simposio Latinoamericano de Lógica realizado en Brasil, me impresionó su profundo conocimiento de la música popular brasileña. Hoy puedo decir que es también un experto en nuestra música ciudadana, el tango.

Ahora los invito a escuchar al Profesor Mundici.

MANY-VALUED LOGIC: FROM FOUNDATIONS TO APPLICATIONS

Daniele Mundici

Department of Computer Science, University of Milan. Via Comelico 39-41, 20135 Milan, Italy.
E-mail: mundici@mailserver.unimi.it

Abstract

We survey some recent applications of the infinite-valued Lukasiewicz calculus in computer science, with particular reference to fault-tolerant search and learning. We also discuss the relations between the algebras of the infinite-valued Lukasiewicz calculus, namely, Chang's MV-algebras, and various areas of mathematics, including lattice-ordered abelian groups, fans and toric varieties, and AF algebras of operators.

Key words: Error-correcting codes, Many-valued logic, MV-algebras and lattice-ordered structures.

Introduction

The infinite-valued propositional calculus of Lukasiewicz today finds interesting applications in computer science, notably in the treatment of uncertain information. Further, its associated algebras, Chang's MV-algebras, have deep relations with various mathematical objects, such as toric varieties, abelian lattice-ordered groups, and the operator algebras of quantum spin systems.

For all unexplained notions and results we refer to Professor Roberto Cignoli's comprehensive overview [24] for these *Anales*. While in a sense this paper is a continuation of his, we shall mainly focus at-

ention on some recent applications to error-correcting codes and computational learning theory.

1. Coding and Learning

1.1 Ulam-Rényi Games

The ability to guess new, non-casual connections between events is among the main characteristic features of homo sapiens [8]. To understand the simplest aspects of this guesswork one may construct a mathematical model. A notable example is described by Rényi [90, page 47] as follows:

[...] I made up the following version, which I called "Bar-kochba with lies". Assume that the number of questions which can be asked to figure out the "something" being thought of is fixed and the one who

Conferencia pronunciada en su incorporación como Académico Correspondiente en Milán, Italia, el 27 de octubre de 2000.

answers is allowed to lie a certain number of times. The questioner, of course, doesn't know which answer is true and which is not. Moreover the one answering is not required to lie as many times as is allowed.

For example, when only two things can be thought of and only one lie is allowed, then 3 questions are needed [...]. If there are four things to choose from and one lie is allowed, then five questions are needed. If two or more lies are allowed, then the calculation of the minimum number of questions is quite complicated [...]. It does seem to be a very profound problem [...].

Ulam [104, page 281] essentially poses the same problem:

Someone thinks of a number between one and one million (which is just less than 2^{20}). Another person is allowed to ask up to twenty questions, to each of which the first person is supposed to answer only yes or no. Obviously the number can be guessed by asking first: Is the number in the first half million? then again reduce the reservoir of numbers in the next question by one-half, and so on. Finally the number is obtained in less than $\log_2(1000000)$. Now suppose one were allowed to lie once or twice, then how many questions would one need to get the right answer?

Both Rényi and Ulam are concerned with the variant of the familiar game of Twenty Questions where two players, Carole and Paul, fix a finite search space, Carole chooses a secret number, and Paul must guess it by asking a minimum number of yes-no questions, with the proviso that Carole can give up to e wrong/inaccurate/mendacious answers.

For concrete applications it is useful to assume that Carole is not aware of giving erroneous answers—that is, she is not lying, but her answers are misunderstood because the transmission channel is noisy. In this way, Carole can be equivalently thought of as an artificial satellite which is transmitting, at each instant $t = 1, 2, 3, \dots$, a bit b_t carrying the current yes-no answer. Some bit may be occasionally received as $1 - b_t$ instead of b_t , as the result of distur-

tion. Paul's adaptive question then amounts to sending back to Carole a copy of the actually received bit via a noiseless channel¹.

With this formulation, the Ulam-Rényi game becomes a main chapter of Berlekamp's theory of communication with feedback [9] (also see [34]). When the noiseless feedback channel is unavailable, all questions must have been asked non-adaptively at the outset, in a list given in the input of the computer of the satellite: then optimal searching strategies exactly amount to optimal e -error-correcting codes².

Friendly and unassuming as they are, Ulam-Rényi games also combine several basic ingredients of learning: Paul's questions are adaptive, are formulated in some language, he must learn as quickly as possible, and his search is fault-tolerant. The mutual interplay between adaptivity, fault-tolerance, efficiency and formal expressive power can be rigorously analyzed in the context of Ulam-Rényi games. In the first part of this paper we shall survey a number of results, and relate Ulam-Rényi games to computational learning theory [105], [4], and to the infinite-valued calculus of Łukasiewicz [29], [57], [102, Section IV].

1.2 Measuring uncertain information

Suppose Carole and Paul are playing a Ulam-Rényi game with e lies, over a search space S with M elements. Assuming already t questions have been answered, for each $i = 0, \dots, e$, let A_i denote the set of those elements of S falsifying exactly i answers. We say that (A_0, A_1, \dots, A_e) is Paul's *state of knowledge*. Let $x_i = |A_i|$ denote the num-

¹ Indeed, Carole and Paul now co-operate against distortion, and Carole knows Paul's adaptive questioning strategy. The only missing piece of information needed by Carole to determine Paul's question is the sequence of bits b_1^*, \dots, b_t^* actually received by Paul ($b_i^* \in \{b_i, 1 - b_i\}$).

² Among the surveys devoted to Ulam-Rényi games and their applications, let us quote [22] and [52]. See [99] for a non-technical introduction. See [59] for error-correcting codes.

ber of elements of A_i . Then the state $\sigma = (A_0, A_1, \dots, A_e)$ is said to be of type (x_0, x_1, \dots, x_e) . If there is no danger of confusion, we shall freely identify (A_0, A_1, \dots, A_e) with (x_0, \dots, x_e) , and say that the latter, too, is a state.

Similarly, a question T will be represented by the $(e + 1)$ -tuple $[t_0, \dots, t_e]$, where $t_j = |T \cap A_j|$.

Suppose Paul asks question $T = [t_0, \dots, t_e]$, being in state (x_0, \dots, x_e) . Suppose Carole's answer is "yes". Then the resulting state $\sigma^{es} = (x_0^1, \dots, x_e^1)$ is given by

$$\begin{cases} x_0^1 = t_0 \\ x_j^1 = t_j + (x_{j-1} - t_{j-1}), \end{cases} \quad (1)$$

for $j = 1, \dots, e$. The above formulas express the fact that, for an element $x \in S$ to falsify j answers there are two possibilities: either x satisfies T and falsifies j of the previously received answers, or else, x falsifies T , and also falsifies $j - 1$ of the previous answers. One can similarly define the state σ^{no} arising from Carole's negative answer.

Summing up, given a state $\sigma = (x_0, \dots, x_e)$ and a question T , Carole's two possible answers to T determine two states σ^{es} and σ^{no} . Paul will then ask a next adaptive question and, depending on Carole's answer, he will be left in one of the four possible states

$$\sigma^{es, yes}, \sigma^{es, no}, \sigma^{no, yes}, \sigma^{no, no}.$$

By induction, Paul's questions determine a binary tree τ , rooted at σ , as follows: The edges of τ are labelled by Carole's answers. Each node contains Paul's state of knowledge, and in case this state is not final³, the node also contains the next question to be asked. We say that τ is Paul's strategy. We say that the state σ has a winning strategy of size t if there exists a binary tree τ of height t , rooted at σ , with labels as above, whose bottom nodes are final states.

Berlekamp [9] introduced and analyzed the following basic measure of e -fault-tolerant information:

³ A state $\sigma = (A_0, A_1, \dots, A_e)$ is final if $|\bigcup_{i=0}^e A_i| = 1$.

For each $e \geq 0$ and $n \geq 0$, the n th volume, $V_n(x_0, \dots, x_e)$, of a state (x_0, \dots, x_e) is defined by

$$V_n(x_0, x_1, \dots, x_e) = \sum_{i=0}^e x_i \sum_{j=0}^{e-i} \binom{n}{j}.$$

The character of $\sigma = (x_0, \dots, x_e)$ is defined by

$$\text{ch}(x_0, \dots, x_e) = \min\{n \mid V_n(x_0, \dots, x_e) \leq 2^n\}.$$

A strategy S for a state σ is said to be perfect if S is of size $q = \text{ch}(\sigma)$ and is winning for σ .

The appropriate generalization of the notion of "balanced question" for a game with lies, rests on the following:

Theorem 1.1 [9] *Let $\sigma = (x_0, \dots, x_e)$ be a state, $e \geq 0$, T a question, σ^{es} and σ^{no} the two possible states resulting from s after Carole's answer to T . We then have*

(i) *For all integers $n \geq 1$,*

$$V_{n-1}(\sigma^{es}) + V_{n-1}(\sigma^{no}) = V_n(\sigma).$$

(ii) *If σ has a winning strategy of size n then $V_n(\sigma) \leq 2^n$.*

(iii) *For any integer $M \geq 1$, the quantity*

$$\text{ch}(M, 0, 0, \dots, 0) \quad (e \text{ zeros})$$

is a lower bound for the number of questions needed to find and unknown element in the Ulam-Rényi game on e lies over a search space of cardinality M .

Statement (iii) is a far-reaching generalization of the trivial fact that an unknown m -bit number cannot be guessed with less than m questions in the Twenty Questions game without lies.

1.3 Learning and Noise

We shall now present a different scenario: The main characters are no longer Carole and Paul, but a Turing machine M and a team $S = [1, \dots, M]$ of expert meteorologists to supervise M 's learning. There are several rounds, one for each day $t = 1, 2, \dots$. During round t every member i of S offers her/his weather forecast $b_{it} \in [0, 1] = [\text{sunny},$

rainy] for the next day. Under the supervision of the experts in S , \mathcal{M} has the task of learning the art of giving infallible weather predictions. To this purpose, on each day t , all bits b_{t1}, \dots, b_{tM} are sent (perhaps in some conveniently "compiled" form) to the input of \mathcal{M} , the latter is asked to make its own forecast b_t , and at the end of day $t + 1$, \mathcal{M} is told whether b_t or $1 - b_t$ was the correct forecast.

If all experts of S were incompetent, they could hardly teach \mathcal{M} the art of infallible (*sunny, rainy*) forecasts. So, for definiteness, let us assume that S contains precisely one expert x^* who is guaranteed to make $\leq e$ wrong forecasts during all rounds $t = 1, 2, \dots$. Stated otherwise, while all other experts will make more than e wrong forecasts in the long run, this is not the case of x^* : after a preliminary stage when x^* may make up to e mistakes, x^* becomes infallible.

Problem. Under the above conditions, how many wrong forecasts must \mathcal{M} make, before acquiring infallible predicting capabilities?

The following result is proved by reformulating this problem in the context of Ulam-Rényi games:

Theorem 1.2 [20] *Let q be the character of the initial state of knowledge in a Ulam-Rényi game with e lies over the search space $S = \{1, \dots, M\}$. Then q wrong guesses suffice to solve the above problem.*

Thus algorithm \mathcal{M} acquires infallible predicting capabilities, by trial, error and emulation, after making no more than $q = \text{ch}(M, 0, 0, \dots, 0)$ wrong forecasts. During the first stage, \mathcal{M} applies an appropriate search strategy (mimicking Paul's strategy in the Ulam-Rényi game with e lies over a search space with M elements) to identify the special expert x^* . As soon as x^* is detected, \mathcal{M} is guaranteed to make no more than e' errors, where $e' = e - w$ and w is the number of wrong predictions made by x^* so far. The current number of \mathcal{M} 's wrong predictions is $\leq q - e + w$. The first stage is over. Afterwards, \mathcal{M} will just emulate x^* ,

making a maximum of e' wrong predictions: once the last mistake is made, also the second stage terminates, and \mathcal{M} becomes infallible (together with its supervisor x^*).

The above example naturally fits in Littlestone's of *mistake bound model of learning*, and is also a particular case of Valiant's *PAC learning*, [55], [51], [54], also see [3], [105]⁴.

1.4 Adaptivity vs Efficiency

The mathematical theory of Ulam-Rényi games is very rich, and, by the above discussion, can be applied to investigate the mutual tradeoffs between various basic constituents of the learning process. In this section we survey some of the main results.

Reducing the impact of adaptivity

By contrast with what is known in error-correcting coding theory, perfect strategies do exist in Ulam-Rényi games –even if adaptivity is reduced to its (non-zero) minimum:

Theorem 1.3 *Fix $e = 1, 2, \dots$. We then have*

(i) *For all integers $m \geq 1$, up to finitely many exceptions, there is a perfect strategy to guess an m -bit number with up to e lies in the answers.*

(ii) *Perfect strategies still exist, under the stronger assumption that questions occur in only two non-adaptive batches.*

Proof. Statement (i) was proved for $e = 1, 2, 3$, and for the general case, respectively in [87], [32], [84], and [100]. It is a far reaching generalization of the fact that, in the game of Twenty Questions one can guess an m -bit integer using m questions.

For a proof of (ii) see [17, 18, 21].

The third statement (iii) is a consequence of well known negative results

⁴ For further information on computational learning, prediction on line and related topics see, e.g., [5], [6], [10], [33], [39], [40], [50], [53], [56], [108], [109].

in error-correcting coding theory (see [59, 103]), recalling that non-adaptive Ulam-Rényi games correspond to error-correcting codes.

Random errors/lies

One can naturally investigate situations where the number of lies (distortions, errors) is proportional to the length of the learning process. Thus one assumes that there is a real value $0 < r < 1$, known to both Paul and Carole, such that if Paul asks n questions then Carole is allowed to tell at most $\lfloor rn \rfloor$ many lies. As expected, lies are no longer so malicious as in standard Ulam-Rényi games⁵. As a matter of fact, in their paper [101] Spencer and Winkler proved the following⁶.

Theorem 1.4 *For non-adaptive search over $S = \{0, 1, \dots, M - 1\}$ we have*

(i) *If $r < 1/4$, then Paul has a winning strategy with $\Theta(\log_2 M)$ questions.*

(ii) *If $r = 1/4$, then Paul has a winning strategy with $\Theta(M)$ questions.*

(iii) *If $r > 1/4$, then no winning strategy exists for Paul for any $M \geq 9r/(r - 1/4)$, no matter the number of questions.*

For fully adaptive search over $S = \{0, 1, \dots, M - 1\}$ we have

(iv) *If $r < 1/3$, then Paul has a winning strategy with $\Theta(\log_2 M)$ questions.*

(v) *If $r \geq 1/3$, then no winning strategy exists for Paul for all $M \geq 5$, no matter the number of questions.*

Reducing the power of noise

In the "half-lie" variant of the Ulam-Rényi game one assumes that only negative answers can be mendacious. Equivalently stated, one of the two bits 0 and 1 is always

immune from distortion, as is the typical case in optical communication [89, 31].

The following result interestingly shows that the lower bound of Theorem 1.1 (iii) is ineffective for half-lies.

Theorem 1.5 [19] *Consider the game with one half-lie, over the search space of all m -bit numbers.*

(i) *For no value of m there is a strategy with $\leq \text{ch}(2^m, 0) - 3$ questions.*

(ii) *For infinitely many values of m , $\text{ch}(2^m, 0) - 2$ questions suffice.*

(iii) *For infinitely many values of m , $\text{ch}(2^m, 0) - 2$ questions do not suffice.*

(iv) *For each $m = 1, 2, \dots$ there is a strategy with $q = \text{ch}(2^m, 0) - 1$ questions.*

Comparison questions

With respect to the perfect strategies of Theorem 1.3, much larger search spaces can be handled, and much faster and simpler guessing algorithms can be devised, once questions are suitably restricted, e.g., to comparison questions, as in Ulam's original formulation. Next come *bicomparison* questions, asking:

"Does x belong to one of the two intervals $[p, q]$ or $[r, s]$?"

For the case $e = 2$, in [83] one can find a proof of the following

Theorem 1.6 *For all integers $m \geq 1$ other than 2, there is a perfect strategy to guess an m -bit number with up to two lies in the answers, and bicomparison questions. The results does not hold for comparison questions.*

A crucial ingredient of the proof is that bicomparison questions preserve the *shape* of Paul's current state of knowledge $\sigma = (A_0, A_1, A_2)$. More precisely, the relative distribution of the A_i in the totally ordered search space S can be parameterized by eleven integers. Paul can quickly reflect on his state of knowledge resulting from Carole's answers, and hence, he can quickly decide which next bicomparative question should be asked to detect the secret number as quickly as possible.

⁵ See [88] for a further discussion. See [41] for a first probabilistic analysis of betting in Ulam-Rényi games.

⁶ We use the notation $\Theta(g(x)) = \{f(x) \mid \text{there exist constants } c_1, c_2 > 0, \text{ and } n_0 \text{ such that } 0 \leq c_1 g(x) \leq f(x) \leq c_2 g(x), \text{ for all } x \geq n_0\}$.

1.5 The Logic of Ulam-Rényi Games

There is a natural connection between Ulam-Rényi games, learning and logic: The success of our guesswork is proportional to our ability to handle information flows; information travels in small packets, which we must efficiently "connect", in order to produce increasingly complex "hypotheses" and make suitable "deductions", to obtain new truths from old truths. Noise is a source of complication in this logical process. Deduction in classical logic is not fault-tolerant, but deduction in learning and in Ulam-Rényi games is.

As noted by von Neumann's [107], in connection with a related problem,

[...] The theory of automata, of the digital, all-or-nothing type, [...] is certainly a chapter in formal logic [...] which is [...] one of the technically most refractory parts of mathematics [...] dealing with [...] rigid, all-or-nothing concepts, and has very little contact with mathematical analysis [...] the technically most successful part of mathematics [...] The logic of automata will differ from the present system of formal logic in two relevant aspects.

1. The actual length [...] of the chains of operations will have to be considered. 2. The operations of logic [...] will all have to be treated by procedures which allow [...] malfunctions with low but non-zero probabilities. All of this will lead to theories which are much less rigidly of all-or-nothing nature than the past and present formal logic [...]

von Neumann (1948), quoted in [109, p. 2]

One can hardly doubt that Carole's answers in a Ulam-Rényi game with e lies are propositions. However, for $e \geq 1$, Carole's answers fail to obey classical logic in several respects:

1. Two opposite answers to the same repeated question in general do not lead Paul to inconsistency.

2. The conjunction of two equal answers, to the same repeated question, gives in general more information than a single answer.

3. Paul's search is not guided by the trivial principle that each answer is either true or false. Rather, his balanced strategy is guided by his state of knowledge σ . When $e = 0$, σ boils down to partitioning S into 2 classes: those $x \in S$ which falsify one answer, and those who don't. When $e > 0$, σ similarly classifies all elements S by means of $e + 2$ truth-values. Thus 2-valued logic is naturally replaced by $(e + 2)$ -valued logic.

In more detail, let us first note that, up to inessential rearrangements, Paul's state of knowledge is a function ζ assigning to each element y in the search space S one of $e + 2$ (suitably normalized) truth-values, as follows:

- $\zeta(y) = 1$ iff y satisfies all answers
- $\zeta(y) = 0$ iff y falsifies $e + 1$ answers, or more

• $\zeta(y) = \frac{i}{e+1}$ iff y satisfies all answers, with exactly i exceptions ($i = 1, \dots, e$).

In particular, the *initial* state of knowledge is the constant function 1 over S . Using this representation of states of knowledge, the state change law (1) acquires a particularly simple form, as follows:

Suppose Paul, being in state ζ , asks question $Q \subseteq S$ and receives from Carole a positive answer. Let $\tau: S \rightarrow \{\text{truth-values}\}$ be the state of knowledge arising from this answer only. Thus, as a particular case of the above definition, for each $y \in S$, $\tau(y) = 1$ if y satisfies the answer, and $\tau(y) = e/(e + 1)$ otherwise. Then Paul's new state of knowledge ζ' will be given by $\zeta' = \zeta \odot \tau$, where the symbol \odot denotes Lukasiewicz conjunction $a \odot b = \max(0, a + b - 1)$ for all $a, b \in [0, 1]$.

It follows that

Proposition 1.7 [68] *After Carole's answers to his questions Q_1, \dots, Q_t , Paul's state of knowledge is the Lukasiewicz conjunction of the t states of knowledge resulting from Carole's individual answers.*

One defines the natural order structure on the abelian semigroup (S, \odot) of all states of knowledge by writing $\tau' \leq \tau''$ (read τ' is *sharper* than τ'' , or τ'' is *coarser* than τ') iff $\tau'(y) \leq \tau''(y)$ for all $y \in S$. For every

state $\tau \in (S, \odot)_e$ there is a coarsest state $\neg\tau \in (S, \odot)_e$ which is *incompatible* with τ , in the sense that $\tau \odot \neg\tau = 0$, with 0 denoting the zero state. Specifically, $\neg\tau = 1 - \tau$, where 1 is the initial state. Using the operations \neg and \odot we can express the natural order between states of knowledge, by writing the equation $\tau \odot \neg\zeta = 0$ instead of the inequality $\tau \leq \zeta$.

The involutive abelian monoid $(S, \odot, \neg, 1)_e$ of all *states of knowledge* in Ulam game over S with e lies is our first example of an MV-algebra (see below for the definition)⁷.

We say that an equation

$$\phi(x_1, \dots, x_n) = \psi(x_1, \dots, x_n)$$

is *absolute* iff it is valid whenever the variables x_i are replaced by arbitrary states of knowledge τ_i in any possible MV-algebra of states $(S, \odot, \neg, 1)_e$ arising from a Ulam game with finite search space S and any arbitrarily fixed number e of lies.

The following result (see [29] for a proof) generalizes the trivial remark that the set of valid equations between states of knowledge in the classical game of Twenty Questions coincides with the set of valid equations for boolean algebras.

Theorem 1.8 *Let the terms ϕ and ψ be obtained from the variables x_1, \dots, x_n and the constant 1 by a finite number of applications of the operations \neg and \odot . Then the following conditions are equivalent for the equation $\phi = \psi$:*

(i) *The equation is absolute;*
 (ii) *The bi-implication $\phi \leftrightarrow \psi$ is a tautology in the infinite-valued propositional calculus of Łukasiewicz.*

(iii) *The equation follows from the associativity and commutativity of \odot , together with the equations $x \odot 1 = x$, $x \odot \neg 1 = \neg 1$, $\neg\neg x = x$, and $\neg(\neg x \odot y) \odot y = \neg(\neg y \odot x) \odot x$ (there are the defining equa-*

tions of MV-algebras) using substitutions of equals by equals.

2. Mathematical structures

2.1 MV-algebras

Introduced in the late fifties by Chang (see [16] for a short historical presentation), after some years of relative quiescency, today MV-algebras are thoroughly investigated by several research groups. As we have seen, an *MV-algebra* is a set equipped with an associative-commutative operation \odot , with a neutral element 1, and with an involutive operation \neg such that $x \odot \neg 1 = \neg 1$ and, characteristically,

$$\neg(\neg x \odot y) \odot y = \neg(\neg y \odot x) \odot x. \quad (2)$$

One also introduces the derived operations $0 = \neg 1$ and $x \oplus y = \neg(\neg x \odot \neg y)$ ⁸. These equations express some properties of the real unit interval $[0, 1]$ equipped with negation $\neg x = 1 - x$ and the operation $x \odot y = \max(0, x + y - 1)$. For instance, direct inspection shows that the left hand member of equation (2) coincides with the minimum of x and y , whenever $x, y \in [0, 1]$, and hence the equation expresses the commutativity of the min operation.

The first basic theorem on MV-algebras, *Chang's completeness theorem*, [14], [15] is as follows

Theorem 2.1 *An equation follows from the above equations for MV-algebras iff it is valid in $[0, 1]$.*

This is a far reaching generalization of the well known fact that the two element set $\{0, 1\}$ equipped with the operations of involution and max generates the variety of boolean algebras⁹.

⁸ The present definition of MV-algebra is obviously equivalent to the usual one, based on the \oplus operation and the zero element.

⁹ The literature contains many distinct proofs, notably [23], [85] and [98]-the first published proof of the completeness of the infinite-valued Łukasiewicz calculus. Nevertheless, each of these proofs requires substantial background prerequisites from such disparate areas as first order model theory, linear inequalities, free abelian lattice-ordered groups, toric varieties. To the best of our knowledge the first elementary proof is given in [26].

⁷ MV-algebras, are the algebras of the infinite-valued propositional calculus of Łukasiewicz [57]. For background on Łukasiewicz logic and MV-algebras see [29]. Other useful references are [47], [49], [86], [48] as well as the monograph [28]. See [25] for a compact technical survey of MV-algebras and their neighbours.

A second relevant fact is given by the following result¹⁰

Theorem 2.2 [65] *There exists a natural categorical equivalence Γ between MV-algebras and abelian lattice-ordered groups (for short, ℓ -groups) with a distinguished strong unit. For any ℓ -group G with strong unit u , the functor Γ equips the unit interval $[0, u]$ of G with the operation $u - x$ and with truncated addition $u \wedge (x + y)$. For any morphism $\psi: (G, u) \rightarrow (H, v)$ of ℓ -groups with strong unit, the functor Γ restricts ψ to $[0, u]$.*

Thus, sitting inside every MV-algebra A there is a unique addition, the addition of its corresponding group. One can then unambiguously say that elements of A sum up to 1, or that they are linearly independent, or that a certain product-like operation on A distributes over addition. This is a preliminary step for representing every MV-algebra as the limit of its partitions (thus generalizing a well known property of boolean algebras), and for the approximability of ℓ -groups by means of *simplicial* groups (free abelian groups of finite rank, equipped with the product ordering given by the natural order of the additive group of integers). See Theorem 2.6 below and the remark after the final corollary of this paper.

A third major result is *McNaughton's representation theorem*:

Theorem 2.3 [58] *Up to logical equivalence, formulas in n variables coincide with the totality of continuous $[0, 1]$ -valued piecewise linear functions f over $[0, 1]^n$, where each piece of f is a linear polynomial with integer coefficients.*

This result vastly extends the well known theorem stating that formulas in two-valued logic represent all boolean functions. McNaughton's 1951 proof is non-constructive. In the 1994 paper [71] one can find a direct geometric proof, stressing the

role of desingularization, an important concept in the theory of toric varieties. The main ideas of this new proof are sketched in the next section.

2.2 Normal form and non-singular fans

In many-valued logic, as well as in boolean logic, disjunctive normal forms (DNF) play a fundamental role, both for automated deduction, and for a deeper understanding of the algebra of formulas [69], [79], [1]. Let $\psi = \psi(x_1, \dots, x_n)$ be a formula in the infinite-valued calculus.

Since by Chang's completeness theorem, the variety of MV-algebras is generated by the unit interval $[0, 1]$, a routine construction shows that, as an element of the free n -generated MV-algebra, the equivalence class of ψ can be identified with a piecewise linear (continuous) function p , each piece having integer coefficients. This is the easy part of McNaughton's theorem. To get the converse direction, assuming the function $p: [0, 1]^n \rightarrow [0, 1]$ to be piecewise linear with integer coefficients, one proceeds in several steps as follows.

First step. We partition the n -cube $[0, 1]^n$ into a complex \mathcal{C} of convex polyhedra with rational vertices such that, over any such polyhedron, the function p is linear. Generalizing the familiar construction for 2-dimensional polyhedra (where one adds a maximal set of diagonals) we can subdivide \mathcal{C} into a simplicial complex S without adding new vertices. Using Minkowski's convex body theorem, we can further subdivide S into a *unimodular* simplicial complex τ : in other words, for each n -simplex T in τ writing in homogeneous integer coordinates the vertices of T , we obtain an $(n+1) \times (n+1)$ integer valued matrix M_T whose determinant is equal to ± 1 .

Second step. We now construct the family $H(\tau)$ of Schauder hats of τ . By the *Schauder hat* of τ at vertex w we mean the uniquely determined piecewise linear continuous function h such that $h(w) = 1/d$ (where d is the least common denominator of the homogeneous integer coordinates of w), $h(v) = 0$ for every vertex v of τ other

¹⁰ See [26, 27] for a self-contained proof.

than w , and h coincides with a linear function h_T over each n -simplex T of τ . As an equivalent reformulation of the unimodularity property, the coefficients of the linear polynomial representing h_T are integers. An easy lemma, first proved by McNaughton, and then simplified by Rose and Rosser, yields a formula ϕ_T representing h_T over T . A routine min-max argument now shows that all Schauder hat functions are representable by formulas, and therefore p can be expressed as a disjunction (sum) of Schauder hat formulas. We naturally regard the formulas representing the functions in $H(\tau)$ as the basic constituents of a DNF reduction of p .

Third step. To grasp the connection with toric varieties, upon writing in homogeneous integer coordinates the vertices of each simplex T in τ , we obtain a complex Δ of simplicial cones, also known as a *fan*. As one more equivalent reformulation of the unimodularity of τ we can say that Δ is "regular" or "non-singular". By the well known vocabulary of toric geometry [38, p. 329-330], (smooth) toric varieties correspond to (regular) fans, and hence to (unimodular) simplicial complexes of the above kind. It follows [73] that desingularizing a toric variety amounts to subdividing a complex into a unimodular simplicial complex, precisely as is done to compute DNF reductions of McNaughton functions. Our desingularization algorithms, arising from DNF reduction algorithms in infinite-valued logic, yield tight estimates of the Euler characteristic of desingularizations of low dimensional toric varieties [2]. Further, Panti [85] gives a geometric proof of Chang's completeness theorem using the De Concini-Procesi theorem on elimination of points of indeterminacy [38, p. 252].

For their proof De Concini and Procesi used a special starring procedure (along two-dimensional cones) yielding finer and finer subdivisions. Iterated application of the same procedure now yields:

Theorem 2.4 *Let Δ be a non-singular fan and $|\Delta|$ the set-theoretic union of its cones. Then there is a sequence*

$$\Delta < \Delta_1 < \Delta_2 < \dots \quad (3)$$

of star subdivisions of Δ such that every piecewise homogeneous linear function f with integer coefficients over $|\Delta|$ is a Δ_n -linear support function¹¹, in symbols $f \in SF(\Delta_n)$ for some n .

Corollary 2.5 *The above sequence (3) generates a direct system of simplicial groups and positive homomorphisms φ_i whose limit is isomorphic to the lattice-ordered abelian group G_Δ of all piecewise homogeneous linear functions with integer coefficients over $|\Delta|$.*

2.3 Product, Partitions, Probability

As shown by recent research on "generalized conjunctions" (also known as, T-norms) [13], [49], [97], a substantial portion of the expressive power needed for applications in many-valued logic and many-valued probability theory would be provided by a logic incorporating a *product* connective jointly with Łukasiewicz disjunction and negation. In general, Łukasiewicz conjunction does not satisfy this distributivity law. The tautology problem of any such logic will be significantly harder than for the infinite-valued calculus of Łukasiewicz which is co-NP-complete like its two-valued counterpart [66].

Various authors have considered many-valued logics with product (see, e.g., [64], [37], [7], [78] and [92]. In [77] the author does not define a new logic, but rather investigates tensor products. This is the bare minimum needed for Weierstrass-like (if-then-else) approximations of continuous $[0, 1]$ -valued functions, in terms of disjunctions of products $h_i \otimes a_i$ for a suitable partition h_i of the cube $[0, 1]^n$.

Introduced in [72] and [74], *states* are the MV-algebraic generalization of *finitely additive* probability measures on boolean algebras. States are also used in

¹¹ i.e., f is linear over each cone of Δ_n and is integer-valued over each integer point of $|\Delta|$.

[41] for a probabilistic approach to Ulam game. On the other hand, countably infinitary operations are needed for the development of MV-algebraic measure theory. Accordingly, σ -complete MV-algebras and σ -additive states are systematically used in the book by Riečan and Neubrunn [97]. As shown by Riečan and his School, many important results of classical probability theory based on σ -complete boolean algebras and σ -fields of sets have interesting MV-algebraic generalizations. One more example can be found in [77].

While the theory of σ -additive MV-algebraic states is fairly well understood, random variables (alias, observables) still lack a definitive systematization in the context of MV-algebras. A number of technical problems, also involving product and infinite distributive laws are posed by the theory of continuous functions of several (joint) MV-algebraic observables. (See [91]-[96] for interesting positive results). A useful tool for understanding such observables is given by the MV-algebraic generalization of the notion of boolean partition [74], [75]. An *MV-partition* in A is a multiset of linearly independent elements of A whose sum equals 1. As noted above, this definition makes sense, by referring to the underlying \mathbf{Z} -module structure of the unique ℓ -group G with unit 1 given by $\Gamma(G, 1) = A$. The joint refinability of any two MV-algebraic partitions on an MV-algebra A depends on the *ultrasimplicial* property of its associated ℓ -group G , in the sense that every finite set in G^+ is contained in the monoid generated by some *basis* $B \subseteq G^+$, i.e., a set B of positive elements that are independent in the \mathbf{Z} -module G . When G is countable, an equivalent reformulation of this property is that G is the limit of an ascending sequence of free abelian groups of finite rank with product ordering, and one-one monotone homomorphisms. After some partial results of Elliott, Handelman and others (see [67], [66], [76], [81] and references therein), recently Marra [60] has proved the following

Theorem 2.6 *Evelyn ℓ -group is ultrasimplicial*

For further results concerning the relationships between MV-algebras and partially ordered groups, see [36], [42]-[45] and [61]-[63].

2.4 MV-algebras and AF algebras

AF (approximately finite-dimensional) algebras, are currently used for the mathematical description of infinite quantum spin systems by operator algebras [46], [70]. Despite their form a very small subclass of C^* -algebras they are very interesting mathematical objects.

As is well known, up to isomorphisms, the most general possible finite-dimensional C^* -algebra \mathcal{F} is a finite direct sum $\mathcal{M}_{d(1)} + \mathcal{M}_{d(2)} + \dots + \mathcal{M}_{d(n)}$ where $\mathcal{M}_{d(i)}$ denotes the C^* -algebra of all $d(i) \times d(i)$ complex matrices, for suitable $1 \leq d(i)$.

An *approximately finite-dimensional* (for short, *AF*) algebra is the norm closure of the union of an ascending sequence $\mathcal{F}_1 \subseteq \mathcal{F}_2 \subseteq \dots$ of finite-dimensional C^* -algebras, with the same unit.

By a *projection* p in a C^* -algebra \mathcal{A} we mean a self-adjoint idempotent $p = p^* = p^2$. Two projections $p, q \in \mathcal{A}$ are *equivalent* iff there exists $v \in \mathcal{A}$ such that $vv^* = p$ and $v^*v = q$. We denote by $[p]$ the equivalence class of p , and by $L(\mathcal{A})$ the set of equivalence classes of projections of \mathcal{A} . The *Murray-von Neumann order* over $L(\mathcal{A})$ is defined by: $[p] \leq [q]$ iff p is equivalent to a projection r such that $rq = r$.

Elliott's partial addition is the partial operation $+$ on $L(\mathcal{A})$ obtained by adding two projections whenever they are orthogonal. Then $+$ is associative, commutative, monotone, and satisfies the following *residuation* property: For every projection $p \in \mathcal{A}$, among all classes $[q]$ such that $[p] + [q] = [1_{\mathcal{A}}]$ there is a smallest one, denoted $\neg[p]$, namely the class $[1_{\mathcal{A}} - p]$.

Building on Elliott's classification theory [35] along with [65], in [80] the authors proved the following

Theorem 2.7 *In every AF algebra \mathcal{A} there is at most one extension of Elliott's partial addition to an associative, commutative, monotone operation \oplus over the whole $L(\mathcal{A})$ having the above residuation property. Such extension \oplus exists iff $L(\mathcal{A})$ is a lattice. Further, letting $x \odot y = \neg(\neg x \oplus \neg y)$, and $K(\mathcal{A}) = (L(\mathcal{A}), [0], [1_{\mathcal{A}}], \neg, \oplus, \odot)$ the map $\mathcal{A} \mapsto K(\mathcal{A})$ is a one-one correspondence between isomorphism classes of AF algebras whose $L(\mathcal{A})$ is lattice-ordered, and isomorphism classes of countable MV algebras.*

In particular, the above map sends isomorphism classes of commutative AF algebras one one onto isomorphism classes of countable Boolean algebras¹².

An AF algebra \mathcal{A} , has a lattice-ordered $L(\mathcal{A})$ iff its (Grothendieck) K_0 -group is lattice-ordered. Thus the above correspondence is functorial and preserves much of the MV-algebraic structure. For instance, the finitely additive states of any MV-algebra are in one one correspondence with *tracial states* of its corresponding AF algebra [72, 74].

In the converse direction, to see how an AF algebra with lattice-ordered K_0 -group can be approximated by its finite-dimensional subalgebras, one can work in a much simpler MV-algebraic set up, or else, transfer to ℓ -groups the Schauder hat machinery developed for MV-algebraic DNF reductions. From the ultrasimplicial property of every ℓ -group C one gets, when G is countable and has a distinguished strong unit u , a sequence $\varphi_i: \mathbf{Z}^{n_i} \rightarrow \mathbf{Z}^{n_{i+1}}$ of simplicial groups with strong units, and positive unit preserving homomorphism which, via the K_0 functor, yields an ascending sequence of finite-dimensional subalgebras whose union is dense in the AF algebra corresponding to (G, u) . Note that φ_i is a positive matrix with integer entries.

Going backwards through the composite functor $\Gamma \circ K_0$ one can construct from the free MV-algebra F over countably many generators, a "free" AF algebra \mathcal{U} , inheriting the universal properties of F . In par-

ticular, every AF algebra with lattice-ordered K_0 -group is a quotient of \mathcal{U} [65].

Computations of AF algebras

Using the composite functor $\Gamma \circ K_0$, every AF algebra \mathcal{E} with lattice-ordered $K_0(\mathcal{E})$ can be presented as a sequence of strings of symbols –the Lindenbaum algebra of some theory Θ in the infinite-valued calculus. From Θ one can uniquely recover \mathcal{E} . The complexity of the decision problem of Θ measures the complexity of \mathcal{E} . While, as proved in [66], the tautology problem for the infinite-valued calculus is co-NP complete, many AF algebras in the literature have polynomial time complexity.

Let Θ be a theory (i.e., a deductively closed set of formulas) in the infinite-valued calculus of Łukasiewicz. We say that Θ is *prime* if, for every pair of formulas α, β , either $\alpha \rightarrow \beta \in \Theta$, or $\beta \rightarrow \alpha \in \Theta$. As shown by Chang [15, Lemma 1], Θ is prime iff its Lindenbaum MV-algebra (whose elements are the propositional formulas modulo Θ) is totally ordered. Let $FORM_n$ denote the set of all formulas whose propositional variables are among X_1, \dots, X_n . Let $FORM$ denote the set of all formulas. In [82] the following result was proved:

Theorem 2.8 *Fix an integer $n \geq 1$, and let $\Theta \subseteq FORM_n$ be a recursively enumerable prime theory in the infinite-valued calculus of Łukasiewicz. Then Θ is decidable. By contrast, there exists an undecidable recursively enumerable prime theory $\Psi \subseteq FORM$.*

Thus the phenomenon of Gödel incompleteness is impossible in prime infinite-valued theories and, modulo the composite functor $\Gamma \circ K_0$, it is also impossible in AF algebras whose Murray von Neumann order of projections is total.

One can also investigate computability issues on AF algebras using their representations via diagrams. As a preliminary step one can naturally ask for algorithms deciding when two sequences of positive integer matrices φ_i represent isomorphic AF algebras. As shown in [11],

¹² see [30] for other particular cases of the above correspondence.

[12], for those stable AF algebras arising from a constant sequence of integer matrices $\varphi = \varphi_1 = \varphi_2, \dots$, there is a Turing machine which, having in its input two matrices φ' and φ'' decides in a finite number of steps whether the corresponding stable AF algebras are isomorphic.

As remarked above, every non-singular fan Δ naturally generates a Bratteli diagram, whose matrices correspond to the starring subdivisions in a suitable De Concini-Procesi elimination procedure for points of indeterminacy in (the toric variety corresponding to) Δ . We can then prove the undecidability of the isomorphism problem for the resulting class of stable AF algebras. The problem is equivalent to the isomorphism problem for the Lindenbaum algebras of two finitely axiomatizable theories in the infinite-valued calculus of Łukasiewicz.

Closing a circle of ideas, with reference to Theorem 2.4 and to Corollary 2.5, Elliott's classification now yield

Corollary 2.9 *Regarding the positive homomorphism φ_n as embeddings of finite-dimensional C^* -algebras, we get from (3) a stable AF algebra \mathcal{A}_Δ whose Murray von Neumann equivalence classes of projections form a lattice. Further $G_\Delta \cong K_0(\mathcal{A}_\Delta)$.*

Regarding the φ_n as refinement morphisms of MV-partitions, for every choice of a strong unit u in G_Δ we get a countable MV-algebra $M_\Delta = \Gamma(G_\Delta, u)$.

References

- [1] Aguzzoli, S. 1998. The complexity of McNaughton functions of one variable, *Advances in Applied Mathematics*, 21, 58-77.
- [2] Aguzzoli, S., Mundici, D. 1994. An algorithmic desingularization of three-dimensional toric varieties. *Tohoku Mathematical Journal*, 46, 557-572.
- [3] Angluin, D. 1982. Queries and concept learning. *Machine Learning*, 2, 319-342.
- [4] Angluin, D. 1992. Computational Learning Theory: Survey and Selected Bibliography. In: *Proc. of 24th ACM Symposium on the Theory of Computing (STOC)*, 351-369.
- [5] Angluin, D., Laird, P. 1988. Learning from noisy examples. *Machine Learning*, 2, 343-370.
- [6] Aslam, J., Dhagat, A. 1991. Searching in the presence of linearly bounded errors. In: *Proc. 23rd ACM Symposium on the Theory of Computing (STOC)*, 486-493.
- [7] Baaz, M., Hájek, P., Krajčec, J., Sveida, D. 1998. Embedding logics into product logic. *Studia Logica*. Special issue on Many-valued logics, (D. Mundici, Ed.) 61, 35-47.
- [8] Barlow, H.B. 1988. Intelligence: the art of good guesswork. In: *The Oxford companion to the mind*, (R.L. Gregory, Ed.) Oxford University Press.
- [9] Berlekamp, E.R. 1968. Block coding for the binary symmetric channel with noiseless, delayless feedback. In: *Error-correcting Codes*. (Mann, H.B., Ed.) Wiley, New York, 330-335.
- [10] Blum, A. 1990. Separating distribution-free and mistake-bound learning models over the boolean domain. In: *Proceedings 31st Symposium on Foundation of Computer Science (FOCS)* 211-218.
- [11] Bratteli, O., Jorgensen, P., Kim, K.H., Roush, F. 2007. Decidability of the isomorphism problem for stationary AF-algebras. manuscript, 42 pp.
- [12] Bratteli, O., Jorgensen, P., Kim, K.H., Roush, F. 2000. Non-stationarity of isomorphism between AF-algebras defined by stationary Bratteli diagrams, *Ergodic Theory and Dynamical Systems*, 20, 1639-1656.
- [13] Butnariu, D., Klement, E.K. 1995. Triangular norm-based measures and games with fuzzy coalitions. Kluwer, Dordrecht.
- [14] Chang, C.C. 1958. Algebraic analysis of many-valued logics. *Transactions of the American Mathematical Society*, 88, 467-490.
- [15] Chang, C.C. 1959. A new proof of the completeness of the Łukasiewicz axioms. *Transactions of the American Mathematical Society*, 93, 74-90.
- [16] Chang C.C. 1998. The writing of the MV-algebras, *Studia Logica*, special issue on many-valued Logics, (D. Mundici, Ed.) 61, 3-6.
- [17] Cicalese, F., Mundici, D. 1999. Optimal binary search with two unreliable tests and minimum adaptiveness, In: *Proc. European Symposium on Algorithms*,

- ESA '99, J. Nešetřil, Ed., *Lecture Notes in Computer Science* 1643, 257-266.
- [18] Cicalese, F., Mundici, D. 2000. Perfect two fault-tolerant search with minimum adaptiveness. *Advances in Applied Mathematics*, 25, 65-101.
- [19] Cicalese, F., Mundici, D. 2000. Optimal coding with one asymmetric error: below the Sphere Packing bound. In: Proc. of COCOON2000, *Lecture Notes in Computer Science* 1858, 159-169.
- [20] Cicalese, F., Mundici, D. 200?. Learning and the Art of Fault-tolerant Guesswork. Book chapter. In: *Perspectives on Adaptivity and Learning*, Springer, to appear.
- [21] Cicalese, F., Mundici, D., Vaccaro, U. 2000. Least Adaptive Optimal Search with Unreliable Tests. In: *Proc. of SWAT2000, Lecture Notes in Computer Science* 1951, 549-562.
- [22] Cicalese, F., Mundici, D., Vaccaro, U. 2001. Rota-Metropolis cubic logic and Ulam-Rényi games. In: *Algebraic Combinatorics and Computer Science: a Tribute to Gian-Carlo Rota*, H. Crapo, D. Senato, Ed., Springer, 197-244.
- [23] Cignoli, R. 1993. Free lattice-ordered abelian groups and varieties of MV-algebras. In: *IX Latin American Symposium on Mathematical Logic*, Bahía Blanca, 113-118. (*Notas de Lógica Matemática*, v. 38, part. I).
- [24] Cignoli, R. 2000. Verdad y consecuencia en el segmento unitario real: una formalización de la lógica borrosa. *These Anales* 52, 9-23.
- [25] Cignoli, R., Mundici, D. 1998. An invitation to Chang's MV-algebras. In: *Advances in Algebra and Model-Theory*, (M. Droste and R. Göbel, Eds.) Gordon and Breach Publishing Group, Readings UK, 171-197.
- [26] Cignoli, R., Mundici, D. 1997. An elementary proof of Chang's completeness theorem for the infinite-valued calculus of Łukasiewicz. *Studia Logica*, 58, 79-97.
- [27] Cignoli, R., Mundici, D. 1998a. An elementary presentation of the equivalence between MV-algebras and ℓ -groups with strong unit. *Studia Logica*, special issue on Many-valued logics (D. Mundici, Ed.) 61, 49-64.
- [28] Cignoli, R. D'Ottaviano I.M.L., Mundici, D. 1995. *Algebras of Łukasiewicz Logic*, (in Portuguese). Second Edition. Editions CLE, State University of Campinas, Campinas, S. Paulo, Brazil.
- [29] Cignoli, R. D'Ottaviano I.M.L., Mundici, D. 2000. *Algebraic Foundations of Many-valued Reasoning*, Kluwer, Dordrecht. (Trends in Logic, volume 7).
- [30] Cignoli, R., Elliott, G.A., Mundici, D. 1993. Reconstructing C^* -algebras from their Murray von Neumann orders. *Advances in Mathematics*, 101, 166-179.
- [31] Constantin, S.D., Rao, T.R.N. 1979. On the Theory of Binary Asymmetric Error Correcting Codes. *Information and Control* 40, 20-26.
- [32] Czyżowicz, J., Mundici, D., Pelc, A. 1989. Ulam's searching game with lies. *Journal of Combinatorial Theory, Series A*, 52, 62-76.
- [33] De Santis, A., Markowsky, G., Wegman, M. 1988. Learning probabilistic prediction functions. In *Proceedings 29th IEEE Symposium on Foundation of Computer Science (FOCS)*, 110-119.
- [34] Dobrushin, R.L. 1958. Information transmission in a channel with feedback. *Theory of Probability and Applications*, 34 367-383. Reprinted in: D. Slepian (Ed.), *Key papers in the development of information theory*, IEEE Press, New York, 1974.
- [35] Elliott, G.A. 1976. On the classification of inductive limits of sequences of semisimple finite-dimensional algebras. *Journal of Algebra*, 38, 29-44.
- [36] Elliot, G.A., Mundici, D. 1993. A characterization of lattice-ordered abelian groups. *Mathematische Zeitschrift*, 213, 179-185.
- [37] Esteva, F., Godo, L., Montagna, F. 2001. The LP and LP1/2 logics: two complete fuzzy systems joining Łukasiewicz and product logic. *Archive for Math. Logic*. 40, 39-67.
- [38] Ewald G. 1996. *Combinatorial convexity and algebraic geometry*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. (*Graduate Texts in Mathematics*, vol. 168).
- [39] Feder, M., Merhav, N., Gutman, M. 1992. Universal prediction of individual sequences. *IEEE Transactions on Information Theory*, 38, 1258-1270.
- [40] Freund, Y. 1996. Predicting a binary sequence almost as well as the optimal biased coin. In: *Proc. of the 9th Annual conference on Computational Learning Theory*, 89-98.
- [41] Gerla, B. 2000. Conditioning a state by a

- Lukasiewicz event: A probabilistic approach to Ulam games. *Theoretical Computer Science*. 230, 149-166.
- [42] Gispert, J., Torrens, A. 1998. Quasi-varieties generated by simple MV-algebras. *Studia Logica*, special issue on Many-valued logics, (D. Mundici, Ed.), 61, 79-99.
- [43] Gispert, J., Mundici, D. Torrens, A. 1999. Ultraproducts of \mathbf{Z} with an application to many-valued logics. *Journal of Algebra*. 219, 214-233.
- [44] Gluschkof, D. 1989. *Objetos inyectivos en álgebra de la lógica*. Universidad de Buenos Aires. (Ph. D. Thesis).
- [45] Gluschkof, D. 1992. Prime deductive systems and injective objects in the algebras of Łukasiewicz infinite-valued calculi. *Algebra Universalis*, 29, 354-377.
- [46] Goodearl, K. 1982. Notes on Real and Complex C^* -algebras. Birkhäuser, Boston. (*Shiva Mathematics Series*, vol. 5).
- [47] Gottwald, S. 1989. *Methrwertige Logik*. Akademie-Verlag, Berlin. Expanded edition in English, in preparation.
- [48] Hähnle, R. 1993. Automated Deduction in multiple-valued Logics. Clarendon Press, Oxford.
- [49] Hájek, P. 1998. Metamathematics of fuzzy logic. Kluwer, Dordrecht. (*Trends in Logic, Studia Logica Library*).
- [50] Haussler, D., Kearns, M., Littlestone, N., Warmuth, M. 1998. Equivalence of models for polynomial learnability. In: *Proc. of the 1988 Workshop on Computational Learning Theory*, Morgan Kaufmann Publisher, 42-55.
- [51] Haussler, D., Littlestone, N., Warmuth, N. 1988. Predicting $\{0, 1\}$ -functions on randomly drawn points. In: *Proc. 29th Symposium on foundations of Computer Science (FOCS88)*, 100-109.
- [52] Hill, R. 1995. Searching with lies. In: *Surveys in Combinatorics*, Rowlinson, P. (Editor), Cambridge University Press, 41-70.
- [53] Kearns, M., Li, Pitt, M., Valiant, L. 1987. Recent Results on Boolean Concept Learning. In: *Proceedings of the 4th Int. Workshop on Machine Learning*, Pat Langley ed., Morgan Kaufmann Publ., California, 337-352.
- [54] Littlestone, N. 1988. Learning quickly when irrelevant attributes abound: a new linear-threshold algorithm. *Machine Learning* 2, 285-318.
- [55] Littlestone, N. 1989. From on-line to batch learning. In: *Proc. of the 2nd Annual Workshop on Computational Learning Theory*, 269-284.
- [56] Littlestone, N., Warmuth, M.K. 1994. The weighted majority algorithm. *Information and Computation* 108 (2), 212-261.
- [57] Łukasiewicz, J. *O Logice Trówartosciowej. Ruch Filozoficzny*, 5, 170-171, 1920. English Translation: On three-valued logic. In: J. Łukasiewicz Selected Works, North-Holland, Amsterdam, 1970, 87-88.
- [58] McNaughton, R. 1951. A theorem about infinite-valued sentential logic. *The Journal of Symbolic Logic*, 16, 1-13.
- [59] MacWilliams, F.J. 1977. N. J. A. Sloane, The Theory of Error-Correcting Codes, North-Holland, Amsterdam.
- [60] Marra, V. 2000. Every abelian λ -group is ultrasimplicial. *Journal of Algebra*. 225, 872-884.
- [61] Martínez, N.G. 1990. *Una dualidad topológica para estructuras algebraicas ordenadas*. Universidad de Buenos Aires. (Ph. D. Thesis).
- [62] Martínez, N.G. 1991. The Priestley duality for Wajsberg algebras. *Studia Logica*, 49, 31-46.
- [63] Martínez, N.G., Priestley, H.A.P. (1995) Uniqueness of MV-algebra implication and De Morgan negation. *Mathware and Soft Computing*, 2, 229-245.
- [64] Montagna, F. 2000. An algebraic approach to propositional fuzzy logic. *Journal of Logic, Language and Information*. Special issue on Logics of Uncertainty (D. Mundici, Ed.). 9, 91-124.
- [65] Mundici, D. 1986. Interpretation of AF C^* -algebras in Łukasiewicz sentential calculus. *Journal of Functional analysis*, 65, 15-63.
- [66] Mundici, D. 1987. Satisfiability in many-valued sentential logic is NP-complete. *Theoretical Computer Science*, 52, 145-153.
- [67] Mundici, D. 1988. Farey stellar subdivision, ultrasimplicial groups and K_0 of AF C^* -algebras. *Advances in Mathematics*, 68, 23-39.
- [68] Mundici, D. 1992. The logic of Ulam's game with lies. In: *Knowledge, Belief and Strategic Interaction*. (Bicchieri, C., Dalla Chiara, M.L., Eds.) Cambridge University Press, 275-284. (Cambridge Studies in Probability, Induction and Decision Theory).

- [69] Mundici, D. 1992a. Normal forms in infinite-valued logic: the case of one variable. *Lecture Notes in Computer Science*, 626, 272-277.
- [70] Mundici, D. 1993. Logic of infinite quantum systems. *International Journal of Theoretical Physics*, 32, 1941-1955.
- [71] Mundici, D. 1994. A constructive proof of McNaughton's Theorem in infinite-valued logics. *The Journal of Symbolic Logic*, 59, 596-602.
- [72] Mundici, D. 1995. Averaging the truth value in Łukasiewicz sentential logic. *Studia Logica*, Special issue in honor of Helena Rasiowa. 55, 113-127.
- [73] Mundici, D. 1996. Łukasiewicz normal forms and toric desingularizations. In: *Proceedings of Logic Colloquium 1993*, Keele, England. (W. Hodges et al., Eds.) Oxford University Press, 401-423.
- [74] Mundici, D. 1996. Uncertainty measures in MV-algebras and states of AF C^* -algebras. *Notas de la Sociedad de Matemática de Chile*, Special issue in memoriam Rolando Chuaqui, 15, 42-54.
- [75] Mundici, D. 1998. Nonboolean partitions and their logic, In: *First Springer-Verlag Forum on Soft Computing*. Prague, August 1997, *Soft Computing* 2, 18-22.
- [76] Mundici, D. 1999. Classes of ultrasimplicial lattice-ordered abelian groups. *Journal of Algebra*, 213, 596-603.
- [77] Mundici, D. 1999a. Tensor products and the Loomis-Sikorski theorem for MV-algebras. *Advances in Applied Mathematics*, 22, 227-248.
- [78] Mundici, D. 2000. Reasoning on imprecisely defined functions. In: *Discovering the World with Fuzzy Logic*, (V. Novak, I Perfilieva, Eds.), *Studies in Fuzziness and Soft Computing*, vol. 57, Physica-Verlag, Springer, NY, Heidelberg, 331-366.
- [79] Mundici, D., Olivetti N. 1998. Resolution and model building in the infinite-valued calculus of Łukasiewicz. *Theoretical Computer Science*, 2000, 335-366.
- [80] Mundici, D., Panti, G. 1993. Extending addition in Elliott's local semigroup. *Journal of Functional Analysis*, 171, 461-472.
- [81] Mundici, D., Panti, G. 1999. A constructive proof that every 3-generated ℓ -group is ultrasimplicial. In: *Logic, Algebra and Computer Science*. Polish Academy of Sciences, Warszawa 1999, 169-178. (Banach Center Publications, vol. 46).
- [82] Mundici, D., Panti, G. 2001. Decidable and undecidable prime theories in infinite-valued logic. *Annals of Pure and Applied Logic*, 108, 269-278.
- [83] Mundici, D., Trombetta, A. 1997. Optimal comparison strategies in Ulam's searching game with two errors. *Theoretical Computer Science* 182, 217-232.
- [84] Negro A., Sereno, M. 1992. Ulam's Searching game with three lies. *Advances in Applied Mathematics* 13, 404-428.
- [85] Panti, G. 1995. A geometric proof of the completeness of the Łukasiewicz calculus. *Journal of Symbolic Logic*, 60, 563-578.
- [86] Panti, G. 1998. Multi-valued Logics. In: *Quantified Representation of Uncertainty and Imprecision*, vol. 1, (P. Smets, Ed.), Kluwer, Dordrecht, 25-74.
- [87] Pełc, A. 1987. Solution of Ulam's problem on searching with a lie. *J. Combin. Theory, Ser. A* 44, 129-142.
- [88] Pełc, A. 1989. Searching with known error probability. *Theoretical Computer Science* 63, 185-202.
- [89] Pierce, J.R. 1978. Optical Channels: Practical limits with photon counting. *IEEE Trans. Comm. COM-26* 1819-1821.
- [90] Rényi, A. 1976. *Napló az információelméletéről*. Gondolat, Budapest, 1976. (English translation: *A Diary on Information Theory*, J. Wiley and Sons, New York, 1984.
- [91] Riečan, B. 1996. On the almost everywhere convergence of observables in some algebraic structures. *Atti. Sem. Mat. Fis. Univ. Modena* 44, 95-104.
- [92] Riečan B. 1999. On the product MV-algebras. *Tatra Mountains Math. Publ.*, 16, 143-149.
- [93] Riečan, B. 2000. On the probability theory on MV-algebras. *Soft Computing*, 4, 49-57.
- [94] Riečan, B. 2000. On the L^p space of observables on product MV-algebras. *Int. J. Theoret. Physics*, 39, 847-854.
- [95] Riečan, B. 200?. Free products of probability MV-algebras. *Atti Sem. Mat. Fis. Univ. Modena*, to appear.
- [96] Riečan, B., Mundici, D. 200?. Probability on MV-algebras. *Handbook Chapter*, In: *Handbook of Measure Theory*. E. Pap, Ed., North-Holland, Amsterdam, to appear.
- [97] Riečan, B., Neubrunn, T. 1997. *Integral, Measure and Ordering*. Kluwer, Dordrecht.

- [98] Rose, A., Rosser, J.B. 1958. Fragments of many-valued statement calculi. *Transactions of the American Mathematical Society*, 87, 1-53.
- [99] Spencer, J. 1984. Guess a number-with Lying. *Math. Magazine* 57, 105-108.
- [100] Spencer, J. 1992. Ulam's searching game with a fixed number of lies. *Theoretical Computer Science*, 95, 307-321.
- [101] Spencer, J., Winkler, P. 1992. Three thresholds for a liar. *Combinatorics, Probability and Computing* 1, 81-93.
- [102] Tarski, A. 1956. *Logic, Semantics, Metamathematics*. Clarendon Press, Oxford. Reprinted 1983, Hackett, Indianapolis.
- [103] Tietäväinen, A. 1973. On the nonexistence of perfect codes over finite fields. *SIAM J. Appl. Math.* 24, 88-96.
- [104] Ulam, S.M. 1976. *Adventures of a Mathematician*, Scribner's, New York.
- [105] Valiant, L.G. 1984. A theory of the learnable. *Communication of the ACM* 27, 1134-1142.
- [106] Valiant, L. 1985. Learning disjunctions of conjunctions. In: *Proc. 9th IJCAI*, 560-566.
- [107] von Neumann, J. 1951. *Proc. of Hixon Symposia*, L. Jeffreys, Ed., Wiley, New York, 1-41.
- [108] Vovk, V. 1990. Aggregating strategies. In: *Proceedings 3rd Annual Workshop on Computational Learning Theory*, 371-383.
- [109] Winograd, S., Cowan, F.D. 1963. *Reliable Computation in the Presence of Noise*, M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts.

Manuscrito recibido y aceptado en agosto de 2001.

III

ENTREGA DE LOS PREMIOS "ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES" y "ERNESTO E. GALLONI"

- AÑO 2000 -

Premio "ORLANDO VILLAMAYOR" en Matemática
a la DRA. AGNES I. BENEDEK

Premio "JOSÉ ANTONIO BALSEIRO" en Física Teórica
al DR. ARMANDO A. ALICIA

Premio "JOSÉ LUIS SÉRSIC" en Astronomía
al DR. JUAN C. MUZZIO

Premio "ARMANDO BALLOFETT" en Hidrología
al DR. MARIO A. HERNÁNDEZ

Premio "ALDO BRUSCHI" en Ingeniería Sísmica
al ING. JUAN S. CARMONA

Premio "GUSTAVO FESTER" en Ingeniería Química
al DR. ING. ALBERTO E. CASSANO

Premio "ALBERTO SORIANO" en Ecofisiología Vegetal
al DR. ING. AGR. ROLANDO J.C. LEÓN

Premio "GERMÁN BURMEISTER" en Paleobiogeografía
a la DRA. SUSANA E. DAMBORENEA

Premio "ALFREDO SORDELLI" en Microbiología
a la DRA. CELIA E. COTO

Premio "ERNESTO E. GALLONI"
-instituido por la Sra. Nélida Pedretti de Galloni e hijos-
en Física
al DR. DIEGO F. TORRES

APERTURA DEL ACTO DE ENTREGA DE PREMIOS

Eduardo G. Gros

Presidente de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales hasta su fallecimiento, el 12 de junio de 2001.

Coincidiendo con el festejo del Día de la Tradición, la presente es la octava oportunidad en que nuestra entrega de premios, uno de los actos anuales más importantes que realizamos, se lleva a cabo en este magnífico auditorio amablemente cedido por la Academia Nacional de Medicina, a la que deseo expresar nuestro agradecimiento por su generosidad.

Nuestra Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales fue creada en 1874 mediante un decreto de Mariano Acosta, gobernador de la provincia de Buenos Aires. Por ese decreto del 26 marzo 1874 se establecía la reglamentación de la Instrucción Secundaria y Superior por la cual se determinaba la constitución y el funcionamiento de los cuerpos que formarían la Universidad de Buenos Aires, siendo la Academia parte de la Universidad.

Años más tarde, en 1926, por decreto del presidente de la Nación Marcelo T. de Alvear, la Academia se separa de la Universidad, adquiriendo autonomía como institución civil con sus propios estatutos y reglamentos.

Por la ley 14007/50 y su reglamentación por el decreto 7500/52, esta Academia, como todas las otras Academias Nacionales existentes en aquellos momentos, dejó prácticamente de funcionar, ya que una de las re-

glamentaciones limitaba a 60 años la edad que deberían tener los académicos. Por esta razón, nuestra Academia quedó con sólo 9 miembros, impidiéndole actuar como tal.

Su actividad normal fue retomada posteriormente a la emisión del decreto 4362/55 que restableció su autonomía.

La nuestra, tal como las restantes Academias Nacionales, tiene como finalidad el estudio y profundización de las ciencias para contribuir a su adelanto y perfeccionamiento con miras al bien común. Para ese propósito, debe congregarse a personas conspicuas y representativas en el cultivo de las ciencias con la finalidad de intensificar el estudio o el ejercicio de las mismas; promover el progreso de sus diferentes disciplinas; estimular la plenitud de las vocaciones intelectuales; difundir el fruto de sus trabajos; y enaltecer, en el país y en el extranjero, el prestigio de la cultura nacional.

Es evidente que para cumplir con muchos de esos propósitos es necesario contar con los recursos apropiados. Este hecho no siempre fue plenamente satisfecho, de tal manera que, en ciertas etapas de su existencia, la Academia tuvo un desarrollo muy modesto, haciendo imposible, en términos generales, llevar a la práctica diversos programas iniciados en los deseos y aspiraciones de sus miembros.

Sin embargo, varios de los propósitos que justifican su existencia han podido cumplirse: como contribuir, con modestia,

Acto de entrega de premios realizado el 10 de noviembre de 2000.

al funcionamiento del internacionalmente renombrado Instituto de Botánica Darwinion; mantener nuestra propia Biblioteca; editar publicaciones periódicas como los Anales, las Monografías y los boletines Noticias, además de contar con nuestra propia página en la red internacional accesible por Internet.

A esos logros debemos añadir que este año hemos iniciado el otorgamiento de becas a estudiantes graduados con aspiraciones de lograr sus respectivos doctorados, y confiamos en poder seguir manteniéndolas pese a que la situación al presente se ha visto amenazada por la disminución de nuestro presupuesto, por parte del Ministerio de Educación de la Nación, en un 20%.

Asimismo, nos sentimos muy complacidos en anunciar que, por segunda vez, pronto haremos entrega de becas para estudiantes no graduados de la Universidad de Buenos Aires. En este caso, el número de becas aumentará a cuatro: dos en Matemática y dos en Ciencias Biológicas. Es decir, a las dos becas que entregamos en marzo de este año agregaremos dos becas más debido al incremento de fondos recibidos por parte de los donantes.

Dichas becas son otorgadas a los mejores estudiantes en esas disciplinas que sean menores de 22 años en el momento de iniciar la misma. Se otorgan por períodos no menores de un año y la retribución es de \$ 7.200 anuales.

Deseo dejar constancia que estas cuatro becas para no graduados, que reciben el nombre genérico de "In libris carpe rosam", se otorgan utilizando los intereses que se obtienen de las donaciones de fondos provenientes de Marcelo Gabriel y Paulo Daniel Barroso Mastronardi.

Si recordamos que uno de nuestros deberes es estimular la plenitud de las vocaciones intelectuales y difundir el fruto de sus trabajos para enaltecer el prestigio de la cultura nacional, estamos ahora cumpliendo parte de ese mandato, ya que el acto de premiar tareas científicas significa otorgar el reconocimiento que merecen aquellos que, inadvertidamente para la mayoría de nuestra sociedad, empeñan su esfuerzo en el desarrollo de las ciencias y consecuentemente enaltecen el prestigio de nuestra cultura.

En esta acción de reconocer las labores de nuestros hombres y mujeres de ciencia, nuestra Academia tiene un antiguo historial. Desde hace décadas, esta corporación instituyó y otorgó premios a destacados cultores de las ciencias que nos competen.

En 1927, el Consejo Deliberante de Buenos Aires instituyó el premio "Eduardo Holmberg", y encomendó a nuestra Academia su organización y discernimiento. Holmberg fue un naturalista de excelencia, fundador y director del Jardín Zoológico de Buenos Aires y miembro de esta institución durante 47 años, desde 1890 hasta 1937.

En 1956 se estableció el premio "Cristóbal Hicken" en homenaje a otro distinguido botánico, fundador del ya mencionado Instituto de Botánica Darwinion, cedido por él a esta Academia en el año 1936.

En 1966 se crearon los premios "Angel Gallardo" y "Enrique Herrero Ducloux", en 1968 el "Teófilo Isnardi", en 1972 el "Enrique Villarreal" y en 1982 el último de este tipo, denominado "Alberto González Domínguez".

Y digo el último premio de este tipo, porque a partir de 1992 la Academia estableció otra norma para sus premios. Se programó y adoptó que cada una de las tres Secciones que la forman -Matemática, Física y Astronomía; Ingeniería; y Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas- puedan proponer hasta tres distinciones con la denominación y la orientación definida anualmente por cada una de ellas.

Como norma general se adoptó que estos premios, que reciben el nombre genérico de "Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales", conllevan, año a año, el nombre de algún académico, científico o tecnólogo de reconocido prestigio, físicamente desaparecido.

En la presente ocasión, el premio en Matemática se denomina "Orlando Villamayor", en homenaje a quien fuera miembro titular de la Academia durante el período 1973-1998. Su interés se centró en el Álgebra, pero transcendía a su propia especialidad brindando su colaboración a todo grupo o persona que demostrase honestidad y realizase un trabajo de investigación de calidad. El Ing. Villamayor desempeñó una extensa y relevante

actuación directiva en organismos dedicados a la enseñanza y promoción de la ciencia, tanto a nivel nacional como latinoamericano.

El premio en Física Teórica se denomina "José Antonio Balseiro", recordando al brillante físico quien fuera académico correspondiente nacional. Su labor científica fue excelente, pero la obra de Balseiro cobra relieve más perdurable en su tarea de organizador y director del Instituto de Física de Bariloche que hoy lleva su nombre, donde impuso normas que lo colocan a la par de los centros más evolucionados del exterior. Balseiro tenía las dotes del maestro que es capaz de generar vocaciones y demostró su capacidad para adaptarse a los cambios generacionales.

El premio en Astronomía lleva el nombre de "José Luis Sérsic" en homenaje a quien fuera académico correspondiente nacional. El Dr. Sérsic fue un astrónomo de notoriedad internacional. Sus trabajos de investigación, plasmados en numerosas publicaciones, son de excelente calidad. Asimismo, el Dr. Sérsic llevó a cabo una amplia labor didáctica y participó en la organización de numerosas reuniones y congresos.

El premio en Hidrología lleva el nombre de "Armando Ballofett", recordando a uno de nuestros académicos correspondientes en el exterior. El Ing. Ballofett se perfeccionó en Ingeniería Hidráulica y desarrolló conocimientos de vanguardia en las medición de flujos de agua, participando en importantes proyectos, entre ellos el de Yaciretá. Fue además autor de varios libros, artículos técnicos y trabajos de revisión en su especialidad.

El premio en Ingeniería Sísmica se denomina "Aldo Bruschi" en honor al ilustre ingeniero italiano, que llegado a la Argentina, se radicó en la ciudad de San Juan, actuando en el proyecto y dirección de importantes estructuras entre las que pueden mencionarse el puente sobre el río San Juan, entre Caucete y 9 de Julio, y la bóveda cáscara del ex Banco de Italia y Río de la Plata. Junto con otros importantes miembros de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Cuyo, participó en la creación y organización del Instituto de Investigaciones Antisísmicas, siendo su primer Director y más

tarde Profesor Emérito de la citada Facultad. Como justo reconocimiento a su descollante gestión académica, las autoridades universitarias dieron su nombre al Instituto.

El premio en Ingeniería Química recibe el nombre de "Gustavo Fester". El fue doctor en Química, procedente de Alemania, y llegó a Santa Fe contratado por la Universidad Nacional del Litoral, donde se volcó a la enseñanza y a la investigación científica. Esta actividad estuvo apuntada al estudio químico de vegetales, descubriendo numerosas materias colorantes, principios aromáticos y aceites esenciales incorporando así esos valores técnicos a la bibliografía internacional en su especialidad. Fue miembro correspondiente de nuestra Academia.

El premio en Ecofisiología Vegetal recibe el nombre de "Alberto Soriano" en homenaje a quien fuera miembro titular de esta corporación entre 1980 hasta su muerte, en 1998. El Ing. Agr. Soriano consagró toda su vida profesional a la investigación científica y a la docencia universitaria. Creador de una escuela de fisiólogos vegetales y ecólogos de notable jerarquía, cuyo prestigio trasciende las fronteras de nuestro país, unía a su inagotable capacidad de trabajo, una profunda versación en las materias de su especialidad y una marcada vocación de servicio.

El premio en Paleobiogeografía se denomina "German Burmeister" en homenaje a quien fuera miembro titular de nuestra corporación entre 1874 hasta su muerte, en 1892. Este eminente naturalista alemán, radicado en nuestro país, centró sus investigaciones en la Zoología, la Entomología, la Paleontología y la Geología, pero alcanzó a otras ramas de las ciencias naturales. Su vasto y preclaro quehacer merece destacarse entre las más brillantes páginas de la ciencia argentina.

El premio en Microbiología recibe el nombre de "Alfredo Sordelli", por quien fuera académico titular y luego honorario de esta corporación entre 1925 y 1967, además de presidente desde 1956 a 1958. El Dr. Sordelli fue un entusiasta de la investigación aplicada en las áreas de la Microbiología y la Química Biológica. Desarrolló gran parte de sus investigaciones en el Instituto Bacteriológico

y en ellas colaboraron distinguidos académicos como Houssay, Deulofeu, Wernicke, Lewis y Fisher, entre muchos otros. La trascendencia de su obra estuvo marcada por hitos importantes, como la producción de insulina, los estudios sobre microorganismos anaeróbicos y la serología de la sífilis. El valor intelectual de la obra del Dr. Sordelli, complementada con el ejercicio de la docencia universitaria, le valieron el reconocimiento nacional e internacional.

En esta oportunidad, y como lo venimos haciendo desde 1994, se entregará además el premio "Ernesto Galloni", homenajeando a quien fuera miembro titular durante 37 años y presidente desde 1968 a 1972. Su labor docente, de investigación, de organización y divulgador de la ciencia le brindó en su momento un destacadísimo lugar en el quehacer académico-universitario nacional. Este año el tema elegido para el premio fue la Física, y deseo remarcar que el premio consiste en un diploma y la suma de u\$s 1.000 sobre la base de una donación de la Sra. Nélica Pedretti de Galloni y sus hijos, realizada para ese propósito y destinado a investigadores de hasta 35 años de edad.

Una vez enunciados los premios, este es el momento para agradecer la labor de los jurados constituídos para discernir en cada uno de los mismos. Para todos ellos nuestro agradecimiento por la desinteresada tarea que avala el prestigio de los resultados presentados.

Todos sabemos que la inteligencia, para ser productiva, necesita actuar con libertad dentro del orden que ella misma crea y sustenta, necesita del diálogo y necesita de la comunicación para dar testimonio de su contribución al desarrollo de las ciencias en general. Pero sólo esta libertad no basta. Es una condición necesaria pero no suficiente. Es imprescindible tener los medios necesarios para desarrollar las ideas que puedan surgir en el ambiente de libertad.

Un investigador debe tener, además, una profunda vocación para sobrellevar los inconvenientes que la falta de apoyo puede ocasionar. Eso lo sabemos por haberlo vivido durante décadas de actividad en este quehacer.

Hacer investigación científica en nuestro medio es, por lo común, una tarea difícil, y no lo es sólo por los inconvenientes propios de abrir caminos vírgenes o recorrer otros poco explorados. Esos inconvenientes intrínsecos de toda actividad de investigación científica son comunes en todo el mundo. Sin embargo, en ciertos países las posibilidades de poder trabajar desahogadamente se ven facilitadas por las condiciones económicas que los rodean.

A ese respecto en nuestro medio siempre han habido inconvenientes -de regular a marcada importancia-, pero habíamos observado que en estos últimos años los mismos tendían a mejorar gracias a la acción de entidades públicas, que entendiendo el problema, estaban haciendo grandes esfuerzos para paliarlos.

Sin embargo, y como la mayoría de los aquí presentes lo sabe, la investigación se realiza primordialmente en las universidades y en un cierto número de institutos y organismos, solventados en parte por el CONICET, no sólo de manera parcial en los sueldos de algunos de los componentes de su personal, por pertenecer a algunas de sus carreras, sino también en subsidios para investigaciones.

El CONICET es un organismo estatal que desde 1958 ha sido el ente central de ciencia y técnica sosteniendo las atribuciones que le otorgó su ley de creación: las Carreras del Investigador Científico y del Personal de Apoyo a la Investigación, la capacidad de financiamiento de becas y subsidios para proyectos de investigación no orientada y el sostenimiento de institutos y/o centros regionales de excelencia uni y multidisciplinarios.

En este último tiempo, con el advenimiento del nuevo gobierno que dispuso que la conducción de la ciencia y tecnología estuviera manejada por funcionarios que poco o nada entendían del tema, nuestro CONICET se vió amenazado con su virtual desmembramiento. Tales fueron los detalles observados, que nuestra Academia, sola, o en otros casos, en conjunción con varias Academias Nacionales, salió en su defensa con las armas a nuestro alcance, tales como notas y solicitadas en diarios de aceptable distribución nacional. Apparentemente, nuestras protestas, unidas a las

de la inmensa mayoría de entidades científicas, tuvieron éxito, ya que los propósitos de los funcionarios de turno aparecen como frenados y, a mi juicio, puestos en "espera" (stand by).

Creo que a nivel nacional, en los hechos, aunque seguro que no en las palabras, aún no ha desaparecido el peligro que se considere a nuestra investigación en ciencia y tecnología como un elemento de segunda im-

portancia. Espero equivocarme y que esto no sea así, independientemente de los funcionarios responsables del área.

Sobrellevando esos problemas, nuestros premiados de hoy, y afortunadamente muchos otros investigadores, trabajaron y trabajan arduamente y continuarán haciendo ciencia para constituirse en modelos de los jóvenes que siguen sus pasos. Para todos ellos, mis calurosas felicitaciones.

TESSELLATIONS ASSOCIATED WITH NUMBER SYSTEMS

Agnes I. Benedek and Rafael Panzone

INMABB (UNS - CONICET)

Resumen

En este trabajo probamos que son iguales la dimensión Hausdorff y la dimensión B ('box-counting', capacidad, entropía) del contorno E de una tesela del plano proveniente de un sistema numérico. Esta dimensión s es mayor o igual a uno y menor que dos. La medida de Hausdorff de E es positiva en su dimensión.

Palabras clave: Sistema numérico, Teselado.

Abstract

We prove that the Hausdorff dimension and box-counting dimension of the boundary E of a tile corresponding to a number system are equal, less than 2 and not less than 1. The Hausdorff measure of E is positive in its dimension.

Key words: Number systems, Tessellation.

1. An auxiliary result on the Hausdorff dimension. The next Theorem 1 can be proved repeating almost *verbatim* the proof given in Theorem 3.1 of Falconer's book [3] only replacing the functions g_i^{-1} that appear there by new functions f_i . For the sake of completeness we prove Theorem 1 in §3.

Theorem 1. Let E be a non trivial compact set and a and r_0 two positive numbers, $r_0 < 1$, such that for any set $U \subset E$, $0 < |U| := \text{diam}(U) < r_0$, there exist $V = V(U) \subset E$

and a map f from V onto U that verifies

$$v, w \in V \Rightarrow |f(v) - f(w)| \leq \frac{|U|}{a} |v - w|. \quad (1)$$

Then, the box dimension $\text{dim}_B(E)$ exists and if $s = \text{dim}_H(E)$ then i) and ii) hold:

- i) $H^s(E) > a^s$
- ii) $s = \text{dim}_B(E)$.

2. A basic result on the boundary of a number tile. In this section we assume the next hypothesis:

H) Let $b \in \mathbb{C} (\cong \mathbb{R}^N, N = 2)$, $|b| > 1$, be the base of the number system $\{b, D\}$ with $D = \{0, a_1, \dots, a_n\} \subset \mathbb{R}^N$ its set of ciphers (digits) such that there exists a point lattice $L = \{m + ng : m, n \in \mathbb{Z}\} \subset \mathbb{R}^N$ veri-

Trabajo presentado con motivo de la entrega del premio "Orlando Villamayor" en Matemática, a la Dra. Agnes I. Benedek, el 10 de noviembre de 2000.

fying $bL \cup D \subset L$ with D a complete set of residues modulo b , (i.e., each point y of L can be written in a unique way as $y = bx + c$, $x \in L$, $c \in D$).

Definitions. $F := \{z : z = 0, c_1 c_2 \dots; c_i \in D\}$ and $F_t := t + F$.

H') $\{F_t : t \in L\}$ is a tessellation of R^N , (i.e., $R^N = \cup F_t$, $m(F_u \cap F_v) = 0$ for $u \neq v$).

Theorem 2. If **H)** and **H')** hold then

a) the box dimension of $E := \partial F$ exists,

b) $s = \dim_H E = \dim_B E$,

c) $H^s(E) > 0$.

d) $1 \leq s < N$.

Proof. a), b) and c) will follow from Theorem 1. In fact, suppose $U \subset E$ has diameter $|U| < r_0 := \rho/|b|$ where $2\rho := \min\{|\lambda|; 0 \neq \lambda \in L\}$. Let k be the positive integer verifying $\rho/|b| \leq |U| |b|^k < \rho$.

We write $U = \bigcup_{j=1}^m U_j$, where each U_j

is of the form $U \cap (F_{0b_1 \dots b_k} \cap F_{\gamma c_1 \dots c_k})$, $\gamma \in S^0$: $= \{t \in L : t \neq 0, F \cap F_t \neq \emptyset\}$ and $b_i, c_i \in D$ depend on j . Let $g_j(z) := b^k z + t_j$ where each

$t_j = -\sum_{i=1}^k b_i b^{k-i}$ is a point of the lattice L (this

because of $bL \cup D \subset L$). Each similitude g_j maps U_j into E and $|g_j(z) - g_h(z)|$ is either identically 0 or $\geq 2\rho$. Therefore, if the maps are not identical then

$$\text{dist}(g_j(U), g_h(U)) \geq 2\rho - |U| \cdot |b|^k > \rho. \quad (2)$$

Let $V = \bigcup_{j=1}^m V_j$ where $V_j := g_j(U)$ and

define $f: V \rightarrow U$ by $f(z) = g_j^{-1}(z)$ if $z \in V_j$. Observe that if $V_j \cap V_h \neq \emptyset$ then, by (2), g_j and g_h must be identical. Therefore, f is well defined and onto U . We claim that if $z, w \in V$ then

$$|f(z) - f(w)| \leq \frac{|U|}{a} |z - w|, \text{ where } a = \rho/|b|. \quad (3)$$

This will show that the hypothesis of theorem 1 are fulfilled, so a), b) and c) are true.

Let $z \in V_j, w \in V_h$. There are two possibilities:

i) g_j and g_h are identical. Then,

$$|f(z) - f(w)| = |z - w| |b|^{-k} \leq \frac{|U|}{\rho/|b|} |z - w|.$$

ii) g_j and g_h are not identical. Then, using (2), one gets $|z - w| \geq \text{dist}\{V_j, V_h\} > \rho$

$$\text{and } |f(z) - f(w)| \leq |U| = \frac{\rho}{\rho} |U| < \frac{|U|}{\rho} |z - w|.$$

Thus, in any case (3) is true with $a = \rho/|b|$.

Let us prove d). $s < N$ is a consequence of c) and the definition of tessellation. On the other hand, F is a compact set with non void interior and E is compact. Any compact set with Hausdorff dimension less than 1 is totally disconnected. If $s < 1$ then the complement E' of E in R^N , $N > 1$, is a connected set. A polygonal path in E' from one point in $\text{int}(F)$ to a point in $\text{ext}(F)$ contains necessarily a point in F with two representations. That is, a point in E , a contradiction, QED.

3. Proof of the auxiliary theorem.

To prove Th. 1 we shall deduce that

$$\forall d > 0 \quad H^d(E) < a^d \Rightarrow \overline{\dim}_B(E) < d. \quad (4)$$

Then i) of Theorem 1 is true if $s = 0$ because of $H^0(E) \geq 1$ and if $s > 0$, it is a consequence of (4) since if $d = s$ one obtains the contradiction $\overline{\dim}_B(E) < s$. Besides, for $p > 0$ and $d = s + p$ we have $0 = H^d(E) < a^d$ and from (4) we obtain $\overline{\dim}_B(E) < d$ and ii) follows, *qed*.

$H^d(E) < a^d$ implies the existence of a finite family of open sets $\{U_i : i = 1, \dots, m\}$ such that

$$\forall i |U_i| < \inf\{a/2, r_0\} \text{ and } E \subset \bigcup_{i=1}^m U_i, \sum_{i=1}^m |U_i|^d < a^d.$$

Then, there exists t , $0 < t < d$, verifying $\sum |U_i|^t < a^t$. Let $q := \sum (|U_i|/a)^t < 1$.

We obtain from the hypothesis that $\exists V_i := V(U_i) \exists f_i : V_i \xrightarrow{\text{onto}} U_i$ in such a way that

$$\forall v, w \in V_i \quad |f_i(v) - f_i(w)| \leq |U_i| |v - w|/a.$$

Let $I_k := \{1, \dots, m\}^k$, $I = \cup I_k$ and define $U_{i_1 \dots i_k} = f_{i_1} \circ \dots \circ f_{i_k} (V_{i_k}) \subset U_{i_j}$. Then, with some abuse of notation we get,

$$E \subset \cup f_i(V_i) = \cup f_i(E) \subset \cup \{f_{i_1} \circ \dots \circ f_{i_k}(E) : \{i_1, \dots, i_k\} \in I_k\} = \cup U_{i_1 \dots i_k}.$$

Let $x = f_{i_1} \circ \dots \circ f_{i_k}(u)$, $y = f_{j_1} \circ \dots \circ f_{j_k}(v)$, $x, y \in U_{i_1 \dots i_k}$. Thus, $u, v \in V_{i_k}$ and it holds that

$$\begin{aligned} |x - y| &\leq \frac{|U_{i_1}|}{a} |f_{i_2} \circ \dots \circ f_{i_k}(u) - f_{i_2} \circ \dots \circ f_{i_k}(v)| \leq \\ &\leq \frac{\prod |U_{i_j}|}{a^k} |u - v|. \end{aligned}$$

In consequence,

$$|U_{i_1 \dots i_k}| \leq \frac{\prod |U_{i_j}|}{a^k} |E|.$$

Let $\beta := \inf |U_j|/a$, $0 < r < \inf\{|E|, 1\}$. Given $x \in E \exists k \exists U_{i_1 \dots i_k}$ such that

$$x \in U_{i_1 \dots i_k}, r\beta \leq \left(\prod |U_{i_j}\right) |E| / a^k < r.$$

In fact, $r\beta < r/2 < r < |E|$; beginning with U_γ , $\gamma \in I_\nu$, we arrive to a first k

$$\text{such that } \frac{|U_{i_k}|}{a} \frac{\prod_{n=1}^{k-1} |U_{i_n}|}{a^{k-1}} |E| < r, \quad r \leq \frac{\prod_{n=1}^{k-1} |U_{i_n}|}{a^{k-1}} |E|.$$

From the definition of β we get now

$$r\beta \leq \frac{\prod_{n=1}^k |U_{i_n}|}{a^k} |E| < r.$$

Let $N(r)$ ($< \infty$) be the minimum number of sets of (positive) diameter less than r that cover E . It holds that

$$N(r) \leq \text{card} \left\{ \bigcup_k \left\{ \gamma \in I_k : r\beta \leq a^{-k} |U_{\gamma_1}| \dots |U_{\gamma_k}| |E| \right\} \right\} \leq$$

$$\sum_{\lambda \in I^t} (|E|/r\beta)^t \prod \left(|U_{\gamma_j}|/a \right)^t \leq$$

$$\sum \left\{ \sum_{i_k} (|E|/r\beta)^t \prod \left(|U_{\gamma_j}|/a \right)^t : k = 1, 2, \dots \right\} \leq$$

$$\left(\frac{|E|}{r\beta} \right)^t \sum_{k=1}^{\infty} \left(\sum_{i=1}^m \left(\frac{|U_{i_1}|}{a} \right)^t \right)^k < \frac{1}{r^t} \left(\frac{|E|}{\beta} \right)^t \sum q^k =$$

$= Mr^t$. Since M is independent of r we have,

for $r \rightarrow 0$, $\overline{\lim} \frac{\log N(r)}{\log 1/r} \leq t$. In consequence,

$$\overline{\dim}_B(E) < d, \text{ QED.}$$

4. Remarks. a) The general context in which these results fit can be seen in [1]

b) In [5] Th. 4 we make more precise the statement a) of Th. 2. There we prove,

$$\text{among other results, that } \overline{\dim}_B E = \frac{\log \lambda}{\log |b|}$$

where λ ($\geq |b|$ because $s \geq 1$) is the spectral radius of a nonnegative matrix Q and an eigenvalue of maximum modulus of it. Q is in a natural way associated with the system (b, D) . With relation to this result the reader may consult [2] and [4].

References

- [1] Benedek A., Sobre la representación posicional de números, *IT.I. # 18*, Instituto de Matemática, UNS-CONICET, (2000) 29-38.
- [2] Duvall P., Keesling J. and Vince A., The Hausdorff dimension of the boundary of a self-similar tile, *preprint*.
- [3] Falconer K., *Techniques in fractal geometry*, J. Wiley and Sons, (1997).
- [4] Veerman J.J.P., Hausdorff dimension of boundaries of self-affine tiles in \mathbb{R}^n , *Boletín de la Soc. Mat. Mexicana* (3) Vol. 4 (1998) 159-182.
- [5] Benedek A. and Panzone R., On tilings associated with number systems and the geometry of sets derived from the bases $-n+i$, *to appear*.

Manuscrito recibido y aceptado en febrero de 2001.

CHAOS IN A SIMPLE DYNAMICAL SYSTEM

Juan Carlos Muzzio

Facultad de Ciencias Astronómicas y Geofísicas (UNLP) and Instituto de Astrofísica de La Plata (CONICET). Postal address: Observatorio Astronómico, Paseo del Bosque s/n, (1900) La Plata, Argentina. E-mail: jcmuzzio@fcaglp.fcaglp.unlp.edu.ar

Resumen

Hemos investigado la dinámica de un modelo simple de satélite galáctico mediante los exponentes de Liapunov de sus órbitas, hallando que un alto porcentaje de ellas (24,1%) son caóticas. Todas las órbitas obedecen la integral de Jacobi pero, además, los exponentes de Liapunov revelan la existencia de otras dos integrales (o pseudo integrales) aislantes. El que una órbita dada pueda estar condicionada por una, o las dos, de dichas integrales depende del valor de la integral de Jacobi para dicha órbita.

Palabras clave: Dinámica galáctica, Caos, Satélites galácticos.

Abstract

We investigated the dynamics of a simple model of galactic satellite through the Liapunov exponents of its orbits, and we found that a high percentage (24,1%) of them are chaotic. All the orbits obey the Jacobi integral but, besides, the existence of two additional isolating integrals (or pseudo integrals) is revealed by the Liapunov exponents. Whether an orbit may be limited by one, or both, of those two integrals depends on the value of the Jacobi integral for that orbit.

Key words: Galactic dynamics, Chaos, Galactic satellites.

1. Introduction

The dynamics of the stars that make up a galactic satellite (i.e., a small stellar system in orbit within a larger one) pose an interesting problem and Carpintero et al. [1999 and 2002] and Muzzio et al. [2000a, 2000b and 2001] have found significant chaotic motions in several models of such systems. Most of

those investigations classified the orbits by means of the frequency analysis code of Carpintero and Aguilar [1998] and made only a limited use of the Liapunov exponents [see, e.g., Lichtenberg and Lieberman 1992] to characterize the chaotic motions. While obtaining Liapunov exponents is much more computationally demanding than frequency analysis, the former provide additional information on the chaotic orbits (alternatively, the latter allows the classification of the regular orbits).

Here we present an example of how

Trabajo presentado con motivo de la entrega del premio "José Luis Sêrsic" en Astronomía, el 10 de noviembre de 2000.

the Liapunov exponents can help us to gain insight on the chaotic dynamics of galactic satellites.

2. Model and method

We chose the simplest possible model of a galactic satellite placing a Plummer (or Schuster) sphere [Binney and Tremaine, 1987] on a circular orbit inside a galaxy represented by a logarithmic potential [Muzzio et al. 2000b]. The equations of motion and the Jacobi integral are given by Carpintero et al. [1999] for a modified Satoh (rather than Plummer) potential. It suffices to make g go to zero and h to infinity (with the product $2gh$ going to the square of the softening parameter of the Plummer sphere) in their equations to get the corresponding equations for the Plummer sphere. While the model is not very realistic, because galactic satellites are affected by tidal forces and cannot be spherical, it helps to bridge the gap between more realistic models and the three-body problem of celestial mechanics, where chaos had already been reported by Jefferys [1966] and Hénon [1966a and b].

We adopted a gravitational constant $G = 1$, a satellite mass $M = 1$ and a softening parameter for the Plummer sphere $b = 0.229$; the orbit of the satellite has a radius $R = 100$ and an angular velocity $\omega = 0.5$, resulting in a tidal radius $r_t = 1.26$ for the satellite. Since the orbit is circular, the Jacobi integral (i.e. the energy integral in the rotating system centered on the satellite) holds. We chose the additive constant of the potential so that the potential is zero at the tidal radius (i.e., with this choice the Jacobi integral must be negative to have bound orbits). As in our previous papers, we divide the values of the Jacobi integral by the value of the potential at the center of the satellite, thus getting an adimensional parameter, that we dub reduced energy, to characterize the orbits. The range of the reduced energy goes from 0 (for a star on the verge of becoming unbound) to 1 (for a star resting at the center of the satellite). Note that, as the potential at the center of the satellite is negative, low values of the reduced energy correspond to loosely bound orbits and high values to strongly bound ones (i.e., the reduced energy increases when the Jacobi

integral decreases and viceversa).

We computed the Liapunov exponents using the LIAMAG routine, kindly made available to us by D. Pfenniger, which uses the method of Benettin et al. [1980]. It is worth recalling that, since numerical integrations extend over a finite time interval while the Liapunov exponents are defined for an infinite span, we can only obtain approximate values which may differ somewhat from the theoretical ones. For example, since ours is an autonomous Hamiltonian system, two of the six Liapunov exponents must be zero, while the other four are grouped in two pairs whose members have the same absolute value, but opposite signs. One, or both, of those pairs can also have zero value: in the former case (as well as when all four exponents are non-zero) we have a chaotic orbit, while in the latter we have a regular one. The existence of at least one pair of zero Liapunov exponents is due to the Jacobi integral, and each additional pair of zero values reveals the presence of another isolating integral (or pseudo-integral) of motion. Nevertheless, numerically computed Liapunov exponents are never equal to zero: as the integration time increases, they either stabilize near a non-zero value (chaotic cases), or go on decreasing without never reaching zero for finite integration times (regular cases).

We used the distribution function of the Plummer model [see, e.g., Binney and Tremaine 1987] and a random number generator to create initial positions and velocities for the orbits; a cut-off was imposed so that, after placing the satellite on its orbit, no initial condition could fall beyond the zero-value equipotential or yield a positive value of the Jacobi integral. A total of 1,000 initial conditions were generated in this way and the corresponding orbits were integrated over a time interval of 35,000 units with the LIAMAG routine; the renormalization interval was set at 3.5 units.

3. Results

Figures 1, 2 and 3 show our results as a function of the reduced energy: L1, L2 and L3 stand, respectively, for the highest, intermediate and lowest positive values of the computed Liapunov exponents (recall that, in

theory, the lowest value should always be zero and that the difference is due to the numerical approximation only). We notice that the three exponents are essentially zero for all the orbits with large reduced energy values, L1 is not zero for many orbits with intermediate energies, and both L1 and L2 are not zero for many orbits with low reduced energy values.

More quantitative results can be obtained as follows. Since, as explained, numerically computed Liapunov exponents are always larger than zero, we can establish a limiting value above which the exponents can be regarded as clearly non-zero and below which they can be taken as *bona fide* zero values. Figure 3 suggests that such limiting value can be taken as about 0.0005 and further confirmation can be obtained computing the average values and the dispersions of the Liapunov exponents that fall below that limit: they turned out to be 0.000357 ± 0.000001 ($\sigma = \pm 0.000021$), 0.000294 ± 0.000002 ($\sigma = \pm 0.000047$) and 0.000218 ± 0.000002 ($\sigma = \pm 0.000061$), respectively for L1, L2 and L3, so that the adopted limit falls beyond three or four times the dispersion from those mean values, confirming that it is a reasonable choice.

Overall, we find that 24.1% of the orbits have $L1 > 0.0005$ and can thus be classified as chaotic; moreover, 16.2% have both L1 and L2 larger than 0.0005, so that they are not only chaotic but they have no other isolating integral than the one of Jacobi. There are no Liapunov exponents larger than 0.0005 for reduced energy values in excess of 0.695, and all the cases with $L2 > 0.0005$ correspond to reduced energy values smaller than 0.382.

Muzzio et al. [2000a] suggested that the origin of the chaotic motions is the interaction of the three forces that are present in the system: the attraction by the satellite itself, the centripetal-centrifugal force and the Coriolis force; the last two are, of course, due to the orbital motion of the satellite within the larger galaxy. In particular, Muzzio et al. [2000a] indicated that the interaction between the attraction from the satellite and the Coriolis force may be the cause of the chaotic motions observed at intermediate reduced energy values, because the velocities (on which the Coriolis force depends) increase

towards the center of the satellite and the centripetal-centrifugal force is relevant in its outermost regions only. This idea can be easily checked with our numerical experiments, repeating the computations after having artificially suppressed the terms of the Coriolis force in the LIAMAG routine; since the Jacobi integral does not depend on the Coriolis force, an orbit is characterized by the same reduced energy value irrespective of whether the Coriolis force has been included in the integration or not. Figure 4 presents our results and we notice that, with the Coriolis force suppressed, not a single orbit with reduced energy larger than 0.216 has any non-zero (within the numerical approximation) Liapunov exponent; besides, only some orbits with reduced energies lower than 0.174 have two non-zero Liapunov exponents. Clearly, the Coriolis force has a dominant role in the onset of chaos at intermediate reduced energy values. Alternatively, it seems to have a soothing influence on the chaotic orbits with low reduced energy values, because the Liapunov exponents for those orbits increased by about 50% after we suppressed the Coriolis force from our computations.

4. Discussion

Our results prove that chaotic motions are very significant in this simple model, not only for the large percentage of chaotic orbits present, but also for the large values of the Liapunov exponents we found. The inverses of those exponents give the Liapunov times, which provide the time scales characteristic of the corresponding chaotic processes. Here we have a couple of Liapunov times as short as 11 ($L1 = 0.09$), and the bulk of them are shorter than 100 ($L1 = 0.01$) for chaotic orbits; since periods for circular orbits in the isolated Plummer sphere range from 0.7 at its center to 9.1 at the tidal radius, we see that chaotic effects become significant after between about 1 and 100 orbital periods only. These short Liapunov times compare favorably, not only with the age of galactic satellites (of the order of 1,000 in our units), but even with the relaxation times of globular clusters (of the order of 100 in our units). Thus, our simple model shows that chaotic motions may be important enough in galactic satel-

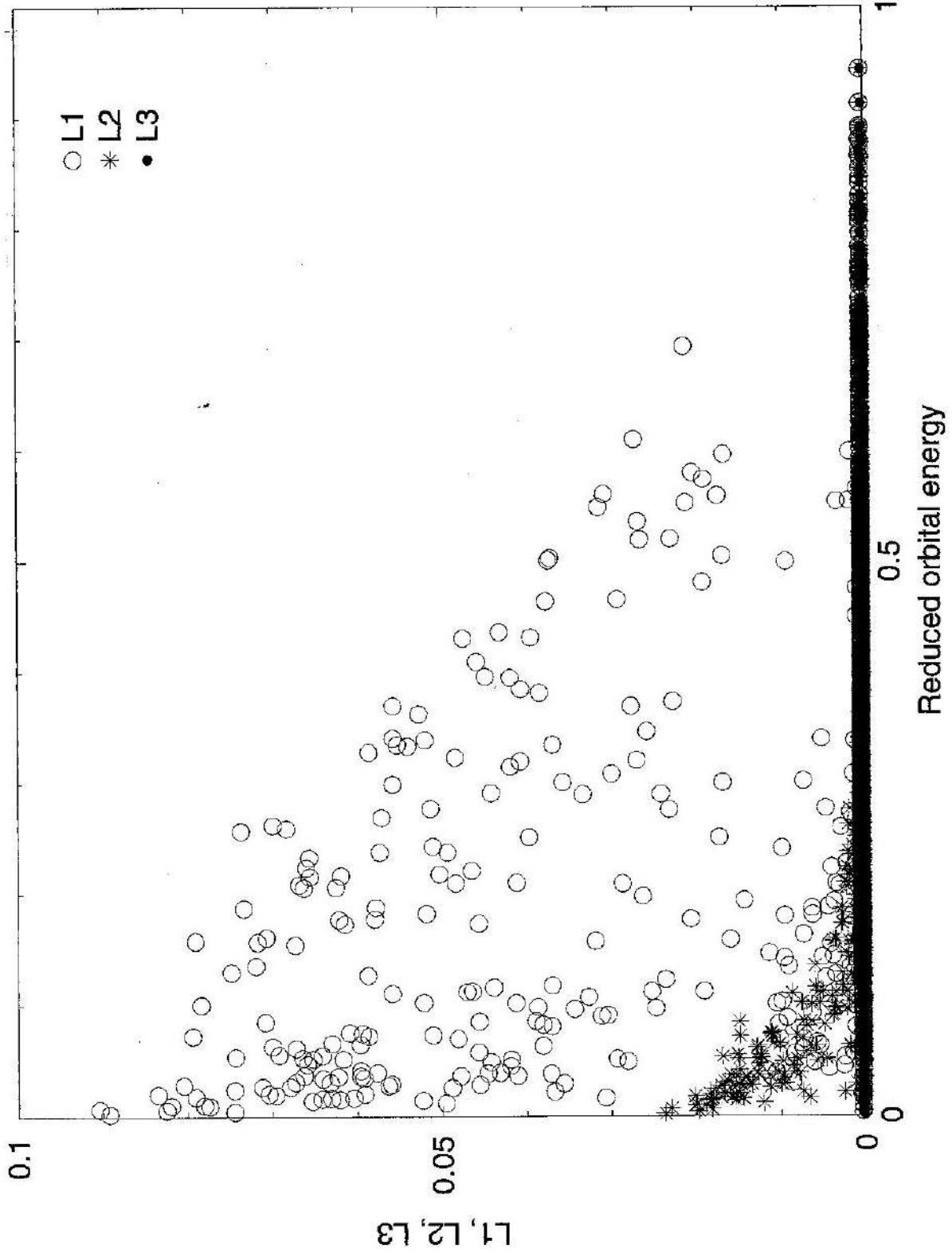


Fig. 1. Computed Liapunov exponents vs. the reduced orbital energy. L1, L2 and L3 stand, respectively, for the largest, the intermediate and the lowest positive Liapunov exponents.

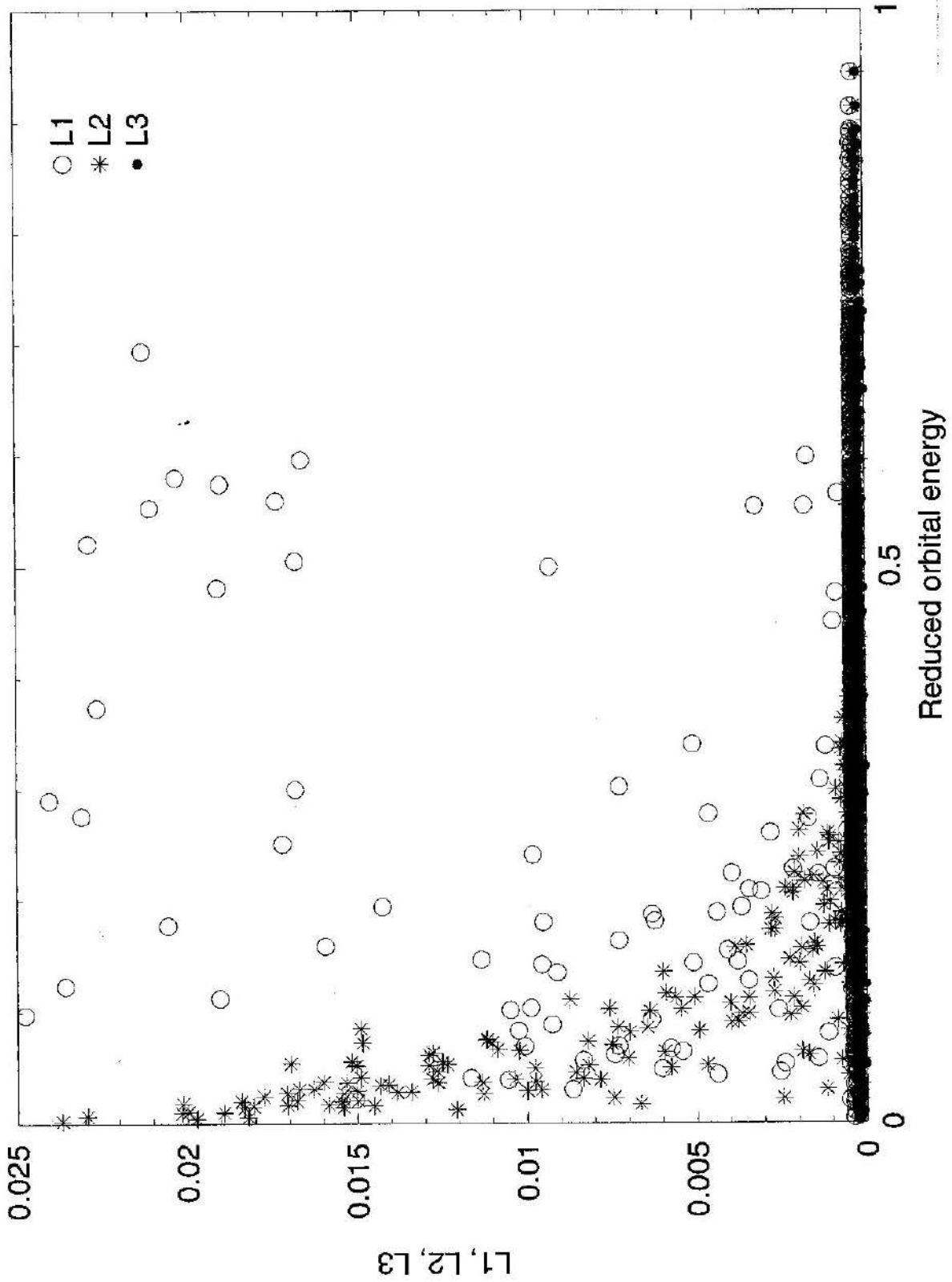


Fig. 2. Same as Figure 1, with the ordinate scale expanded to display more clearly the L2 values.

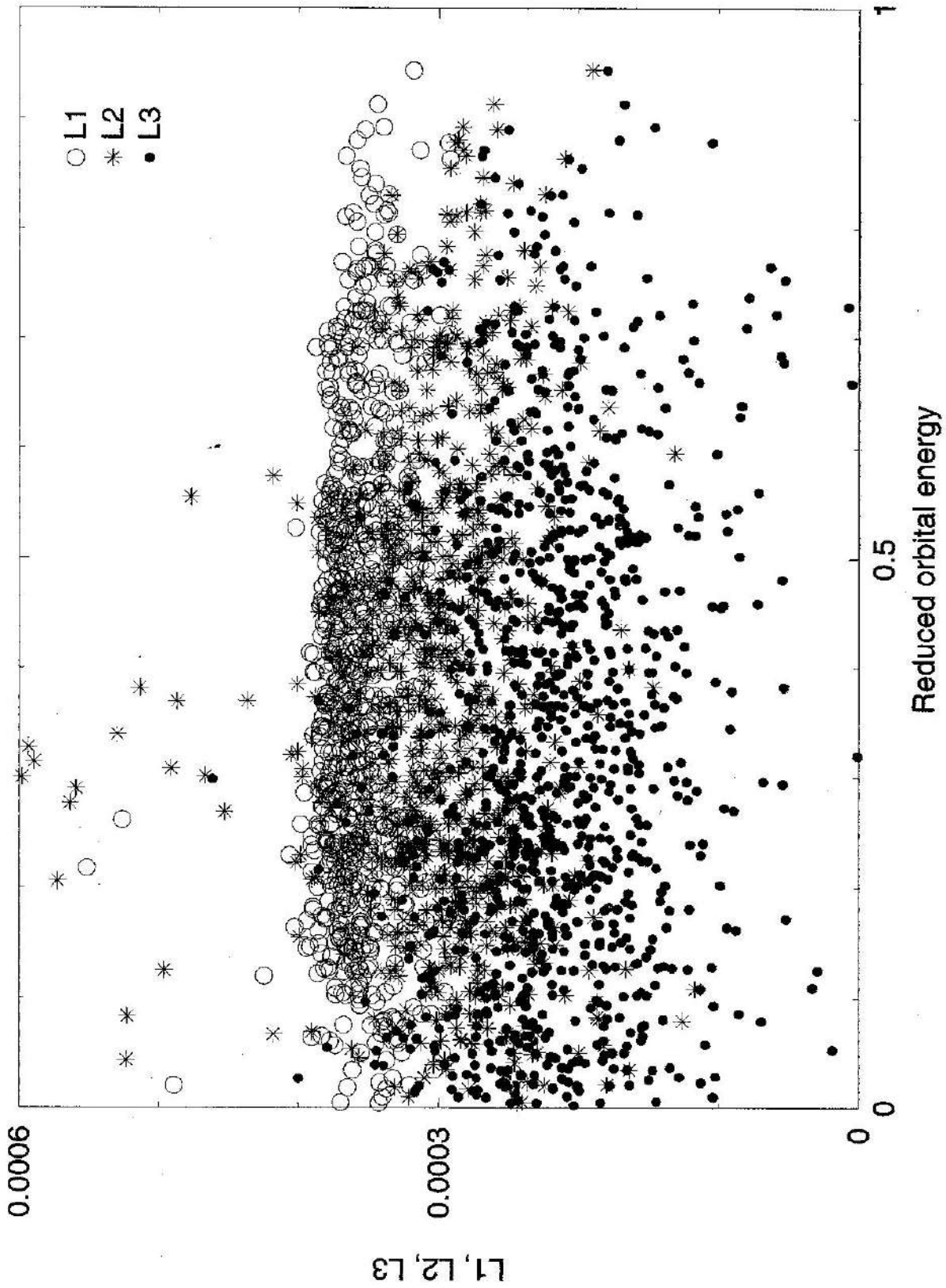


Fig. 3. Same as Figure 1, with the ordinate scale expanded to display more clearly the essentially zero values.

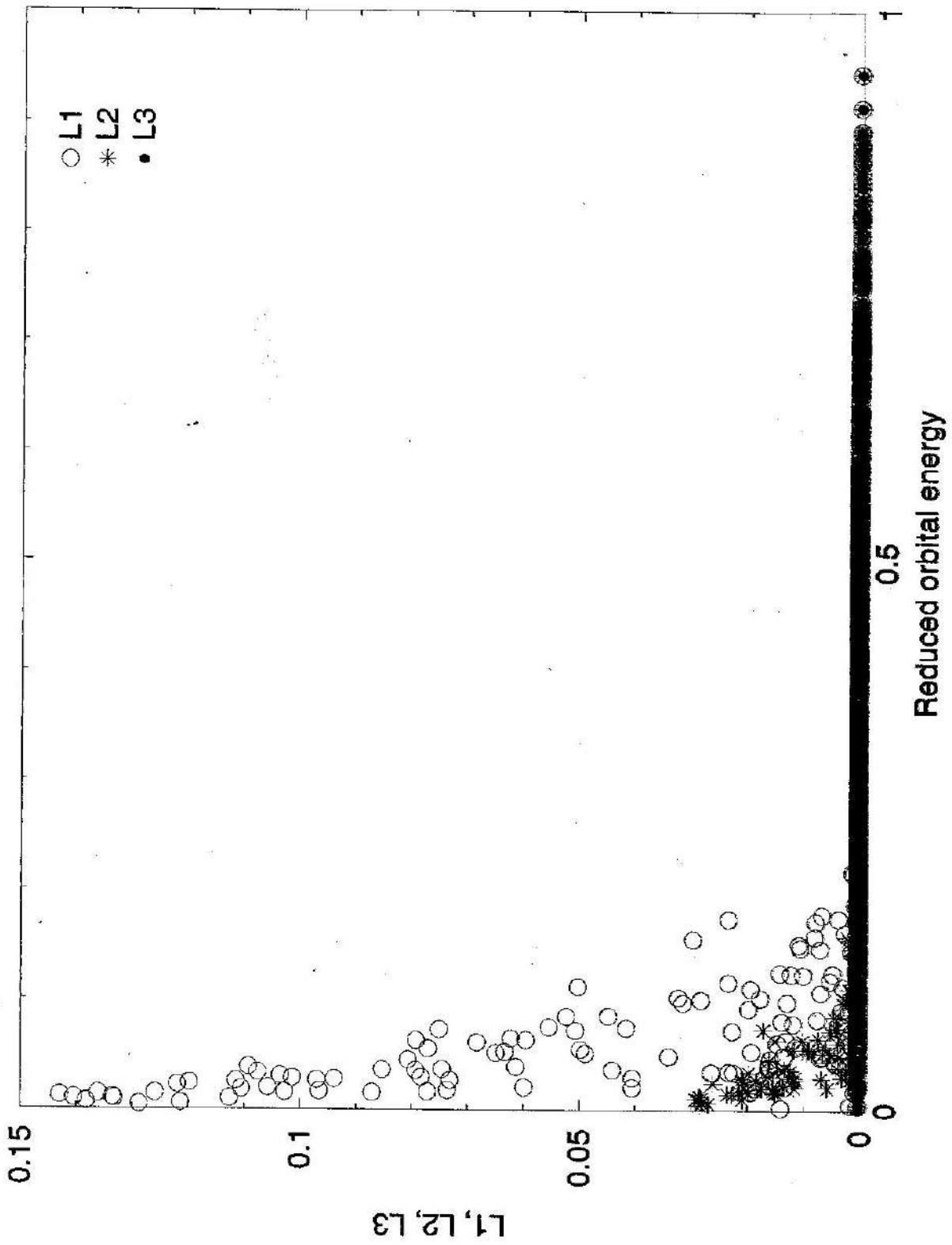


Fig. 4. Same as Figure 1, but the Liapunov exponents were obtained after artificially suppressing the Coriolis force.

lites to yield observational effects.

From a purely theoretical point of view, it is interesting how the value of the reduced energy allows us to distinguish regions where the motion may be chaotic, obeying only the Jacobi integral (low values), from those where it still may be chaotic, but obeying also a second integral or pseudo-integral (intermediate values), and those where it is fully regular, obeying three integrals or pseudo integrals (high values). The present result is, in a way, an extension to three dimensions of the classical result of Hénon and Heiles [1964] who, in a two dimensional potential, found that chaos set in for large energy values.

Our results also confirm the suggestion of Muzzio et al. [2000a] that the interaction of the Coriolis force and the attractive force of the cluster is the cause of the onset of chaos at intermediate reduced energy values. Nevertheless, even after artificially suppressing the Coriolis force, the Jacobi integral is the only isolating integral for reduced energies lower than 0.174 and there still remains a thin range of reduced energy (between 0.174 and 0.216) where a second integral may be present. Large reduced energy values correspond to orbits bound to the innermost regions of the satellite, where the centripetal-centrifugal force is weak. Therefore, it is reasonable to find only regular motions for those reduced energy values because the (fully integrable) attractive force from the satellite remains as the single relevant one in those regions after the Coriolis force is suppressed. Alternatively, orbits with low reduced energy values can reach large distances from the center of the satellite. In those outermost regions the centripetal-centrifugal force is comparable to the attractive force from the satellite (they become equal at the tidal radius) so that, in all likelihood, it is from the interplay between these two forces that the chaotic motions found at low reduced energy values arise. The influence of the Coriolis force is also present at those low values, but it seems to have a stabilizing effect, rather than favoring the onset of chaos as it does for intermediate values since, for low reduced energy values, the Liapunov exponents become higher when the Coriolis force is suppressed. This stabilizing effect may have some relationship to the well known fact

that the Coriolis force helps to keep distant satellites bound [that is why planetary satellites can have much larger orbits if they have retrograde, rather than direct, motion; see, e.g., Innanen 1979].

5. Acknowledgments

We are very grateful to Silvia D. Abal and to Rubén E. Martínez for their technical assistance. The present work was supported with grants from the Universidad Nacional de La Plata (UNLP) and from the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (CONICET).

References

- [1] Bennettin G., Galgani L., Giorgilli A. and Strelcyn J.-M., *Meccanica* 15, 21 (1980).
- [2] Binney J. and Tremaine S., *Galactic Dynamics*, 1st. Edit., Princeton University Press, Princeton, 1987.
- [3] Carpintero D.D. and Aguilar L.A., *Monthly Notices Royal Astron. Soc.* 298, 1 (1998).
- [4] Carpintero D.D., Muzzio J.C., Vergne M.M. and Wachlin F.C., submitted to *Cel. Mech. and Dynam. Astron.* (2002).
- [5] Carpintero D.D., Muzzio J.C. and Wachlin F.C., *Celest. Mech. Dyn. Astr.* 73, 159 (1999).
- [6] Hénon M., *Bull. Astron.*, 3e. ser., T. 1, Fasc. 1, 57 (1966a).
- [7] Hénon M., *Bull. Astron.*, 3e. ser., T. 1, Fasc. 2, 49 (1966b).
- [8] Hénon M., and Heiles C., *Astron. J.* 69, 73 (1964).
- [9] Innanen K.A., *Astron. J.* 84, 960 (1979).
- [10] Jefferys W.H., *Astron. J.* 71, 306 (1966).
- [11] Lichtenberg A.J. and Leiberman M.A., *Regular and Chaotic Dynamics*, 2nd. Edit., Springer Verlag, New York, 1992.
- [12] Muzzio J.C., Carpintero D.D. and Wachlin F.C., in *The Chaotic Universe, Proceedings of the Second ICRA Network Workshop*, 107, V.G. Gurzadyan and R. Ruffini (Editors), World Scientific, Singapur, 2000a.
- [13] Muzzio J.C., Wachlin F.C. and Carpintero D.D., in *Small Galaxy Groups, (IAU Colloquium 174)*, 281, M.J. Valtonen and C. Flynn (Editors), Astronomical Society of the Pacific, San Francisco, 2000b.
- [14] Muzzio J.C., Vergne M.M., Carpintero D.D. and Wachlin F.C., *Celest. Mech. Dyn. Astr.* 81, 167 (2001).

Manuscrito recibido y aceptado en marzo de 2002.

LA IMPORTANCIA DE LA ZONA NO-SATURADA EN LA HIDROLOGÍA DE LLANURAS

Mario A. Hernández

Cátedra de Hidrogeología, CISAUA, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata y CONICET. Calle 3 N° 584, (1900) La Plata. E-mail: mario_h@sinectis.com.ar

Resumen

Se realiza un análisis de la importancia que posee la Zona No-Saturada en el conocimiento de los fenómenos hidrológicos en llanuras, por radicarse en ese ámbito los más significativos en la fase terrestre del ciclo hidrológico (evapotranspiración e infiltración). Luego de su caracterización desde los puntos de vista físico, hidrodinámico, hidroquímico y biológico, se hace una revisión crítica de las herramientas metodológicas más utilizadas en la investigación hidrológica de la ZNS. Finalmente, se plantea el rol ambiental de esta zona en las regiones llanas, tanto desde su participación en la atenuación de procesos contaminantes, como de su incidencia en procesos de anegamientos importantes y persistentes.

Palabras clave: Geohidrología, Zona No-Saturada, Llanuras.

Abstract

The significance of the non-saturated zone (NSZ) for the knowledge of hydrological phenomena in flatlands is analyzed, since it includes the most important phenomena in the terrestrial phase of the hydrologic cycle (evapotranspiration and infiltration). The physical, hydrodynamical, hydrochemical and biological aspects of the NSZ are characterized. A critical review is made on the methodological tools more frequently used in the hydrological investigation of the NSZ. Finally, the environmental role of the NSZ in flatlands is exposed, both in the attenuation of polluting processes and in the influence on important and prolonged floods.

Key words: Geohydrology, Unsaturated Zone, Flatlands.

Introducción

La zona no-saturada (ZNS), aquel espacio físico comprendido entre la superficie topográfica y la correspondiente al primer ni-

vel de agua subterránea (nivel freático), es el nexu cuasi universal entre los arcos terrestre superficial y terrestre subterráneo del ciclo hidrológico.

También denominada zona de aireación o zona vadosa, su conocimiento cuantitativo data de comienzos del siglo XX con Buckingham (1907), pero es a partir de 1969 cuando se lleva a cabo el Simposio de

Trabajo presentado con motivo de la entrega del premio "Armando Ballofett" en Hidrología, el 10 de noviembre de 2000.

UNESCO en Wageningen [10] en que toma un notable desarrollo, sucediéndose rápidos avances en los campos teórico y experimental, conjuntamente con la aparición de nuevas herramientas metodológicas.

A las contribuciones originales de hidrólogos superficiales, geohidrólogos y edafólogos, concurren en el tiempo las provenientes de los campos de la física del suelo, agrohidrología, fisiología vegetal, física de los gases, hidroquímica, geología e hidrología isotópicas, modelación numérica y otras disciplinas.

Este rezago en la investigación hidrológica de la ZNS respecto a otros campos del conocimiento del ciclo hidrológico, pese a ser el elemento más próximo a la superficie de aquellos que conforman el arco subterráneo, halla su explicación en el carácter sumamente complejo de su dinámica, por tratarse de un sistema multifásico conformado por las fases sólida (partículas o clastos del terreno), líquida (agua) y gaseosa (aire y vapor de agua). Inclusive en la fase sólida, además de la componente inorgánica mencionada, se halla la orgánica constituida por la masa radicular en la sub-zona del suelo.

A diferencia de lo que ocurre en la zona saturada, donde el flujo de agua en los medios porosos está regido por la ley de Darcy, en la ZNS intervienen también la ley de la gravedad, las leyes de los gases y de la difusividad, además de actuar fuerzas como la higroscópica, tensión superficial y otros fenómenos de superficie (absorción y adsorción). Ocurren también fenómenos como el de histéresis, que complican aún más el panorama analítico [3].

La natural importancia de la ZNS en el fenómeno hidrológico está maximizada en las regiones llanas, por predominar en éstas los movimientos según vectores verticales por sobre los sub-horizontales. Y es precisamente la ZNS escenario de los dos más importantes: la infiltración y la evapotranspiración.

Se analizan sucesivamente las características físicas, hidrodinámicas, hidroquímicas y biológicas de la ZNS, las herramientas metodológicas actuales para su conocimiento y la implicancia de los fenómenos actuantes en las grandes llanuras, especialmente desde

una visión ambiental.

Características físicas de la ZNS

Desde el punto de vista físico, se reconocen en la zona no-saturada tres subzonas en orden descendente: la superior o zona del suelo, la intermedia y la inferior o capilar.

La *subzona superior* se extiende desde la superficie del terreno hasta el horizonte C del suelo o los extremos radicales de la vegetación mesófito. Su conformación depende naturalmente del tipo de suelo, especialmente de sus propiedades físicas (granometría, textura, densidad aparente, etc.), entre extremos de suelos profundos y bien desarrollados a someros y de perfiles reducidos, o de materiales gruesos muy permeables, a pelíticos con valores elevados de retención específica.

La *subzona intermedia* responde físicamente a las características del material parental de los suelos, al menos en su parte cuspidal, siendo las variables de más importancia la isotropía o anisotropía del medio físico y el desarrollo vertical, mayor en regiones bajo clima árido que en las de régimen húmedo. La anisotropía local produce fenómenos más adelante descritos, como la ocurrencia de aguas "colgadas" cuando una lente de menor permeabilidad soporta parte del agua grávida. No está afectada por las raíces vegetales y por ello su compacidad es mayor.

La *subzona inferior* está constituida por el agua capilar continua o franja capilar, suprayacente al nivel freático (zona saturada) del cual se alimenta. Además de las propiedades fisicoquímicas del agua (temperatura, densidad, viscosidad, salinidad), la variable primordial es el tamaño poral, porque su desarrollo vertical depende inversamente de éste. El límite superior puede ser bien definido o apenas perceptible, de acuerdo a las propiedades del terreno.

Puede anticiparse que estas características físicas de la ZNS van a ser determinantes de las hidrodinámicas o hidroquímicas, ya que por ejemplo, la capacidad de retención del suelo de acuerdo a su textura va a comandar el ritmo de infiltración del agua grávida, como los tamaños porales lo hacen

Cuadro I. Tipos de agua en la ZNS.

Tipo de agua	Subzona	Vector	Fuerza actuante
Vapor de agua	Superior	Ascendente	Vaporización
Retenida	Superior	No	Tensión superficial
Higroscópica	Intermedia	No	Higroscópica
Pelicular	Intermedia	No	Adsorción
Grávica	Interm./Inferior	Descendente	Gravedad
Capilar discontinua	Intermedia	Ascendente	Tensión superficial
Capilar continua	Inferior	Ascendente	Tensión superficial
Agua colgada	Intermedia	No	
Agua congelada	Superior	No	Congelación

respecto al desarrollo de la subzona capilar, al extremo de su ausencia cuando resultan supercapilares.

Características hidrodinámicas de la ZNS

La Zona No-Saturada incluye diferentes tipos de agua, tanto por su estado, dinámica o régimen.

Desde el punto de vista del *estado* puede hallarse como líquido, como vapor y dependiendo del clima, como sólido.

En cuanto a su *dinámica*, existen aquellas prácticamente fijas como el agua *higroscópica* fuertemente adherida a la superficie de las partículas sólidas por una de las fuerzas de mayor valor en la naturaleza, y el agua *pelicular*, que rodea a la anterior sostenida por fuerzas de adsorción. También hay aguas transitoriamente retenidas, como el *agua del suelo* hasta que se alcanza el límite de retención conocido como capacidad del campo, superado el cual se desencadena un movimiento vertical descendente: *agua grávica* que va a originar el fenómeno de infiltración.

Otro tipo es el *agua capilar* en aquellos espacios porales de tamaño capilar o subcapilar, sostenida por el fenómeno de tensión superficial, en forma *discontinua* en la zona intermedia o en forma continua como una *franja capilar*, yacente sobre el acuífero

freático que le sirve de fuente..

Cuando se halla al estado gaseoso, como *vapor de agua*, reconoce en la subzona del suelo un movimiento ascendente en especial en las regiones de clima cálido.

Pueden encontrarse también en la ZNS aguas ocasionales, presentes únicamente bajo ciertas condiciones: el *agua colgada*, soportada por lentes de menor permeabilidad merced a condiciones físicas anisotrópicas, o el *agua congelada*, en climas rigurosamente fríos, generalmente como *permafrost* o suelos congelados.

En el Cuadro I se resumen las características dinámicas principales del agua en la ZNS.

Mientras que en la Zona Saturada el flujo del agua en medios porosos esta regido por la Ley de Darcy:

$$Q = K \cdot A \cdot \Delta h/l \quad (1), \text{ donde:}$$

Q (m³/d): Caudal que atraviesa una sección
A (m²).

K (m/d): Coeficiente de Permeabilidad o Conductividad hidráulica.

Δh (m): Diferencia de altura hidrostática en una distancia **l** (m).

Δh/l: Gradiente hidráulico (**i**).

En la zona no saturada intervienen componentes más complejas, producto del ca-

rácter multifásico del flujo, la presencia de tensiones capilares y fuerzas de adhesión y la ocurrencia del fenómeno de histéresis.

En 1909 Buckingham [3] plantea ya una expresión de esta ley para medios no saturados como:

$$q = -k \text{ grad } \varphi \quad (2)$$

siendo q el caudal que fluye por unidad de sección, k la permeabilidad del medio no-saturado, función del contenido de humedad (w) y el $\text{grad } \varphi$ (gradiente de potencial) homólogo al valor i .

Si bien k es planteado como función de w , esta relación no es lineal ya que el valor numérico de k disminuye rápidamente al disminuir el contenido de humedad, tanto por el vaciamiento inicial de los espacios porales mayores en estado de deshumectación, como por el rozamiento del agua con el aire, el efecto retardador de la adhesión y la influencia de fuerzas electrosmóticas y electrocapilares, de vector opuesto al movimiento del agua.

Tanto el contenido de agua como la permeabilidad k pueden expresarse a su vez en función de otras variables de la ZNS como la tensión matricial Ψ o succión (presión intraporal negativa que se opone al ascenso capilar), de tal forma que la Ley de Buckingham-Darcy [10] puede expresarse de la forma:

$$q = k \cdot \text{grad } \Psi - k \cdot i_z \quad (3) \text{ o}$$

$$q = w \cdot \text{grad } \Psi - w \cdot i_z \quad (4)$$

En la Figura 1 se puede comprobar la marcha de los valores de Ψ respecto a w , según la ZNS esté en proceso de humectación o deshumectación. Idéntico comportamiento se tendría de comparar las variables k y w , reflejándose el significado físico del fenómeno de histéresis, cuya ocurrencia complica el análisis dinámico en la ZNS, desde el momento en que los valores parametrales de la Ley de Darcy (permeabilidad) se comportan como variables.

A fin de minimizar el efecto de histéresis, algunos autores [1] [12] [8] acuden a utilizar un coeficiente llamado de Difusividad

capilar (D),

$$D = -k \cdot \delta\Psi / \delta w \quad (5)$$

de dimensiones m^2/d o cm^2/seg , análogo en su forma al coeficiente de difusión de la Ley de Fick [3], que aplicado a la Ley de Buckingham-Darcy permite expresarla como:

$$q = -D \text{ grad } w - k \cdot i_z \quad (6)$$

Se ha demostrado que D en función de w muestra solamente un muy pequeño efecto de histéresis [3] [8], cosa que no ocurre como se ha visto con $\Psi f(w)$, $k f(w)$ y aún con $D f(\Psi)$.

Estos razonamientos son elementales para entender los problemas hidrodinámicos en la ZNS. Existen algoritmos mucho más complejos de manejar como los de Richards, Klute, Leverett, Buckingham-Reiner, Philip, Van Genuchten y otros [11], pero que no logran minimizar el efecto de histéresis como la aplicación del coeficiente D . También la consideración del flujo en fase vapor va a introducir un mayor grado de complejidad al problema [3] [10] [12].

Al tratar más adelante el ítem de las herramientas metodológicas, se hará alusión a las prácticas más habituales para tratar de dilucidar el flujo en medio no-saturado.

Desde la física de suelos se manejan dos conceptos fundamentales que hacen al fenómeno de infiltración, desde el momento que su ocurrencia en la ZNS va a posibilitar la recarga en la Zona Saturada (ZS). Son los de Capacidad de campo (Cc) y Punto de Marchitez Permanente (PMP), ambos representativos de contenidos de humedad críticos en la sub-zona superior de la ZNS (sub-zona del suelo). No obstante, son parámetros dinámicos y si bien se los consigna cuantitativamente, en realidad representan sendas franjas o intervalos de valores que dependen además del tipo de suelo y su textura, de variables como la temperatura, profundidad radicular y poder evaporante de la atmósfera, entre otros [4].

La Capacidad de campo puede definirse como la cantidad de agua contenida en un suelo que se almacena y es retenida con-

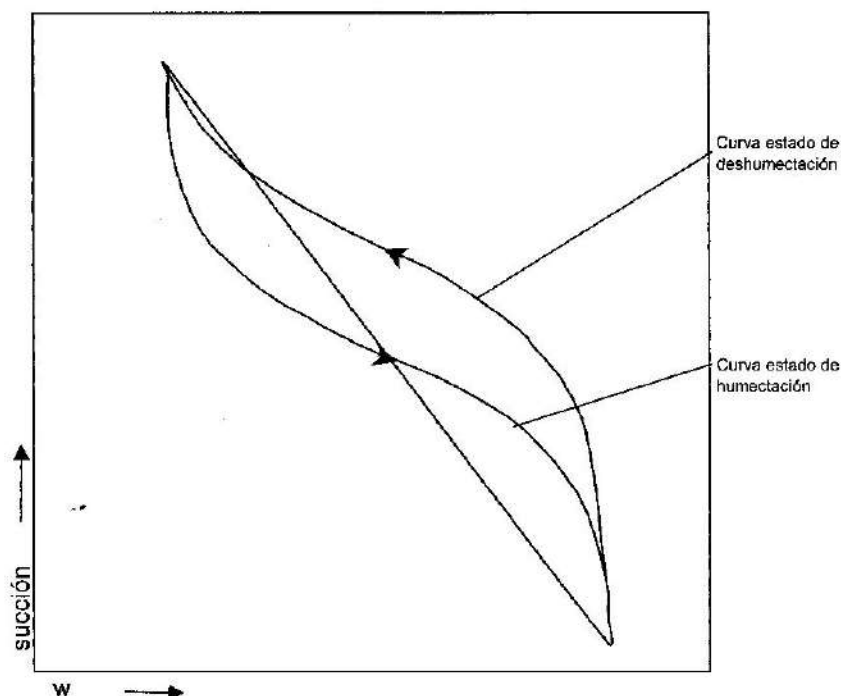


Fig. 1. Curva de histéresis.

tra la fuerza de la gravedad. En general está en un rango de 1/3 de bar de la tensión matricial o tensión de succión, aunque en suelos muy arenosos puede alcanzar 1/10 de bar. El Punto de Marchitez Permanente es aquel contenido de humedad bajo el cual las plantas exhiben síntomas de marchitamiento que no es reversible aún cuando se las someta a una atmósfera saturada de humedad. Corresponde en general a un valor de 15 bar de la tensión matricial [4].

Retomando la síntesis mostrada en el Cuadro I, el coeficiente Cc estaría marcando el límite entre el agua retenida en el suelo (a disposición de las plantas y por ende, del fenómeno de evapotranspiración) y el agua grávida.

Dicho de otra manera, una vez superado el contenido de humedad correspondiente a Cc ocurre el fenómeno de infiltración potencial. Por debajo de Cc y hasta el valor PMP, se trata de agua disponible para su transferencia a la atmósfera a través de las plantas

(evapotranspiración). Por debajo del valor PMP en cambio, se está en el campo del agua fija, sostenida a las partículas del suelo por fuerzas de superficie superiores a los 15 bar.

Características hidroquímicas y biológicas de la ZNS

A diferencia de lo que ocurre en la Zona Saturada, la presencia de la fase gaseosa (Oxígeno, CO₂, vapor de agua) en la ZNS va a condicionar fuertemente los fenómenos hidroquímicos que se suceden, al igual que la existencia de fenómenos de sorción e intercambio de bases.

El principal efecto químico de la presencia de Oxígeno es la ocurrencia del fenómeno de oxidación y consecuente precipitación y coprecipitación de metales pesados, siguiendo el paradigma de la oxidación del Fe⁺⁺ a Fe⁺⁺⁺ o Mn⁺⁺ a Mn⁺⁺⁺. Entre los metales reconocidamente contaminantes que pueden coprecipitar se hallan Cd, Cr, Cu, Sn, Hg, Zn,

Pb, W, bajo un Eh medio o elevado [5].

También la presencia de Oxígeno favorece de cierta manera la complejación de compuestos orgánicos, tales como los hidrocarburos (especialmente los aromáticos y alifáticos), produciendo en consecuencia una atenuación de la carga contaminante, aunque de muy difícil predicción [2] [5].

Otros procesos hidroquímicos actuantes en la ZNS son los fenómenos de superficie o sorción, que como se viera desde el punto de vista físico, colaboran en la retención de compuestos inorgánicos y orgánicos, dependiendo de factores como el tiempo de residencia y tránsito del fluido portador y en ciertos casos del clima, amén del factor textural.

El intercambio iónico se produce entre el agua en tránsito en la ZNS y el agua pelicular que rodea a la higroscópica y a la partícula sólida, posibilitando que algunos iones (especialmente cationes) de características contaminantes queden fijados al film a cambio de otro, generalmente Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} o H^+ .

El proceso de hidrólisis es favorecido en el caso de los carbonatos y silicatos por la presencia de CO_2 , cuya máxima expresión está radicada en la ZNS y en especial en la subzona del suelo. En cambio este gas retarda o entorpece la hidrólisis de sales amoniacales e hidróxidos de hierro.

Este ámbito particular cual es la ZNS para la ocurrencia de fenómenos hidrogeoquímicos, puede ser también destacable desde el punto de vista microbiológico.

La presencia de Oxígeno favorece la microvida aerobia capaz de degradar o digerir gran parte de los contaminantes biogénicos, efecto que prácticamente desaparece no bien se ingresa a la zona saturada, donde el medio es anaerobio.

Este efecto favorable no es lineal, ya que existen formas aerobias de carácter tóxico o perjudicial.

También bacterias aerobias (*Crenothrix sp.*, *Gallionella sp.*) coadyuvan a la fijación del Fe^{++} como $(\text{OH})_3\text{Fe}$.

Herramientas metodológicas

Acceder al conocimiento detallado de

los procesos ocurrentes en la ZNS es sumamente dificultoso, desde el momento en que se trata de un sistema multifásico donde actúan fenómenos diferentes, se cumplen leyes físicas distintas y los factores hidrodinámicos e hidroquímicos son de compleja medición y comprensión.

Un elemento de análisis básico es la resolución del *balance hídrico*, que va a aportar una idea elemental acerca de los volúmenes de agua en juego, ya sea los atinentes a la reposición de *agua almacenada en el suelo* o, una vez superada la capacidad de campo, los que van a conformar el *agua grávida* como parte del fenómeno de *infiltración*.

Los balances hídricos parten en general del cotejo entre los aportes atmosféricos y las pérdidas consuntivas (*evapotranspiración real Evtr*), para determinar *excesos* infiltrables, *tasas de reposición de agua* y *déficit hídrico*. Pueden materializárselos mediante métodos de base física, fundados en el balance de energía (método aerodinámico global, perfiles de humedad y viento, etc.) para el cálculo de la evapotranspiración, fórmulas empíricas o semiempíricas con el mismo objetivo, o métodos químicos (balance de cloruros en aguas de lluvia y aguas subterráneas).

En comarcas extensas, donde no es usual contar con datos micrometeorológicos para satisfacer los métodos de base física, se utilizan para aproximar el valor de *Evtr* los semiempíricos (fórmulas de Penmann, Blaney & Criddle) o empíricos (fórmulas de Coutagne, Turc, Thornthwaite).

Particularmente útil para climas medios es la aplicación del método de Thornthwaite-Mather, basado en la transformación de la evapotranspiración potencial calculada por la fórmula original del primero de los autores en evapotranspiración real, por medio precisamente del balance hídrico. El producto es la cuantificación de los excesos y déficit anuales y mensuales, estos últimos para obtener una idea de la distribución intranual. Como una variante del método original, últimamente se lo emplea en la modalidad seriada con paso mensual o diario [6] [9] como elemento base para el análisis de la dinámica en la ZNS.

Este último punto resulta de muy di-

ficil resolución, por la ya mencionada existencia del fenómeno de histéresis, lo cual obliga a un seguimiento experimental de las variables intervinientes. Para satisfacer las fórmulas ya comentadas más arriba, es necesaria la medición periódica de la *tensión matricial*, utilizando tensiómetros de campo a distintas profundidades, para reconstruir su distribución vertical. Para la obtención del perfil dinámico del *contenido de humedad* en la ZNS existen varios métodos como el de electroregistro o el perfil con sonda de neutrones [8].

Este perfilaje se basa en la emisión de neutrones rápidos por una fuente radiactiva, que al impactar con núcleos de Hidrógeno se termalizan (pierden velocidad). Como la mayor parte de los núcleos de Hidrógeno se hallan en la molécula de agua, el conteo de los neutrones termalizados es proporcional al contenido de humedad [13]. El registro a diferentes profundidades permite, en conocimiento de la densidad aparente del suelo, construir el perfil dinámico de humedad.

La *permeabilidad* en la zona no saturada es otra variable cuya determinación no resulta sencilla [15]. Los métodos utilizados son de campo, pudiendo mencionarse el de Hillel, consistente en una parcela experimental en la cual se simula el aporte pluvial (simulador de lluvias), cubriéndose la superficie con membrana impermeable para sustraerla al efecto atmosférico; se mide la respuesta en freátímetros contruidos al efecto, calculándose el valor de k mediante las fórmulas propuestas por el autor, derivadas de la Ley de Darcy.

Más operativos resultan los métodos basados en dispositivos conocidos como torres de succión o discos de succión, que permiten la aplicación de la fórmula de Wooding [14] [16]. Se trata de un instrumental portable, consistente en una superficie microporosa vinculada a un par de columnas de agua interconectadas, una de las cuales no está sometida a la presión atmosférica. Se miden los descensos en función del tiempo, lográndose los insumos necesarios, junto con las dimensiones normalizadas del equipo, para satisfacer la fórmula que permite también estimar el *Índice de Absorbilidad*.

Para la determinación de las propiedades hidrofísicas C_c y PMP como contenidos de humedad característicos, según se analizara, se utiliza con preferencia la Membrana de Richards, equipo de presión en la cual se somete a las muestras previamente preparadas, a las presiones de trabajo críticas correspondientes a cada uno de los parámetros (0.1 - 0.5 bar y 15 bar).

Un importante auxiliar del análisis de los fenómenos ocurientes en la ZNS es la aplicación de técnicas isotópicas, tanto de isótopos estables o ambientales como radionucleidos. El seguimiento de las relaciones isotópicas ^2H (Deuterio)/ ^{18}O en aguas de lluvia y en la ZNS permite dilucidar el flujo vertical de agua (infiltración) en relación al volumen total del aporte vertical neto. Por otra parte, otro isótopo (radiactivo) del Hidrógeno, el ^3H (Tritio), posibilita a través de la determinación de la edad del agua de la ZNS estimar variables de interés, como la velocidad de infiltración o el tiempo de residencia.

Respecto a la velocidad de infiltración, existen métodos clásicos de campo bastante aproximativos, basados en la estimación de la infiltración básica. Se utilizan dispositivos normalizados de anillo (Kamenskii) o de doble anillo (Nesterov) colocados sobre el terreno, con carga constante de agua, midiéndose con frecuencia logarítmica el volumen de agua de reposición. Se obtienen velocidades puntuales para cada tiempo, graficándose las velocidades (y) contra los tiempos (x) hasta que la curva se hace asintótica a este último eje, valor de la infiltración básica equivalente a la velocidad de infiltración (método de Kostiaikov). También puede utilizarse el instrumental descrito para el cálculo de la Permeabilidad (torres de succión o discos de succión).

Una metodología recientemente probada [7], aplicable cuando se dispone de mediciones diarias o intradiarias del nivel freático, es su correlación con los aportes netos surgidos del balance hídrico de paso diario, en conocimiento del perfil del suelo para poder estimar la distancia desde el horizonte retentivo más profundo hasta la superficie freática.

Para los análisis químicos convencio-

nales, de metales pesados, plaguicidas, hidrocarburos livianos y otros componentes orgánicos, la toma de muestras del agua en la ZNS se realiza generalmente utilizando cápsulas de succión. Son columnas de polietileno, con una cápsula porosa en su extremo inferior (porcelana, teflón, acero microporoso), que se instala en el subsuelo sometida a vacío de tal forma que el agua pueda ingresar, para ser retirada periódicamente mediante una bomba de vacío portátil o jeringa. Existe una variedad de dispositivos similares, aunque cuando se trata de profundidades no muy grandes, pueden utilizarse simplemente las muestras sólidas húmedas recuperadas por barrenos o muestreador, para obtener el fluido en centrífuga [2].

Finalmente, una herramienta de gran utilidad en la actualidad es la aplicación de la modelación en el análisis hidrodinámico, hidroquímico o del transporte de solutos a través de la ZNS.

Se ha desarrollado una gran cantidad de modelos matemáticos para reproducir la fenomenología ocurrente en la ZNS, que van desde los más simples bidimensionales bajo régimen uniforme, a los más complejos, en régimen variable y para condiciones anisotrópicas.

La mayor parte de ellos se basa en los algoritmos más arriba citados, existiendo una amplia oferta de software desarrollados y experimentales, con distinta complejidad y cantidad de variables y parámetros intervinientes. También se dispone de modelos de transporte de solutos en la ZNS, en general compatibles con los modelos hidrodinámicos que le sirven de base.

El rol ambiental de la ZNS en las llanuras

Como se anticipara al comienzo de este artículo, la ZNS adquiere un rol fundamental en las regiones llanas por alojar a los dos fenómenos preponderantes en el ciclo hidrológico regional: la infiltración y la evapotranspiración.

Pero un aspecto destacable en las llanuras lo constituye la incidencia ambiental de la ZNS, sus características, su dinámica y

la ocurrencia de los fenómenos hidroquímicos y biológicos ya descritos, en función del rol mencionado.

Es importante resaltar en primer lugar el carácter de "escudo protector" que posee la ZNS, en lo referido a la oportunidad de degradación o atenuación natural de la contaminación que ocurre en o desde la superficie del terreno y se dirige a los acuíferos. Este rol es análogo al que en la naturaleza juega la capa de Ozono respecto a las radiaciones ultravioleta.

Son pocas las chances para que las sustancias contaminantes puedan ser degradadas o atenuada su toxicidad en el dominio subterráneo. La ZNS constituye la mayor oportunidad, ya que al ingresar el agua a la zona saturada, solamente la dilución y el tránsito vertical a través de medios semipermeables pueden ofrecer cierta capacidad atenuadora.

La infiltración es obviamente el vector de las sustancias contaminantes hacia los acuíferos. Por tratarse la ZNS de un sistema multifase, la presencia del Oxígeno en la fase gaseosa posibilita que los solutos metálicos puedan ser oxidados y precipitados-coprecipitados, como se ha descrito. También los compuestos orgánicos pueden complejarse a formas menos tóxicas por la intervención del Oxígeno, los fenómenos de sorción adquieren una dimensión importante al igual que los de volatilización en la sub-zona del suelo [5].

Estos fenómenos fisicoquímicos tienen su correlato con los biológicos y bioquímicos, asociados los primeros a la ocasión de que la microvida aerobia actúe a favor de la digestión de los componentes biotóxicos en tránsito y los segundos, a la transformación bioquímica facilitada por la presencia de CO_2 , cuya máxima concentración y presión disminuye desde la sub-zona del suelo en profundidad, hasta minimizarse ya en la zona saturada.

Surge aquí una relación casi lineal entre el espesor de la ZNS y la posibilidad de ocurrencia de los fenómenos atenuadores mencionados. Por tal razón, en los climas áridos o semiáridos cobra mayor relevancia el efecto protector de la ZNS respecto a los regímenes húmedos, por la mayor profundidad de la superficie freática y por ende, mayor desa-

rollo de la ZNS. Es por lo tanto mucho más vulnerable a diferentes tipos de contaminación el agua subterránea en comarcas húmedas e hiperhúmedas.

Una de las intervenciones antrópicas de mayor riesgo en las llanuras, está asociada precisamente a la remoción de la ZNS con fines de utilización de los materiales para fabricación de ladrillos, extracción de áridos y/o calcáreos para la construcción o vialidad, de la franja del suelo para jardinería o simplemente para préstamos de relleno. Esta acción está eliminando las oportunidades de atenuación natural, lo cual de por sí es un factor ambientalmente negativo. Pero si se asocia a estas prácticas el muy frecuente uso de las "cavas" para alojar residuos de todo tipo (vertederos espontáneos o no controlados), los resultados suelen ser realmente muy peligrosos.

Existen otros fenómenos ocurrentes a expensas de la dinámica de la ZNS que no son directamente contaminantes. Uno muy frecuente en las llanuras húmedas, es el de la denominada "recarga rechazada" de directa implicancia en episodios de anegamientos e inundaciones, por ejemplo en vastos sectores de las provincias de Buenos Aires, Santa Fe y Córdoba.

La recarga rechazada ocurre cuando por significativos y persistentes excedentes hídricos, la superficie freática y la franja capilar adosada ascienden reduciendo progresivamente la capacidad de almacenaje subterráneo de agua, al extremo de llegar a la superficie topográfica. Desde ese momento, todo nuevo aporte exógeno no tiene espacio disponible en el subsuelo y derrama en superficie originando o extendiendo los anegamientos.

El nombre "recarga rechazada" alude a que si bien las propiedades del medio físico pueden ser aptas para que se produzca la infiltración, los espacios porales ya están colmados y todo aporte potencial será en consecuencia rechazado, no ingresando al dominio subterráneo.

Hasta no hace muchos años, no era reconocida la participación de la ZNS en los vastos anegamientos que se sucedieron en la llanura pampeana húmeda a semiárida a partir de la década de los '80, hecho admitido sin

reservas en la actualidad.

Si bien los anegamientos prolongados implican de por sí una calamidad ambiental, en los ámbitos rurales o suburbanos donde no existe colección ordenada de las excretas domiciliarias, se produce además un contacto indeseado de los residuos biogénicos con la superficie a expensas de la práctica del saneamiento "in situ", con las consiguientes secuelas sanitarias.

Conclusiones

Por predominar en el ciclo hidrológico de las regiones llanas los movimientos de vector vertical por sobre los sub-horizontales, la Zona No-Saturada se constituye en el elemento fundamental por albergar a los dos principales factores: la evapotranspiración y la infiltración.

El conocimiento cuantitativo de los fenómenos hidrológicos en la ZNS resulta muy complicado, por tratarse de un sistema multifásico, donde los procesos ocurrentes obedecen a distintas leyes físicas de difícil compatibilización. En este escenario, el fenómeno de histéresis se erige en el principal escollo para esa investigación.

Ocurren en la ZNS las manifestaciones más relevantes de atenuación natural de la contaminación en el medio subterráneo. Desde el punto de vista fisicoquímico, la precipitación-coprecipitación de metales, complejación de sustancias orgánicas, sorción e intercambio iónico. Desde el biológico, la actividad microbiológica en medio aerobio y la capacidad transformadora del CO_2 contenido en la sub-zona del suelo.

Cuando el agua exógena llega a la zona saturada, los procesos de oxidación y aeróbicos son reemplazados por los de reducción y anaeróbicos, de escasa o nula capacidad para atenuar la toxicidad de los solutos que ingresan a los acuíferos.

Las llanuras bajo régimen árido o semiárido ofrecen las mayores posibilidades de retardación o atenuación de la contaminación en tránsito, debido al mayor desarrollo de la ZNS (mayor profundidad de la superficie freática). Inversamente, las sometidas a un clima húmedo o hiperhúmedo resultan más

vulnerables.

También la ZNS tiene decisiva participación en la ocurrencia de vastos e importantes anegamientos en las llanuras, al producirse el fenómeno de recarga rechazada por la reducción de su potencia o sencillamente, de su desaparición por afloramiento de la superficie freática o al menos, de la franja capilar.

La intervención antrópica en la extracción de materiales del subsuelo próximo (cavas resultantes de las actividades mineras o constructivas) potencia los procesos contaminantes, al reducir o eliminar la ZNS y por ende, la capacidad natural de reducir o atenuar la contaminación de las aguas subterráneas.

Referencias

- [1] Bear J. (1972) "Dynamics of fluids in porous media". Elsevier, 764 pp.
- [2] Candela Lledó L. (1997) "El transporte de contaminantes por la zona no saturada" *III Seminario Hispano-Argentino sobre Temas Actuales de Hidrología Subterránea, Actas:17-30*. Bahía Blanca.
- [3] Custodio E. & M. R. Llamas (1983) "Hidrología Subterránea". Ed. Omega (2ª Ed.). Barcelona.
- [4] Chambouleyron J.L. (1980) "Riego y Drenaje". *Enciclopedia Argentina de Agricultura y Jardinería, 2ª Ed. Fasc. 4-3-2*. Ed. ACME. Buenos Aires.
- [5] Foster S. & R. Hirata (1988) "Determinación del riesgo de contaminación de aguas subterráneas" *CEPIS OPS-OMS*. Lima.
- [6] González N., M.A. Hernández & V.A. Ruíz de Galarreta (1997) "Balance Hidrológico a nivel de la zona no-saturada en un área de la cuenca de los arroyos Martín y Carnaval. La Plata, Provincia de Buenos Aires. Argentina" *III Seminario Hispano-Argentino sobre Temas Actuales de Hidrología Subterránea, Actas:97-106*. Bahía Blanca.
- [7] González N., M.M. Trovatto & M.A. Hernández (2001) "La Zona No-Saturada en áreas de Llanura. Estimación de la velocidad de infiltración por correlación diaria aportes-freatigrafía" *IGME, I: 249-254*. (ISSN 0366-0178). Madrid.
- [8] Hernández M.A., V.A. Ruíz de Galarreta & A. Aragón (1988) "Dinámica capilar de la zona no-saturada en un área piloto de la cuenca superior del Arroyo Tandileofú (Partido de Tandil)". *II Jorn. Geol. Bonaerenses, CIC*, pp. 537-548. Bahía Blanca.
- [9] Hernández M.A., N. González & M.M. Trovatto (2001) "La Zona No-Saturada en áreas de Llanura. Estimación de la evapotranspiración real por medio del Balance Hidrológico en la ZNS". *IGME, I: 241-247*. (ISSN 0366-0178). Madrid.
- [10] IASH/AIHS (1969) "Water in the unsaturated zone". *Proceedings of the Wageningen Symposium. UNESCO* (Vol. I,II).
- [11] Kirkland M.R., R.G. Hills & P. J. Wierenga (1992) "Algorithms for solving the Richard's equation for variably saturated soils". *Water Resour. Research*, 28:2049-2058.
- [12] Peck A.J. (1969) "Diffusivity determination by a new outflow method". In "Water in the unsaturated zone". *Proceedings of the Wageningen Symposium. UNESCO* I:191-202. Wageningen.
- [13] Ruíz de Galarreta V.A., M.A. Hernández & N. González (1997) "Hidrodinámica de la zona no-saturada en el Parque Ecológico Municipal La Plata. Provincia de Buenos Aires. Argentina. *III Seminario Hispano-Argentino sobre Temas Actuales de Hidrología Subterránea, Actas:49-60*. Bahía Blanca.
- [14] Simunek J. & M.T. Van Genuchten (1996) "Estimating unsaturated soils hydraulic properties from tension disc infiltrometer data by numerical inversion". *Water Resour. Research*, 32:2683-2696.
- [15] Van Genuchten M.T. (1980) "A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils" *Soil Sci. Soc. Amer. Journal*, 44:892-898.
- [16] Vauclin M. (1994) "Modélisation du transport de solutés dans la zone non saturée du sol". *Rev. des sciences de l'eau*, 7:81-102. Grenoble.

Manuscrito recibido y aceptado en abril de 2002.

PHOTOREACTOR ANALYSIS THROUGH TWO EXAMPLES IN ADVANCED OXIDATION TECHNOLOGIES

Alberto E. Cassano and Orlando M. Alfano

INTEC (Universidad Nacional del Litoral and CONICET).
Güemes 3450, (3000) Santa Fe, Argentina. E-mail: acassano@ceride.gov.ar

Abstract

This paper presents the most important technical tools that are needed for designing homogeneous and heterogeneous photoreactors using computer simulation of a rigorous mathematical description of the reactor performance. Employing intrinsic reaction kinetic models and parameters derived from properly analyzed laboratory information, it is shown that is possible to scale up reactors with no additional information and without resorting to empirically adjusted correcting factors. The method is illustrated with two examples concerning the degradation of organic pollutants as typical applications of the newly developed Advanced Oxidation Technologies. One particular aspect of heterogeneous photoreactors gives to these reactions a unique characteristic: in many cases, absorption of light by the solid can not be separated from scattering or reflection by the catalyst, turning more difficult the analysis of kinetic information and the design of practical reactors. This paper describes in a very succinct manner the way to perform a rigorous analysis of some of these reactors. Starting always from fundamental principles and using mathematical modeling as the main tool, we show the methods to tackle all problems derived from the most difficult type of system heterogeneities. Two reactors are modeled to show the proposed approach. In the case of homogeneous reactions, predictions from the model are compared with experimental data obtaining reasonable good results. They provide confidence on mathematical modeling as a design methodology for homogeneous photochemical reactors. In the case of heterogeneous reactions, the procedure is illustrated with the design and analysis of a laboratory reactor. The objective is the acquisition of kinetic parameters that must be independent of the reactor geometry, size and form of illumination.

Key words: Photochemical reactors, Radiation field, Homogeneous photoreactions, Heterogeneous photoreactions.

Trabajo presentado con motivo de la entrega del premio "Gustavo Fester" en Ingeniería Química, al Dr. Alberto E. Cassano, el 10 de noviembre de 2000.

Resumen

Este trabajo describe las herramientas técnicas más importantes que se requieren para diseñar fotorreactores homogéneos y heterogéneos empleando la simulación computacional de descripciones matemáticas rigurosas de la *performance* del reactor. Empleando modelos cinéticos intrínsecos de reacción y parámetros derivados de experimentos de laboratorio adecuadamente analizados, se muestra cómo es posible hacer cambios de escala sin necesidad de información adicional o el empleo de factores de corrección empíricamente ajustados. El método se ilustra con dos ejemplos que abordan la degradación de contaminantes orgánicos como una aplicación típica de las recientemente desarrolladas Tecnologías Avanzadas de Oxidación. Un aspecto particular de los reactores heterogéneos provee a estas reacciones de características únicas: en muchos casos la absorción de radiación por el sólido no puede ser separada de la dispersión de la radiación por el catalizador lo que vuelve mucho más complejo el análisis de la información cinética y el diseño de reactores prácticos. Esta contribución describe de una manera muy sucinta la forma de llevar a cabo un análisis riguroso de algunos de estos reactores. Partiendo siempre de principios fundamentales y usando modelado matemático como herramienta principal se muestran los métodos que se pueden emplear para tratar los problemas derivados del más dificultoso sistema con heterogeneidades. Para mostrar la metodología propuesta se modelan dos reactores. En el caso del sistema homogéneo predicciones a partir del modelo se comparan con datos experimentales propios obteniéndose una razonable concordancia. Estos resultados proveen confianza en el modelado matemático como metodología de diseño para fotorreactores homogéneos. En el caso de los fotorreactores heterogéneos el procedimiento se ilustra con el diseño de un reactor experimental de laboratorio. El objetivo en este caso es la adquisición de parámetros cinéticos que resulten independientes de la geometría, tamaño y forma de iluminación.

Palabras clave: Reactores fotoquímicos, Campo de radiación, Reacciones homogéneas, Reacciones heterogéneas.

Outline

- I. Notation
- II. Scope and limitations
- III. Mass and energy balances
- IV. Radiation transport
- V. Emission by tubular lamps. The LSSE model.
- VI. Homogeneous systems. Application to an annular reactor.
- VII. Heterogeneous systems. Application to quantum yield evaluation in slurry reactors.

I. Notation

- a_s particle surface area (cm^2 particle $^{-1}$)
 a_v solid-liquid interfacial area per unit reactor volume (cm^2 cm^{-3})
 C_i molar concentration of component i (mol cm^{-3})

- C_{mp} mass catalyst concentration (g cm^{-3})
 C_p specific heat at constant pressure ($\text{joule g}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 \mathcal{D}_{im} diffusion coefficient of component i in the mixture ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
 e^a volumetric rate of photon absorption ($\text{einstein s}^{-1} \text{cm}^{-3}$)
 G incident radiation (also known as spherical irradiance) ($\text{einstein s}^{-1} \text{cm}^{-2}$)
 Ge geometric number (dimensionless)
 h film heat transfer coefficient ($\text{joule cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$); also Planck constant (joule s)
 H_i enthalpy of component i (joule mol^{-1})
 ΔH heat of reaction at constant pressure (joule mol^{-1})
 I specific (radiation) intensity (also known as radiance) ($\text{einstein s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{sr}^{-1}$)
 j^e radiation emission ($\text{einstein s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{sr}^{-1}$)

\underline{J}_i	molar diffusive density flux vector of component i ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	v	velocity (cm s^{-1})
k	kinetic constant (for different reaction steps) (units vary with type of step)	V	volume (cm^3)
k_c	thermal conductivity ($\text{joule cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$)	VRPA	some average of the LVRPA ($\text{einstein s}^{-1} \text{cm}^{-3}$)
L	length (cm)	x	cartesian coordinate (cm)
L_L	lamp length (cm)	\underline{x}	vector representing position in a 3-D space (cm)
LVRPA	local volumetric rate of photon absorption ($\text{einstein s}^{-1} \text{cm}^{-3}$)	y	cartesian coordinate (cm)
$\mathcal{N}_{\lambda, \underline{\Omega}}$	$\lambda, \underline{\Omega}$ photon density number (photons $\text{cm}^{-3} \text{sr}^{-1}$ and unit wavelength interval)	z	cartesian or cylindrical coordinate (cm)
\underline{n}	unit normal vector to a given surface	<i>Greek letters</i>	
N	number of particles	β	cylindrical coordinate (rad)
N_V	number of particles per unit volume (particle cm^{-3})	β	extinction coefficient = $\kappa + \sigma$ (cm^{-1})
\underline{N}_i	molar flux of component i ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	γ	dimensionless radial coordinate
Nu	Nusselt number (dimensionless)	ε	liquid hold-up (dimensionless)
p	phase function (dimensionless)	ζ	dimensionless axial coordinate; also 3-D position vector inside a material particle (cm)
P	output power from the lamp (einstein s^{-1})	θ	spherical coordinate (rad)
Pe_i	radial Peclet number for mass (dimensionless)	κ	absorption coefficient (cm^{-1})
Pe_T	radial Peclet number for heat (dimensionless)	κ^*	specific (per unit mass) absorption coefficient ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)
q	radiation density flux for a given direction or surface orientation (also known as superficial irradiance) ($\text{einstein s}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	λ	wavelength ($\text{nm} = 10^{-7} \text{cm}$)
\underline{q}	radiation density flux vector ($\text{einstein s}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	μ	direction cosine $\mu = \cos \theta$
Q^{Ext}	heat transferred from external fields ($\text{joule g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	ν	frequency (s^{-1})
Q_R	dimensionless heat of reaction	ρ	interfacial reflectivity (dimensionless)
r	radius (cm) or radial coordinate (cm)	ρ_{mix}	density of mixture (g cm^{-3})
R_L	lamp radius (cm)	σ	scattering coefficient (cm^{-1})
$R_{\text{Hom},i}$	homogeneous, molar reaction rate of component i ($\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)	σ^*	specific (per unit mass) scattering coefficient ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)
$R_{\text{Het},i}$	heterogeneous, molar reaction rate of component i ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	χ	characteristic constant of the annular space (dimensionless)
s	variable representing distances in a 3-D space (cm)	τ	dimensionless temperature
S_g	catalyst specific surface area ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)	Y	transmission or compounded transmission coefficient (dimensionless)
t	time (s)	ϕ	spherical coordinate (rad)
T	temperature (K)	Φ	overall quantum yield (mol einstein^{-1})
U	dimensionless axial velocity	Ψ_i	dimensionless concentration of component i
		Ω	solid angle (sr, steradian)
		Ω_i	dimensionless reaction rate of component i
		$\underline{\Omega}$	unit vector in the direction of radiation propagation
		<i>Superscripts</i>	
		a	denotes absorbed energy

Dir	denotes direct radiation from the lamp
Pseudo	denotes a heterogeneous reaction expressed per unit reactor volume
0	denotes initial or inlet conditions
Ref	denotes reflected radiation from the reflector
*	denotes specific (per unit mass) properties

Subscripts

A	denotes area
Ac	denotes actinometer
Hom	denotes a homogeneous reaction
Het	denotes a heterogeneous reaction
i	denotes internal or component i
L	denotes liquid phase
o	denotes outside or external
0	denotes initial value or inlet condition
R	denotes reactor
r	denotes radius or radial direction
S	denotes solid phase
Sol	denotes solid surface
Susp	denotes suspension
T	denotes total
Tk	denotes tank
V	denotes volume
z	denotes axial direction
λ	denotes wavelength
Σ	denotes polychromatic radiation
Ω	denotes direction of radiation propagation

Special Symbols

$\underline{\quad}$	denotes vector value
$\langle \quad \rangle$	denotes average value

II. Scope and limitations

A short work to discuss Reactor Analysis in Advanced Oxidation Technologies (AOTs) is an impossible task unless we decide that the readers of this paper have a previous background on the subject and related transport phenomena (a good undergraduate level in chemical engineering seems appropriate) [Froment and Bischoff,

1990; Bird *et al.*, 2002]. Moreover, we can increase its feasibility if coverage is restricted to only a fraction, albeit significant, of AOTs namely homogeneous and heterogeneous photoreactions. On these premises, it is possible to concentrate our effort in those aspects that are distinctive of photochemical and photocatalytic processes.

The distinct aspect of these reactions is the unavoidable existence of a radiation field inside the reactor, that only in very special cases can be considered uniform in space and frequently is not even constant in time. These **intrinsic non-uniformities**, often neglected, are responsible for the majority of the difficulties associated with photoreactor analysis and design.

Many different shapes and configurations are possible for either single phase or multiphase reactors [Cassano *et al.*, 1995; Braun *et al.*, 1993; Puma and Yue, 1998; Ray, 1998; Cassano and Alfano, 2000]. Again, we will restrict ourselves to describe in more details only a few of them.

III. Mass and energy balances

III.1. Mass conservation equations

The general mass conservation equation is [Bird *et al.*, 2002, p 584]:

$$\underbrace{\frac{\partial C_i}{\partial t}}_{\text{Unsteady state}} + \underbrace{\nabla \cdot \underline{N}_i}_{\substack{\text{All molar fluxes} \\ \text{(Convection and Diffusion)}}} = \underbrace{R_{\text{Hom}, i}}_{\text{Homogeneous Reactions}} \quad (1)$$

Since the differential equation is valid for a single phase, only homogeneous reactions are included in Eq. (1). Heterogeneous reactions ($R_{\text{Het}, i}$) for example, in superficial, catalytic processes can be incorporated into the analysis if one considers that they are boundary conditions for Eq. (1). However, if a parallel homogeneous reaction is present, for example photocatalysis when also direct photolysis occurs, both $R_{\text{Het}, i}$ and $R_{\text{Hom}, i}$ must be included.

Equations will be derived for three representative cases: the tubular reactor of

annular cross section, the isothermal, well-mixed batch reactor, and the isothermal batch reactor in a recycle.

III.1.1. *The tubular reactor* (Fig. 1)

Consider firstly a tubular, cylindrical reactor formed by an annular space surrounding a tubular lamp. This is the simplest and more practical continuous photoreactor, particularly for artificial light illumination of a single-phase system. Under the following assumptions and operating conditions: (i) steady state; (ii) unidirectional, incompressible, continuous flow of a Newtonian fluid under fully developed laminar regime; (iii) only ordinary (concentration) diffusion is significant (i.e., pressure diffusion, forced diffusion and thermal diffusion are neglected); (iv) azimuthal symmetry, (v) axial diffusion neglected as compared to the convective flow; (vi) constant physical and transport properties, (vii) non-

permeable reactor walls, and (viii) for the moment, monochromatic operation, the following equation in cylindrical coordinates holds [Bird *et al.*, 2002, p 850]:

$$v_z(r) \frac{\partial C_i(z, r)}{\partial z} - \mathcal{D}_{im} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i(z, r)}{\partial r} \right) \right] = R_{Hom, i}(z, r) \quad (2)$$

Convective flow in the axial direction
Diffusional flux in the radial direction

Homogeneous reaction rate

Symbols are defined in the notation section. v_z is the axial velocity in laminar flow, a function of the radial position and represented by the classical non-symmetric parabolic profile characteristic of annular spaces [Bird *et al.*, 2002, p. 55]. Usually it is very convenient to obtain the solution of this differential equation in terms of dimensionless variables and parameters. To make this equation dimensionless let us define:

$$\gamma = \frac{r}{r_{Ri}}, \quad \zeta = \frac{z}{L_R}, \quad Ge = \frac{r_{Ri}}{L_R}, \quad U = \frac{v_z}{\langle v_z \rangle}$$

$$\Psi_i = \frac{C_i}{C_K^0}, \quad Pe_i = \frac{r_{Ri} \langle v_z \rangle}{\mathcal{D}_{im}}, \quad \Omega_i = \frac{R_{Hom, i} L_R}{\langle v_z \rangle C_K^0}$$

$\langle v_z \rangle$ is the averaged velocity over the reactor cross section area and Ge is the geometric number representing the reactor slenderness, a very important parameter in photochemical reactors. Concentration is made dimensionless using some key reactant (K) initial concentration. Pe_i is the Peclet number for radial mass transport of component i and Ω_i is a dimensionless reaction rate for component i . Then, with some trivial algebra:

$$U(\gamma) \frac{\partial \Psi_i}{\partial \zeta} - \frac{1}{Pe Ge} \left[\frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(\gamma \frac{\partial \Psi_i}{\partial \gamma} \right) \right] = \Omega_i \quad (3)$$

Axial flow
Diffusional flux along r
Reaction Rate of component i

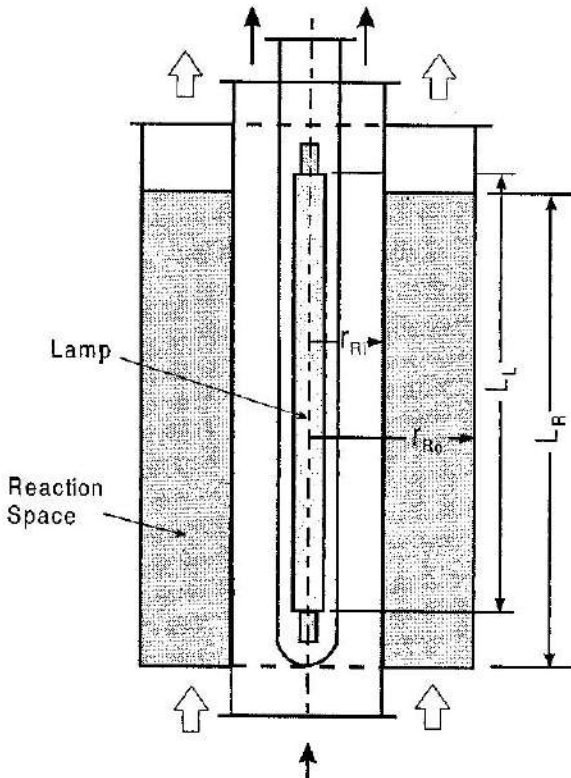


Fig. 1. Geometry of the continuous flow, annular photoreactor. Adapted from [Cassano *et al.*, 1995].

In this equation, $1 \leq g \leq r_{R0}/r_{Ri} = 1/\chi$ and $0 \leq V \leq 1$ provide the definition of the reacting region for the radial and the axial position respectively. The inlet condition is:

$$\Psi_i(0, \gamma) = \Psi_{i,0} \quad (4)$$

This condition states that every reactant enters the reactor with a uniform inlet concentration. Obviously, for products its value is trivially and identically equal to zero. For the stable species, the boundary conditions are:

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial \gamma}(\zeta, 1) = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial \gamma}(\zeta, 1/\chi) = 0 \quad (6)$$

Meaning that at the non-permeable reactor walls mass fluxes are zero.

For all but zero and first order reactions this equation must be solved numerically. Central finite difference techniques have been usually employed.

The plug flow reactor

Under fully developed turbulent flow regime the following approximations can be used: (i) the velocity profile is flat and equal to the average velocity and (ii) there is perfect mixing in the radial direction. When this is the case and the reactor walls are not permeable, concentration gradients in the radial direction can be neglected and Eqs. (3), (4), (5) and (6) reduce to:

$$\frac{d\langle \Psi_i(\zeta, \gamma) \rangle_{A_{R,C}}}{d\zeta} = \langle \Omega_i(\zeta, \gamma) \rangle_{A_{R,C}} \quad (7)$$

$A_{R,C}$ indicates an average over the reactor cross section area. The initial condition is:

$$\langle \Psi_i(\zeta=0) \rangle_{A_{R,C}} = \Psi_{i,0} \quad (8)$$

It should be specially noted that average values of reaction rates are needed because under no circumstances photons can be very well mixed; consequently, since the photon concentration is normally non-uniform, usually, the reaction rate will be a strong function of the radial position.

III.1.2. The isothermal, constant volume, well stirred batch reactor (Fig. 2)

Eq. (1) can be simplified if, due to good mixing conditions, temperature and concentrations are uniform. Then, after integration in the liquid volume the divergence of the mass fluxes can be set identically equal to zero. Since spatial variations in concentrations do not exist, the partial derivative with respect to time becomes an ordinary derivative:

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \langle R_{Hom,i}(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} \quad (9)$$

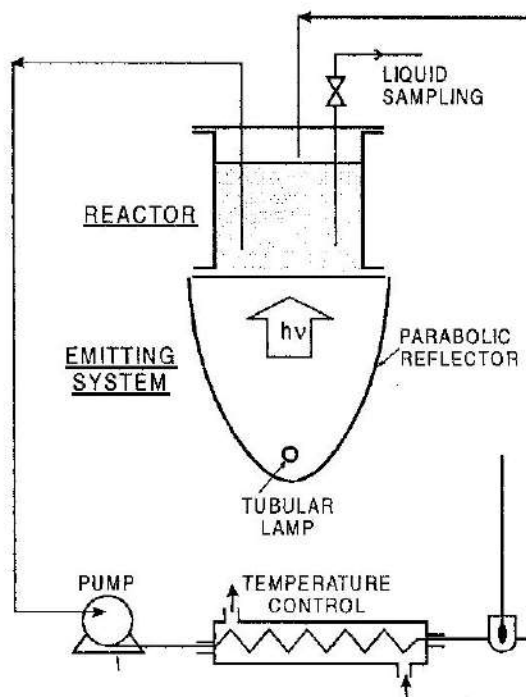


Fig. 2. Schematic diagram of the isothermal, constant volume, well stirred batch reactor.

Note that the reaction rate is still a function of position because the radiation field, always included in the reaction rate, is usually not uniform. Hence:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{dC_i(\underline{x}, t)}{dt} \right\rangle_{V_R} &= \frac{d\langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_R}}{dt} = \\ &= \frac{dC_i(t)}{dt} = \left\langle \frac{R_{Hom,i}(\underline{x}, t)}{\text{Radiation field is not uniform}} \right\rangle_{V_R} \end{aligned} \quad (10)$$

Well mixed reactor

With

$$\langle R_{Hom,i}(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} = \frac{1}{V_R} \int_{V_R} R_{Hom,i}(\underline{x}, t) dV \quad (11)$$

Even in well-mixed photochemical reactors, the volume average of the reaction rate must be always calculated because usual experimental measurements never represent local values. As it will be seen further ahead, this average operation is important when a reaction rate derived from a reaction scheme (or mechanism) is used to model $R_{Hom,i}$.

Note that the volume of connecting lines in Figure 2 has been considered negligible. This stirring mechanism is suggested for laboratory reactors to avoid the effects produced by the presence of a stirrer inside the reactor thus producing a distortion of the radiation field inside the reaction space.

III.1.3. The isothermal, batch reactor with recycle (Fig. 3)

These systems are normally used when the reaction rate is rather slow and single pass operation is not effective. Under the following assumptions: (i) differential operation in V_R (slow reaction and very high recirculation flow rate) and (ii) very good mixing conditions in V_{Tk} we can treat the whole system ($V = V_R + V_{Tk}$) as a well-mixed

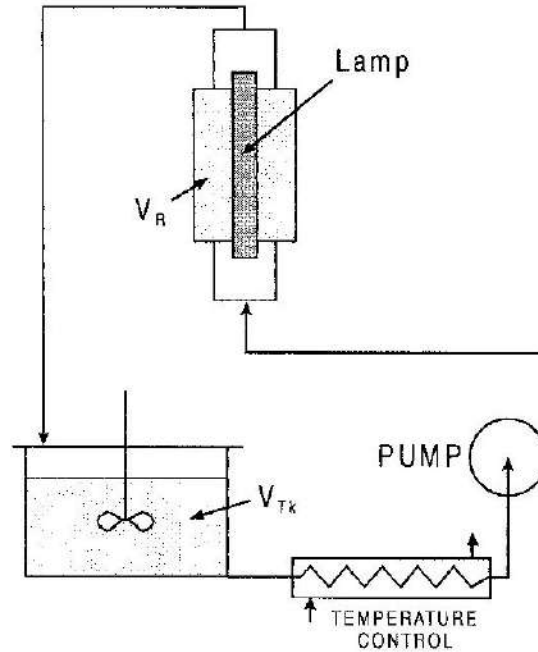


Fig. 3. Schematic diagram of the isothermal, batch reactor with recycle.

batch reactor. Then, since $\nabla \cdot \mathbf{N}_i = 0$ (no concentration gradients, no inlets and outlets), integrating Eq. (1) in the total volume we get:

$$\begin{aligned} (V_R + V_{Tk}) \frac{d\langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_V}{dt} &= \\ &= \langle R_{Hom,i}(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} V_R + \underbrace{\langle R_{Hom,i}(\underline{x}, t) \rangle_{V_{Tk}} V_{Tk}}_0 \end{aligned} \quad (12)$$

Note that $R_{Hom,i} \neq 0$ only in V_R , because in V_{Tk} there is no reaction. The average concentration can be divided in two parts:

$$\begin{aligned} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_V &= \\ &= \frac{V_R}{V} \underbrace{\langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_R}}_{\text{Average on the reactor}} + \frac{V_{Tk}}{V} \underbrace{\langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{Tk}}}_{\text{Average on the tank}} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\frac{V_R}{V} \underbrace{\frac{d\langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_R}}{dt}}_{\text{In the reactor}} + \frac{V_{Tk}}{V} \underbrace{\frac{dC_i}{dt}}_{\text{In the tank}} = \frac{V_R}{V} \underbrace{\langle R_{Hom,i}(\underline{x}, t) \rangle_{V_R}}_{\text{Only in the reactor}} \quad (14)$$

Since $V_R / V < 1$ and the conversion per pass in the reactor is very small, the first term in Eq. (14) is negligible. Then, changes in concentration with time described by Eq. (14) can be measured directly in the tank. The final equation can be written as:

$$\left. \frac{dC_i(t)}{dt} \right]_{Tk} = \frac{V_R}{V_{Tk}} \langle R_{Hom,i}(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} \quad (15)$$

A more detailed derivation can be found in [Martín *et al.*, 1996].

III.1.4. Heterogeneous reactions

Components of water or air pollution are usually in a fluid phase. Hence we may write equations such as (3), (7), (9) and (15) for the fluid. The fluid may have non-permeable boundaries (the reactor walls) and permeable boundaries (entrances and exits of the system as well as catalytic surfaces where mass fluxes must be equal to the superficial reaction rates). Usually, these reaction rates are modeled as pseudo-homogeneous and, moreover, experimental measurements are usually made in the fluid phase.

Heterogeneous reactions are the result of a process that occurs at phase interfaces. The mass conservation equation has been written for a region in a single phase (the fluid phase, for example). This means that for the differential equation that is only valid for the fluid phase, heterogeneous reactions (surface reactions for example) are just boundary conditions for such differential equation. The problem is very simple to formulate: at steady state and at the boundary of an active surface, the normal mass or molar fluxes must be

made equal to the heterogeneous, superficial reaction rate. Then:

$$\begin{aligned} \text{At } \underline{x} \text{ on the surface} &\rightarrow \underbrace{N_i \cdot \underline{n}}_{\text{Mass fluxes}} = \\ &= \underbrace{R_{Het,i}(C_i^{\text{surface}}, T, \text{etc})}_{\text{Surface reaction}} = R_{Het,i}(\underline{x}, t) \end{aligned} \quad (16)$$

Note that \underline{n} is the outwardly directed normal coming out from the surface, i.e., the flux normal to the surface is equated to the superficial chemical reaction. Typical examples are solid catalyzed reactions or wall reactions occurring in free radical chemistry. Usually reacting surfaces are covered by a boundary layer of the fluid. Then, it is of no surprise that the fluxes be expressed in term of the **diffusive fluxes** exclusively. In any mass balance, we usually have mass fluxes expressed in terms of $\underline{\nabla} \cdot \underline{N}_i$. From standard definitions [Bird *et al.*, 2002, p. 537]:

$$\underbrace{\underline{\nabla} \cdot \underline{N}_i(\underline{x}, t)}_{\text{Mass fluxes}} = \underline{\nabla} \cdot \left[\underbrace{J_i(\underline{x}, t)}_{\text{Diffusional fluxes}} + \underbrace{C_i(\underline{x}, t) \underline{v}(\underline{x}, t)}_{\text{Convective fluxes}} \right] \quad (17)$$

At the catalytic surfaces, convective fluxes are zero. Diffusional fluxes are zero only at the non permeable walls. Then, when heterogeneous reactions are present at the catalytic surfaces $\underline{\nabla} \cdot \underline{N}_i \neq 0$ even if the reactor is well mixed. Hence, the diffusional fluxes can be made equal to the heterogeneous (superficial) reaction rate:

$$\underbrace{J_i(\underline{x}, t) \cdot \underline{n}}_{\text{Normal component of the diffusional flux}} = R_{Het,i}(\underline{x}, t) [=] \frac{\text{mole}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \quad (18)$$

Since we are interested in pseudo-homogeneous reaction rates:

$$R_{Hom,i}^{\text{Pseudo}} = a_v R_{Het,i} = C_{mp} S_g R_{Het,i} [=] \frac{\text{mole}}{\text{cm}^3 \text{ s}} \quad (19)$$

A typical application can be found in [Cabrera *et al.*, 1997 (b)].

III.2. Thermal energy conservation equations

Including heating effects due to radiative transfer and neglecting: (i) energy fluxes due to the diffusion-thermo effect (the Dufour effect), (ii) energy fluxes caused by interdiffusion of the different chemical species, (iii) heat effects produced by viscous dissipation (friction), (iv) heat effects resulting from pressure gradients, (v) heat conduction in the axial direction compared with the convective flow in the same direction and assuming: (vi) constant physical and transport properties and (vii) steady state conditions, the balance of thermal energy for multicomponent systems in cylindrical coordinates is [Bird *et al.*, 2002, ps. 589, 848]:

$$\underbrace{\rho_{\text{mix}} \hat{C}_P \left(v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right)}_{\text{Thermal flow in the axial direction}} = \underbrace{k_c \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right]}_{\text{Heat conduction in the radial direction}} + \underbrace{\rho Q^{\text{Ext}}}_{\text{Radiation heats sources}} - \underbrace{\sum_j \bar{H}_j (R_{\text{Hom},j})}_{\text{Enthalpy changes due to chemical reaction}} \quad (20)$$

Q^{Ext} is an scalar that includes all forms of heating effects produced by energy transmission without contact, i.e., from external bodies (typically, radiation, electrical heating, etc.). In the vast majority of photochemical reactions (employing visible and UV light), heating effects produced by radiation should not be important. However, with lamps emitting significant energy in the infrared region, if the IR radiation is not filtered (i.e., absorbed by cooling devices before entering the reactor), the Q^{Ext} term must be taken into account. In Eq. (20) \bar{H}_j are the partial molar enthalpies of reactants and products. Neglecting heating effects due to radiation, this equation can be re-written in the most familiar form:

$$\rho_{\text{mix}} \hat{C}_P \left(v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k_c \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] - \underbrace{\sum_j \Delta H_j R_{\text{Hom},j}(\underline{x}, t)}_{\text{Heat of reaction}} \quad (21)$$

In Eq. (18) the index j stands for the j different chemical reactions occurring in the system. k_c is the thermal conductivity. We can now change the scales for making Eq. (21) dimensionless:

$$\tau = \frac{T - T_0}{T_0 - T_c}, \quad \text{Pe}_r = \frac{\rho_{\text{mix}} \hat{C}_P \langle v_z \rangle}{k_c},$$

$$Q_R = \frac{L_R \left(\sum_j -\Delta H_j R_j \right)}{\rho_{\text{mix}} \hat{C}_P \langle v_z \rangle (T_0 - T_c)}$$

T_0 is the inlet temperature and T_c some fixed temperature in the system, for example that of the refrigerating water that for simplicity is assumed constant. Note that temperatures are made dimensionless in such a way that they will take on values of 0 at the reactor entrances ($T = T_0$). The boundary conditions for the reactor walls are written in terms of the Newton equation for cooling: $[(q)_{\text{radial}} = h (T - T_c)]$. h is the film heat transfer coefficient. This adoption also permits for exothermic reactions to have $(T_0 - T_c) > 0$ always. Pe_r is the Peclet number for radial heat transport. The dimensionless thermal energy equation is then:

$$\underbrace{U_z(\gamma) \frac{\partial \tau(\gamma, \zeta)}{\partial \zeta}}_{\text{Axial thermal flow}} - \underbrace{\frac{1}{\text{Ge Pe}} \left[\frac{1}{\lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\gamma \frac{\partial \tau(\gamma, \zeta)}{\partial \gamma} \right) \right]}_{\text{Heat conduction in the radial direction}} = \underbrace{Q_R(\gamma, \zeta)}_{\text{Heat of reaction}} \quad (22)$$

The inlet condition is:

$$\tau(0, \gamma) = 0 \quad (23)$$

stating that the fluid enters the reactor with uniform temperature. The boundary

conditions that take into account heat transfer from the reactor walls into the cooling liquid are:

$$\frac{\partial \tau(\zeta, 1)}{\partial \gamma} = Nu_i(\tau - 1) \quad (24)$$

$$\frac{\partial \tau(\zeta, 1/\chi)}{\partial \gamma} = -Nu_o(\tau - 1) \quad (25)$$

Nu is the Nusselt number [$Nu_o = hr_{Rc}/k_c$, $Nu_i = hr_{Ri}/k_c$] that involves the thermal conductivity of the fluid and the film heat transfer coefficient of the refrigerating liquid. If the reactor operates under almost isothermal conditions Eqs. (22) to (25) are not needed.

Under plug flow conditions let us integrate Eq. (22) over the cross sectional area of the tubular reactor:

$$\int_{A_{R,C}} U_z(\gamma) \frac{\partial \tau(\gamma, \zeta)}{\partial \zeta} dA - \int_{A_{R,C}} \frac{1}{GePe_T} \left[\frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(\gamma \frac{\partial \tau(\gamma, \zeta)}{\partial \gamma} \right) \right] dA = \int_{A_{R,C}} Q_R(\gamma, \zeta) dA \quad (26)$$

$$\frac{d}{d\zeta} \int_{A_{R,C}} U_z(\gamma) \tau d\beta \gamma d\gamma - \frac{1}{GePe_T} \int_{A_{R,C}} \left[\frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(\gamma \frac{\partial \tau}{\partial \gamma} \right) \right] d\beta \gamma d\gamma = \int_{A_{R,C}} Q_R d\beta \gamma d\gamma \quad (27)$$

A mixed cup dimensionless average temperature and a reactor cross section average heat of reaction can be defined:

$$\langle U_z \rangle_{A_{R,C}} \left[\frac{\pi(1-\chi^2)}{\chi^2} \right] \langle \tau \rangle_{A_{R,C}} = \int_{A_{R,C}} \tau U_z d\beta \gamma d\gamma$$

$$\left[\frac{\pi(1-\chi^2)}{\chi^2} \right] \langle Q_R \rangle_{A_{R,C}} = \int_{A_{R,C}} Q_R d\beta \gamma d\gamma \quad (28)$$

Then:

$$\begin{aligned} \langle U_z \rangle_{A_{R,C}} \left[\frac{\pi(1-\chi^2)}{\chi^2} \right] \frac{d\langle \tau \rangle_{A_{R,C}}}{d\zeta} + \frac{2\pi}{GePe_T} \left[\frac{\partial \tau}{\partial \gamma} \right]_{\gamma_i} - \gamma_o \left[\frac{\partial \tau}{\partial \gamma} \right]_{\gamma_o} &= \\ = \left[\frac{\pi(1-\chi^2)}{\chi^2} \right] \langle Q_R \rangle_{A_{R,C}} & \quad (29) \end{aligned}$$

Applying boundary conditions (24) and (25) and assuming that $Nu_o = Nu_i = Nu$:

$$\begin{aligned} \langle U_z \rangle_{A_{R,C}} \frac{d\langle \tau \rangle_{A_{R,C}}}{d\zeta} + \frac{Nu}{GePe_T} \frac{2(1+\chi)\chi}{(1-\chi^2)} (\tau - 1) &= \\ = \langle Q_R \rangle_{A_{R,C}} & \quad (30) \end{aligned}$$

Since the exchange surface area per unit reactor volume is:

$$\frac{2\pi(1+\chi)\chi}{\pi(1-\chi^2)r_{Ri}} = a_v [=] \frac{cm^2}{cm^3} \quad (31)$$

We finally have:

$$\begin{aligned} \langle U_z(\gamma) \rangle_{A_{R,C}} \frac{d\langle \tau(\gamma, \zeta) \rangle_{A_{R,C}}}{d\zeta} + \frac{Nu a_v r_{Ri}}{GePe_T} (\tau - 1) &= \langle Q_R(\gamma, \zeta) \rangle_{A_{R,C}} \quad (32) \\ \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Heat removal}} & \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Heat produced}} \end{aligned}$$

Eq. (32) permits to calculate temperature profiles along the axial direction in a plug flow reactor.

IV. Radiation transport

When writing the rate of a photochemical reaction it is necessary to make the distinction between dark and radiation

activated (lighted) steps. To treat the dark reactions one uses the same methodology as for conventional reactors; the main difference appears when evaluating the rate of the radiation-activated step. The existence of this very particular step constitutes the main distinctive aspect (and the most important one) between thermal (or thermal catalytic) and radiation activated reactions.

The rate of the radiation-activated step is directly proportional to the absorbed, useful energy through a property that has been defined as the **Local Volumetric Rate of Photon Absorption**. The L.V.R.P.A, (e_a^l), represents the amount of photons that are absorbed per unit time and unit reaction volume. The L.V.R.P.A depends on the radiation field (photon distribution) existing in the reaction space; hence, we must know the radiation field within the photoreactor. This radiant energy distribution is not uniform in space due to several causes; among them, the attenuation produced by the species absorption is always present. Additional phenomena, usually also important, are the physical properties and geometrical characteristics of the lamp-reactor system. The value of the L.V.R.P.A. is defined for monochromatic radiation but it can be extended to polychromatic fields by performing integration over all useful wavelengths. Useful wavelength range is defined by the overlapping ranges of lamp emission, reactor wall transmission, reactant or catalyst absorption and, eventually, reflector reflectance.

The general structure for calculating the rate of the activation step may be described as it is schematically indicated in Figure 4. As it was shown before, the mass balances ask for expressions formulating the reaction rates; be it a molecular or a free radical reaction mechanism, always some of the steps (generally one) are initiated by radiation absorption. The radiation activated step kinetics is always written in terms of (e_a^l). The evaluation of the L.V.R.P.A. is performed stating first the general radiation transport equation that requires the appropriate constitutive equations for absorption, emission and scatter-

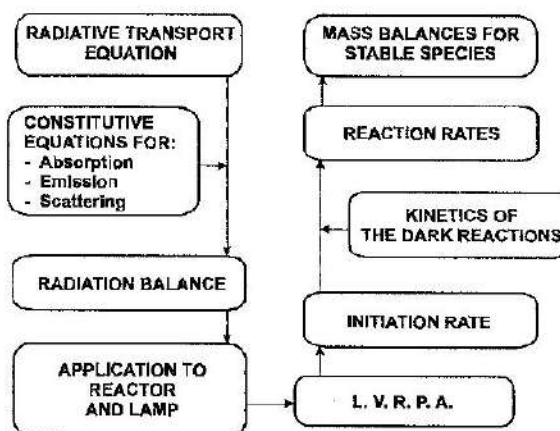


Fig. 4. Evaluation of the rate of the initiation step. Adapted from [Cassano et al., 1995].

ing. The resulting radiative transfer equation is then successively applied to the reaction space where there is only absorption (in homogeneous media) or absorption and scattering (in heterogeneous media), and to the lamp where emission is the prevailing phenomenon. Combining both results one can obtain, in a straightforward manner, the local value of the rate of radiation absorption. With this information the rate equation is developed and incorporated into the mass balance.

IV.1. Spectral Specific Intensity

Under usual conditions, propagation of photons may be represented by bundles of rays with a given energy. These rays may be specified by the **Spectral Specific Intensity** that is the fundamental property for characterizing radiation fields. In Figure 5, let dA be an arbitrarily oriented small area about the space coordinate \underline{x} , P a point in this area and \underline{n} be the normal to the area at point P . At a given time there will be radiation rays associated with this surface element that may be traveling with different directions. Energy may be transmitted through, emitted by or reflected on this elementary surface. Let us consider a specific direction along which we draw a

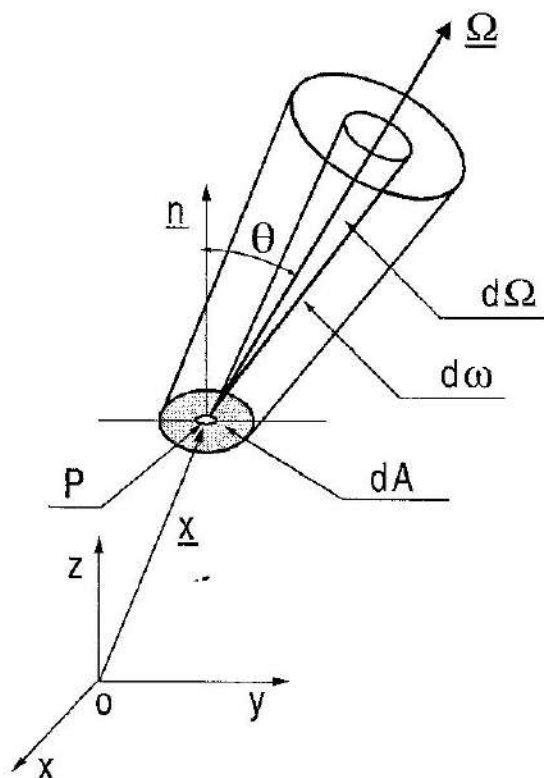


Fig. 5. Characterization of the spectral specific intensity. Adapted from [Cassano et al., 1995].

line that is characterized by the unit direction vector $\underline{\Omega}$ that makes an angle θ to the normal \underline{n} . The vector $\underline{\Omega}$ coincides with the axis of an elementary cone of solid angle $d\Omega$. All elementary solid angles corresponding to rays parallel to the direction $\underline{\Omega}$ passing through dA define a truncated semi-infinite cone $d\omega$, whose cross sectional area perpendicular to $\underline{\Omega}$ at the point P will be $dA \cos\theta$. Let dE_λ be the total amount of radiative energy passing through the area dA inside the cone $d\omega$ in the time dt and with an energy in the wavelength range between λ and $\lambda + d\lambda$. The spectral specific intensity is defined as:

$$I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}, t, \lambda) = \lim_{dA, d\Omega, dt, d\lambda \rightarrow 0} \left(\frac{dE_\lambda}{dA \cos\theta d\Omega dt d\lambda} \right) \quad (33)$$

According to Eq. (33) the Spectral (monochromatic) Specific Intensity is the amount of radiative energy streaming through a unit area perpendicular to the direction of propagation $\underline{\Omega}$, per unit solid angle Ω about the direction $\underline{\Omega}$, per unit wavelength about the wavelength λ , and per unit time t . In photoreactor engineering, the usual units for I_λ are einstein (or joule) per square meter (or square cm), per steradian, per unit wavelength interval (or unit frequency interval) and per second.

Quantum theory introduces the proportionality between frequency and energy. The energy of a quantum is $e = h\nu = hc/\lambda \cdot h = 6.626 \times 10^{-27}$ erg s, is the Plank's constant. c is the speed of light (2.9979×10^{10} cm/s) and λ is the wavelength in cm. To some extent, a quantum is a unit of energy, but its magnitude is not fixed because it varies with the wavelength (or the frequency). The best definition of a quantum is to say that is the radiant energy equal to $h\nu$. Whatever it is, when one molecule or an atom absorbs one quantum, a change in that molecule or atom from one level of energy to another will be produced; i.e., its energy will have been increased by an amount equal to one quantum. Similarly, if one mole absorb one quanta, the energy absorbed is $N h c/\lambda$, where $N = 6.023 \times 10^{23}$ molecules/gmole is the Avogadro's number. Hence the energy of a gram mole of a given material will be increased by $N h c/\lambda$. The quantity of radiant energy equal to $N h c/\lambda$ is called **one einstein**. All units in J (or W) can be converted into einstein (or einstein/s) with the proper transformation. This new unit is very convenient in photochemistry because the photochemical activation is the result of the interaction of one molecule with one photon having one quantum of energy or, in other terms, one mole with one mole of photons that have energy equal to one einstein. The transformation can be obtained as follows:

$$I_\lambda^{\text{eins}} = \frac{\lambda}{N h c} I_\lambda^{\text{W}}, \text{ wit } I_\lambda^{\text{eins}} [=] \frac{\text{einstein}}{\text{s cm}^2 \text{ sr}}$$

$$\text{and } I_\lambda^{\text{W}} [=] \frac{\text{W}}{\text{cm}^2 \text{ sr}} \text{ (both monochromatic).}$$

Then, the conversion constant is

$$k_{w \rightarrow \text{eins}} = \frac{1}{N h c} = 8.358 \times 10^{-9} \frac{\text{einstein/s}}{\text{W nm}} \text{ and:}$$

$$1 \text{ Einstein} = \frac{0.11964}{\lambda(\text{m})} \text{ W s.}$$

IV.2. Homogeneous media

From the radiation viewpoint a homogeneous medium means that scattering does not need to be considered. This is a great simplification for modeling and design. In this case, the intensity of a monochromatic beam of radiation in any arbitrary direction $\underline{\Omega}$ will be changed only by emission or absorption. Emission can be usually neglected particularly for low temperature processes. Then, at any point in space \underline{x} and any time t , we are left with the three dimensional form of the Bouguer-Lambert "law" for monochromatic radiation absorption in homogeneous media:

$$\frac{dI_{\lambda, \underline{\Omega}}(\underline{x}, t)}{ds} + \kappa_{\lambda}(\underline{x}, t) I_{\lambda, \underline{\Omega}}(\underline{x}, t) = 0 \quad (34)$$

In Eq. (34) s is measured along a direction in space ($\underline{\Omega}$) for photons transport. With the following simplifications: (i) the absorption coefficient bears a linear relationship with the concentration of the absorbing species and (ii) the radiation beam is unidirectional (usually a collimated beam of parallel rays), Eq. (34) reduces to the well-known Lambert-Beer equation used in spectroscopy. The spectral specific intensity must not be confused with radiation fluxes. They are equal only for unidirectional irradiation, a case very distant from the general one. Note that even under steady illumination, intensities may change with time because so may do the absorption coefficient.

In the most general case, radiation may be arriving at one point inside a photochemical reactor from all directions in space. For a photochemical reaction to occur this radiation must be absorbed by an elementary reacting volume (a material

point in space); thus, pencils of radiation coming from all directions must cross the whole elementary surface that bounds such an element of volume. Consequently, the important photochemical property is the **Spectral Incident Radiation** given by:

$$G_{\lambda}(\underline{x}, t) = \int_{\underline{\Omega}} I_{\underline{\Omega}, \lambda}(\underline{x}, t) d\Omega \quad (35)$$

In Eq. (35) integration for all possible directions $\underline{\Omega}$ over the entire spherical space has been performed. In a spherical coordinate system located at the point of incidence (the reacting elementary volume), since $d\Omega = \sin \theta d\phi d\theta$, the arriving incident radiation is:

$$G_{\lambda}(\underline{x}, t) = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{\phi_1}^{\phi_2} I_{\theta, \phi, \lambda}(\underline{x}, t) \sin \theta d\phi d\theta \quad (36)$$

$[\theta_1, \theta_2]$ and $[\phi_1, \phi_2]$ are the integration limits that define the space from which radiation arrives at the point of incidence. If radiation energy arrives from the whole 4π space, then the limits for θ extend from 0 to π and those for ϕ extend from 0 to 2π . For each point of incidence, in practice, these limits are defined by the extension of the lamp.

For polychromatic radiation, integration over the wavelength range of interest must be performed (accounting for the overlapping wavelength regions of lamp emission, reactor wall transmission and radiation absorbing species absorption coefficient):

$$G_{\Sigma \lambda}(\underline{x}, t) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{\phi_1}^{\phi_2} I_{\theta, \phi, \lambda}(\underline{x}, t) \sin \theta d\phi d\theta d\lambda \quad (37)$$

In the elementary volume of radiation absorption, for single photon absorption, energy is absorbed according to:

$$e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) = \kappa_{\lambda}(\underline{x}, t) G_{\lambda}(\underline{x}, t) \quad (38)$$

e_{λ}^a is the **Spectral (monochromatic) Local Volumetric Rate of Photon Absorption (L.V.R.P.A.)** or the spectral rate of photon

absorption per unit reaction volume, very often improperly called «Absorbed Intensity». Its units are einstein per cubic meter and per second, very different from those corresponding to an Intensity, κ is the absorption coefficient that is always some function of the concentration of the absorbing species. The well-known Beer's approximation can be used for homogeneous, dilute systems. Note that since G is a function of position, so is e_λ^a . G may be a function of time for lamps operating under unsteady state conditions. The absorption coefficient may be a function of position for reactors operating under strong concentration gradients and a function of time for systems where absorption changes with the reaction progress (the reactant absorbs radiation, some reaction products absorb radiation, etc.) or when using a photocatalyst the solid semiconductor is not stable in its optical properties. For polychromatic radiation:

$$e_{\Sigma\lambda}^a(\underline{x}, t) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{\phi_1}^{\phi_2} \kappa_\lambda I_{\theta,\phi,\lambda}(\underline{x}, t) \sin\theta \, d\phi \, d\theta \, d\lambda \quad (39)$$

Thus, to evaluate the L.V.R.P.A. we must know the Spectral Specific Intensity at each point inside the reactor. Its value can be obtained from the photon transport equation.

IV.3. Heterogeneous media

In more general terms, the radiative transfer equation may be rationalized considering a balance of monochromatic photons along a given direction of radiation propagation:

Time rate of change of $\underline{\Omega}, \lambda$ photons in the volume V	+	Net flux of $\underline{\Omega}, \lambda$ photons leaving the volume V across its bounding surface A	=	Net gain (loss) of $\underline{\Omega}, \lambda$ photons owing to emission, absorption, in- and out-scattering in the volume V
--	---	--	---	--

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_V \mathcal{N}_{\underline{\Omega}, \lambda} \, dV + \int_A \mathcal{N}_{\underline{\Omega}, \lambda} (c\underline{\Omega}) \cdot \underline{n} \, dA = \\ = - \int_V \mathcal{N}_{\underline{\Omega}, \lambda}^a \, dV + \int_V \mathcal{N}_{\underline{\Omega}, \lambda}^e \, dV + \\ + \int_V \mathcal{N}_{\underline{\Omega}, \lambda}^{s-in} \, dV - \int_V \mathcal{N}_{\underline{\Omega}, \lambda}^{s-out} \, dV \end{aligned}$$

Transforming the area integral into a volume integral (with the Divergence theorem) all the terms will have the same integration limits. Then, multiplying by $(h\nu)$ and considering that $I_\lambda = ch\nu(\mathcal{N}_{\lambda, \Omega})$ we can extract the differential equation in terms of Specific Intensities. In symbolic form [Ozisik, 1973, p 251]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{\partial I_{\underline{\Omega}, \lambda}}{\partial t} + \nabla \cdot (I_{\underline{\Omega}, \lambda} \underline{\Omega}) = \\ - W_{\underline{\Omega}, \lambda}^a + W_{\underline{\Omega}, \lambda}^e + W_{\underline{\Omega}, \lambda}^{s-in} - W_{\underline{\Omega}, \lambda}^{s-out} \quad (40) \end{aligned}$$

Eq. (40) is the general form of the radiation conservation equation for $\underline{\Omega}, \lambda$ photons. Usually the first term can be neglected (the factor $1/c$ makes it always very small); i.e., at a given time the radiation field reaches its steady state almost instantaneously. However $I_{\underline{\Omega}, \lambda}$ will change with time if the boundary condition associated with Eq. (40) is time dependent (for example, in a photoreactor having a time dependent radiation source emission; typically, a solar reactor) or if the state variables which appear in the constitutive equations for any one of the different processes $W_{\underline{\Omega}, \lambda}^a, W_{\underline{\Omega}, \lambda}^e, W_{\underline{\Omega}, \lambda}^{s-in}$ and $W_{\underline{\Omega}, \lambda}^{s-out}$, change with time.

Absorption and out-scattering are modeled in the same way that absorption is accounted for in homogeneous systems. Emission should be modeled according to the particular involved process. However, as said before, in most photochemical reactions it can be usually neglected.

In-scattering is responsible for most of the complications that arise when scattering of radiation is an important phenom-

enon. It results from the almost unavoidable existence of multiple scattering. When scattering is not single, a photon scattered out from one direction may interact with other particles. Then, part of the radiation that is scattered in space may be incorporated to the stream of $\underline{\Omega}, \lambda$ photons according to the scattering distribution function (the phase function). This process may occur from all directions in space and for all wavelengths. Thus, $(\underline{\Omega}, \lambda')$, $(\underline{\Omega}', \lambda)$ and $(\underline{\Omega}', \lambda')$ photons may be incorporated to the family of $\underline{\Omega}, \lambda$ photons. The contribution must be computed for all possible directions and wavelengths. When radiation is arriving to the volume element from all directions and all wavelengths, this integration yields [Ozisik, 1973, p. 27]:

$$W_{\underline{\Omega}, \lambda}^{s-in} = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} \sigma_{\lambda}(\underline{x}, t) \times p(\lambda' \rightarrow \lambda, \underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_{\underline{\Omega}', \lambda}(\underline{x}, t) d\lambda' d\Omega' \quad (41)$$

where p is the phase function. The above equation is valid for incoherent scattering. The scattering is incoherent or anelastic when the frequency of the scattered radiation is different from that corresponding to the incident radiation; i.e., the radiation beam changes its energy. Otherwise the scattering is elastic or coherent. For coherent scattering:

$$W_{\underline{\Omega}, \lambda}^{s-in} = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} \sigma_{\lambda}(\underline{x}, t) p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_{\underline{\Omega}', \lambda}(\underline{x}, t) d\Omega' \quad (42)$$

With the normalizing condition:

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) d\Omega' = 1 \quad (43)$$

Scattering is isotropic when $p = 1$. Isotropic scattering requires, among other requirements, that at least the scattering material be homogeneous and isotropic, and that the surrounding medium be also isotropic. More details on phase functions can be found in the classical references of [van

de Hulst, 1957; Ozisik, 1973; Siegel and Howell, 1992].

Very often the sum of the absorption coefficient and the scattering coefficient is called the **extinction coefficient**:

$$\beta_{\lambda}(\underline{x}, t) = \kappa_{\lambda}(\underline{x}, t) + \sigma_{\lambda}(\underline{x}, t) \quad (44)$$

The extinction coefficient is usually used together with the **scattering albedo** that is defined as:

$$\omega_{\lambda}(\underline{x}, t) = \frac{\sigma_{\lambda}(\underline{x}, t)}{\beta_{\lambda}(\underline{x}, t)} \quad (45)$$

Working photon transport equation

Going back to Eq. (40) one can neglect the transient term and substitute the different constitutive relationships. After defining a directional coordinate s along the ray path, from elementary calculus it is known that:

$$\underline{\nabla} \cdot (\underline{\Omega} I_{\underline{\Omega}, \lambda}) = \underline{\Omega} \cdot \underline{\nabla} I_{\underline{\Omega}, \lambda} = \frac{1}{|\underline{\Omega}|} \frac{dI_{\underline{\Omega}, \lambda}}{ds} = \frac{dI_{\underline{\Omega}, \lambda}}{ds} \quad (46)$$

because the unit vector $\underline{\Omega}$ is independent of position. The last term in Eq. (46) is the directional derivative of the intensity along the direction defined by the unit vector $\underline{\Omega}$. Then, the following working photon transport equation for coherent scattering is obtained:

$$\begin{aligned} \frac{dI_{\underline{\Omega}, t}(s, t)}{ds} + \underbrace{\kappa_{\lambda}(s, t) I_{\underline{\Omega}, t}(s, t)}_{\text{Absorption}} + \underbrace{\sigma_{\lambda}(s, t) I_{\underline{\Omega}, t}(s, t)}_{\text{Out-scattering}} &= \underbrace{j_{\lambda}^e(s, t)}_{\text{Emission}} + \\ + \underbrace{\frac{1}{4\pi} \sigma_{\lambda}(s, t) \int_{\Omega=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_{\underline{\Omega}', \lambda}(s, t) d\Omega'}_{\text{In-scattering}} & \quad (47) \end{aligned}$$

There is an important assumption implicit in the derivation of this expression; it may be applied only to a medium that may be considered as pseudo-homogeneous.

This restriction puts some limits to the application of this equation in heterogeneous media. It should have a valid application when the existing heterogeneities are of small size and they are present in small concentrations; let us say particle sizes smaller than 2 mm and concentration of solids below 10 percent. If this is not the case a different approach may be necessary.

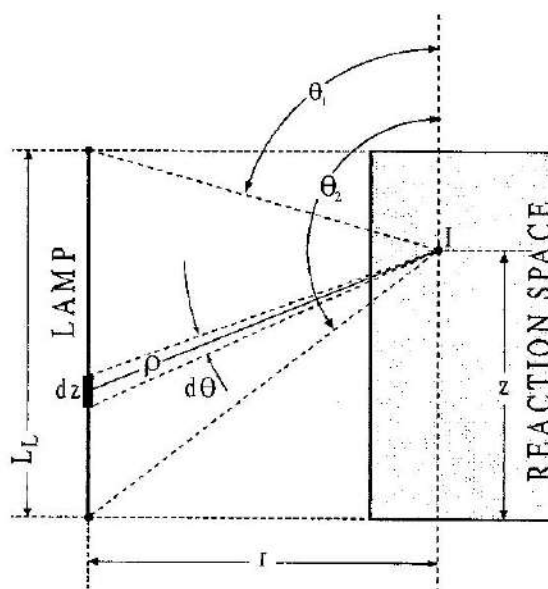
This consideration lead us to conclude that under the validity conditions already established for Eq. (47), most likely, also conditions for independent scattering will prevail. Independent scattering means that particles are sufficiently far from each other and that it is possible to study the scattering by one particle without reference to the others. This condition prevails when the clearance between particles is sufficiently large relative to both the particle diameter and radiation wavelength [Siegel and Howell, 1992].

Perhaps one of the most important conclusions that can be drawn from this equation is that in heterogeneous reacting systems classical forms of analyzing the light distribution inside the photochemical cell (i.e., the Lambert-Beer equation) would be incorrect and very likely, useless. This conclusion is particularly important when the effect of the Incident Radiation on solid-fluid photocatalytic reaction rates is investigated. The second conclusion of significance is that, with only a very few exceptions (collimated beams), radiation transport is a three-dimensional phenomenon, and one-dimensional models cannot be always used with confidence.

V. Emission by tubular lamps. The line source with spherical emission (LSSE model)

The simplest, fairly realistic model published in the literature [Jacob and Dranoff, 1966; Cassano *et al.*, 1986] is the LSSE model. The following assumptions are made (Fig. 6):

1. The source is a line with uniform emission along its length (axial direction).



LINEAR LAMP

Fig. 6. The Line Source with Spherical Emission (LSSE) model.

2. The line is considered an infinite succession of ideal point sources, each one emitting in a spherical manner over an angle of 4π .

3. This emission is isotropic (no preferential direction of emission).

For this model we need a special definition of the Specific Intensity because the lamp does not have a defined surface of emission:

$$I_{\lambda}^* = \frac{dP_{\lambda}}{dz d\Omega d\lambda} \quad (48)$$

In this case: $I_{\lambda}^* = I_{\lambda}^*(s, \theta, t)$. Recall that this is not the same definition that is used in radiation field theory for three-dimensional emission produced by real bodies.

If we consider for simplicity a participating, absorbing medium with no scattering, the Radiative Transfer Equation (RTE) is:

$$\frac{dI_{\lambda}^*(s, \theta, t)}{ds} = -\kappa(s, t) I_{\lambda}^*(s, \theta, t) \quad (49)$$

According to Figure 6, the boundary condition at the point of radiation entrance to the reactor wall is represented by:

$$I_{\lambda}^*(s_R, \theta, t) = I_{\lambda}^{*,0}(t) \quad (50)$$

One must notice that this Intensity is independent of direction, a condition that is derived from the assumption of isotropic emission by the lamp. For each particular direction, it corresponds to the lamp emission intensity since the medium between the lamp and the reactor wall is usually diatinctic.

Emission by the lamp is [Eq. (48)]:

$$dP_{\lambda,L} = I_{\lambda}^{*,0} dz d\Omega d\lambda \quad (51)$$

$$I_{\lambda}^{*,0} = \frac{P_{\lambda,L}}{4\pi \int_0^{L_L} dz} = \frac{P_{\lambda,L}}{4\pi L_L} \quad (52)$$

Integrating Eq. (49) and considering Eqs. (50) and (52):

$$I_{\lambda}^*(s, \theta, t) = \frac{P_{\lambda,L}}{4\pi L_L} \exp\left[-\int_{s=s_R}^s \kappa_{\lambda}(\bar{s}, t) d\bar{s}\right] \quad (53)$$

The actual output power from a differential element of the lamp must be equal to that described by the LSSE model. Then:

$$dP_{\lambda} = I_{\lambda} dA \cos \theta_n d\Omega d\lambda = I_{\lambda}^* dz d\Omega d\lambda \quad (54)$$

And:

$$I_{\lambda} dA \cos \theta_n = I_{\lambda}^* dz \quad (55)$$

Using Eq. (55) and the definition of the solid angle:

$$d\Omega = \frac{dA \cos \theta_n}{\rho^2} \quad (56)$$

the following equation is obtained:

$$I_{\lambda} d\Omega = I_{\lambda}^* \frac{dz}{\rho^2} \quad (57)$$

With Eq. (57) and the definition of the LVRPA:

$$e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) = \kappa_{\lambda}(\underline{x}, t) \int_{\Omega_s} I_{\lambda} d\Omega = \kappa_{\lambda}(\underline{x}, t) \int_{L_L} I_{\lambda}^*(s, \theta, t) \frac{dz}{\rho^2} \quad (58)$$

\underline{x} is a position inside the reactor. It bears a univocal relationship with s , the distance traveled by the radiation bundle. Ω_s is the solid angle defining the extension of the lamp.

Substituting Eq. (53) into Eq. (58):

$$e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) = \frac{P_{\lambda,L}}{4\pi L_L} \kappa_{\lambda}(\underline{x}, t) \int_0^{L_L} \exp\left[-\int_{s_R}^s \kappa_{\lambda}(\bar{s}, t) d\bar{s}\right] \frac{dz}{\rho^2} \quad (59)$$

From Figure 6, since:

$$\rho(\theta) \cos \theta = r \quad \text{and} \quad \rho(\theta) \sin \theta = z$$

$$\frac{dz}{\rho^2} = \frac{d\theta}{r} \quad (60)$$

In this equation r is the radial distance, perpendicular to the lamp axis, measured from the lamp "line" to the point of radiation incidence inside the reactor \underline{x} . With this substitution, the LVRPA is:

$$e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) = \frac{P_{\lambda,L}}{4\pi L_L} \kappa_{\lambda}(\underline{x}, t) \int_{\theta=\theta_1}^{\theta=\theta_2} \frac{d\theta}{r} \exp\left[-\int_{s=s_R}^s \kappa_{\lambda}(\bar{s}, t) d\bar{s}\right] \quad (61)$$

From plane trigonometry, the new limits of integration, θ_1 and θ_2 are:

$$\theta_1 = \tan^{-1}\left(\frac{r}{L_L - z}\right) \quad \text{and} \quad \theta_2 = \tan^{-1}\left(\frac{r}{-z}\right) \quad (62)$$

Eqs. (61) and (62) are normally the working expressions for using the LSSE model. As in any other model, Eq. (61) must incorporate the reactor wall compounded transmission coefficient to account for reflections and internal transmission. Note

that Eq. (61) is valid for homogeneous media because so was the starting equation [Eq. (49)]. Extensions to heterogeneous media is a straightforward procedure.

VI. Homogeneous systems. Application to an annular photoreactor

This application will have two parts: (i) the description of a methodology to obtain an intrinsic kinetics in a batch laboratory reactor, and (ii) the description of the methodology to scale-up results for a tubular, pilot plant reactor.

VI.1. Reaction kinetics

A very simple case will be used to illustrate the procedure. For any process employing radiation having a wavelength below 300 nm, direct photolysis is almost unavoidable. Hence, even if in practice an oxidant will always be used (for example, hydrogen peroxide) the parallel photolysis must be also modeled. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is a widespread herbicide that is known to have a high level of toxicity. Its relatively high solubility in water facilitates its migration to natural courses where it is also known that it may last for several weeks due to its long mean lifetime. The reaction using UV alone with 2,4-D shows most of the features that must be taken into account to model a homogeneous reactor for AOTs. Although it is a rather slow reaction that needs to be complemented with a stronger oxidation, it can be used to illustrate some of the concepts previously developed. As reported by [Cabrera *et al.*, 1997 (a)], kinetic studies were performed in a well-stirred, batch, cylindrical photoreactor irradiated from the bottom (Fig. 2). Monochromatic light ($\lambda = 254$ nm) was used. Analyses of the results were performed as it is described in what follows.

VI.1.1 Radiation Field

In 1985 [Alfano *et al.*, 1985] studied the above described reactor geometry using a three-dimensional (r, z, β) model. Results

were experimentally verified with variable spatial position microreactors [Alfano *et al.*, 1986 (a); Alfano *et al.*, 1986 (b)]. It was found that for **the used geometry and dimensions** radial and angular variations were not very significant. With this background, a one-dimensional model (y -coordinate) can be adopted. Then, Incident Radiation [Eq. (36)] can be described by:

$$G_{\lambda}(y) = G_{w,\lambda} \exp(-\kappa_{T,\lambda} y) \quad (63)$$

In Eq. (63), $G_{w,\lambda}$ is the Incident radiation at the wall of the reactor bottom ($y = 0$) and $\kappa_{T,\lambda}$ is the total absorption coefficient of reactant and products. It must be noted that the optical properties of the reacting medium change with the reaction evolution. This is not only due to the decrease in 2,4-D concentration; on the contrary, during part of the course of the reaction, at 253.7 nm, the absorption coefficient of the reacting mixture increases, indicating an important effect due to absorption by the reaction products. Consequently, even in a first approximation, the system must be characterized by a **minimum** of two absorption coefficients: (i) one corresponding to the reactant (2,4-D) and (ii) a different one corresponding to the reacting mixture, being both a function of time. These values, as well as $G_{w,\lambda}$ can be experimentally measured. It should be also noticed that, if desired, the Incident Radiation at $y = 0$ can be theoretically predicted with great accuracy with [Alfano *et al.*, 1985] radiation model.

The derivation of Eq. (63) needs some careful analysis. First, note that in **any one-dimensional model**, the intensity has the special characteristic that only one component of the three-dimensional representation of the radiation field is different from zero. In general, with the Dirac delta function:

$$I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}, t) = \bar{I}(\underline{x}, t) \delta(\underline{\Omega} - \underline{j}) \quad (64)$$

$$\delta = \begin{cases} \int_0^{\infty} \delta(\hat{\underline{\Omega}} - \underline{j}) d\Omega = 1 & \text{for } \hat{\underline{\Omega}} = \underline{j} \\ 0 & \text{for } \hat{\underline{\Omega}} \neq \underline{j} \end{cases} \quad (65)$$

This equation indicates that radiation transport is permitted only along the direction corresponding to the unit vector in the single direction of radiation propagation "y". Note also that the units for this "special, one-dimensional intensity" are:

$$\bar{I}_\lambda(\underline{x}, t) = \bar{I}_\lambda(y, t) [=] \frac{\text{Einstein}}{\text{m}^2 \text{s}} \quad \text{With} \\ \delta(\underline{\Omega} - \underline{j}) [=] \frac{1}{\text{sr}}$$

In this case, the Incident Radiation results:

$$G_\lambda(y, t) = \int_{\underline{\Omega}} I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}, t) d\Omega = \\ = \int_{\underline{\Omega}} \bar{I}_\lambda(\underline{x}, t) \delta(\underline{\Omega} - \underline{j}) d\Omega = \\ = \bar{I}_\lambda(y, t) \int_{\underline{\Omega}} \delta(\underline{\Omega} - \underline{j}) d\Omega = \bar{I}_\lambda(y, t) \quad (66)$$

because $\bar{I}_\lambda(\underline{x}, t)$ is independent of Ω and the integral of the delta function is equal to one. Then, for one-dimensional, one directional models:

$$\bar{I}_\lambda(y, t) = G_\lambda(y, t) \quad (67)$$

The LVRPA for the photolytic reaction is obtained from:

$$e_\lambda^{a,D}(y, t) = \kappa_{D,\lambda} G_\lambda(y, t) = \\ = \kappa_{D,\lambda}(t) G_{w,\lambda} \exp[-\kappa_{T,\lambda}(t)y] \quad (68)$$

In Eq. (68) $\kappa_{D,\lambda}$ is the absorption coefficient of 2,4-D exclusively. The boundary condition for Eq. (68) is the Incident Radiation at $y = 0$. It can be precisely evaluated with actinometer measurements. Potassium ferrioxalate was used according to the operating conditions reported by Murov [Murov *et al.*, 1993]. According to Eq. (9) a mass balance for the well-stirred, isothermal, batch reactor applied to the actinometer reaction gives for the reaction product (Fe^{2+}):

$$\frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}(t)}{dt} = \langle R_{\text{Hom},i}(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} = \Phi_\lambda^{Ac} \langle e_\lambda^{a,Ac}(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} \quad (69)$$

$$\langle e_\lambda^{a,Ac}(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} = \\ = \frac{1}{V_R/A_R} \int_0^{V_R/A_R} \kappa_{Ac,\lambda}(t) G_{w,\lambda} \exp[-\kappa_{T,\lambda}(t)y] dy \quad (70)$$

V_R/A_R is the radiation path. Note that attenuation is influenced by the total absorption coefficient ($\kappa_T = \kappa_{Ac} + \kappa_{\text{Fe}^{2+}}$) but the reaction rate for the product formation is influenced by the absorption coefficient of the reactant exclusively (κ_{Ac}). Also note that both absorption coefficients are a function of t , because always $\kappa_i = \kappa_i^* C_i$ and C_i for both, Fe^{3+} and Fe^{2+} , changes with the reaction evolution. Integrating Eq. (70) and substituting the results into Eq. (69):

$$\frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} = \Phi_\lambda^{Ac} \frac{A_R G_{w,\lambda}}{V_R} \frac{\kappa_{Ac,\lambda}(t)}{\kappa_{T,\lambda}(t)} \times \\ \{1 - \exp[-\kappa_{T,\lambda}(t)(V_R/A_R)]\} \quad (71)$$

In Eq. (71) Ac is the reactant (Fe^{3+}) and the reaction product is Fe^{2+} . In the batch reactor, for not too high reactant conversions the plot of Fe^{2+} vs. time gives a straight line. At $t \rightarrow 0$, $(dC_{\text{Fe}^{2+}}/dt)_{t \rightarrow 0} = m_{Ac}^0$ is the slope of such a straight line. At time $\rightarrow 0$, the following equation holds:

$$m_{Ac}^0 = \Phi_\lambda^{Ac} \frac{A_R G_{w,\lambda}}{V_R} \quad (72)$$

Eq. (72) is valid because (i) when $t \rightarrow 0$, $\kappa_{\text{Fe}^{2+},\lambda} = \kappa_{\text{Fe}^{2+},\lambda}^* C_{\text{Fe}^{2+}} \equiv 0$ (the reaction product) and (ii) at $\lambda = 253.7 \text{ nm}$, $\kappa_{T,\lambda} \equiv \kappa_{Ac,\lambda}$ for this actinometer is very large. From the experimental results:

$$G_{w,\lambda} = \left(\frac{V_R}{\Phi_{\lambda}^{Ac} A_R} \right) \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{C_{Fe^{2+}} - C_{Fe^{2+}}^0}{t - 0} \right) = \left(\frac{V_R}{\Phi_{\lambda}^{Ac} A_R} \right) m_{Ac}^0 \quad (73)$$

VI.1.2 2,4-D Mass Balance

The reactor operates under the following conditions: (i) perfect mixing and (ii) isothermal performance. The mass balance [Eq. (9)] gives:

$$\frac{dC_D(t)}{dt} = \langle R_{D,\lambda}(y, t) \rangle_{V_R/A_R} \quad C_D(t=0) = C_D^0 \quad (74)$$

The radiation field is not uniform and consequently the LVRPA is a function of y and so is R_D . Then, in Eq. (74) an average reaction rate has been defined according to:

$$\langle R_{D,\lambda}(y, t) \rangle_{V_R/A_R} = \frac{A_R}{V_R} \int_0^{V_R/A_R} R_D(y, t) dy \quad (75)$$

An expression for the local reaction rate is still unknown. It was proposed the following general and perhaps too simple relationship:

$$R_{D,\lambda}(y, t) = -\Phi_{D,\lambda} [e_{\lambda}^{a,D}(y, t)]^n [C_D(t)]^m \quad (76)$$

As it will become clear further ahead, in Eq. (76), within the limits of the performed work, $\Phi_{D,\lambda}$ is an overall quantum yield for the decomposition of 2,4-D. Employing Eq. (68) the average reaction rate results:

$$\begin{aligned} \langle R_{D,\lambda}(y, t) \rangle_{V_R/A_R} &= \\ &= -\Phi_{D,\lambda} \frac{A_R}{V_R} \int_0^{V_R/A_R} \left\{ \kappa_{D,\lambda}(t) G_{w,\lambda} \times \right. \\ &\quad \left. \exp[-\kappa_{T,\lambda}(t)y] \right\}^n [C_D(t)]^m dy \quad (77) \end{aligned}$$

Substituting into the mass balance:

$$\frac{dC_D(t)}{dt} = -\frac{A_R}{V_R} \Phi_{D,\lambda} (G_{w,\lambda})^n (\kappa_{D,\lambda}(t))^n [C_D(t)]^m \times \int_0^{V_R/A_R} \left\{ \exp[-\kappa_{T,\lambda}(t)y] \right\}^n dy \quad (78)$$

Since in Eq. (78) the concentration of 2,4-D is uniform it was possible to take it out of the integral. Integrating the right hand side of Eq. (78):

$$\frac{dC_D(t)}{dt} = -\frac{A_R}{V_R} \Phi_{D,\lambda} (G_{w,\lambda})^n \frac{(\kappa_{D,\lambda}(t))^n}{\kappa_{T,\lambda}(t)^n} [C_D(t)]^m \times \left\{ 1 - \exp[-\kappa_{T,\lambda}(t)n(V_R/A_R)] \right\} \quad (79)$$

This ordinary differential equation must be solved with the initial condition indicated in Eq. (74). Note that due to the required averaging procedure, the reaction order with respect to the LVRPA (n) has a rather complex relationship with respect to the time rate of change of concentrations. **Since this averaging procedure is required every time that the radiation field is not uniform, in photochemical reactors, graphical methods to obtain this reaction order are useless.** The exception could be the case of very weak radiation absorption.

VI.1.3 Absorption Coefficients

Eq. (79) needs two optical parameters that must be obtained from independent measurements. The 2,4-D absorption coefficient can be obtained from standard measurements. The data for 253.7 nm produced a value of the molar *Napierian* absorptivity of 409 L mole⁻¹ cm⁻¹. Then, from Beer's equation:

$$\kappa_{D,\lambda} = \kappa_{D,\lambda}^* C_D \quad (80)$$

To obtain the total absorption coefficient (a mixture of reactant and reaction products) it was proposed:

$$\kappa_{T,\lambda}(t) = \kappa_{D,\lambda}^* C_D(t) + \kappa_{Pr,\lambda}^* C_{Pr}(t) \quad (81)$$

The "unknown-products" hypothetical concentration can be expressed in terms of the 2,4-D instantaneous concentration:

$$\kappa_{T,\lambda}(t) = \kappa_{D,\lambda}^* C_D(t) + \kappa_{Pr,\lambda}^* [C_D^0 - C_D(t)] \quad (82)$$

$$\kappa_{T,\lambda}(t) = [\kappa_{D,\lambda}^* - \kappa_{Pr,\lambda}^*] C_D(t) + \kappa_{Pr,\lambda}^* C_D^0 \quad (83)$$

In Eq. (83) only one parameter is unknown. Values of $\kappa_{T,\lambda}$ as a function of $C_D(t)$ were obtained (with spectrophotometric measurements) from all the experimental decomposition runs at 253.7 nm. Applying a linear regression to the experimental points and expressing $\kappa_{T,\lambda}$ in cm^{-1} and $C_D(t)$ in ppm, the following empirical correlation was obtained:

$$\kappa_{T,\lambda}(t) = 0.0197 C_D^0 - [0.03755 - 0.0197] C_D(t) \quad (84)$$

VI.1.4. Parameter Evaluation

It is now possible to obtain the kinetic parameters from the experimental data and the proposed kinetic model in Eq. (79). We have three unknowns: the quantum yield, and the exponents "m" and "n". The whole model was fed to a multiparameter, non-linear regression algorithm that is coupled with an optimization program according to the Marquardt method [Marquardt, 1963].

The regression program gave the following values for the exponents: $n \cong 1$ and $m \cong 0$. With these estimations, at 25 C and 253.7 nm, the following kinetic equation was obtained:

$$R_{D,\lambda}(y, t) = -0.0262 e_{\lambda}^{a,D}(y, t) \quad (85)$$

Eq. (85) indicates that at 253.7 nm, and for the explored range of concentrations, the overall quantum yield is 2.62%, which is a rather low value. This equation also indicated that the dependence upon the

2,4-D concentration is completely accounted for with the concentration dependence of the LVRPA. However, this result should not be interpreted as zero order dependence with respect to 2,4-D concentration because it participates in two parts of the variable $e_{\lambda}^{a,D}$. From Eqs. (79), (80) and (81) it can be seen that the LVRPA bears a direct linear dependence with the 2,4-D concentration [Eqs. (79) and (80)] and a decreasing exponential dependence with the total absorption coefficient that includes the 2,4-D concentration [Eqs. (79) and (81)]. The inner filtering effect produced by the reaction products is also taken into account by the exponential term.

VI.2. Reactor Analysis

A pilot-plant scale, tubular (annular configuration) photoreactor for the direct photolysis of 2,4-D has been modeled [Martín *et al.*, 1997]. A tubular germicidal lamp was placed at the reactor centerline. This reactor can be used to test, with a very different reactor geometry, the kinetic expression previously developed in the cylindrical, batch laboratory reactor irradiated from its bottom and to validate the annular reactor modeling for the 2,4-D photolysis. Note that the radiation distribution and consequently the field of reaction rates in one and the other system are very different.

It is well known that modeling can be done in two different forms: (i) the **design mode** [to calculate the size (or reaction time) of the reactor for a defined performance] or (ii) the **predictive mode** (to predict the performance of a prescribed reactor). The second approach will be illustrated here. With this approach, the reactor dimensions, the lamp dimensions and its operating characteristics are pre-established conditions. The design mode uses the same methodology but must iterate with different lamp and reactor sizes until the desired performance is satisfied. Iteration is needed because normally, lamp sizes and lamp output powers can not be changed in a continuous manner and the design must

use what is available in the market. Since the reaction is quite slow, the annular reactor will be operated inside a batch recycling system.

VI.2.1. Proposed reactor (Pilot plant-scale)

Figures 1 and 3 provide a schematic representation of the employed reacting system. More details can be found in Table N° 1.

VI.2.2. Reactor Model

The reactor model was constructed according to the following sequence: (i) The annular reactor, *radiation distribution model* of Romero *et al.* [Romero *et al.*, 1983] was adapted for this particular set-up; (ii) The tubular lamp with voluminal and isotropic *radiation emission model* of Irazoqui *et al.* [Irazoqui *et al.*, 1973] was applied to this system (it is a refinement of the model described in section V); (iii) A *mass balance* for an actinometric reaction carried out in a tubular reactor inside the loop of a recycling system was adapted from Martín *et al.* [Martín *et al.*, 1996], and (iv) To verify the radiation model, actinometer experiments were performed in the reactor to compare theoretical predictions with actual results. This procedure permitted to verify the quality of the radiation emission model for the lamp and the radiation distribution model for the annular reactor. Afterwards, for the photolytic reactor employing 2,4-D the following sequence was followed: (1) A *species mass balance* for a tubular reactor inside

the recycling system was written according to Eq. (15); (2) The *kinetic expression* given by Eq. (85) was incorporated into this mass balance; (3) The *radiation model* previously validated was used to predict the LVRPA in the kinetic expression [Eq. (85)]; (4) *Radiation absorption by reaction products* was incorporated into the radiation model according to the empirical expression represented by Eq. (84); (5) Time evolution concentrations of the 2,4-D in the recycling system were predicted using steps (1), (2), (3) and (4); and (6) Experimental 2,4-D concentrations in the pilot plant reactor were compared with theoretical predictions.

VI.2.3. Radiation Field

For a homogeneous medium the radiation distribution is obtained by solving Eq. (34) with the following boundary condition:

$$I_{\lambda, \Omega}(s = 0) = I_{\lambda, \Omega}^0 \quad (86)$$

The boundary condition was obtained from the Extended Source with Voluminal and Isotropic Emission model [Cassano *et al.*, 1995], according to:

$$I_{\lambda}^0[\underline{x}, \underline{\Omega}(\theta, \phi)] = \frac{P_{\lambda} Y_{R, \lambda}(\underline{\Omega}) (R_L^2 - r^2 \sin^2 \phi)^{\frac{1}{2}}}{2\pi^2 R_L^2 L_L \sin \theta} \quad (87)$$

Figure 7 illustrates the principal variables. P_{λ} is the corresponding output power for the useful lamp length and $Y_{R, \lambda}(\underline{\Omega})$ is the compounded transmission coefficient of the reactor wall (internal absorption plus interfacial reflections). This equation is valid for arc type lamps that have transparent walls, as it is the case of the germicidal lamps employed in this work. It permits the inclusion of all lamp characteristics and the reactor and lamp geometric arrangement into the design of the reactor. The solution of Eq. (34) provides values of the radiation intensity as a function of position (r, z) and direction (θ, ϕ). Once I_{λ} is known, the Inci-

Table N° 1

	Parameter	Value	
Reactor	Irradiated length	48 cm	
	Pyrex®	Outside diameter	6.03 cm
	Suprasil®	Inside diameter	4.45 cm
LAMP		Irradiated volume	624 cm ³
	Philips TUV	Input power	30 W
	$\lambda = 253.7$ nm	Output power	9 W
Reservoir		Nominal length	89.5 cm
		Diameter	2.6 cm
		Volume	6000 cm ³

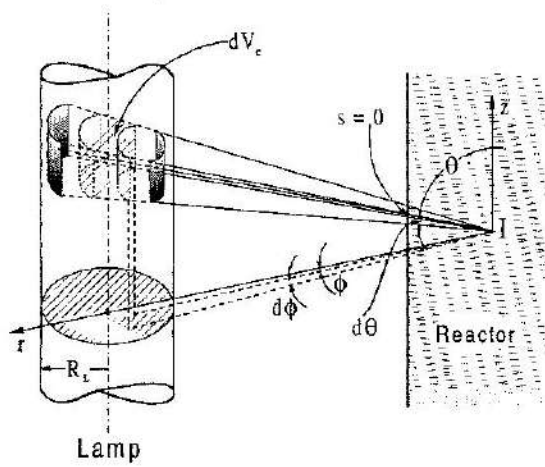


Fig. 7. The Extended Source with Voluminal and Isotropic Emission model. Adapted from (28).

dent Radiation and the LVRPA can be obtained from Eqs. (36) and (38). Since monochromatic radiation is employed, no integration over wavelength is needed. The final equation for calculating the LVRPA is:

$$e_{\lambda}^3(\underline{x}, t) = \frac{\kappa_{i,\lambda}(\underline{x}, t) Y_{R,\lambda}(\underline{\Omega}) P_{\lambda}}{2\pi^2 R_L^2 L_L} \times$$

$$\int_{\phi_1}^{\phi_2} d\phi \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta (R_L^2 - r^2 \sin^2 \phi)^{1/2} \times$$

$$\exp \left[-\kappa_{\tau,\lambda} \left(\frac{r \cos \phi - (r^2 \cos^2 \phi - (r^2 - R_L^2))^{1/2}}{\sin \theta} \right) \right] \quad (88)$$

The integration limits for \$\theta\$ and \$\phi\$ for the case of the annular reactor (Fig. 8), were derived by Irazoqui *et al.* [Irazoqui *et al.*, 1973]:

$$\theta_1(\phi) = \tan^{-1} \left\{ \frac{r \cos \phi - [r^2 (\cos^2 \phi - 1) + R_L^2]^{1/2}}{(L_L - z)} \right\} \quad (89)$$

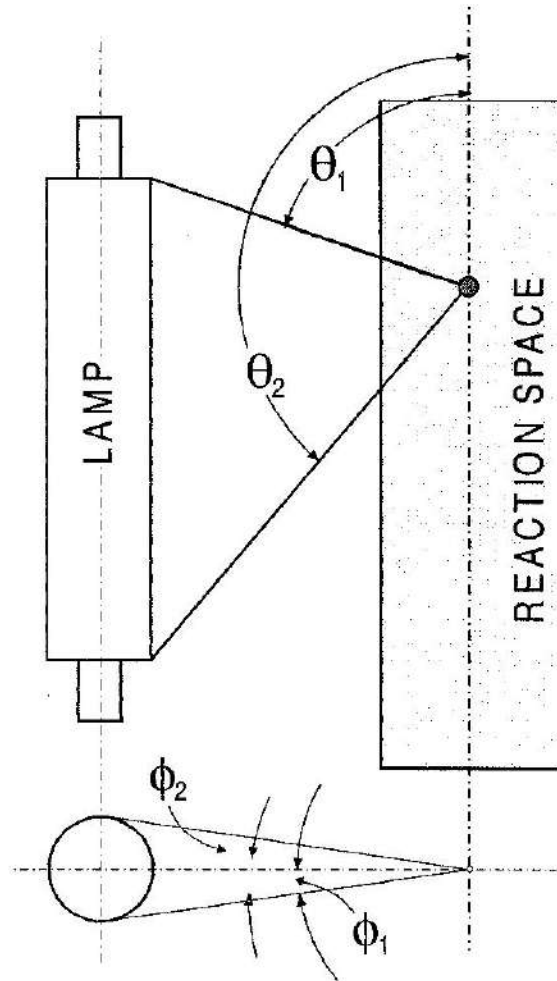


Fig. 8. The integration limits for \$\theta\$ and \$\phi\$ angles.

$$\theta_2(\phi) = \tan^{-1} \left\{ \frac{r \cos \phi - [r^2 (\cos^2 \phi - 1) + R_L^2]^{1/2}}{-z} \right\} \quad (90)$$

$$-\phi_1 = \phi_2 = \cos^{-1} \left[\frac{(r^2 - R_L^2)^{1/2}}{r} \right] \quad (91)$$

It must be noticed that the exponential term (attenuation) uses the reacting medium *total absorption coefficient* while only the *reactant absorption coefficient* in-

tervenes, with a linear effect, in the value of the LVRPA. Hence "i" stands for the reactant, while:

$$\kappa_{T,\lambda} = \sum_j \kappa_{j,\lambda} \quad (92)$$

and "j" stands for the reactant and any other component in the reacting medium.

The Actinometer Reaction in the Annular Reactor

The classic uranyl oxalate reaction was used [Murov *et al.*, 1993]. According to Eq. (15), under steady operating conditions, changes in concentration inside the recycling system are obtained from:

$$\left. \frac{dC_i(t)}{dt} \right]_{TR} = \frac{V_R}{V_{Total}} \langle R_{Hom,i}(r, z, t) \rangle_{V_R}$$

$$C_i(0) = C_i^0 \quad (93)$$

This equation is valid when: (1) the recirculation rate is very high and (2) the operation of the reactor is differential. For the actinometer reaction, with $i = Ac$:

$$R_{Hom,Ac}(r, z, t) = -\Phi_{Ac,\lambda} e_{\lambda}^{a,Ac}(r, z, t) \quad (94)$$

Recall that since the radiation field is not uniform in Eqs. (93) and (94) the reaction rate is a function not only of time but of position as well. Then, even for the differential reactor operation a volume average operation is required. For the actinometer reaction this average is easily computed because for conversions below 20%, the reaction rate is not a function of the oxalic acid concentration and the uranyl ion concentration remains constant (a sensitized reaction). Calculating the volume average of the LVRPA we get:

$$\langle e_{\lambda}^{a,Ac}(\underline{x}) \rangle_{V_R} = \frac{\kappa_{Ac,\lambda} Y_{R,\lambda} P_{\lambda}^{TR,0}}{\pi R_L^2 L_L V_R} \int_{r_{R,i}}^{r_{R,o}} r dr \times$$

$$\int_0^{L_R} dz \left\{ \int_{\phi_1}^{\phi_2} d\phi \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta (R_L^2 - r^2 \sin^2 \phi)^{1/2} \times \right.$$

$$\left. \exp \left[-\kappa_{Ac,\lambda} \left(\frac{r \cos \phi - (r^2 \cos^2 \phi - (r^2 - R_{R,i}^2))^{1/2}}{\sin \theta} \right) \right] \right\} \quad (95)$$

Molar absorptivities to calculate $\kappa_{Ac,\lambda}$ can be measured in the spectrophotometer and the quantum yield at 253.7 nm can be taken from Murov *et al.* [Murov *et al.*, 1993]. To validate the radiation model, results obtained from of Eq. (95) must be compared with experiments. From Eqs. (93) and (94) and after integration:

$$\langle e_{\lambda}^{a,Ac} \rangle_{Exp.} = \frac{[C_{Ac}^0 - C_{Ac}(t)]}{(t-0)} \frac{V_{Total}}{V_R} \frac{1}{\Phi_{Ac,\lambda}} \quad (96)$$

Experiments were carried out at three different uranyl sulfate concentrations: 0.005, 0.001 and 0.0005 M. Oxalic acid concentrations were 5 times larger always. Figure 9 shows the experimental

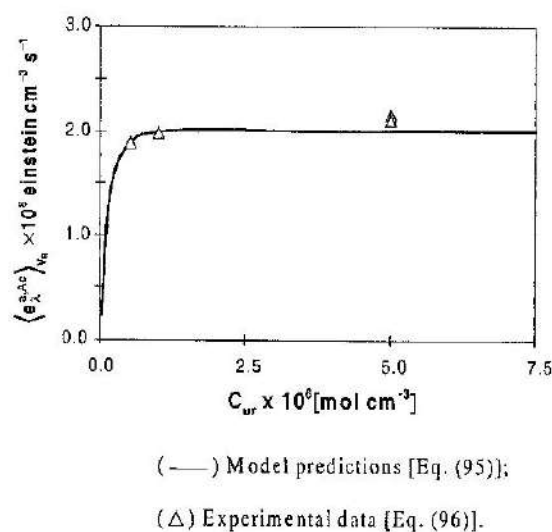


Fig. 9. Experimental verification of the radiation model. Adapted from [Martín *et al.*, 1997].

data [Eq. (96)]. The solid line corresponds to predictions from the radiation and reactor model [Eq. (95)]. The largest error was smaller than 8%. Since agreement is very good, one may conclude that the radiation field of the annular reactor has been precisely represented. Note that no adjustable parameters have been used.

VI.2.4. The Reactor Model for the 2,4-D Photolysis

Eq. (93) is the same for the actinometer than for the photolytic reaction, particularly when the reactor differential operation is fulfilled. If the reactor operation is not differential, Eq. (3) with inlet condition (4) and boundary conditions (5) and (6) must be used. Note that the simplified kinetic expression represented by Eq. (85) has the same form as Eq. (94). However, during the 2,4-D photolysis the radiation absorption characteristics of the reacting medium change. This is a very distinct phenomenon because: (i) the uranyl oxalate reaction is a photosensitized reaction and the radiation absorbing species is not consumed and (ii) conversely, not only the 2,4-D absorption coefficient changes but absorption by reaction products increases the total absorption coefficient above the initial value. This phenomenon produces an unavoidable coupling between the steady state radiation balance and the unsteady state mass balance (notice that due to the speed of propagation of the changes in the radiation field, the transient term in the RTE is always negligible). The total absorption coefficient can be obtained from Eq. (84). Then:

$$\frac{dC_D(t)}{dt} = \frac{V_R}{V_{Total}} \langle R_{Hom,D}(r, z, t) \rangle_{V_R} \quad (97)$$

with the I.C. $C_D(t=0) = C_D^0$

And the reaction rate is:

$$\langle R_{Hom,D}(r, z, t) \rangle_{V_R} = -\Phi_{D,\lambda} \frac{1}{V_R} \int_{V_R} e_{\lambda}^{a,D}(r, z, t) dV \quad (98)$$

Inserting the LVRPA into Eq. (98) and substituting the result into Eq. (97) we obtain:

$$\frac{dC_D}{dt} = -\Phi_{D,\lambda} \frac{1}{V_{Total}} \left[\frac{P_{\lambda} Y_{R,\lambda} K_{D,\lambda}^* C_D(t)}{\pi R_L^2 L_L} \right] \times \int_{r_{R,i}}^{r_{R,o}} r dr \int_0^{L_R} dz \left\{ \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\phi \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta (R_L^2 - r^2 \sin^2 \phi)^{\frac{1}{2}} \times \exp \left[-K_{T,\lambda} \left(\frac{r \cos \phi - (r^2 \cos^2 \phi - (r^2 - r_{R,i}^2))^{\frac{1}{2}}}{\sin \theta} \right) \right] \right\} C_D(t=0) = C_D^0 \quad (99)$$

Integration of this equation provides the time evolution of the 2,4-D concentration. Notice that all the lamp characteristics are incorporated in the design. The mass balance and the volume average procedure indicated in the equations above are greatly simplified by the differential operation in the photochemical section of the reactor. Eq. (99) must be numerically solved. At each different time, the LVRPA must be calculated according to the existing concentrations. The most difficult and time-consuming step is the calculation of the Eq. (88) for each reaction condition.

Figure 10 shows the results for two initial concentrations. Solid lines correspond to predictions of the 2,4-D concentrations obtained from the solution of Eq. (99). Symbols correspond to experimental values. It can be seen that agreement is fairly good. The observed discrepancies, that in some cases produce an error as large as 15% are mainly due to the fact that the reaction kinetics of this very complex reaction has been modeled in terms of just one single variable (the 2,4-D concentration). Rigorously speaking, in the case of the 2,4-D reaction one should expect that: (i) more than

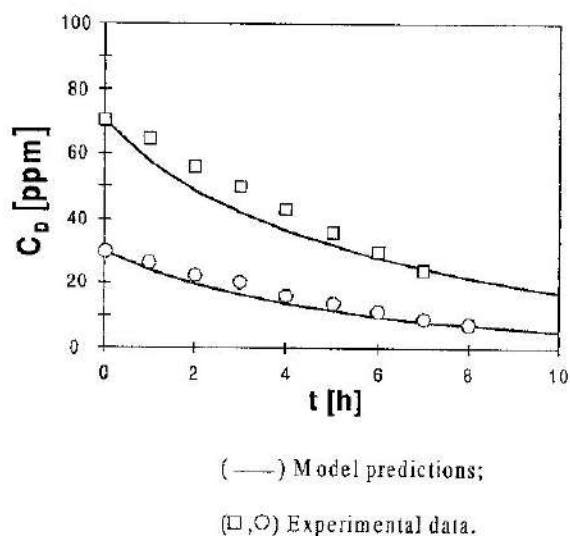


Fig. 10. 2,4-D concentration vs. time for two initial concentrations. Adapted from [Martín et al., 1997].

one reaction product may affect the radiation absorption of the reacting medium [Eq. (84)] and (ii) the proper reaction kinetics may be a function of other variable besides the LVRPA; for example, intermediate product concentrations [Eq. (85)].

The ideas described in this section can be easily extended to more complex reacting systems either from the chemistry point of view -for example to include the parallel oxidation reaction with hydrogen peroxide or ozone- or to deal with others lamp-reactor configurations. A comprehensive, tutorial review for homogeneous photochemical reactors has been published [Cassano et al., 1995] that provides most of the required methods.

VII. Heterogeneous systems. Application to quantum yield evaluation in slurry reactors

For the case of photocatalytic reactors employing solid semiconductors and trying to reach a compromise between length and clarity in a detailed application, it seems appropriate to concentrate the effort in describing all the reactor analysis concepts that must be developed to measure true quantum yields in heterogeneous

slurry photoreactors. This particular problem permits to show in a rather short extension, most of the main features of heterogeneous photocatalytic reactor modeling. Once the distribution of radiation inside reactors of different geometries is known (see for example, [Romero et al., 1997] for annular reactors and [Brandi et al., 1999] for flat plate reactors) basic concepts already available in the chemical reactor engineering literature [Froment and Bischoff, 1990] can be used to model others reaction and reactor types. A complex reaction scheme or mechanism can also be incorporated into the corresponding mass balance as it has been shown by Alfano et al. [Alfano et al., 1997] and Cabrera et al. [Cabrera et al., 1997 (b)]. A typical example of modeling a different reactor type has been recently published, dealing with a fluidized bed, photocatalytic reactor [Chiovetta et al., 2001].

The general methodology for modeling slurry photoreactors has been reviewed by Cassano and Alfano [Cassano and Alfano, 2000]. We will apply these concepts to the evaluation of absolute and true values of quantum yields.

VII.1. Definition of the problem

The monochromatic, overall, true initial quantum yield is defined as:

$$[\Phi_{\lambda}^0]_{\text{TRUE}} = \frac{\left\{ \left[\text{Rate of } \begin{cases} \text{disappearance} \\ \text{appearance} \end{cases} \text{ of compound "i"} (\bar{x}, t) \right]_{\lambda}^{t \rightarrow 0} \right\}_{\text{VR-AVER}}}{\left\{ \left[\text{Rate of photon absorption by the catalyst} (\bar{x}, t) \right]_{\lambda} \right\}_{\text{VR-AVER}}} = \frac{\left[\langle R_i \rangle_{\text{VR}}^0 \right]_{\text{EXPER}}}{\left[\langle e_{\lambda}^a \rangle_{\text{VR}} \right]_{\text{CALC}}} \quad (100)$$

The volume average of LVRPA is very difficult to measure. However, employing rigorous mathematical modeling of

photocatalytic slurry reactors it can be precisely calculated [Brandi *et al.*, 2000 (a); Brandi *et al.*, 2000 (b)]. Consequently, in Eq. (100): (i) the numerator is the reactor volume-average of the reaction rate measured at initial conditions (the result of an experimental determination), (ii) the denominator is the reactor volume-average of the **calculated** spatial distribution of the LVRPA, and (iii) the LVRPA is calculated solving the Radiative Transfer Equation (RTE) employing catalyst optical properties and light intensities arriving at the reactor window for radiation entrance, both independently measured.

Quantum yields are not unique values unless several operating conditions are precisely defined, for example:

1. Concerning the employed radiation: (1.1) wavelength must be monochromatic and (1.2) the employed range of radiation intensities must be defined because of the existence of different reaction order dependencies at different irradiation rates.

2. Concerning the reaction environment, several conditions must be fixed: (2.1) temperature, (2.2) pH, (2.3) substrate initial concentration, and (2.4) quality of the "reactants" that are employed because impurities affect the photocatalytic rates.

3. Concerning the oxidative path: operating conditions must ensure excess oxygen concentration over the stoichiometric demand during the full course of the reaction.

4. Concerning the catalyst we must define: (4.1) catalyst variety and (4.2) catalyst concentration.

Additionally, to facilitate comparisons, quantum yields should be measured at substrate and catalyst concentrations where the reaction rate shows zero order dependence with respect to both variables.

VII.2. Methodology

To develop a rigorous model of a photocatalytic slurry reactor several steps were necessary. They are briefly described below.

1. To study scattering effects by solid particles in a fluid and adapt previous existing methods in generalized transport theory (the Discrete Ordinate Method or DOM) [Duderstadt and Martin, 1979] to solve the RTE [Alfano *et al.*, 1995].

2. To develop a laboratory reactor that permits the easiest solution of the RTE employing the DOM [Cabrera *et al.*, 1994]. It consists of a flat plate configuration (a cylinder irradiated from one of its circular surfaces).

3. To develop special methods to measure monochromatic specific (per unit catalyst mass) absorption (κ_{λ}^*) and scattering (σ_{λ}^*) coefficients of titanium dioxide slurries and obtain values for different catalysts and for the wavelength range between 295 and 395 nm [Cabrera *et al.*, 1996].

4. To develop precise methods for obtaining intrinsic kinetic data in a batch reactor with recycle [Alfano *et al.*, 1997; Cabrera *et al.*, 1997 (b)]. It includes a model for radiation absorption by a *material particle* (in the continuous mechanics definition) made of catalytic particles and the fluid. The model has the ability of separating and calculating radiation absorption by any of the two phases. Thus, parallel photolysis can be also handled.

5. To include effects of reactor wall properties into the incident radiation intensities corresponding to the boundary condition for radiation entrance. The model includes internal absorption and interfacial reflectivities [Brandi *et al.*, 1999].

6. To characterize and model the problem of reactor window fouling by titanium dioxide [Brandi *et al.*, 1999].

7. To select the best phase function for radiation scattering by titanium dioxide [Brandi *et al.*, 1999].

8. To obtain direct and precise experimental verification of the quality of the results obtained with the numerical solution of the RTE with the DOM [Brandi *et al.*, 2000 (a); Brandi *et al.*, 2000 (b)]. For catalyst loadings above 0.25 g/L, errors were never larger than 5%.

VII.3. Selection of a reactor

At this point we should decide on the experimental reactor to be used. Cabrera *et al.* [Cabrera *et al.*, 1994] proposed a new experimental reactor that --with a few changes-- has been also successfully used for detailed kinetic studies. Figure 11 gives a schematic description of the device. It is made of the following parts:

1. A cylindrical reactor with two flat windows made of good quality Pyrex glass (alternatively, one of them may be made of Suprasil quality quartz). The window for radiation entrance --either glass or quartz-- must be modified; its external side upon abrasion with HF has the texture of ground glass. The reactor has an optical path (L_R) sufficiently large to ensure that no radiation is arriving at the flat plate facing the window of radiation entrance. With a length of 10 cm, the reactor volume is 212 cm³. Illuminating the reactor through the modified window produces diffuse irradiation inside (the irradiation boundary condition) which greatly simplifies the radiation model (Fig. 11).

2. A tubular UV lamp of well-known characteristics: output power, radiation spectral distribution of its output energy and geometrical dimensions. It is a 360 W, UA3-UVIARC lamp, from G.E. Its operation can be continuously monitored with a W-A-V meter. This lamp has significant peaks of emission at 313 and 365 nm.

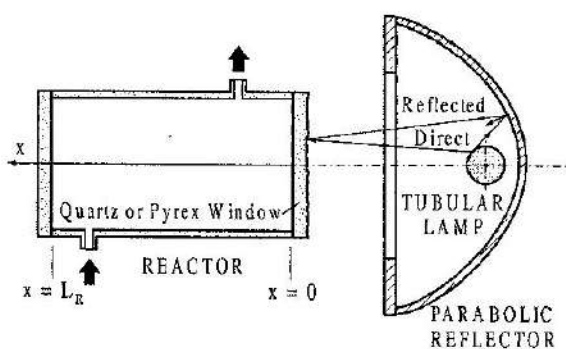


Fig. 11. Schematic description of the unidimensional photocatalytic reactor. Adapted from [Alfano *et al.*, 1997].

3. A cylindrical reflector of parabolic cross-section with well-known reflecting properties (Alzak[®] from Alcoa) and well-defined geometrical dimensions. The lamp is placed at its focal axis and the distance from the reflector to the reactor is precisely measured and controlled.

4. Monochromatic light was obtained by interposing in the radiation bundles trajectories narrow band interference filters (peaks at 313 nm and 365 nm). To protect the filters, an infrared absorbing filter was placed between the lamp and the interference filter holder.

5. A shutter placed in front of the reactor window permitted to decide on the exact starting time of the reaction once steady state conditions had been reached.

6. A calibrated photodiode detector with a filter connected by means of a quartz optical fiber to an UV radiometer was placed by the reactor window opposite to the one of radiation entrance. It permitted monitoring of the lamp operation and the conditions of both reactor windows as a consequence of the unavoidable fouling produced by Degussa P 25 titanium dioxide.

The reacting system was operated inside the loop of a batch recycling arrangement (Fig. 12) with provisions for: (1) a storage tank made of glass with a volume of 2100 cm³, (2) an all glass and Teflon recirculating pump with high flowrate capacity, (3) a device for the exact positioning of the reactor and the reflector (with the lamp), (4) a temperature control system, (5)

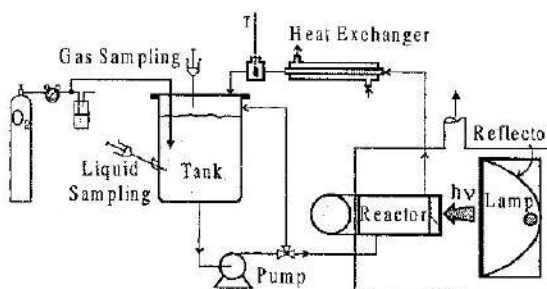


Fig. 12. Flow sheet of the experimental device. Adapted from [Cassano and Alfano, 2000].

a continuous feed for oxygen, (6) two sampling ports in the tank: for the headspace and for the liquid, (7) a stirring system for the tank, and (8) an exhausting system.

A laboratory reactor must be constructed in such a way that an exact analysis of the experimental results should be simplified as much as possible. This experimental device has four important features for its modeling: (1) the tank volume is significantly larger than the reactor volume, (2) the pump has a high flowrate; thus in the reactor, conversion per pass will be very small, (3) irradiation at the inside face of the reactor window is diffuse which means that azimuthal symmetry for the direction of radiation propagation inside the reactor will be achieved, and (4) no radiation arrives at the opposite face of the reactor plate and consequently there is no radiation reflection on this face. The first two characteristics simplify the mass balance and the other two have the same effect on the radiation balance.

VII.4. Calculating procedure for the reaction rate

Consider the case represented in Figure 12. From Eq. (1), a local mass balance for the *i*-component in the liquid where there is no chemical reaction (no parallel photolysis) is:

$$\frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot \underline{N}_i = 0 \quad (101)$$

This equation can be integrated over the whole liquid volume of the system ($V_{L,T}$) that, in principle, is different from the total volume of the suspension (liquid + solid) ($V_{Tot} = V_{Tk} + V_R = V_{L,T} + V_{S,T}$):

$$\int_{V_{L,T}} \frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} dV + \int_{V_{L,T}} \underline{\nabla} \cdot \underline{N}_i dV = 0 \quad (102)$$

Note that V_{Tk} includes all volumes in the system that are not the photocatalytic reactor volume. Since the total volume is fixed (integration limits are not a function of time):

$$\int_{V_{L,T}} \frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} dV = \frac{d}{dt} \int_{V_{L,T}} C_i(\underline{x}, t) dV \quad (103)$$

The second integral can be divided in two parts: (i) one comprising the liquid volume of the reactor and (ii) the other comprising the liquid volume of the tank. In the first part we can apply the definition of an average concentration and in the second we must recognize that the concentration of the tank is uniform. Since:

$$\langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,R}} = \frac{1}{V_{L,R}} \int_{V_{L,R}} C_i(\underline{x}, t) dV \quad (104)$$

$$\int_{V_{L,T}} \frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} dV = V_{L,R} \frac{d}{dt} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,R}} + V_{L,Tk} \left. \frac{dC_i(t)}{dt} \right|_{Tk} \quad (105)$$

In Eq. (105), $\langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,R}}$ is the reactor liquid volume averaged concentration of component *i*. In V_{Tk} - a well stirred system - since there is no chemical reaction, $C_i(\underline{x}, t)$ is uniform and was directly taken out of the volume integral.

On its turn, the second volume integral of Eq. (102) can be transformed into a surface integral (with the Divergence theorem). Then, applying the definition of the molar flux [Bird *et al.*, 2002 p. 537] it can be written as:

$$\int_{V_{L,T}} \underline{\nabla} \cdot \underline{N}_i dV = \int_{A_{S,T}} \left[\underbrace{J_i(\underline{x}, t)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{C_i(\underline{x}, t) \underline{v}}_{\text{Convection}} \right] \cdot \underline{n}_L dA \quad (106)$$

We have considered that $A_{L,T} = A_{S,T}$; i.e., the total interfacial area of the liquid is equal to the total interfacial area of the solid. Noting that fluxes are different from zero only at permeable solid surfaces, in a closed system the only permeable surfaces are those corresponding to the catalyst. In Eq. (106) \underline{v} is the mass averaged liquid velocity. Substituting Eqs. (105) and (106) into Eq. (102):

$$\begin{aligned}
 V_{L,R} \frac{d}{dt} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,R}} + V_{L,Tk} \frac{dC_i(t)}{dt} = \\
 = -A_{S,T} \langle [J_i(\underline{x}, t)] \cdot \underline{n}_L \rangle_{A_{S,T}} - \\
 - \int_{A_{S,T}} C_i(\underline{x}, t) \underline{v} \cdot \underline{n}_L dA \quad (107)
 \end{aligned}$$

In Eq. (107) $\langle [J_i(\underline{x}, t)] \cdot \underline{n}_L \rangle_{A_{S,T}}$ is "the total liquid-solid particles interface, averaged, molar diffusive flux of component *i*". Note that $A_{S,T} = A_{S,R} + A_{S,Tk}$. The second term of the right hand side of Eq. (107) is zero because at the catalyst interface convective fluxes are zero. On the other hand, from Eq. (18) the molar diffusive flux through the boundary layer at the liquid-solid interface must be equal to the reaction rate at the liquid-solid interface:

$$\begin{aligned}
 A_{S,T} \langle J_i(\underline{x}, t) \cdot \underline{n}_L \rangle_{A_{S,T}} = A_{S,R} \langle J_i(\underline{x}, t) \cdot \underline{n}_L \rangle_{A_{S,R}} = \\
 = -A_{S,R} \langle R_{Het,i}(\underline{x}, t) \rangle_{A_{S,R}} \quad (108)
 \end{aligned}$$

In Eq. (108) the molar flux at the solid-liquid interface is different from zero only at the permeable solid-liquid interface where there is chemical reaction; this means that this flux is different from zero only at $A_{S,R}$. Substituting Eq. (108) into Eq. (107):

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_L \frac{V_R}{V_{Tk}} \frac{d \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,R}}}{dt} + \varepsilon_L \frac{dC_i(t)}{dt} = \\
 = \frac{V_R}{V_{Tk}} a_v \langle R_{Het,i}(\underline{x}, t) \rangle_{A_{S,R}} \quad (109)
 \end{aligned}$$

In Eq. (109) the following definitions have been used:

$$\frac{V_{L,R}}{V_R} = \frac{V_{L,Tk}}{V_{Tk}} = \varepsilon_L \quad (110)$$

$$A_{S,R} = a_v V_R \quad (111)$$

where ε_L is the liquid hold-up in the system that is uniform throughout, and a_v is the catalytic surface area per unit suspension volume. Since $V_R/V_{Tk} < 1$ and the conversion

per path in the reactor $\left[\frac{d \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,R}}}{dt} \right]$ is very small (both being design conditions):

$$\varepsilon_L \frac{dC_i(t)}{dt} \Big|_{Tk} = \frac{V_R}{V_{Tk}} a_v \langle R_{Het,i}(\underline{x}, t) \rangle_{A_{S,R}} \quad (112)$$

Since:

$$a_v = S_g C_{mp} \quad (113)$$

the reaction rate per unit catalytic surface area results:

$$\begin{aligned}
 \langle R_{Het,i}(\underline{x}, t) \rangle_{A_{S,R}} = \\
 = \varepsilon_L \frac{1}{S_g C_{mp}} \frac{V_{Tk}}{V_R} \frac{dC_i(t)}{dt} \Big|_{Tk} \quad [=] \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \quad (114)
 \end{aligned}$$

When the same value per unit suspension volume is needed [for Eq. (100)] we must consider that (i) the cross sectional area corresponding to the irradiated flat plate reactor is constant (a design condition) and (ii) the catalyst concentration is uniform (well mixed system in the whole reactor volume; a established operating condition):

$$\begin{aligned}
 \langle R_{Het,i}(\underline{x}, t) \rangle_{V_R}^{Pseudo} = \langle R_{Het,i}(\underline{x}, t) \rangle_{L_R}^{Pseudo} = \\
 = \varepsilon_L \frac{V_{Tk}}{V_R} \frac{dC_i(t)}{dt} \Big|_{Tk} \quad [=] \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{ s}} \quad (115)
 \end{aligned}$$

In Eqs. (114) or (115) we need to measure dC_i/dt in the tank because all other values are known. Note that the above described conditions permitted to move from the average reaction rate over the surface area of

the solid catalyst to the average over the reactor volume; and for the one-dimensional model, to the average over the reactor length.

$$\langle R_{Het,i} \rangle_{AS,R} a_V = \langle R_{Het,i} \rangle_{V_R}^{Pseudo} = \langle R_{Het,i} \rangle_{L_R}^{Pseudo} \quad (116)$$

Eq. (115) can be integrated with the initial condition:

$$t = 0 \rightarrow C_i = C_i^0 \quad (117)$$

Eq. (115) provides the value of the numerator for Eq. (100). For calculating initial rates, the time rate of change of the substrate concentration must be calculated as $t \rightarrow 0$. It will be seen that this evaluation is greatly simplified for the conditions that will be defined for calculating quantum yields (Section VII.6).

VII.5. Photon absorption rate by a material particle of the suspension

At this point we would like to know the LVRPA by the solid and to be able to isolate this value even if the liquid would also absorb radiation. **To do this we need to model absorption by a material particle of the suspension.** In the continuum mechanics sense, a material point in space is a volume for which every property can be well defined by a single value (for example, temperature, density, concentration, etc.). Its size may be very large if the system is uniform and at equilibrium or very small if significant gradients are present. **For a catalytic suspension, it will be made of the liquid and the solid phases.** Let us consider a small volume V of the suspension space representing this material particle. This volume is located at a point in space \underline{x} (Fig. 13). Any point inside V can be defined in terms of a local reference frame $\underline{\zeta}$. The particles of many of the known varieties of titanium dioxide have a non-porous structure; then, absorption of radiation is produced in the particle volume through its bounding surface that is characterized by a

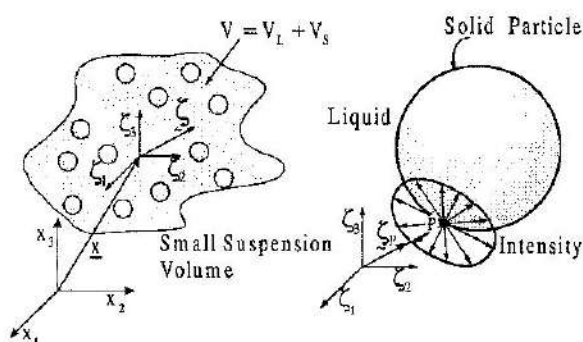


Fig. 13. Modeling of photon absorption by a material particle of the suspension. Adapted from [Cassano and Alfano, 2000].

unit normal vector \underline{n}_S , pointing outwards. The Net Radiation Flux is defined as follows:

$$\underline{q}_\lambda(\underline{x}, t) = \int_{\Omega} I_{\lambda,\Omega}(\underline{x}, t) \underline{\Omega} d\Omega \quad (118)$$

Note that the Net Radiation Flux is different for the Incident Radiation because here integration over the solid angle is made with a **vectorial** quantity. The normal component of the Radiation Flux is equal to the Incident Radiation only for one-directional radiation transport. At a given point on the surface of a catalytic particle radiation arrives from different directions in the surrounding space. This energy defines the Radiation Flux vector at point P inside this small volume that is given by:

$$\underline{q}_\lambda(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t) = \int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda,\Omega}(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t) \underline{\Omega} d\Omega \quad (119)$$

Part of this radiation may be reflected on the surface (scattered) and part may be absorbed. The flux that is going inside the particle and is absorbed at point P($\underline{x} + \underline{\zeta}_P$) on the differential surface dA of particle "n", at a time t and for a wavelength λ (actually between λ and $\lambda + d\lambda$) is:

$$de_{\lambda,Sn}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t) = \left[\underline{q}_\lambda(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t) \cdot \underline{n}_L \right] dA = \left[\int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda,\Omega}(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t) \underline{\Omega} \cdot \underline{n}_L d\Omega \right] dA \quad (120)$$

for all positive values of the dot product (fluxes that are not reflected).

If polychromatic radiation is used, Eq. (120) must be integrated over the wavelength interval of the useful radiation range of interest (λ_1 and λ_2), accounting for the overlapping wavelength regions of lamp emission, reactor wall transmission (absorption and reflection) and radiation absorbing catalytic species absorption coefficient. Considering the total external area of the solid particle A_{Sn} :

$$e_{\lambda,Sn}^a(\underline{x}, t) = \int_{A_{Sn}} dA \left[\int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda,\Omega}(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t) \underline{\Omega} \cdot \underline{n}_L \right] = \int_{A_{Sn}} dA \left[\underline{q}_{\lambda}(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t) \cdot \underline{n}_L \right] \quad (121)$$

According to Figure 13, \underline{n}_L (the outwardly directed normal to the liquid phase) = $-\underline{n}_S$ (the outwardly directed normal to the solid). Applying the Divergence theorem to Eq. (121) and thus transforming the surface integral into a volume one, we get:

$$e_{\lambda,Sn}^a(\underline{x}, t) = \int_{A_{Sn}} dA \left[\underline{q}_{\lambda}(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t) \cdot \underline{n}_S \right] = - \int_{V_{Sn}} dV \left[\underline{\nabla} \cdot \underline{q}_{\lambda}(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t) \right] \quad (122)$$

Following Ozisik [Ozisik, 1973, p. 251] we recall Eq. (46):

$$\frac{dI_{\lambda}}{ds} = \underline{\Omega} \cdot \underline{\nabla} I_{\lambda,\Omega} = \underline{\nabla} \cdot (\underline{\Omega} I_{\lambda,\Omega}) \quad (123)$$

Additionally, neglecting emission, we can multiply Eq. (47) by $d\Omega$ and integrate over the whole spherical space ($\Omega = 4\pi$). In- and out-scattering cancel out because:

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) d\Omega = 1 \quad \text{and} \quad \int_{\Omega=4\pi} d\Omega = 4\pi \quad (124)$$

Considering Eq. (118) and since the $\underline{\nabla}$ is independent of the solid angle, we have:

$$\int_{\Omega=4\pi} \underline{\nabla} \cdot (\underline{\Omega} I_{\lambda,\Omega}) d\Omega = \underline{\nabla} \cdot \underbrace{\int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda,\Omega} \underline{\Omega} d\Omega}_{\text{Radiation flux}} = \underline{\nabla} \cdot \underline{q}_{\lambda} = -\kappa_{\lambda} \underbrace{\int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda,\Omega} d\Omega}_{\text{Radiation Absorption}} \quad (125)$$

The last term in Eq. (125) can be substituted according to:

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{q}_{\lambda}(\underline{x}, t) = -e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) \quad (126)$$

where e_{λ}^a is the Local Volumetric Rate of Photon Absorption (the LVRPA). Had we included emission, the left-hand side of Eq. (126) would have represented the **net** absorption or **net** emission depending on whether it is negative or positive. In this case, we have considered only absorption by the reacting media. Applying Eq. (126) to the case described by Eq. (122), the monochromatic photon absorption rate for particle "n" results:

$$e_{\lambda,Sn}^a(\underline{x}, t) = \int_{V_{Sn}} dV e_{\lambda,S}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) \quad (127)$$

In Eq. (127) V_{Sn} is the volume of the "n" solid particle. We must now relate the LVRPA per particle, $e_{\lambda,Sn}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t)$, to the LVRPA by the suspension volume (liquid + solid), $e_{\lambda}^a(\underline{x}, t)$. The absorbed energy per unit wavelength interval, unit time and unit volume of the suspension (solid plus liquid) is by definition of an average value over the total volume:

$$e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) = \frac{1}{V} \int_V dV e_{\lambda}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) \quad (128)$$

V is the small suspension volume of the heterogeneous system (solid plus liquid) located at point \underline{x} . The right hand side of Eq. (128) can be divided in two parts: (i) the radiation energy absorbed by the liquid and (ii) that part of the absorbed radiation corresponding to the solid particles:

$$e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) = \frac{1}{V} \int_{V_L} dV e_{\lambda,L}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) + \frac{1}{V} \int_{V_S} dV e_{\lambda,S}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) \quad (129)$$

Absorption by the liquid
Absorption by the solid

Suppose that in the small volume V we have " N " solid photocatalytic particles; then, the right hand side of Eq. (129) can be changed according to:

$$e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) = \frac{1}{V} \int_{V_L} dV e_{\lambda,L}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) + \frac{1}{V} \left[\sum_{n=1}^N \int_{V_{Sn}} dV e_{\lambda,S}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) \right] \quad (130)$$

Absorption by one particle

Assuming that all particles are equal:

$$e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) = \frac{1}{V} \int_{V_L} dV e_{\lambda,L}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) + \frac{N}{V} \int_{V_{Sn}} dV e_{\lambda,S}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) = \varepsilon_L \left\langle e_{\lambda,L}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) \right\rangle_{V_L} + \frac{N_V}{\text{Number of particles per unit volume}} \int_{V_{Sn}} dV e_{\lambda,S}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) \quad (131)$$

Average value of absorption by the liquid phase
Absorption by one particle

In this equation ε_L is the liquid hold-up (V_L/V) and $N_V = N/V$ is the number of particles per unit suspension volume. Finally from Eqs. (127) and (131) we get:

$$\underbrace{e_{\lambda,S_n}^a(\underline{x}, t) N_V}_{\text{Absorption by the solid}} = \left[\underbrace{e_{\lambda}^a(\underline{x}, t)}_{\text{Total absorption}} - \varepsilon_L \left\langle e_{\lambda,L}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) \right\rangle_{V_L} \right] \quad (132)$$

Absorption by the liquid

If the liquid does not absorb radiation in the wavelength range under consideration, the second term of the right hand side is zero. Note that:

$$N_V (e_{\lambda,S_n}^a) = \text{Absorption by all solids in the material volume } V \quad (133)$$

However, if the liquid absorbs radiation, the complete Eq. (131) will be necessary to compute the radiation field inside the reactor. When this is the case, that part of the radiation absorbed by the liquid must be also incorporated into a **separate initiation rate for the reaction mechanism in the homogeneous phase**. Hence, when absorption by the liquid phase is present, both absorbents produce attenuation of radiation inside the reactor: the liquid and the solid. Then, to model the radiation field in the reactor, radiation attenuation produced by absorption (in both phases, with two separate absorption coefficients) and scattering (in and out) inside the system, must be fully incorporated using an equation that accounts for the addition of the four concomitant processes. Thus, attenuation is affected by the four phenomena (including in and out scattering as part of them) but each one of the different terms for absorption (by the fluid and by the solid) defines a different activation step. Activation of the solid is the only one that is needed to formulate the photocatalytic initiation step. When the liquid is transparent, Eq. (132) indicates that the solution provided by the RTE in terms of the absorption and scattering coefficients of the suspension, can provide, directly, the value of the photon absorption rate by solid particles. Consequently, if the liquid is transparent:

$$\underbrace{e_{\lambda,S_n}^a(\underline{x}, t)}_{\text{Absorption by the solid particles}} = N_V e_{\lambda,S_n}^a(\underline{x}, t) = \underbrace{e_{\lambda}^a(\underline{x}, t)}_{\text{Solution of the RTE}} \left[\frac{\text{einstein}}{\text{cm}^3 \text{ s}} \right] \quad (134)$$

VII.6. Calculating procedure for the LVRPA

In order to apply Eq. (134) we need to solve the RTE [Eq. (47)] for this particular reactor set up. As shown by Alfano *et al.* [Alfano *et al.*, 1995] and Cabrera *et al.* [Cabrera *et al.*, 1994] the radiation field of this reactor can be modeled with a one-dimensional — one-directional radiation model and rather simple boundary conditions (Fig. 14). Hence, with azimuthal symmetry derived from the diffuse emission at $x = 0$, since:

$$\frac{d}{ds} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{dx}{ds} = \mu \frac{\partial}{\partial x} \quad \text{with } \mu = \cos\theta \quad (135)$$

We obtain:

$$\begin{aligned} &\mu \frac{\partial I_\lambda(x, \mu)}{\partial x} + (\kappa_\lambda + \sigma_\lambda) I_\lambda(x, \mu) = \\ &= \frac{\sigma_\lambda}{2} \int_{\mu=-1}^{\mu=1} I_\lambda(x, \mu') p(\mu, \mu') d\mu' \end{aligned} \quad (136)$$

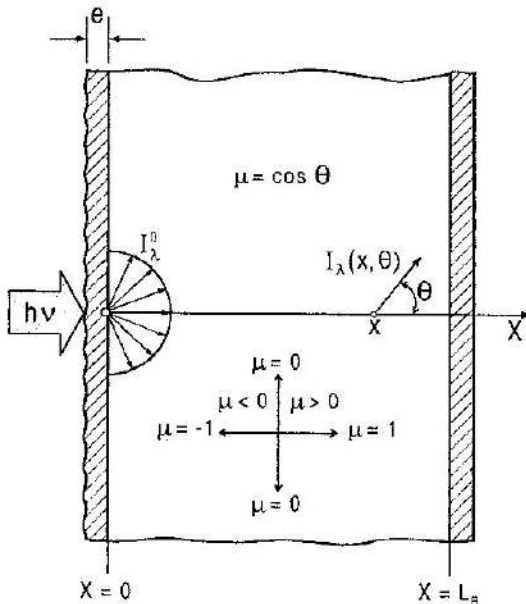


Fig. 14. Radiation field modeling of the one-dimensional, one-directional photoreactor. Adapted from [Cabrera *et al.*, 1996; Cassano and Alfano, 2000].

And the following boundary conditions:

$$I_\lambda(0, \mu) = I_\lambda^0 \quad \mu > 0 \quad (137)$$

$$I_\lambda(L_R, \mu) = 0 \quad \mu < 0 \quad (138)$$

Just one spatial coordinate (x) and one angle (θ) are needed to describe radiation transport in this reactor. Diffuse radiation permit to consider incoming intensities independent of direction [Eq. (137)]. Eq. (138) profits by the fact that no radiation is arriving at $x = L_R$ that translated into zero reflection at that face of the reactor. At this point we need the value of I_λ^0 . It can be obtained by two different approaches:

1. With an emission model for the tubular lamp and the parabolic reflector [Alfano *et al.*, 1985; Alfano *et al.*, 1986 (a) and 1986 (b)]. This model, with no adjustable parameters, permits to calculate radiation intensities at any point on the reactor window if the lamp and reflector characteristics and geometric dimensions are known. It takes into account both direct and reflected radiation. These intensities can then be transformed into fluxes [Eq. (118)] and both contributions added at $x = 0 - e$ (with e being the wall thickness). It was found that, with the adopted arrangement, radiation fluxes were fairly uniform on the surface of radiation entrance. They were, however, averaged over the surface of the window, affected by the experimentally measured wall transmission coefficient and transformed into direction independent intensities according to:

$$\begin{aligned} &\langle q_{T,\lambda}(r, \beta) \rangle_{AR} = \\ &= \frac{4}{\pi r_R^2} \int_0^{r_R} r dr \int_0^{\pi/2} d\beta \left[\underbrace{q_{DL,\lambda}(r, \beta)}_{\text{Direct radiation Fluxes}} + \underbrace{q_{RL,\lambda}(r, \beta)}_{\text{Reflected Radiation Fluxes}} \right] \end{aligned} \quad (139)$$

Since radiation is diffuse, intensities can be calculated from:

$$I_{\lambda}^0 = \frac{1}{\pi} Y_{R,\lambda} \langle q_{T,\lambda}(r, \beta) \rangle_{\Delta R} \quad (140)$$

$Y_{R,\lambda}$ is the compounded transmission coefficient of the reactor window, a function of direction, wavelength, the internal transmittance of the quartz (or glass) and the intervening interfacial reflectivities (air-quartz and quartz-water) or alternatively, it can also be obtained experimentally.

2. The boundary condition may also be directly measured with homogeneous actinometry inside the reactor as it was shown in the previous section of this chapter. It is always possible to use the first method and verify the results with the second, employing the well-known uranyl oxalate or potassium ferrioxalate actinometers.

Eq. (136) with B.Cs. (137) and (138) can be solved with the Discrete Ordinate Method [Duderstadt, 1979]. At this point, absorption and scattering coefficients, as well as the phase function for scattering must be known. They are available from: (i) specific (per unit catalyst mass) absorption and scattering coefficients for different varieties of titanium dioxide in water suspension have been measured by Cabrera *et al.* [Cabrera *et al.*, 1996] as a function of wavelength (Fig. 15); both bearing a linear relationship with the catalyst concentration and (ii) Brandi *et al.* [Brandi *et al.*, 1999] have shown that scattering by Degussa P 25 titanium dioxide can be well represented by the isotropic phase function [$p(\mu' \rightarrow \mu) = 1$].

Solution in terms of intensities can be immediately used to calculate local values of the LVRPA. Optical properties can be assumed constant (stable catalyst) and consequently, for a transparent organic compound the κ_{λ} and σ_{λ} values are only a function of position at the most. The numerical result gives monochromatic intensities as a function of position and direction. Then the following operations can be performed:

$$G_{\lambda}(x) = 2\pi \int_{\mu=-1}^{\mu=1} I_{\lambda}(x, \mu) d\mu \quad [=] \quad \frac{\text{einstein}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \quad (141)$$

Eq. (141) gives the Incident Radiation sometimes also called spherical irradi-

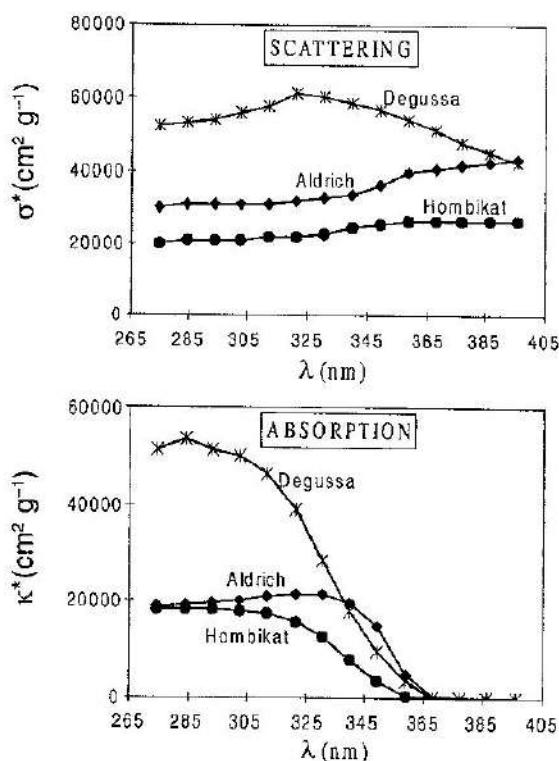


Fig. 15. Specific scattering and absorption coefficients of different brands of TiO_2 . Adapted from [Cabrera *et al.*, 1996; Cassano and Alfano, 2000].

ance. Integration over the solid angle of irradiation eliminates the angular dependence of the transported radiation. For the one-dimensional - one directional model only integration on μ is required. The time dependence on G is not considered under the assumption that the optical properties of the catalyst remain constant. The LVRPA or the photon absorption rate as a function of position, results:

$$e_{\lambda}^a(x) = \kappa_{\lambda} G_{\lambda}(x) \quad [=] \quad \frac{\text{einstein}}{\text{cm}^3 \text{ s}} \quad (142)$$

The absorption coefficient has been assumed independent of position (uniform catalyst concentration) and time (stable catalyst). The reactor volume average of the LVRPA for the one-dimensional model in the Cartesian coordinate x is:

Table N° 2

Variable	Value	Units
Wavelength	313 and 365	nm
Radiation intensity for 313 nm (at clean reactor window)	2.187×10^{-10}	einstein /cm ² s sr
Radiation intensity for 365 nm (at clean reactor window)	4.997×10^{-10}	einstein /cm ² s sr
Temperature	298	K
Initial pH	3.0	—
Initial substrate concentration	20	p.p.m.
Catalyst	Degussa P 25	
Catalyst concentration	2.0	g / L

Use pure substrates and pure water
 Work under zero order reaction rate regimes with respect to substrate and catalyst concentrations

Table N° 3: Results

Compound	Quantum Yield (%) mol einstein ⁻¹	
	$\lambda = 313 \text{ nm}$	$\lambda = 365 \text{ nm}$
Phenol	9.5	8.5
1,4-Dioxane	5.3	4.0

$$\langle e_{\lambda}^a \rangle_{V_R} = \frac{1}{L_R} \int_0^{L_R} e_{\lambda}^a(x) dx \quad (143)$$

Equations (141) to (143) provides the denominator of Eq. (100).

VII.7. Results

Absolute values of the true monochromatic quantum yields have been recently measured for 1,4-dioxane and phenol [Cassano *et al.*, 2002]. The adopted standard conditions are described in Table N° 2.

Employing the method described in previous sections, the reported values are presented in Table N° 3.

It must be stressed that the approach shown here for calculating quantum yields is almost the same that must be used to design any slurry photocatalytic reactor. Moreover, these concepts can also be adapted and/or extended to design other photocatalytic reactor configurations (for example, fixed or fluidized bed operations).

Acknowledgments

The authors are grateful to Universidad Nacional del Litoral, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica and the CYTED program for their support to produce this work. Thanks are also given to Eng. Claudia M. Romani for technical assistance.

References

- Alfano, O. M., Romero, R. L. and Cassano A. E. A Cylindrical Photoreactor Irradiated From the Bottom. I. Radiation Flux Density Generated by a Tubular Source and a Parabolic Reflector, *Chem. Eng. Sci.*, 40, 2119-2127 (1985).
- Alfano, O. M., Romero, R. L. and Cassano A. E. A Cylindrical Photoreactor Irradiated from the Bottom. II. Models for the Local Volumetric Rate of Energy Absorption with Polychromatic Radiation and their Evaluation, *Chem. Eng. Sci.*, 41, 1155-1161 (1986) (a).
- Alfano, O. M., Romero, R. L., Negro C. A. and Cassano A. E. A Cylindrical Photoreactor Irradiated from the Bottom. III. Measurement of Absolute Values of the Local Volumetric Rate of Energy Absorption. Experiments with Polychromatic Radiation, *Chem. Eng. Sci.*, 41, 1163-1169 (1986) (b).
- Alfano, O. M., Negro, A. C., Cabrera, M. I. and Cassano, A. E. Scattering Effects Produced by Inert Particles in Photochemical Reactors. 1. Model and Experimental Verifica-

- tion, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (2), 488-499 (1995).
- Alfano, O. M., Cabrera, M. I., and Cassano, A. E. Photocatalytic Reactions Involving Hydroxyl Radical Attack I: Reaction Kinetics Formulation with Explicit Photon Absorption Effects, *J. Catal.*, 172 (2), 370-379 (1997).
- Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N., *Transport Phenomena*, 2nd Edit., J. Wiley & Sons, New York, 2002.
- Brandi, R. J., Alfano, O. M., and Cassano, A. E. Rigorous Model and Experimental Verification of the Radiation Field in a Flat Plate Solar Collector Simulator Employed for Photocatalytic Reactions, *Chem. Eng. Science*, 54 (13-14), 2817-2827 (1999).
- Brandi, R. J., Alfano, O. M. and Cassano, A. E. Evaluation of Radiation Absorption in Slurry Photocatalytic Reactors. 1. Assessment of Methods in Use and New Proposal, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (12), 2623-2630 (2000) (a).
- Brandi, R. J., Alfano, O. M. and Cassano, A. E. Evaluation of Radiation Absorption in Slurry Photocatalytic Reactors. 2. Experimental Verification of the Proposed Method, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (12), 2631-2639 (2000) (b).
- Braun, A. M., Jakob, L., Oliveros, E. and Ollerdo Nascimento, C. A. Up-Scaling Photochemical Reactions, *Advances in Photochemistry*, 18, 235-313 (1993).
- Cabrera, M. I., Alfano, O. M., and Cassano, A. E. Novel Reactor for Photocatalytic Kinetic Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (12), 3031-3042 (1994).
- Cabrera, M. I., Alfano, O. M., and Cassano, A. E. Absorption and Scattering Coefficients of Titanium Dioxide Particulate Suspensions in Water, *J. Phys. Chem.*, 100 (51), 20043-20050 (1996).
- Cabrera, M. I., Martín, C. A., Alfano, O. M. and Cassano, A. E. Photochemical Decomposition of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) in Aqueous Solution. I. Kinetic Study, *Wat. Sci. Tech.*, 35 (4), 31-39 (1997) (a).
- Cabrera, M. I., Negro, A. C., Alfano, O. M. and Cassano, A. E. Photocatalytic Reactions Involving Hydroxyl Radical Attack II: Kinetics of the Decomposition of Trichloroethylene using Titanium Dioxide, *J. Catal.*, 172 (2), 380-390 (1997) (b).
- Cassano, A. E., Alfano, O. M. and Romero, R. L. Photoreactor Engineering: Analysis and Design, in *Concepts and Design of Chemical Reactors*; Whitaker, S., Cassano A. E., Gordon and Breach (Editor), New York, 339-512, 1986.
- Cassano, A. E. and Alfano, O. M. Reaction Engineering of Suspended Solid Heterogeneous Photocatalytic Reactors, *Catal. Today*, 58 (2-3), 167-197 (2000).
- Cassano, A. E., Brandi, R. J., Citroni, M. A. and Alfano, O. M. Photocatalysis in Slurry Reactors. A Proposal for Standard Values of True Quantum Yields, *ISCRE XVII*, Hong Kong (2002), submitted.
- Cassano, A. E., Martín, C. A., Brandi, R. J., and Alfano, O. M. Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (7), 2155-2201 (1995).
- Chiovetta, M. G., Romero R. L. and Cassano, A. E. Modeling of a Fluidized-Bed Photocatalytic Reactor for Water Pollution Abatement, *Chem. Eng. Science*, 56, 1631-1638 (2001).
- Duderstadt, J. J., Martin, W. R. *Transport Theory*, J. Wiley (Editor), New York, 1979.
- Froment, G. F. and Bischoff, K. B., *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd Edit., J. Wiley & Sons (Edit.), New York, 1990.
- Irazoqui, H. A., Cerdá, J., Cassano, A. E., Radiation Profiles in an Empty Annular Photoreactor with a Source of Finite Spatial Dimensions, *AIChE J.*, 19, 460-467 (1973).
- Jacob, S. M. and Dranoff, J. S., Radial Scale-Up of Perfectly Mixed Photochemical Reactors, *Chem. Eng. Prog. Symposium Ser.*, 62 (68), 47-55 (1966).
- Marquardt, D. W., *J. Soc. Indust. Appl. Math.* 11, 431-441 (1963).
- Martín, C. A., Baltanás, M. A. and Cassano, A. E., Photocatalytic Reactors II. Quantum Efficiencies Allowing for Scattering Effects. An Experimental Approximation. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 94, 173-189 (1996).
- Martín, C. A., Cabrera, M. I., Alfano, O. M. and Cassano, A. E., Photochemical Decomposition of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) in Aqueous Solution. II. Reactor Modeling and Verification, *Wat. Sci. Tech.*, 35 (4), 197-205 (1997).
- Murov, S. L., Carmichael, I., Hug, G. L., *Handbook of Photochemistry*, 2nd Edit., Marcel Dekker (Edit.), New York, 1993.
- Ozisik, M. N., *Radiative Transfer and Interactions with Conduction and Convection*, Wiley (Edit), New York, 1973.
- Puma, G. L. and Yue, P. L., A Laminar Falling Film Slurry Photocatalytic Reactor. Part I-Model Development, *Chem. Eng. Sci.*, 53, 2993-3006 (1998).

- Ray, A. K., A New Photocatalytic Reactor for Destruction of Toxic Water Pollutants by Advanced Oxidation Process, *Catal. Today*, 44, 357-368 (1998).
- Romero, R. L., Alfano, O. M. and Cassano, A. E., Cylindrical Photocatalytic Reactors. Radiation Absorption and Scattering Effects Produced by Suspended Fine Particles in an Annular Space, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (8), 3094-3109 (1997).
- Romero, R. L., Alfano, O. M., Marchetti, J. L., Cassano, A. E., Modelling and Parametric Sensitivity of an Annular Photoreactor with Complex Kinetics, *Chem. Eng. Sci.*, 38, 1593-1605 (1983).
- Siegel, R.; Howell, J. R. *Thermal Radiation Heat Transfer*, 3rd Edit., Hemisphere (Edit.), Washington, 1992.
- van de Hulst, H. C., *Light Scattering by Small Particles*, Wiley (Edit.), New York, 1957.

Manuscrito recibido y aceptado en julio de 2002

DISTURBIOS, DOMINANCIA Y DIVERSIDAD DE ESPECIES NATIVAS Y EXÓTICAS EN PASTIZALES PAMPEANOS HÚMEDOS

Enrique J. Chaneton, Marina Omacini, Hernán J. Trebino y Rolando J.C. León

IFEVA-CONICET, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires.
Av. San Martín 4453, (1417) Buenos Aires, Argentina.
E-mail: chaneton@ifeva.edu.ar, Fax: 4514-8730, Tel: 4524-8070 (int. 8107).

Resumen

El análisis del impacto de disturbios naturales y antrópicos sobre los ecosistemas es un paso ineludible para la comprensión de los procesos que regulan la biodiversidad. En este trabajo evaluamos la dinámica de la composición florística y la diversidad en respuesta a diferentes disturbios en dos sub-regiones de pastizales pampeanos, caracterizadas por historias de uso antrópico diferentes. Se analizan los efectos del pastoreo doméstico y las inundaciones sobre la estructura de los pastizales naturales del centro de la Pampa Deprimida y se describen los cambios en la vegetación durante la sucesión post-agrícola en la Pampa Interior. Finalmente, se comparan los patrones de dominancia de plantas nativas y exóticas en las comunidades herbáceas de ambos sistemas. En la Pampa Deprimida, el reemplazo de pastos nativos por dicotiledóneas exóticas inducido por el pastoreo es revertido por la exclusión de los herbívoros y/o por la ocurrencia de inundaciones prolongadas. Estos disturbios ejercen efectos opuestos sobre los principales grupos funcionales de plantas. En la Pampa Interior, las comunidades establecidas durante la sucesión post-agrícola son dominadas por un número reducido de planófilas y pastos exóticos que interfieren con el reclutamiento de pastos nativos. La destrucción y fragmentación del pastizal original limitan la disponibilidad de propágulos para la recuperación de poblaciones nativas en esos ambientes sucesionales. Se concluye que la configuración del paisaje y la historia reciente de disturbios juegan un papel fundamental en la dinámica actual de las comunidades, debido a su influencia sobre las tasas de invasión/extinción locales y la composición de la flora regional.

Palabras clave: Biodiversidad, Inundación, Invasiones biológicas, Pastoreo, Sucesión post-agrícola

Abstract

Studying the impacts of natural and anthropogenic disturbances on ecosystems is a necessary step towards understanding the processes that regulate biodiversity. In this paper, we examine the dynamics of plant community composition and diversity in response to different disturbance agents, in two sub-regions of pampean grasslands characterized

Trabajo presentado con motivo de la entrega del premio "Alberto Soriano" en Ecofisiología Vegetal, al Dr. Ing. Agr. Rolando J.C. León, el 10 de noviembre de 2000.

by contrasting land-use histories. We analyze the effects of domestic grazing and flooding on natural grassland dynamics in the central Flooding Pampa, and summarize the changes in vegetation structure observed during post-agricultural succession in the Inland Pampa. We end by comparing patterns in native and exotic species dominance for herbaceous plant communities in these ecosystems. In the Flooding Pampa, the replacement of native tussock grasses by exotic forbs induced by cattle grazing can be reverted by either herbivore removal or prolonged flooding events. These two disturbances exert opposing, yet reversible, effects on major functional groups of plants in these grasslands. In the Inland Pampa, plant communities established during old-field succession are dominated by a small number of exotic forbs and grasses, which strongly interfere with the recruitment of native grass species. Habitat destruction and fragmentation of native grasslands contribute to limit propagule availability and the recovery of native plant populations in successional environments. It is concluded that the landscape configuration and the recent history of disturbance both play a major role in controlling plant community dynamics, because of their influence on local invasion/extinction patterns, and by shaping the composition of regional species pools.

Key words: Biodiversity, Biological invasions, Flooding, Grazing, Old-field succession

Introducción

Los disturbios naturales y antrópicos constituyen un factor determinante de la estructura y el funcionamiento de los ecosistemas [11, 46, 66]. La influencia de los disturbios sobre la dinámica de los ecosistemas puede ser reconocida a través de una jerarquía de escalas espaciales y temporales [63]. Dos problemas centrales que enfrenta la ecología son identificar los efectos de los disturbios en distintos niveles jerárquicos y comprender las interacciones entre procesos naturales que actúan en diferentes escalas [39]. La comprensión de esas relaciones jerárquicas es un paso ineludible para el conocimiento de los procesos que regulan la diversidad biológica [3, 52] y, por lo tanto, necesario para su manejo y conservación [38].

En una escala local (ca. 10^2 - 10^5 m²), los disturbios físicos y bióticos afectan la dinámica de las comunidades ecológicas a través de cambios en la disponibilidad de recursos limitantes, la acumulación y distribución de biomasa, la composición de especies y la diversidad [67]. Esos cambios son acompañados por alteraciones en procesos del ecosistema como la productividad primaria, el consumo herbívoro, la descomposición de materia orgánica y la entrada/salida de nutrientes [8,

9, 61]. En una escala espacial más amplia (varios km²), la ocurrencia de disturbios influye sobre la fisonomía y heterogeneidad del paisaje y sobre la dinámica de hábitats que actúan como "fuente" o "destino" de poblaciones específicas [28]. En la escala de paisaje, los disturbios antrópicos promueven la fragmentación de hábitats, causando cambios dramáticos, muchas veces irreversibles, en la composición de la flora y la fauna regional [9]. Una de las consecuencias más evidentes de la actividad humana en esta escala es la reducción de la diversidad biológica contenida en los ecosistemas [8, 9, 28, 65]. El efecto que la pérdida de biodiversidad puede tener sobre el funcionamiento de los ecosistemas, y los servicios que éstos prestan al hombre, es motivo de gran atención (y controvertida) en la actualidad [30]. En todo caso, la irreversibilidad o el alto grado de inercia que caracterizan a muchos de los procesos ecológicos disparados por las perturbaciones antrópicas (e.g. extinción de especies, pérdida de nutrientes del suelo, etc.), representa el principal impedimento para la restauración y el manejo sustentable de los ecosistemas.

Los pastizales naturales de todo el mundo han sido históricamente afectados por una gran variedad de disturbios antrópicos, como por ejemplo la agricultura, el pastoreo

doméstico, los incendios programados, el drenaje controlado, el agregado de fertilizantes y la extracción de materia orgánica. En muchos casos, estas actividades han producido el reemplazo total del sistema original. En otros, ha sido la modificación del régimen natural de disturbios (e.g. el patrón e intensidad de pastoreo, o la frecuencia de incendios) la causa de cambios profundos y persistentes en la vegetación natural. Uno de los efectos más generalizados de los disturbios en ecosistemas de pastizal es la invasión por plantas exóticas [7, 14, 23, 32, 58]. Las invasiones biológicas son señaladas como un componente principal del cambio global [9, 37]. La creciente presión de la actividad humana sobre los ecosistemas ha determinado la ruptura de las barreras naturales a la dispersión y la proliferación de fuentes de propágulos de especies exóticas en ambientes modificados [68]. Luego, es importante conocer cuáles son los factores que facilitan o retardan las invasiones y estudiar la influencia que ejercen diferentes formas de disturbio sobre el balance entre especies nativas y exóticas en los ecosistemas de pastizal remanentes.

La escala espacial del problema y la inercia de los procesos involucrados, dificultan el análisis empírico, y aún experimental, del impacto de los disturbios sobre los patrones de invasión y diversidad en ecosistemas particulares. Esto ocurre sobre todo en áreas donde no existen *relictos* de pastizal, es decir fragmentos remanentes del ecosistema original que puedan ser utilizados como punto de referencia. Una forma de abordar este problema es mediante estudios comparativos, ya sean éstos descriptivos o experimentales, entre sistemas con diferente historia de disturbio, que representen grados contrastantes de intervención antrópica. En este trabajo se aplica un enfoque comparativo para evaluar las respuestas de abundancia y diversidad de especies nativas y exóticas a los disturbios, en las comunidades herbáceas de dos ecosistemas representativos de los pastizales húmedos de la Región Pampeana. Otros trabajos han descripto la heterogeneidad espacial y diversidad florística de los pastizales pampeanos a escala regional [4, 19, 45, 57].

El presente análisis se desarrolla so-

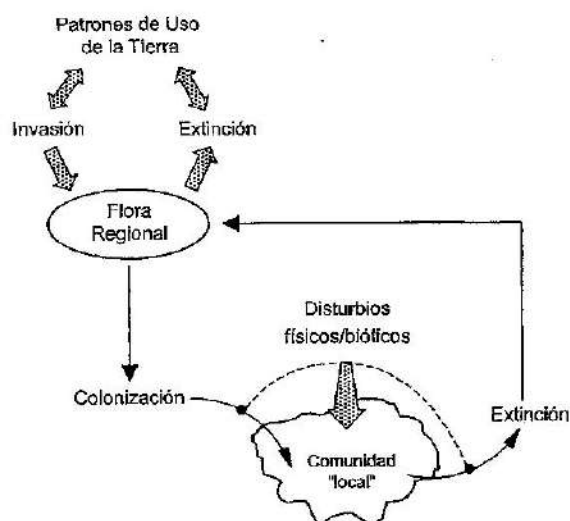
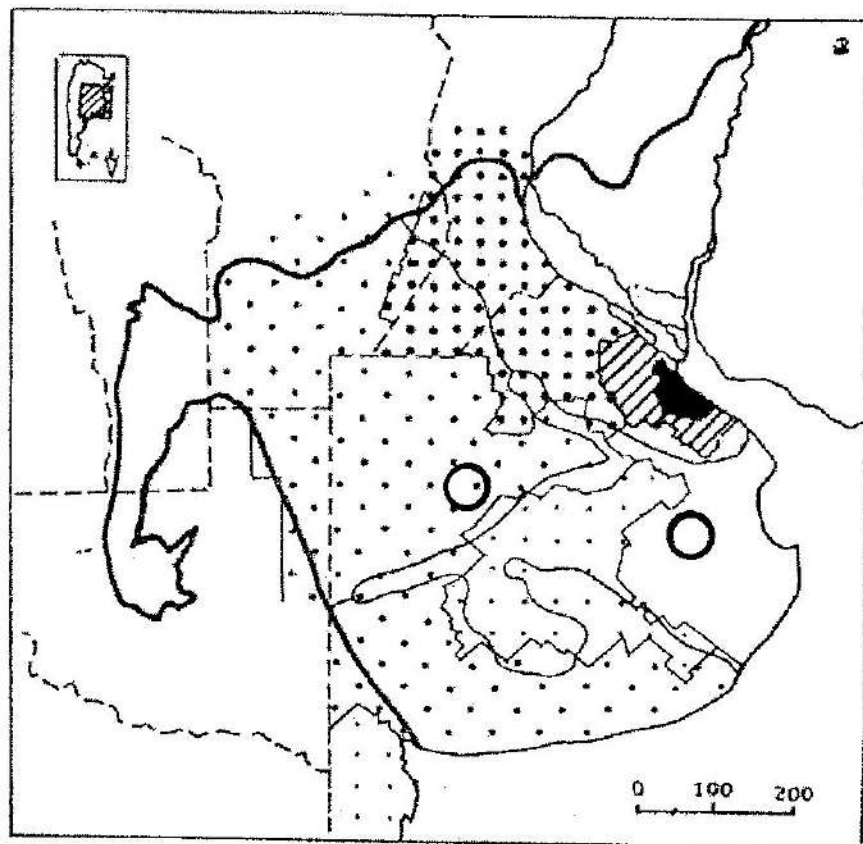


Fig. 1. Modelo conceptual de la influencia de los disturbios y la flora regional sobre la composición de especies y la diversidad de una comunidad vegetal.

bre la base de un modelo sencillo (Figura 1) que enfatiza los cambios en la diversidad de especies mediados por la alteración de los procesos de colonización y extinción locales [31]. El efecto de un disturbio sobre esos procesos puede ocurrir tanto por la destrucción (selectiva o no) de biomasa vegetal, como por la modificación de las relaciones competitivas entre las especies residentes [21, 59]. Este modelo reconoce que el efecto de los disturbios sobre una comunidad es modulado por procesos que operan a escalas mayores (Figura 1), los cuales determinan el conjunto de especies colonizadoras disponible y la distribución de las fuentes de dispersión en el paisaje [69, 52]. Los patrones de uso de la tierra son un poderoso agente modificador de los procesos regionales, ya sea a través de cambios en la configuración del paisaje, o por la introducción de especies exóticas [37, 65]. Desde la perspectiva de la ecología de comunidades es importante preguntar: ¿qué tipo de especies están disponibles para colonizar un sitio disturbado? ¿dónde se localizan los reservorios de propágulos o "refugios" de especies extintas localmente por la historia pasada de disturbio? y finalmente, ¿de qué manera la presencia de plantas exóticas cambia



- área urbana
- ▨ área suburbana y de cultivos intensivos
- departamentos con más del 50 % de su superficie cultivada
- idem entre 25 y 50 %
- idem entre 10 y 25 %
- idem menor que el 10 % (datos correspondientes a cultivos de sorgo, girasol, lino, soja, centeno, maíz, trigo y avena, periodo 1979-1980).
- ubicación de los ejemplos tratados en el texto
- límite de la región pampeana
- límite de las subregiones
- ~ límites entre áreas con distinta proporción de superficie cultivada (periodo 1979-1980).

Fig. 2. Mapa de las sub-regiones que conforman los pastizales pampeanos, según la delimitación propuesta por R.J.C. León [29, 57]. Se indica la ubicación de los sitios donde se realizan los estudios de largo plazo considerados en este trabajo (izquierda: Pampa Interior; derecha: Pampa Deprimida).

las interacciones bióticas y las “reglas de ensamblaje” de las comunidades durante la sucesión secundaria iniciada por un disturbio?

Los estudios aquí referidos fueron rea-

lizados en dos subregiones principales de la Provincia Fitogeográfica Pampeana: la Pampa Deprimida y la Pampa Interior (Figura 2) [ver descripción por R.J.C. León en ref. 57].

Los paisajes de la Pampa Deprimida se encuentran dominados por pastizales naturales [29, 45]. Su principal disturbio antrópico es el pastoreo vacuno; menos del 10% de su superficie se haya cultivada. En la Pampa Interior, en cambio, el pastizal original ha sido profundamente alterado por la agricultura extensiva. El paisaje de esta sub-región combina pasturas implantadas y pastizales seminaturales bajo pastoreo, con extensas áreas cultivadas que abarcan el 25-50% de la superficie actual [29]. Ambos sistemas están sujetos a fluctuaciones ambientales muy marcadas, que incluyen inundaciones prolongadas y de gran extensión espacial. Toda la región pampeana se caracteriza por la invasión masiva de especies exóticas, derivada del disturbio provocado por la actividad agropecuaria durante los últimos cuatro siglos [7, 19]. Este proceso histórico constituye un verdadero "experimento natural" de invasión y un reto para la conservación y el manejo de los agroecosistemas pampeanos.

Los objetivos específicos de este trabajo son: (1) revisar la información disponible sobre los efectos del pastoreo y las inundaciones sobre la composición y diversidad de especies en pastizales de la Pampa Deprimida; (2) caracterizar los cambios en la vegetación herbácea durante la sucesión post-agrícola en la Pampa Interior y discutir el impacto de los disturbios naturales sobre la dinámica de plantas nativas y exóticas en ese sistema; y (3) comparar los patrones de dominancia y diversidad generados por diferentes disturbios en estos dos ecosistemas, considerando su impacto sobre la colonización y extinción local de especies.

Definición de conceptos

Todas las comunidades ecológicas están sujetas a diversas restricciones ambientales, es decir, factores que limitan el crecimiento a través de su influencia sobre la disponibilidad de recursos o la tasa de pérdida de biomasa [59]. Los disturbios pueden ser definidos como cambios abruptos en esas restricciones ambientales, los cuales producen modificaciones temporarias o permanentes en la estructura de una comunidad [1]. Esta de-

finición comprende efectos directos de destrucción de biomasa vegetal [21] y efectos indirectos producidos por cambios en el hábitat o en la disponibilidad de recursos [67].

Existen diferentes maneras de definir y cuantificar la diversidad de especies [38, 44, 50]. Aquí se evalúan los efectos de diferentes disturbios sobre la *riqueza florística* o número de especies (N_0) vegetales registrado en una muestra de área conocida. Una dificultad con esta medida de diversidad es su sensibilidad a variaciones en el número de especies raras (de escasa abundancia local), las cuales podrían tener una influencia menor sobre la dinámica de la comunidad. Por esta razón, también se examinarán los patrones de diversidad basados en índices que incorporan la *equitatividad*, o distribución de abundancias relativas entre las especies de la muestra [33]. Se utilizarán la forma exponencial ($N_1 = \exp H'$) y la forma recíproca ($N_2 = 1/D$) del índice de Shannon-Wiener y del índice de Simpson, respectivamente [22]. El uso combinado de estos índices permite evaluar el impacto de un disturbio en distintos niveles de la jerarquía de dominancia en una comunidad [6]. Estos índices se ordenan: $N_2 < N_1 < N_0$, según su creciente sensibilidad a la presencia de especies raras; siendo N_2 el índice menos sensible, éste permite estimar efectivamente la diversidad de especies dominantes en una comunidad [22, 44].

Pastizales naturales de la Pampa Deprimida: efectos del pastoreo y las inundaciones

La Pampa Deprimida comprende alrededor de 90.000 km² en el centro-sur de la Provincia de Buenos Aires. Allí los pastizales naturales se encuentran en diferente estado de degradación por el continuo uso pastoril, por lo que sus comunidades no pueden ser consideradas climácicas [64]. El clima es templado sub-húmedo a húmedo, con una precipitación anual de 960 mm en el centro de la región. El paisaje se caracteriza por su extremada chatura topográfica y la ausencia de una red de drenaje integrada. Los suelos mas comunes son Natracuoles típicos con un horizonte B textural de escasa permeabilidad [27].

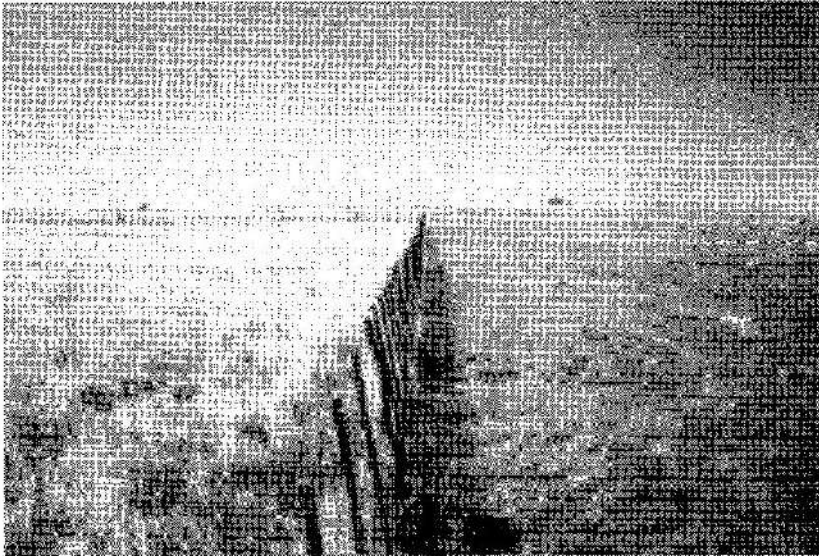


Fig. 3. Estructura de un pastizal típico del centro de la Pampa Deprimida, bajo la condición actual de pastoreo continuo de vacunos (derecha) y luego de mas de ocho años de exclusión del pastoreo (izquierda). Al fondo se observa otra parcela clausurada al pastoreo doméstico.

Las zonas bajas y planas del paisaje se inundan anualmente durante otoño-primavera. Las inundaciones de mayor extensión y duración son menos frecuentes [43] pero, como se discutirá mas adelante, tienen un papel central en la dinámica del ecosistema. La heterogeneidad de los pastizales es determinada por pequeñas variaciones en el relieve topográfico, el régimen de inundación y las propiedades químicas del suelo [40, 45]. Aquí se tratarán los resultados de estudios llevados a cabo durante los últimos 30 años en un área de pastizales del centro de la región, en la Depresión del Salado (ver Figura 2).

El pastoreo doméstico es un potente agente modelador de la estructura de los pastizales de la Pampa Deprimida (Figura 3). Los efectos más evidentes del pastoreo se observan en la estructura vertical del canopeo y la composición de especies [18, 29, 55]. La biomasa del pastizal pastoreado se concentra en los primeros 10 cm de altura. El pastoreo produce cambios profundos en la abundancia relativa de formas de vida, los que involucran una reducción en la cobertura de gramíneas cespitosas y un aumento en la cobertura de pastos con hábito de crecimiento rastrero. El

pastizal sujeto al pastoreo continuo presenta una alta cobertura de dicotiledóneas exóticas en forma de roseta (Figura 4). En la Figura 5 se muestran los cambios en la estructura del pastizal que caracterizan a la sucesión inducida por el pastoreo. La reconstrucción de este proceso de sucesión alogénico se logró mediante observaciones realizadas en un área donde el ganado vacuno fue reintroducido luego de 15 años de clausura experimental. La alteración de la cobertura aérea del pastizal genera micrositios adecuados para el establecimiento de especies oportunistas, en su mayoría dicotiledóneas planófilas (Figura 5). No obstante, la reinvasión del pastizal pastoreado por dicotiledóneas exóticas ocurre con un cierto retraso temporal [7, 17], debido a que la exclusión prolongada de grandes herbívoros reduce drásticamente la disponibilidad local de semillas de esas especies [40].

En el largo plazo, el disturbio crónico por el pastoreo ha causado el aumento de la riqueza de especies nativas y exóticas en comunidades vegetales que ocupan distintas posiciones topográficas (Figura 6). Las diferencias de diversidad generadas por el pastoreo se verifican sobre todo a escala pequeña

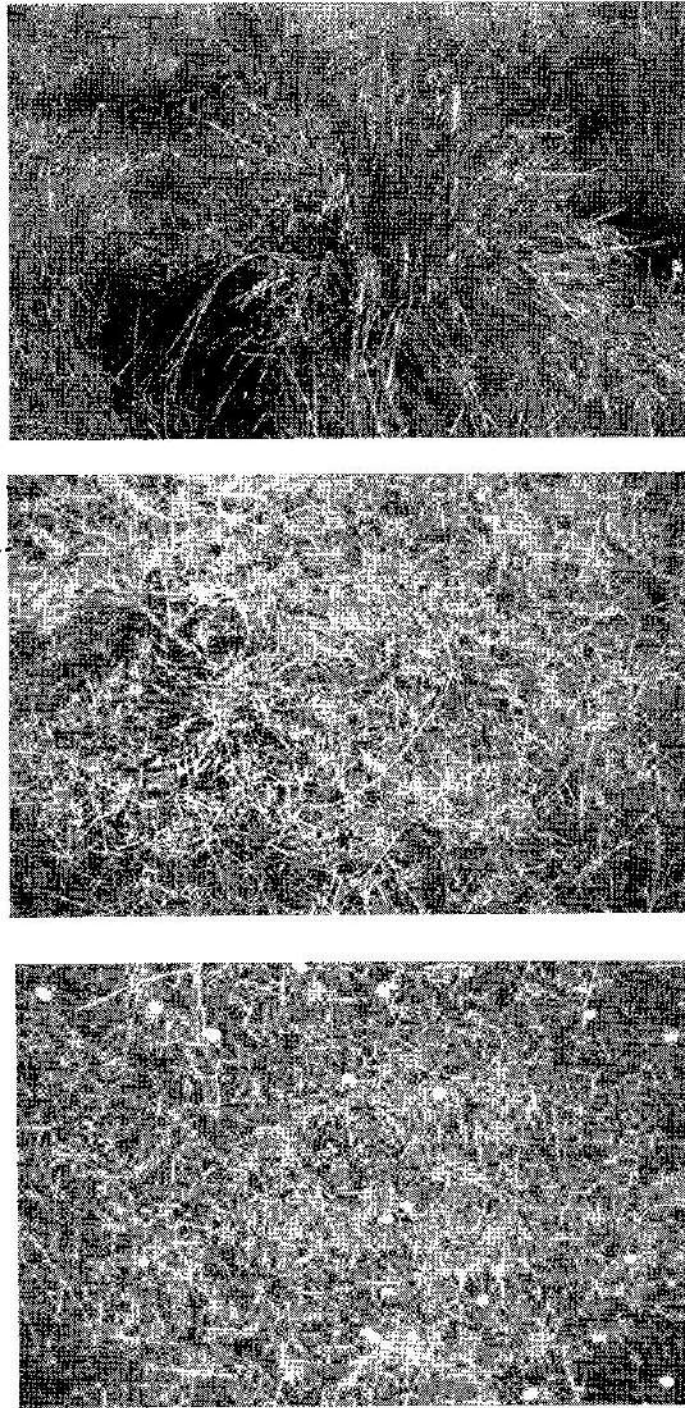


Fig. 4. Estructura detallada de un pastizal de la Pampa Deprimida en tres estados de la sucesión alogénica inducida por el pastoreo de grandes herbívoros. (a) Matas florecidas de *Briza subaristata*, una gramínea nativa que desaparece por efecto del pastoreo, en una parcela cerrada al pastoreo durante 15 años; (b) Matas remanentes de *Paspalum dilatatum*, una gramínea nativa muy preferida por el ganado vacuno, luego de dos años de pastoreo continuo en un área clausurada por 15 años. Se observan tres individuos en forma de anillo, con el centro de la mata seco y crecimiento centripeto de sus macollos; (c) Pastizal bajo pastoreo continuo dominado por pastos cortos y dicotiledóneas en roseta. Se destacan las flores de *Leontodon taraxacoides*, especie exótica, y los espacios de suelo desnudo.

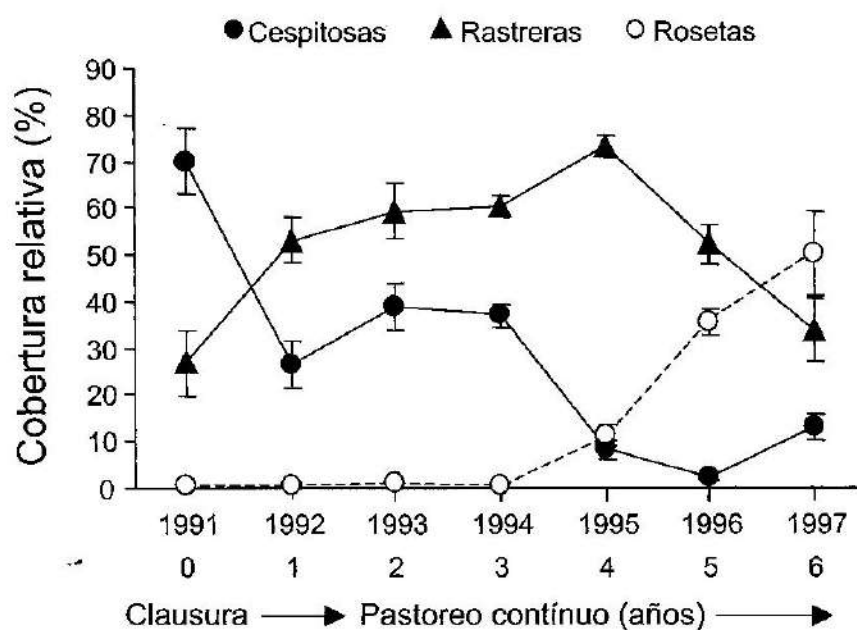


Fig. 5. Cambios inducidos por el pastoreo en la cobertura basal relativa de especies herbáceas, clasificadas según su forma de crecimiento, en un pastizal natural de la Pampa Deprimida que permaneció clausurado durante 15 años. La clausura fue abierta al pastoreo continuo de vacunos a fines de 1990. Las mediciones fueron realizadas en enero; se indican los valores promedio y su error estándar ($n = 4$) para cada año.

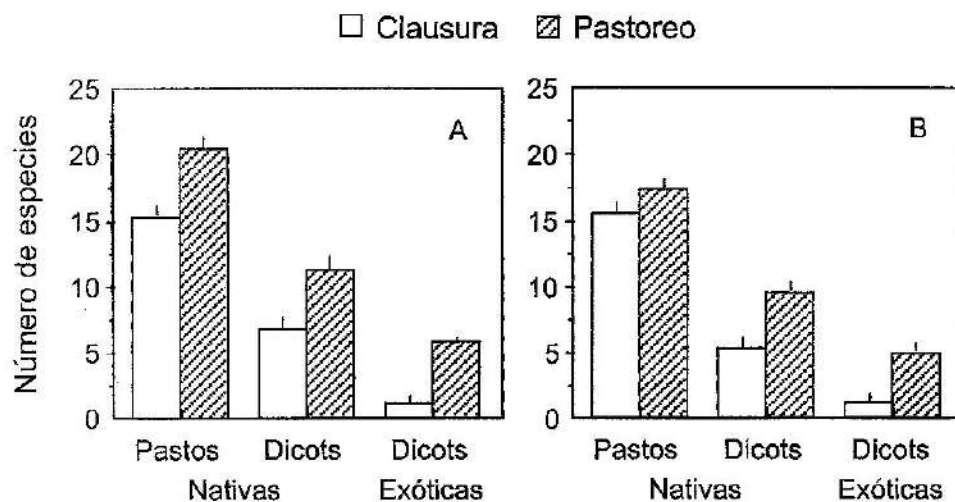


Fig. 6. Riqueza florística de distintas formas de vida en parcelas bajo pastoreo continuo y clausura prolongada (>8 años), en dos comunidades típicas de los pastizales naturales del centro de la Pampa Deprimida, localizadas en diferentes posiciones topográficas. La comunidad B3 (A) se encuentra en una posición ligeramente mas elevada (ca. 25 cm) y se inunda con menos frecuencia que la comunidad C2 (B). Se muestra el promedio y su error estándar para series de 6 y 10 años de observaciones en (A) y (B), respectivamente.

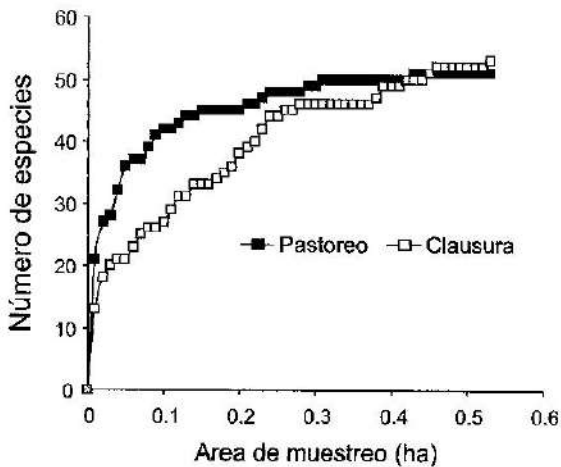


Fig. 7. Relación entre el número de especies y el área de muestreo en dos sitios vecinos de la misma comunidad vegetal con diferente historia de pastoreo. El sitio clausurado llevaba 17 años sin pastoreo doméstico en el momento de las mediciones.

(< 0.25 ha) y tienden a desaparecer a medida que se agranda la escala espacial de observación. Así lo demuestran las curvas de número de especies en función del área de muestreo obtenidas para sitios vecinos con diferente historia de pastoreo (Figura 7). Este patrón refleja la mayor heterogeneidad espacial de la vegetación en áreas no pastoreadas, así como la dominancia de un número limitado de especies resistentes a la defoliación en el pastizal pastoreado [6]. Estudios realizados en éste y en otros pastizales [35, 58] indican claramente que la escala espacial afecta la respuesta de la diversidad vegetal al pastoreo. En la Pampa Deprimida, el pastoreo continuo aumenta la diversidad a escala local, pero tiende a reducir las diferencias florísticas entre comunidades vegetales situadas en diferentes posiciones topográficas [7, 55].

Las inundaciones representan otro agente importante de disturbio en estos pastizales. Las inundaciones son eventos naturales recurrentes que probablemente jugaron un papel fundamental durante la historia evolutiva reciente del ecosistema [48, 49]. La magnitud de las inundaciones varía sustan-

cialmente de un año a otro [27, 43]. Algunos años éstas pueden extenderse por varios meses, ejerciendo un impacto ecológico considerable sobre los pastizales naturales. Mediante observaciones a campo [5] y experimentos manipulativos [26], se ha demostrado que las inundaciones prolongadas producen efectos sobre la composición florística del pastizal opuestos a los inducidos por el pastoreo (Figura 8). La inundación favorece el crecimiento vegetativo de los pastos nativos tolerantes al anegamiento del suelo y reduce drásticamente la presencia de dicotiledóneas exóticas [2, 5, 24]. Esos cambios florísticos son acompañados por un aumento significativo de la biomasa aérea de la comunidad, que resulta de un incremento en la productividad de las gramíneas [26]. Estudios de largo plazo indican que existe una fuerte relación negativa entre la cobertura de especies exóticas y la intensidad de las inundaciones [7]. Entonces, tanto la exclusión del pastoreo, como la inundación prolongada, empujan al sistema hacia un estado dominado por gramíneas perennes nativas. Sin embargo, la reversión de los efectos del pastoreo ocurre a una tasa más rápida por efecto de una inundación prolongada, que como resultado de la simple reducción de la carga animal [5].

Las inundaciones de gran magnitud también modifican la diversidad de especies, aunque su efecto depende de la historia de pastoreo de la comunidad [2, 6]. La interacción entre el pastoreo y la inundación promueve un aumento de la diversidad, especialmente en el estrato de las especies dominantes, como lo indica el índice de Simpson (Figura 9). En sitios pastoreados, la inundación previene la dominancia de plantas exóticas resistentes al pastoreo y aumenta la equitatividad en la distribución de la cobertura. Sin embargo, la inundación prolongada también produce la extinción local de especies raras, reduciendo la riqueza florística (Figura 9). En cambio, el pastoreo facilita la colonización y aumenta la riqueza y diversidad de especies a escala local, mientras que desplaza a las gramíneas nativas más competitivas [17, 18, 55]. En áreas clausuradas al pastoreo, la inundación reduce la diversidad (Figura 9) y la heterogeneidad espacial de la comunidad [6].

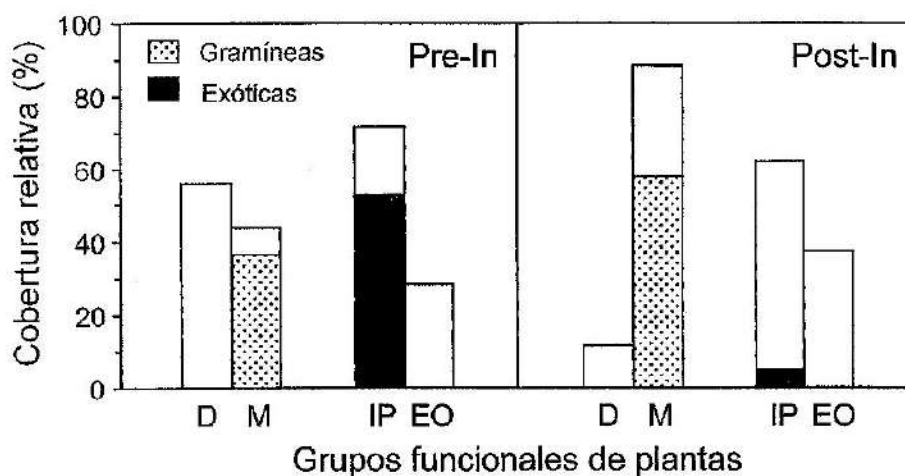


Fig. 8. Efecto de una inundación natural sobre la composición florística de un pastizal de la Pampa Deprimida bajo pastoreo continuo. Los resultados representan observaciones realizadas antes de la inundación, en enero de 1985 (Pre-In) y después de la misma, en enero de 1986 (Post-In). D: dicotiledóneas, M: monocotiledóneas, IP: especies invierno-primaverales, EO: especies estivo-otoñales [modificado, ref. 5].

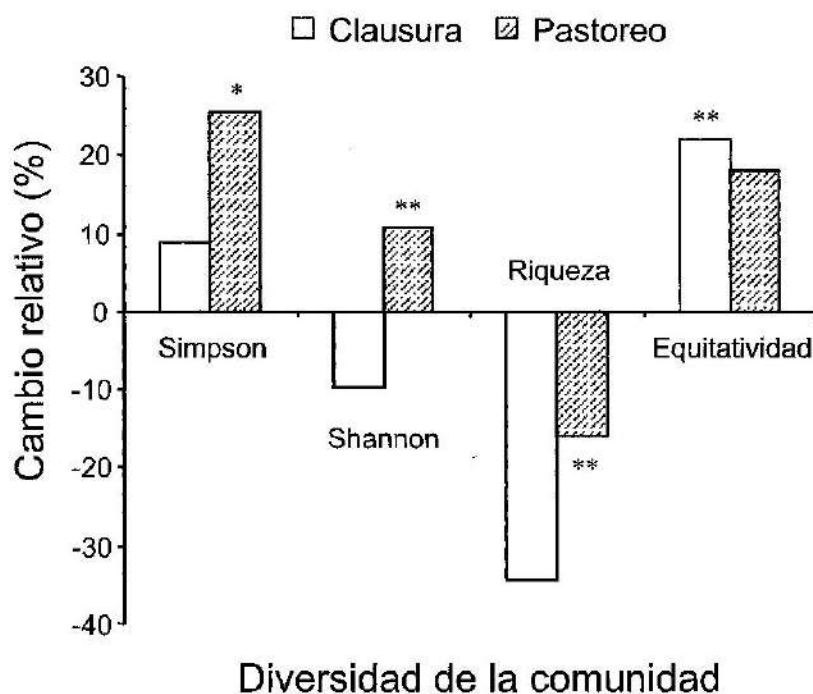


Fig. 9. Efecto de una inundación natural sobre la diversidad de especies en un pastizal de la Pampa Deprimida bajo pastoreo continuo y clausura prolongada (14 años). Se representa el cambio proporcional para varios índices de diversidad ocurrido entre 1985 y 1986, antes y después de la inundación. Los asteriscos denotan diferencias significativas post-inundación entre clausura y pastoreo: * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$. Ver el texto para una discusión de estos índices [datos tomados de ref. 6].



Fig. 10. Aspecto general del sitio donde se instaló el experimento de largo plazo para estudiar la sucesión vegetal post-agrícola en la Pampa Interior. Se observa el rastrojo del último cultivo antecesor en 1978.

En general, los efectos de la inundación sobre la estructura del pastizal reflejan dos procesos complementarios: (1) la mortalidad de dicotiledóneas causada por la anaerobiosis del suelo y (2) los cambios en el balance competitivo entre grupos funcionales de plantas que difieren en su tolerancia al pastoreo y al anegamiento [26].

Dinámica de la sucesión post-agrícola en la Pampa Interior

La Pampa Interior en el oeste de la Provincia de Buenos Aires se caracteriza por un clima sub-húmedo, con una precipitación anual histórica de 870 mm. Sin embargo, durante los últimos 25 años las lluvias promedio aumentaron a 1009 mm/año. El relieve del paisaje es suavemente ondulado, con extensas lomadas cultivables de origen eólico y zonas bajas que se inundan periódicamente. Los suelos dominantes en las áreas de relieve positivo son Hapludoles típicos [62]. Durante las dos últimas décadas se ha acumulado abundante información sobre los cambios que experimenta la vegetación herbácea durante la sucesión iniciada cuando se interrumpe el disturbio por agricultura. Nuestros estudios se

llevan a cabo en un establecimiento agrícola localizado en Carlos Casares, Provincia de Buenos Aires (Figura 2). En ese sitio se inició en 1978 un experimento de largo plazo para estudiar la sucesión post-agrícola en una serie de 10 parcelas contiguas, de 0.5 ha cada una, establecidas en años consecutivos (1978-1989) luego de la cosecha del cultivo de verano (Figura 10). En cada parcela, todos los años al final de la primavera, se registra la cobertura aérea de cada especie vegetal para analizar las tendencias temporales en la composición y estructura de la vegetación sucesional.

La dinámica de la sucesión post-agrícola en este sistema se caracteriza por un marcado reemplazo temporal en las formas de vida dominantes [12, 41]. Un grupo diverso de dicotiledóneas anuales y perennes, en su mayoría especies exóticas, domina los primeros 2 años de sucesión, hasta que es desplazado por pastos anuales y perennes (Figuras 11 y 12). Una secuencia de reemplazos similar a esta se observa en pasturas deterioradas, donde las principales colonizadoras también son plantas exóticas o nativas de ciclo de vida corto y carácter "oportunistas" [17]. Las dicotiledóneas exóticas persisten en la comunidad sucesional y aún representan una

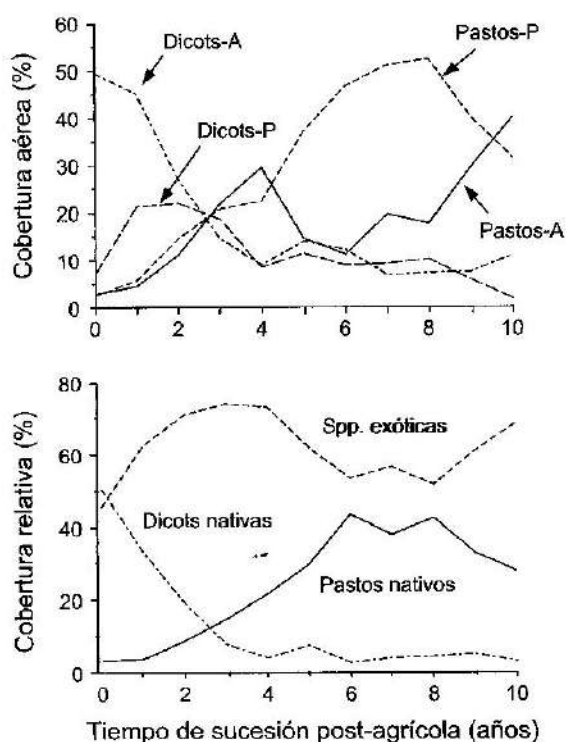


Fig. 11. Cambios en la cobertura relativa de diferentes grupos de plantas herbáceas durante la sucesión post-agrícola en la Pampa Interior. Cada valor representa el promedio de varias réplicas ($n = 3-10$ parcelas) según la edad de sucesión. A: plantas anuales, P: plantas perennes [modificado, ref. 41].

proporción sustancial de la biomasa y la diversidad florística luego de 10 años de sucesión (Figura 12c). La cobertura de pastos perennes está conformada por un número reducido de especies, entre las cuales hay pocas gramíneas nativas del pastizal pampeano. La dominancia de la comunidad en las etapas serales más avanzadas se concentra en un grupo de pastos introducidos (Figura 11), especialmente *Lolium multiflorum*, *Cynodon dactylon*, *Sorghum halepensis* y *Festuca arundinacea*. Nuestras observaciones más recientes en este experimento, que abarcan hasta 18 años de la sucesión post-agrícola (datos inéditos), han confirmado una limitada colonización del sistema por gramíneas nativas, dentro de la "ventana" de tiempo considerada.

La repetición de series prolongadas de

observaciones en comunidades establecidas sobre el mismo sustrato edáfico, pero que iniciaron la sucesión en años diferentes, nos ha permitido evaluar el impacto de la fluctuación climática sobre la sucesión post-agrícola. La ocurrencia de dos años excepcionalmente húmedos (1985-1987) y las inundaciones asociadas a ese período afectaron la trayectoria de la sucesión vegetal [41, 62]. El período húmedo favoreció la rápida colonización del sistema por un pasto nativo, *Deyeuxia viridiflavescens* (Figuras 12b y 13), que desplazó a las especies pioneras exóticas independientemente de la edad sucesional de la comunidad. De esta manera, la secuencia de reemplazos florísticos observada en parcelas que iniciaron la sucesión *antes* y *después* de las inundaciones fue significativamente distinta [41]. Estos resultados sugieren que períodos climáticos húmedos pueden favorecer el proceso de recuperación de ciertas gramíneas nativas en ambientes sucesionales, a partir de la expansión de poblaciones relictuales localizadas en sitios menos disturbados del paisaje.

Los cambios en la composición de la vegetación sucesional son acompañados por modificaciones importantes en la diversidad de especies. La riqueza florística total, la diversidad de especies dominantes y la densidad total de especies/m² disminuyen abruptamente durante los primeros 5 años de la sucesión post-agrícola (Figura 14). La reducción de la riqueza florística en esa etapa de la sucesión refleja la caída de la tasa anual de colonización por nuevas especies y el aumento posterior de las tasas de extinción local [16]. Las etapas más avanzadas de la sucesión, dominadas por gramíneas anuales y perennes, se caracterizan por una baja riqueza florística/m² y, paradójicamente, por una recuperación paulatina de la diversidad total y de especies dominantes en la escala de la comunidad (Figura 14). Estos resultados indican que, si bien la competencia actúa limitando la diversidad a escala pequeña, la heterogeneidad espacial de la comunidad aumenta a través del tiempo, probablemente debido a la naturaleza estocástica de los procesos espaciales de colonización y extinción [11, 46].

Las observaciones realizadas a través de los gradientes topográficos que afectan la

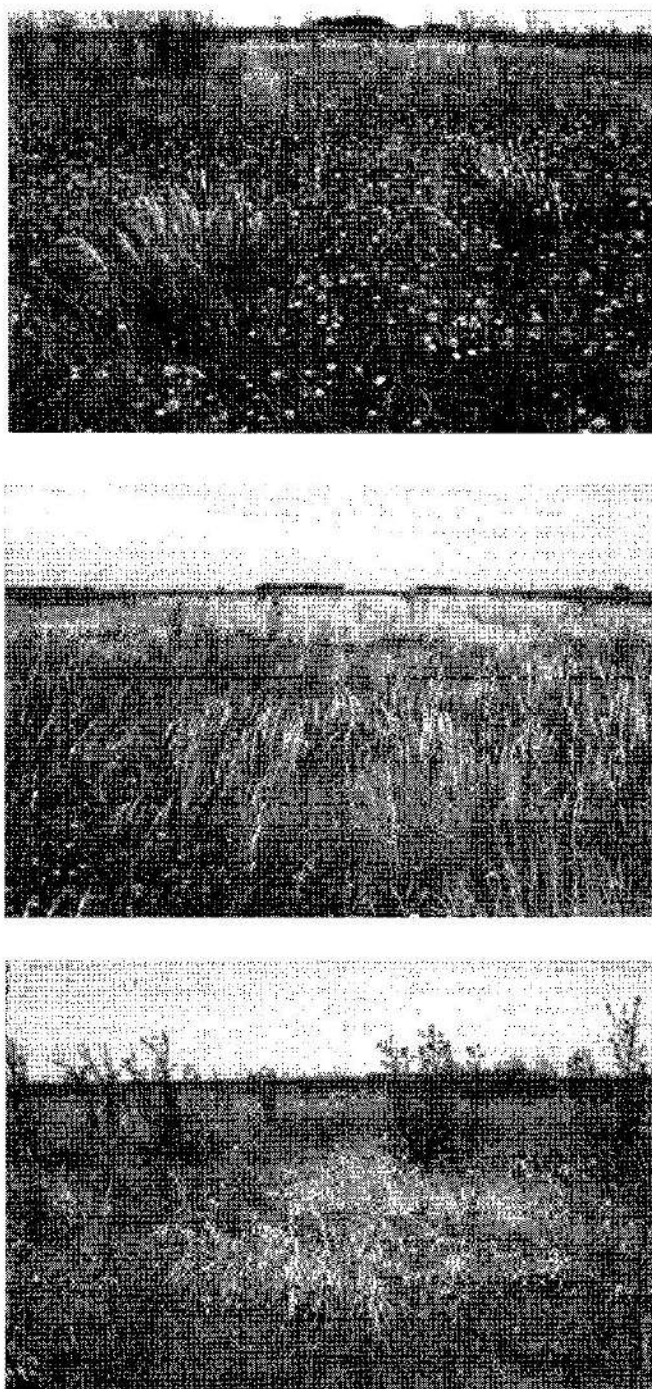


Fig. 12. Estructura de la vegetación herbácea en tres estadios de la sucesión post-agrícola en la Pampa Interior. (a) Comunidad dominada por dicotiledóneas exóticas luego de 2 años de sucesión; en el frente de la foto se observan dos plantas de *Bothriochloa laguroides*, una gramínea nativa del pastizal pampeano (los pastos nativos aparecen desde el inicio de la sucesión pero persisten con muy baja frecuencia en el sistema); (b) parcela con 4 años de sucesión, invadida por *Deyeuxia viridiflavescens* durante un período excepcionalmente húmedo; (c) comunidad en estado “avanzado” de sucesión (>15 años) fuertemente dominada por algunas gramíneas perennes. Se destacan los manchones más oscuros de *Cynodon dactylon* (maleza exótica), los de *Bromus unioloides* florecido y la persistencia de *Carduus acanthoides*, una pionera exótica. Fotos tomadas a principios de verano.

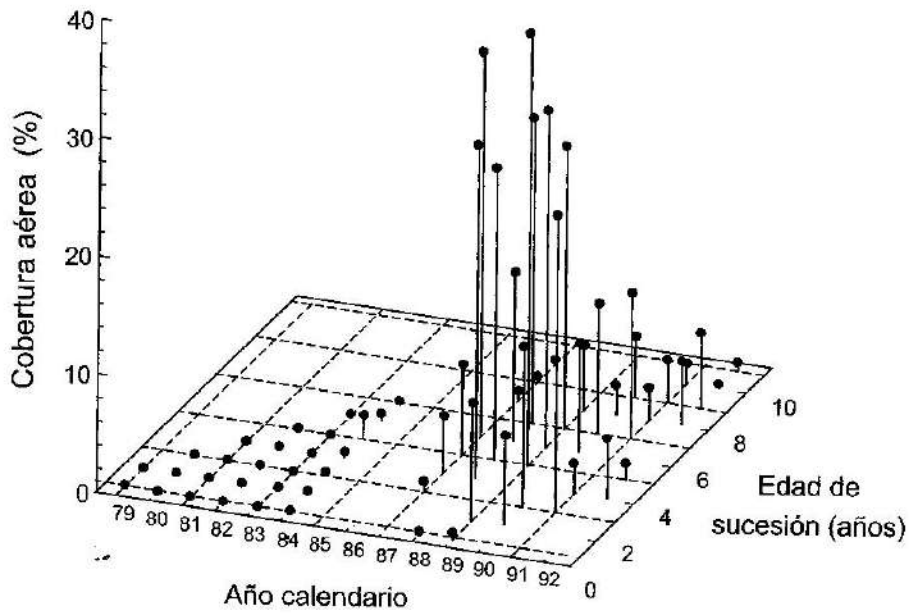


Fig. 13. Patrones de colonización de *Deyeuxia viridiflavescens* durante una sucesión post-agrícola en la Pampa Interior. Cada punto indica la cobertura promedio en 20 muestras de 1 m². Nótese el aumento abrupto registrado en la abundancia de esta gramínea nativa después del período de inundaciones 1985-1987 [modificado, ref. 41].

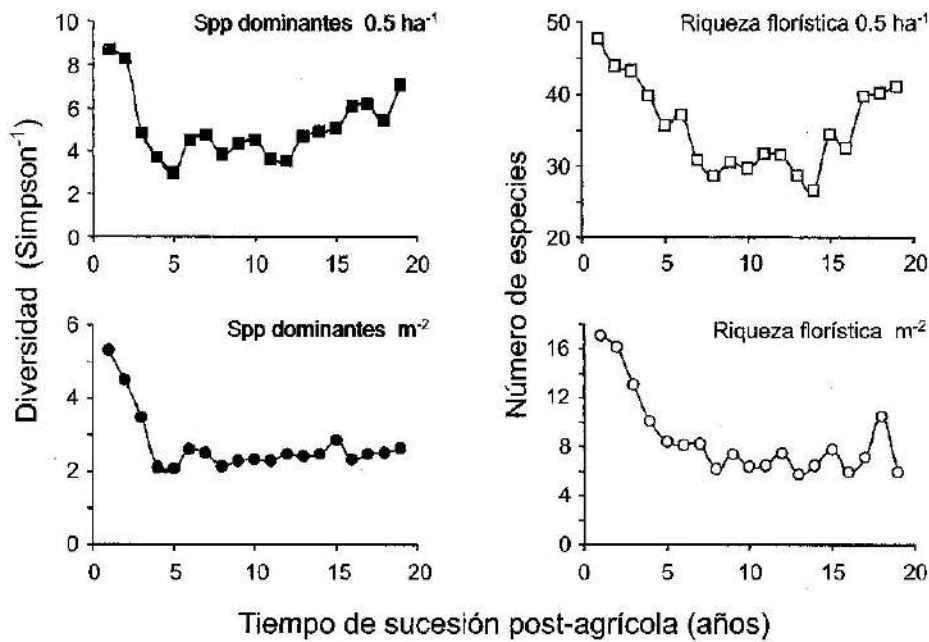


Fig. 14. Cambios en la diversidad de la comunidad vegetal durante la sucesión post-agrícola en la Pampa Interior. Se grafica la dinámica del índice de Simpson (diversidad de especies dominantes) y de la riqueza florística en dos niveles de detalle: a la escala de un m² y de la comunidad entera (0.5 ha). Cada punto representa el promedio de varias réplicas ($n = 3-10$ parcelas) según la edad de sucesión.

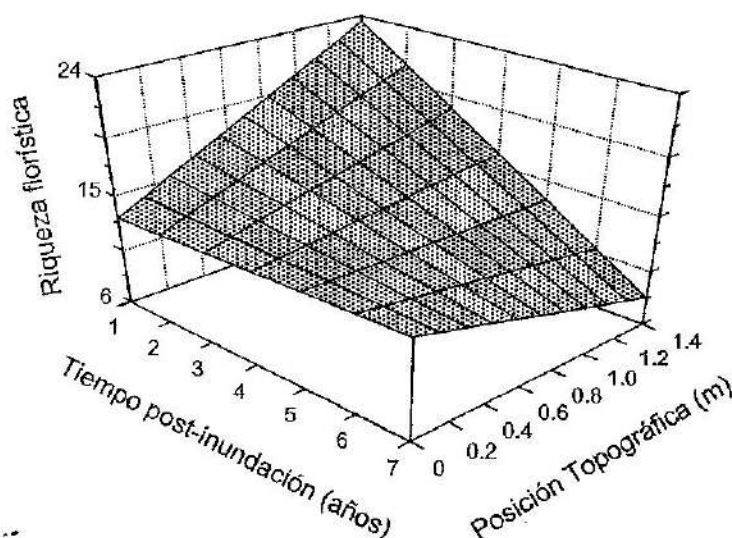


Fig. 15. Riqueza florística en relación con la topografía y la edad de sucesión post-agrícola luego de una inundación prolongada (1985–1987) en la Pampa Interior. La superficie representa el ajuste ($P < 0.0001$) de un modelo de regresión múltiple [modificado, ref. 62].

composición de las comunidades sucesionales, muestran que la máxima riqueza florística en ocurre durante las etapas iniciales de la sucesión, en las áreas más elevadas del paisaje (Figura 15). Esas comunidades vegetales están protegidas del estrés abiótico que imponen las inundaciones, lo que favorece el establecimiento de numerosas especies pioneras, las que son luego desplazadas por los pastos [62]. En las áreas bajas inundables dominan los pastos nativos, pero allí la diversidad es reducida y no se visualiza una tendencia sucesional definida en la diversidad (ver Figura 15). En síntesis, nuestros resultados indican que la diversidad de la vegetación post-agrícola es controlada tanto por la frecuencia de inundación, como por el desarrollo de la comunidad sucesional [62]. Dado el estado actual de estos agrosistemas, la dominancia de una comunidad por gramíneas nativas no parece compatible con una elevada diversidad florística local.

¿Cuáles serían los mecanismos responsables de los patrones de diversidad registrados durante la sucesión post-agrícola? Estudios en otros pastizales templados sugieren que la limitación al reclutamiento de plántulas impuesta por la acumulación de bioma-

sa y material muerto (broza) durante la sucesión, jugarían un papel fundamental en el control de la diversidad [21, 60]. Existe evidencia correlativa y experimental que apoya esta hipótesis para los pastizales sucesionales de la Pampa Interior. En este sistema, tanto la cobertura aérea total, como la broza depositada por los pastos exóticos, aumentan significativamente con el tiempo de sucesión (Figura 16). En un experimento se encontró que el agregado manual de broza de *Lolium multiflorum* durante el primer año de sucesión, redujo marcadamente el crecimiento y la diversidad de las dicotiledóneas pioneras (Figura 17). Por otro lado, en etapas más avanzadas de esta sucesión (parcelas 8–10 años), se observó que el número de especies (m^2) estuvo negativamente correlacionado con la cantidad total (g/m^2) de fitomasa acumulada ($r = -0.83$, $P < 0.001$, $n = 20$). En esas comunidades, la remoción manual de la fitomasa simulando un disturbio, promovió un aumento significativo de la diversidad de especies, efecto que se mantuvo al menos durante dos años luego de la perturbación (Figura 18).

Estos resultados permiten suponer que la ocurrencia de disturbios en etapas avanzadas de la sucesión facilitaría la persis-

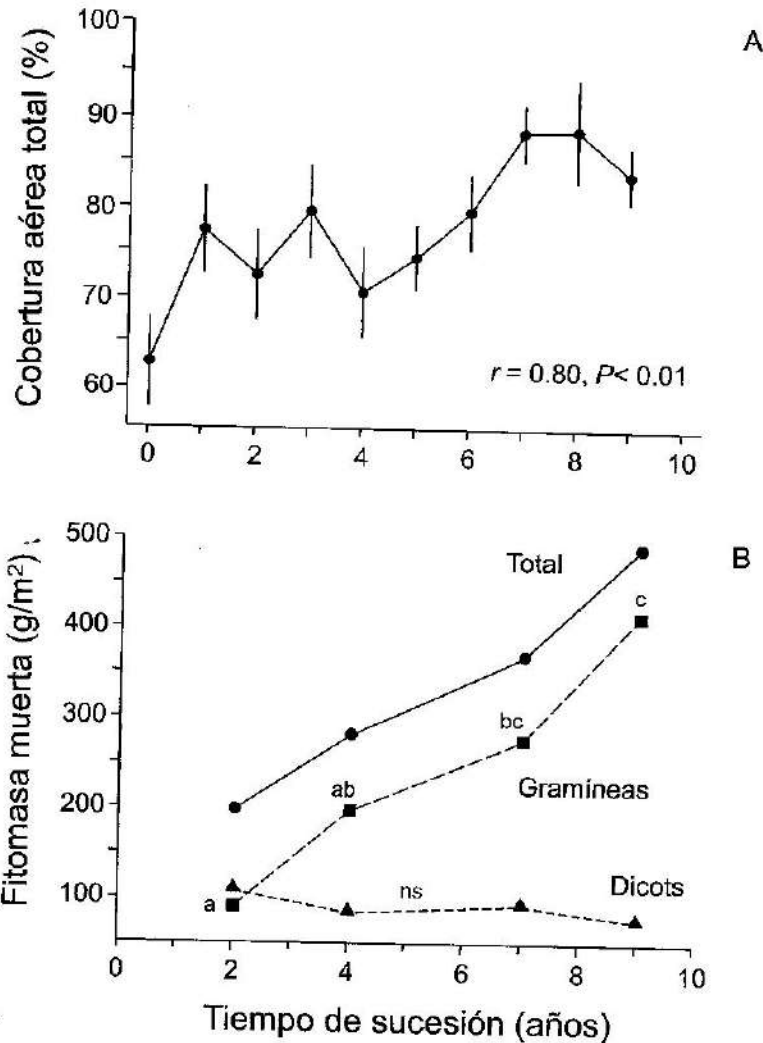


Fig. 16. Dinámica de la cobertura vegetal (A) y de la fitomasa muerta acumulada (B) durante la sucesión post-agrícola en la Pampa Interior. Los datos de cobertura aérea representan el promedio y error estándar de varias parcelas en cada edad sucesional (1979-1992). Para la broza, cada punto es el promedio de 10 muestras dentro de una parcela en 1992; las diferencias significativas ($P < 0.05$) entre edades se indican mediante letras diferentes. ns = cambios no significativos en la broza de dicotiledóneas.

tente regeneración de plantas pioneras exóticas. En relación con estos resultados, datos más recientes sugieren que el aumento paulatino de la diversidad total luego de 10 años de sucesión (Figura 14) podría estar asociado a la colonización del pastizal post-agrícola por armadillos (*ChaetophRACTUS villosus*). Nuestra hipótesis es que la acumulación de pequeños disturbios generados por la actividad de estos mamíferos cavadores, puede tener un impacto importante sobre el funcionamiento

de la sucesión [46, 47].

Comparación de ecosistemas con distinta historia de uso antrópico

Los dos sistemas considerados presentan diferencias muy marcadas en cuanto a la extensión y magnitud del disturbio antrópico sobre el pastizal original [29]. Esto se ve claramente reflejado en el balance actual entre especies nativas y exóticas presentes en las

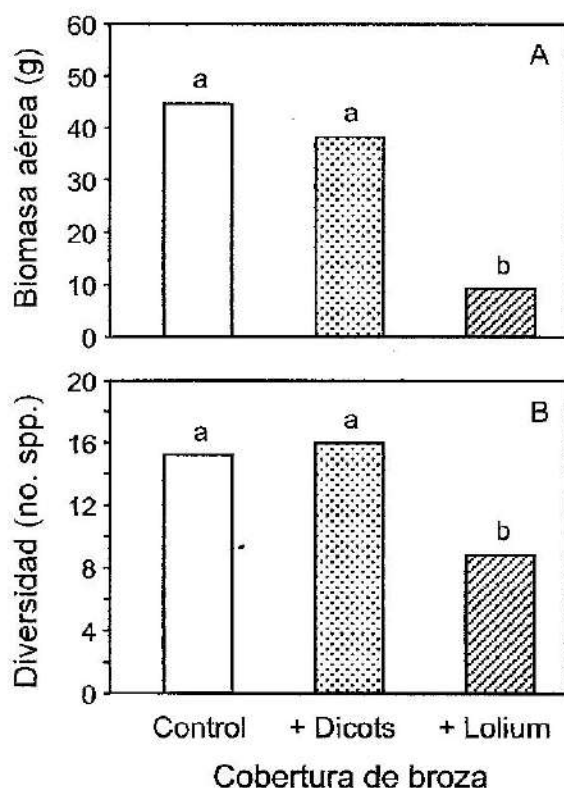


Fig. 17. Efecto del agregado experimental de broza de *Lolium multiflorum* y de *Carduus acanthoides/ Ammi majus* (+ Dicots) sobre la biomasa (A) y el número de especies (B) dicotiledóneas durante el primer año de sucesión post-agrícola. Los datos representan los promedios de cada variable en parcelas de 0.35 m^2 ($n = 6$). Letras diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos ($P < 0.001$).

respectivas comunidades vegetales. La sub-región de la Pampa Ondulada, no considerada en este análisis, representa un caso aún más extremo por la profunda influencia que la agricultura ha tenido sobre el paisaje original [19]. En los pastizales de la Pampa Deprimida, los cambios inducidos por el pastoreo vacuno sobre la vegetación son, al menos en parte, reversibles mediante una reducción de la carga de pastoreo y/o la ocurrencia de inundaciones naturales. En este sistema la restauración de la diversidad de especies nativas no parece estar seriamente comprometida, ya que en el paisaje existen fuentes de propágulos para la recolonización de los sitios disturbados por el pastoreo continuo. La

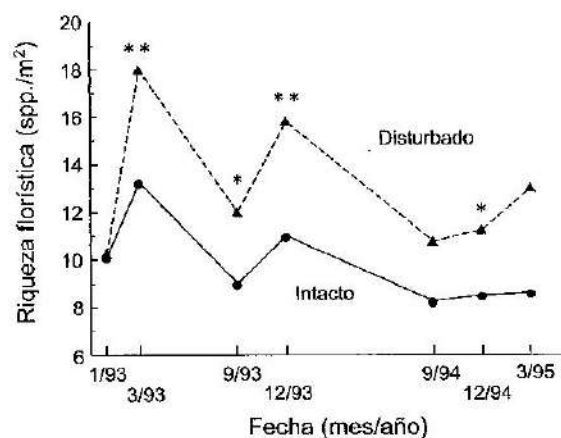


Fig. 18. Efecto de la remoción de la cobertura vegetal sobre la diversidad de una comunidad en etapa avanzada de sucesión post-agrícola, dominada por pastos exóticos. Los asteriscos indican que los tratamientos fueron significativamente diferentes en una fecha: $*P < 0.05$, $**P < 0.01$. El disturbio se aplicó una sola vez en enero de 1993.

reducida carga animal típica de este sistema también permite la persistencia de pequeñas poblaciones locales de especies sensibles al pastoreo [42]. Asimismo, las malezas exóticas que se extinguen rápidamente debido a la competencia (en sitios descansados) o al disturbio por inundación, también persisten en áreas pastoreadas vecinas y sitios elevados del paisaje, o bien poseen mecanismos de regeneración eficientes que les permiten reinvasión comunidades dominadas por gramíneas nativas [17, 25]. Esta aparente reversibilidad de los cambios observados en la vegetación del pastizal natural no implica que un manejo inadecuado del pastoreo no pueda producir modificaciones en la estructura del sistema que sean difíciles de revertir.

Por otro parte, en la Pampa Interior, la extensión espacial del disturbio generado por la agricultura, limita la regeneración de la vegetación nativa en ambientes sucesionales. Esto obedece sobre todo a la reducida disponibilidad de semillas de pastos nativos en el banco del suelo [13]. La actividad agropecuaria ha causado una marcada fragmentación de las poblaciones y comunidades nativas, las cuales se encuentran hoy confinadas

a estrechos corredores o pequeños fragmentos inmersos en la matriz del paisaje. Presumiblemente, la prolongada historia de disturbio antrópico en este sistema, habría determinado la extinción regional de algunas especies nativas, pero lamentablemente no existe información precisa al respecto. Las especies que actualmente colonizan y dominan ambientes sucesionales en esta región son mayoritariamente exóticas, incluyendo algunas especies arbóreas, una forma de vida "extraña" a la fisonomía original de los pastizales pampeanos [20, 34]. Todavía existen interrogantes por resolver en este sentido. Aún no se conoce qué influencia tienen los disturbios causados por los armadillos sobre los patrones de invasión y diversidad en estos pastizales. Tampoco existe información sobre la capacidad para resistir la invasión de plantas leñosas que tienen los fragmentos de pastizal remanentes. Se han iniciado nuevos experimentos tendientes a responder estas preguntas.

Síntesis y comentarios finales

Se puede concluir que la historia de uso antrópico del ecosistema y la configuración del paisaje juegan un papel fundamental en el control de la dinámica de las comunidades vegetales, a través de su influencia sobre el *pool* regional de especies y sobre las tasas de inmigración de plantas con diferentes estrategias de vida [52, 69]. Por otro lado, la historia de disturbios determina en gran medida la identidad y diversidad de las especies que dominan la comunidad vegetal. Las especies, a su vez, regulan el funcionamiento del ecosistema [9, 30, 61].

La literatura reciente propone algunas generalizaciones empíricas en relación al impacto de los disturbios sobre la biodiversidad y a la invasión de especies exóticas que vale la pena examinar con cuidado en el caso de pastizales naturales utilizados para pastoreo. En particular, resulta de interés considerar para los pastizales pampeanos dos afirmaciones que, a primera vista, pueden resultar contradictorias:

- Los disturbios facilitan la invasión de pastizales húmedos por plantas exóticas.

- El pastoreo controlado de pastizales naturales aumenta la diversidad de especies.

La primera afirmación encuentra numerosos adeptos [14, 32, 68]. La segunda idea ha sido propuesta para las praderas de pastos altos de Norteamérica [10], un ecosistema con una prolongada historia evolutiva de pastoreo. A la luz de la revisión hecha en este trabajo se puede argumentar que ambas ideas solo encuentran un apoyo parcial en la información disponible para pastizales pampeanos. Primero, existe suficiente evidencia para postular que disturbios endógenos al ecosistema (como las inundaciones en la Pampa Deprimida) pueden reducir y no incrementar, la probabilidad de invasión por especies exóticas. Segundo, hemos destacado aquí que el efecto del pastoreo sobre la diversidad del pastizal depende de la escala espacial de observación, e incluso del sistema considerado [36, 58]. Tercero, en diferentes ecosistemas de pastizal la diversidad de especies mantenida por el pastoreo, o generada por los disturbios localizados (Pampa Interior), involucra inevitablemente un aumento de la abundancia de especies exóticas, muchas con una reducida capacidad productiva. En ciertos casos, el reemplazo de gramíneas nativas por un grupo diverso de planófilas exóticas podría generar una relación negativa entre la diversidad de especies y la productividad primaria [53] o la estabilidad de la comunidad frente a eventos extremos [56]. Una hipótesis con mayor sustento empírico y teórico propone, en cambio, que las consecuencias de un disturbio reflejan el contexto histórico-evolutivo del sistema considerado [36, 56]. Las presiones de selección natural modelan los caracteres adaptativos de las especies dominantes y así, la respuesta dinámica del ecosistema a las perturbaciones.

Agradecimientos

Deseamos agradecer especialmente a la familia Bordeu por permitirnos trabajar en forma continuada, desde 1971 hasta el presente, en la Estancia Las Chilcas (Pila) y al personal de la Estancia San Claudio (Carlos Casares) por el apoyo logístico que ha brinda-

do a nuestras investigaciones. Los estudios aquí resumidos fueron financiados por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, la Universidad de Buenos Aires y, más recientemente, por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (FONCYT) y la Fundación Antorchas (*re-entry grant* a E. Chaneton).

Referencias

- [1] Acker S.A., *J. Veg. Sci.* 1, 683 (1990).
- [2] Alconada M., Ansin O.E., Lavado R.S., Deregibus V.A., Rubio G. y Gutierrez Boem F.H., *Agric. Water Manage.* 23, 233 (1993).
- [3] Bengtsson J., Fagerstrom T. y Rydin H., *Trends Ecol. Evol.* 9, 246 (1994).
- [4] Burkart S.E., León R.J.C. y Movia C.P., *Darwiniana* 30, 27 (1990).
- [5] Chaneton E.J., Facelli J.M. y León R.J.C., *J. Range Manage.* 41, 495 (1988).
- [6] Chaneton E.J. y Facelli J.M. 1991. *Vegetatio* 93, 143 (1991).
- [7] Chaneton E.J., Perelman S.B., Omacini M. y León R.J.C., *Biological Invasions* 4, 7 (2002).
- [8] Chapin F.S., III, Walker B.H., Hobbs R.J., Hooper D.U., Lawton J.H., Sala O.E. y Tilman D., *Science* 277, 500 (1997).
- [9] Chapin F.S., III, Zavaleta E.S., Eviner V.T., Naylor R.L., Vitousek P.M., Reynolds H.L., Hooper D.U., Lavorel S., Sala O.E., Hobbie S.E., Mack M.C. y Díaz S., *Nature* 405, 234 (2000).
- [10] Collins S.L., Knapp A.K., Briggs J.M., Blair J.M. y Steinauer E.M., *Science* 280, 745 (1998).
- [11] Connell J.H., *Science* 199, 1302 (1978).
- [12] D'Angela E., León R.J.C. y Facelli J.M., *Flora* 178, 261 (1986).
- [13] D'Angela E., Facelli J.M. y Jacobo E., *Vegetatio* 74, 39 (1988).
- [14] D'Antonio C.M., Dudley T.L. y Mack M., en *Ecosystems of disturbed ground*, L.R. Walker (Editor), Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [15] Facelli J.M., *Vegetatio* 78, 21 (1988).
- [16] Facelli J.M., D'Angela E. y León R.J.C., *Am. Midl. Nat.* 117, 17 (1987).
- [17] Facelli J.M., Montero C.M. y León R.J.C., *Flora* 180, 241 (1988).
- [18] Facelli J.M., León R.J.C. y Deregibus V.A., *Am. Midl. Nat.* 121, 125 (1989).
- [19] Ghera C.M. y León R.J.C., en *Ecosystems of disturbed ground. Ecosystems of the world* 16. L.R. Walker (Editor), Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [20] Ghera C.M., de la Fuente E.B., Suárez S. y León R.J.C., *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 88, 271 (2002).
- [21] Grime J.P., *Plant strategies and vegetation processes*. John Wiley & Sons, Chichester, 1979.
- [22] Hill M.O., *Ecology* 54, 427 (1973).
- [23] Hobbs R.J. y Huenneke L.F., *Conserv. Biol.* 6, 324 (1992).
- [24] Insausti P. y Soriano A., *Darwiniana* 28, 397 (1987).
- [25] Insausti P., Soriano A. y Sánchez R.A. 1995. *Oecologia* 103, 127 (1995).
- [26] Insausti P., Chaneton E.J. y Soriano A., *Oikos* 84, 266 (1999).
- [27] Lavado R.S. y Taboada M.A., *Catena* 15, 577 (1988).
- [28] Lawton J.H., *Population dynamics principles*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [29] León R.J.C., Rusch G.M. y Oesterheld M., *Phytocoenologia* 12, 201 (1984).
- [30] Loreau M., Naeem S., Inchausti P., Bengtsson J., Grime J.P., Hector A., Hooper D.U., Huston M.A., Raffaelli D., Schmid B., Tilman D. y Wardle D.A., *Science* 294, 804 (2001).
- [31] MacArthur R.H. y Wilson E.O., *The theory of island biogeography*, Princeton University Press, Princeton, NJ, 1967.
- [32] Mack R.N., en *Biological invasions: a global perspective*, Drake J.A., Mooney H.A., di Castri F., Groves R.H., Kruger F.J., Rejmánek M. y Williamson M. (Editors), John Wiley & Sons, Chichester, 1989.
- [33] Magurran A.E., *Ecological diversity and its measurement*. Princeton University Press, Princeton, NJ, 1988.
- [34] Mazía C.N., Chaneton E.J., Ghera C.M. y León R.J.C., *Oecologia* 128, 594 (2001).
- [35] McNaughton S.J., *Ecol. Monogr.* 53, 291 (1983).
- [36] Milchunas D.G., Sala O.E. y Lauenroth W.K., *Am. Nat.* 132, 87 (1988).
- [37] Mooney H.A. y Hobbs R.J., *Invasive species in a changing world*. Island Press, Washington, DC, 2000.
- [38] Noss R.F., en *Conservation Biology: The theory and practice of Nature Conservation, Preservation, and Management*, P.L. Fiedler y S.K. Jain (Editors), Chapman & Hall, New York, 1992.
- [39] O'Neill R.V., DeAngelis D.L., Waide J.B. y Allen T.F.H., *A hierarchical concept of ecosystems*, Princeton University Press, Princeton, NJ, 1986.
- [40] Oesterheld M. y Sala O.E., *J. Veg. Sci.* 1, 353 (1990).

- [41] Omacini M., Chaneton E.J., León R.J.C. y Batista W.B., *J. Veg. Sci.* 6, 309 (1995).
- [42] Pacala S.W. y Crawley M.J., *Am. Nat.* 140, 243 (1992).
- [43] Paruelo J.M. y Sala O.E., *Turrialba* 40, 5 (1990).
- [44] Peet R.K., *Ann. Rev. Ecol. Sys.* 5, 285 (1974).
- [45] Perelman S.B., León R.J.C. y Oesterheld M., *J. Ecol.* 89, 562 (2001).
- [46] Pickett S.T.A. y White P.S., *The ecology of natural disturbance and patch dynamics*. Academic Press, New York, 1985.
- [47] Platt W.J., *Ecol. Monogr.* 45, 285 (1975).
- [48] Prieto A.R., *Quater. Res.* 45, 76 (1996).
- [49] Prieto A.R., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 157, 167 (2000).
- [50] Purvis A. y Hector A., *Nature* 405, 212 (2000).
- [51] Ricklefs R.E., *Science* 235, 167 (1987).
- [52] Ricklefs R.E. y Schluter D., *Species diversity in ecological communities*, University of Chicago Press, Chicago, 1993.
- [53] Rusch G.M. y Oesterheld M., *Oikos* 78, 519 (1997).
- [54] Sala O.E., en *Plant form and vegetation structure*, M.J.A. Werger, P.J.M. van der Aart, H.J. During y J.T.A. Verhoeven (Editors), SPB Academic, The Hague, 1988.
- [55] Sala O.E., Oesterheld M., León R.J.C. y Soriano A., *Vegetatio* 67, 27 (1986).
- [56] Sankaran M. y McNaughton S.J., *Nature* 401, 691 (1999).
- [57] Soriano A., en *Natural grasslands: introduction and western hemisphere. Ecosystems of the World*, Cap. 9, R.T. Coupland (Editor), Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [58] Stohlgren T.J., Schell L.D. y van den Heuvel B., *Ecol. Appli.* 9, 45 (1999).
- [59] Tilman D., *Plant strategies and the dynamics and structure of plant communities*, Princeton University Press, Princeton, NJ, 1988.
- [60] Tilman D. *Ecology* 74, 2179 (1993).
- [61] Tilman D., *Ecology* 80, 1455 (1999).
- [62] Trebino H.J., Chaneton E.J. y León R.J.C., *Can. J. Bot.* 74, 582 (1996).
- [63] Urban D.L., O'Neill R.V. y Shugart H.H., *BioScience* 37, 119 (1987).
- [64] Verveer F.B., *Serie Fitogeográfica* 7. INTA, Buenos Aires, 1967.
- [65] Vitousek P.M., Mooney H.A., Lubchenco J. y Melillo J.M., *Science* 277, 494 (1997).
- [66] White P.S., *Bot. Rev.* 45, 230 (1979).
- [67] White P.S. y Pickett S.T.A., en *The ecology of natural disturbance and patch dynamics*, S.T.A. Pickett & P.S. White (Editors), Academic Press, New York, 1985.
- [68] Williamson M., *Biological invasions*, Chapman & Hall, London, 1996.
- [69] Zobel M., *Oikos* 65, 314 (1992).

Manuscrito recibido y aceptado en septiembre de 2002.

UNIDADES PALEOBIOGEOGRÁFICAS MARINAS JURÁSICAS BASADAS SOBRE MOLUSCOS BIVALVOS: UNA VISIÓN DESDE EL HEMISFERIO SUR

Susana E. Damborenea

Departamento Paleontología Invertebrados, Museo de Ciencias Naturales La Plata.
Paseo del Bosque s/n, (1900) La Plata, Argentina. E-mail: sdambore@museo.fcnym.unlp.edu.ar

Resumen

La paleobiogeografía analiza de la distribución de los organismos en distintos momentos de la historia de la vida sobre la Tierra. La evolución de las unidades paleobiogeográficas a través del tiempo es hoy clave para entender los patrones de diversidad global. Durante el Jurásico fue muy evidente la asimetría en la distribución de los organismos marinos de ambos hemisferios respecto del Ecuador, a tal punto que todas las faunas del hemisferio sur se asimilaban al Reino del Tethys y no se reconocía una contraparte austral del Reino Boreal. Sin embargo, pueden reconocerse unidades biogeográficas de diferente rango en el paleohemisferio sur sobre la base de las faunas de bivalvos jurásicos bentónicos. Estas unidades han cambiado de amplitud geográfica y rango con el tiempo, pero puede reconocerse la continuidad de una unidad biogeográfica austral de primer orden entre el Triásico tardío y el Cretácico temprano. Por otro lado, existe una buena correlación entre el comportamiento de las unidades paleobiogeográficas de primer orden reconocidas sobre la base de los bivalvos en ambos hemisferios, evidenciada por la migración latitudinal aproximadamente sincrónica y simétrica de sus límites. Sin embargo, no existe congruencia entre las unidades reconocidas sobre la base de estos organismos bentónicos con las originadas del análisis de la distribución de organismos pelágicos. Los fenómenos biogeográficos que tienen especial relevancia en la historia de la biota de las regiones marinas australes son la bipolaridad y la disminución de la diversidad hacia las altas latitudes. Ambos están bien documentados para los bivalvos bentónicos del Jurásico.

Palabras clave: Bivalvos, Jurásico, Paleobiogeografía, Hemisferio Sur, Bipolaridad.

Abstract

Palaeobiogeography analyses the distribution of organisms at different moments of the history of life on Earth, and the evolution of palaeobiogeographical units through time is today a key element to understand global diversity patterns. The asymmetry in the distribution of marine organisms from the two hemispheres in relation to the Equator was evident during the Jurassic, to the extreme that all faunas from the southern hemisphere were regarded as belonging to the Tethyan Realm, and no counterpart to the Boreal Realm was recognised. Palaeobiogeographic units of different rank can, however, be recognised

Trabajo presentado con motivo de la entrega del premio "Germán Burmeister" en Paleobiogeografía, el 10 de noviembre de 2000.

for the southern palaeohemisphere on the basis of the distribution of benthic bivalves. These units change in geographical range and rank through time, and their evolution during the Jurassic is described here. The continuity of a first order austral unit can thus be followed from the late Triassic to the early Cretaceous. There is a close correspondence in the behaviour of the first order palaeobiogeographic units based on bivalves on both hemispheres, evidenced by an apparently synchronic and symmetric latitudinal migration of their boundaries. On the other hand, there is no strict congruence with palaeobiogeographic units recognised on the basis of pelagic organisms, which do show a considerable hemispheric asymmetry. Palaeobiogeographical phenomena of special relevance to understand the history of the marine biota from austral regions are bipolarity and the decreasing diversity towards high latitudes. Both are well documented for benthonic marine Jurassic bivalves.

Key words: Bivalves, Jurassic, Palaeobiogeography, Southern hemisphere, Bipolar distributions.

Introducción

La biogeografía, que estudia la distribución de los organismos, hace análisis espaciales, tratando de vincularlos con posibles causas de la distribución observada. En los últimos años se ha revelado que los análisis biogeográficos poseen fundamental importancia en la elaboración de una teoría unificada de la diversidad biológica. Es así como se ha concentrado gran atención en esta disciplina y se han elaborado numerosas metodologías, la mayoría utilizando técnicas cuantitativas. Así han surgido enfoques ecológicos que se han concentrado en las interacciones a nivel comunidad. En cambio, los paleontólogos se han dedicado a hacer análisis de la diversidad en el ámbito global, utilizando tests estadísticos para establecer las probabilidades relativas de los diferentes procesos causales. Mediante la paleobiogeografía podemos hacer análisis espaciales de la distribución de los organismos en distintos momentos de la historia de la vida sobre la tierra, con lo que potenciamos enormemente el análisis de su evolución en el tiempo, transformando un análisis espacial en uno espacio-temporal. Estudiar la historia y evolución de las unidades biogeográficas es en estos momentos una de las claves para relacionar los estudios a nivel comunidad con los globales y así tratar de entender los patrones de diversidad global. Aún en la biogeografía cladística, existe en la actualidad una tendencia a tratar de utilizar datos temporales además de los espaciales [99]. Este reemplazo de un paradigma espa-

cial por uno espacio-temporal tiene profunda influencia sobre los resultados obtenidos, y es indispensable para el análisis de eventos filogenéticos, donde tiempo y espacio son igualmente significativos para el proceso en sí [64].

Uno de los resultados básicos del análisis biogeográfico descriptivo es reconocer y caracterizar unidades biogeográficas, a las que se les asignan rangos [81]. El reconocimiento y caracterización de estas unidades o biocorreas (biocoros en el sentido de Makridin [74], Grunt y Shi [46], Grunt y Zezina [47], Westermann [103], y otros) se basa exclusivamente en la composición de la biota que contienen, y uno de los indicadores más utilizados es el porcentaje de endemismo. Una aproximación de este tipo debe considerar tres aspectos: el número de "pools" regionales, su respectiva riqueza, y la disparidad endémica entre ellos.

Las unidades biogeográficas son dinámicas, y cambian con el tiempo no sólo en su extensión espacial, sino también en su rango. La aparición, desaparición, expansión, restricción o cambio de rango de estas unidades son en sí mismos aspectos interesantes para tratar de explicar sus posibles causas, vinculándolas con la historia geológica del planeta. Un detallado trabajo en ese sentido se halla en desarrollo para el Paleozoico por autores rusos [45, 47].

En ambientes marinos, las unidades biogeográficas basadas sobre la distribución de organismos bentónicos han demostrado

poseer en algunos casos una historia diferente de las unidades basadas sobre organismos pelágicos, lo que agrega un elemento más de interés a la de por sí compleja historia de la distribución de los organismos sobre la tierra.

Con el avance de los estudios paleobiogeográficos, se hizo evidente que existen asimetrías en la distribución de los organismos en ambos hemisferios respecto del paleoecuador. Estas asimetrías son debidas principalmente a la distribución irregular de las masas continentales [17, 19], la que a su vez también ha cambiado con el tiempo. El Jurásico es un período durante el cual estas asimetrías fueron muy evidentes. Tan es así, que la mayoría de los autores reconocía solamente dos unidades de primer rango durante el Jurásico: el Reino Boreal y el Reino del Tethys, sobre la base especialmente de la distribución de cefalópodos [10, 33, 48, 49, 50, 51, 63, 95, 97 y muchos otros, véase discusión en 55, 103, 104]. Según este esquema, comúnmente aceptado, todas las faunas jurásicas del hemisferio sur formarían parte del Reino de Tethys. Sin embargo, diversos autores han señalado que esto podría deberse a un pobre conocimiento de las faunas australes en general (un resultado más de lo que Kauffman [67] llamó "taxonomía provincial"). Por otra parte, se han reconocido tres unidades básicas (una de bajas latitudes y dos de altas latitudes) para el Pérmico [31, 46, 47, 84 y referencias allí citadas], Triásico [95 y referencias allí citadas], Cretácico [38, 67, 88, 95] y Cenozoico [38, 60, entre otros]. Ya Fleming [40] y Stevens [95] habían mencionado la extensión de elementos faunísticos maorianos a distintos lugares del Gondwana austral e indicaron que la Provincia Maoriana podría interpretarse como un remanente de un Reino Paleoaustral triásico, pero retuvieron el término "Maorian" para enfatizar la idea del aislamiento de Nueva Zelanda en ese momento. Se cree ahora que, aún durante el Jurásico, es posible reconocer tres grandes unidades en el ámbito mundial, al menos sobre la base de la distribución de los bivalvos [12, 13, 14, 15, 22, 23, 26, 95]. Esta interpretación proporciona una perspectiva adecuada para evaluar el rol que pueden haber tenido las zonas australes en el origen y diversificación de la biota durante el Jurá-

sico [18].

Los moluscos bivalvos han sido siempre muy utilizados en análisis biogeográficos, especialmente desde el Mesozoico, y debido a su abundancia son muy útiles para establecer la naturaleza y discutir el origen de los patrones de biodiversidad marina [19, 20]. En realidad, respecto de los bivalvos, muchos de los estudios llamados "globales" en paleobiogeografía del Jurásico se han basado, tradicionalmente, en las faunas del hemisferio norte, que por mucho tiempo se conocieron mucho mejor que las del hemisferio sur [11, 51]. Hoy en día esto ya no es así, pues hay varias revisiones recientes de faunas marinas del hemisferio sur, que permiten su aplicación a estudios globales [ver referencias en 26]. Existen numerosas contribuciones relacionadas con diversos aspectos de la paleobiogeografía de los bivalvos jurásicos de distintas regiones del hemisferio sur, por ejemplo el Pacífico Sur [44, 58, 59, 92, 94, 95, 96, 97], la Antártida [13, 14, 16, 17] y el margen pacífico de América del Sur [22, 23, 28, 29, 52, 62]. Recientemente se ha intentado una síntesis comprendiendo diversas áreas del hemisferio sur [26]. Este trabajo se centrará primero en una actualización de los enfoques tradicionales sobre la paleogeografía de ambientes marinos jurásicos del hemisferio sur, para luego situarla en un contexto global.

Las hipótesis

Haciendo una breve introducción para ubicar el problema, podemos observar en una reconstrucción paleogeográfica del Triásico tardío (Figura 1A) y otra del Cretácico temprano (Figura 1B) cuáles han sido los principales acontecimientos geológicos que ocurrieron durante el Jurásico involucrando la distribución de las masas continentales. Estos incluyen básicamente el comienzo de la fracturación de Pangea, primero con la aparición del Corredor Hispánico (en el Jurásico temprano a medio) y luego con la apertura del Corredor de Mozambique (durante el Jurásico tardío). En este marco paleogeográfico, es interesante observar de qué modo las faunas bentónicas fueron influenciadas por estos cambios globales, y los bivalvos son especialmente aptos para este análisis dada su abun-

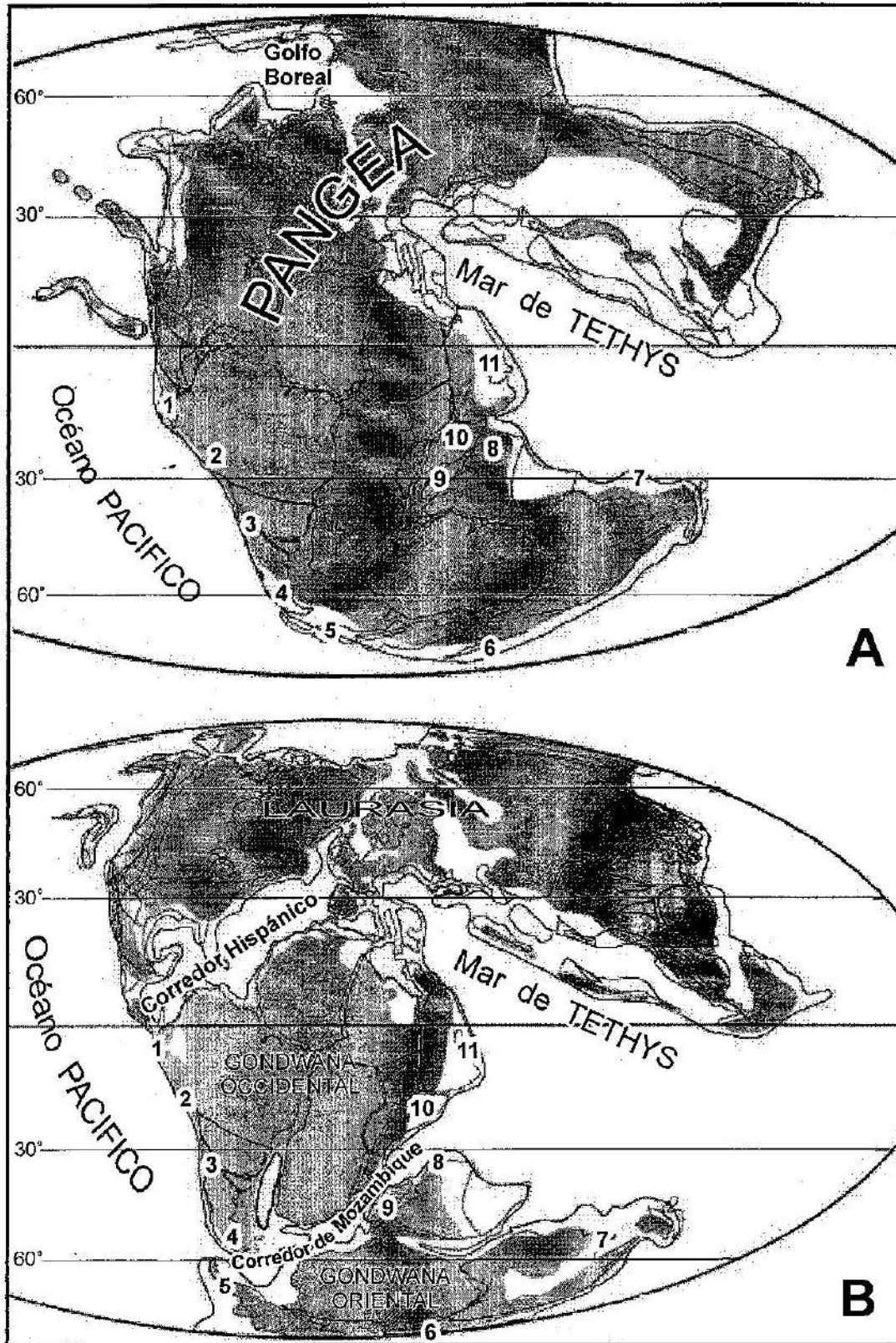


Fig. 1. Reconstrucciones paleogeográficas para el Triásico tardío (A) y el Cretácico temprano (B), según Scotese [82]. Los números representan las regiones (OGUs) consideradas en este trabajo (Tabla 2).

dancia en todos los ambientes marinos someros.

Algunos de los interrogantes a responder son los siguientes:

• 1- ¿Pueden reconocerse unidades biogeográficas de diferente rango en el paleohemisferio sur sobre la base de las faunas de bivalvos jurásicos bentónicos?

• 2- ¿Cómo se integran los nuevos datos jurásicos del hemisferio sur con los ya conocidos del Triásico y del Cretácico? Si la respuesta a 1) es afirmativa, ¿puede reconocerse la continuidad de una unidad biogeográfica austral de primer orden entre el Triásico tardío y el Cretácico temprano?

• 3- ¿Existe congruencia entre las unidades paleobiogeográficas reconocidas sobre la base de organismos bentónicos con las originadas del análisis de la distribución de los organismos pelágicos?

• 4- ¿Existe alguna correlación entre el comportamiento de las unidades paleobiogeográficas en ambos hemisferios durante el Jurásico?

• 5- ¿Qué fenómenos biogeográficos tienen especial relevancia en la historia de las regiones marinas australes y qué aporta a ellos el conocimiento de las faunas de bivalvos jurásicos del hemisferio sur?

Los datos

El análisis de la distribución de los bivalvos marinos bentónicos en el hemisferio sur durante el Jurásico se realizó a nivel de género y los datos y resultados se hallan en Damborenea [26]. Se reunieron datos de la distribución de alrededor de 500 géneros de bivalvos, comprendiendo intervalos a nivel de piso desde el Noriano-Retiano en el Triásico tardío hasta el Berriasiano en el Cretácico temprano. Los análisis de índole general se han realizado reuniendo la información en siete intervalos de tiempo, de dos pisos cada uno (Tabla I). Nótese que los intervalos utilizados son bastante dispares en cuanto a su duración real (desde 5 ma a 16,5 ma) a pesar de que cada uno comprende dos pisos de la escala geocronológica global. Este agrupamiento, aunque aparentemente sacrifique precisión, proporciona un marco adecuado para reconocer los aspectos generales, permi-

SISTEMA	SERIE	PISO	Antigüedad Ma	Intervalos utilizados
CRETÁCICO		↑		
		Valanginiano	140,7	
JURÁSICO		Berriasiano	145,6	TIT-BER 11,4 m.a.
	SUPERIOR	Tithoniano		
		Kimmeridgiano	152,1	
		Oxfordiano	154,7	OXF-KIM 5 m.a.
	MEDIO	Calloviano	157,1	
		Bathoniano	161,3	BAT-CAL 9 m.a.
			166,1	
		Bajociano		
		Aaleniano	173,5	AAL-BAJ 11,9 m.a.
	INFERIOR		178	
		Toarciano		
			187	
Pliensbachiano				
		194,5	PLI-TOA 16,5 m.a.	
TRIÁSICO				
	Sinemuriano			
		203,5		
	Hettangiano			
	Rhaetiano	208	HET-SIN 13,5 m.a.	
		209,5		
	Noriano			
	Carniano	223,4	NOR-RET 15,4 m.a.	
		↓		

Tabla I. Intervalos de tiempo utilizados en este trabajo (columna de la derecha). La escala vertical representa el tiempo en millones de años según la escala de Harland *et al.* [57].

tiendo utilizar muchos datos imprecisos que de otro modo serían desaprovechados. Sin embargo, cuando se ha podido, se han realizado análisis pormenorizados con intervalos de tiempo más corto, que han proporcionado algunos detalles de interés. Los datos se compilaron a nivel global pero se analizaron para 11 regiones del hemisferio sur consideradas como unidades geográficas operativas (OGUs) (Figura 1, Tabla II), la mayoría de las cuales posee buena información relativamente actualizada. Sin embargo, como en todo estudio global de este tipo, en muchos casos los datos no fueron suficientes ni parejos. Se hizo un esfuerzo por actualizar las determinaciones genéricas de los datos antiguos, pero hay grandes grupos de bivalvos que aún no son suficientemente bien conocidos, o no cuentan con revisiones modernas, y algunas de las regiones sólo han brindado información muy par-

OGU		Descripción
1	Norte de América del Sur	Oeste de Venezuela, Colombia, Ecuador y extremo norte de Perú
2	Perú y norte de Chile	La mayor parte de Perú y el extremo norte de Chile hasta aproximadamente los 26 grados lat. S
3	Argentina y Chile centrales	Cuenca Neuquina en sentido amplio
4	Argentina y Chile australes	Cuenca Austral
5	Antártida occidental	Península Antártica e islas cercanas
6	Nueva Zelanda-Nueva Caledonia	Islas Norte y Sur de Nueva Zelanda y Nueva Caledonia
7	Australia occidental-Nueva Guinea	Parte noroccidental de Australia, Papua-Nueva Guinea, Célebes e islas cercanas
8	India occidental	Área de Kachch, Gujarat (India) y sur de Pakistán
9	Madagascar	Todo el territorio de la actual Madagascar
10	África oriental	Mozambique, Tanzania, Kenia, Somalia y Etiopía
11	Arabia-Irán	Península arábiga (Arabia Saudita, Yemén, Omán, Qatar, Emiratos Árabes Unidos) e Irán

Tabla II. Regiones (OGUs) consideradas (véase distribución en Figura 1). Las fuentes de información para cada una de ellas se hallan listadas en Damborenea [26].

cial (Tabla III). La calidad fragmentaria y desapareja de los datos sólo hace posible encarar este análisis con un enfoque tradicional.

A cada género se le asignó una de las siguientes categorías para cada intervalo de tiempo, según la distribución observada: cosmopolitas o pandémicos, de bajas latitudes, de altas latitudes, de rango latitudinal am-

plio, y endémicos (Figura 2). En el texto las paleolatitudes se refieren ampliamente como bajas (< 30°), medias (30°-60°) y altas (> 60°). Algunos géneros han variado sus afinidades biogeográficas con el tiempo [véase discusión en 26], y aunque esos casos son difíciles de evaluar, se han considerado en la medida de lo posible.

Es interesante tener en cuenta que el tipo de desarrollo larval condiciona la distribución geográfica de los bivalvos bentónicos, en tanto determina el tiempo en que las larvas pueden distribuirse por medio de las corrientes [65, 98]. Éste es sin embargo un aspecto que no ha sido investigado en detalle para las faunas del Mesozoico, en parte debido a que el tipo de desarrollo larval sólo puede inferirse en la mayoría de los casos, contándose con evidencias directas en muy pocas especies de esa antigüedad [69, 73, 79]. Sha [83] indicó que algunos de los géneros de bivalvos bipolares poseen larvas plantotróficas, facilitando la amplia dispersión. Liu [71]

OGUs \ Tiempo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Tit-Ber	16	74	27	27	11	14					
Oxf-Kim	5	9	31	24	6	31	9	64	6		
Bat-Cal	31	23	120	35	57	10					
Aal-Baj	32	69	16	44	24	8	4	26	10		
Pli-Toa	4	66	98	33	25	5	16	17	26		
Het-Sin	15	54	70	5	6						
Nor-Ret	12	47	11	23	17						11

Tabla III. Número total de taxones discriminados por los intervalos de tiempo y las regiones consideradas. Las áreas grises corresponden a falta de datos.

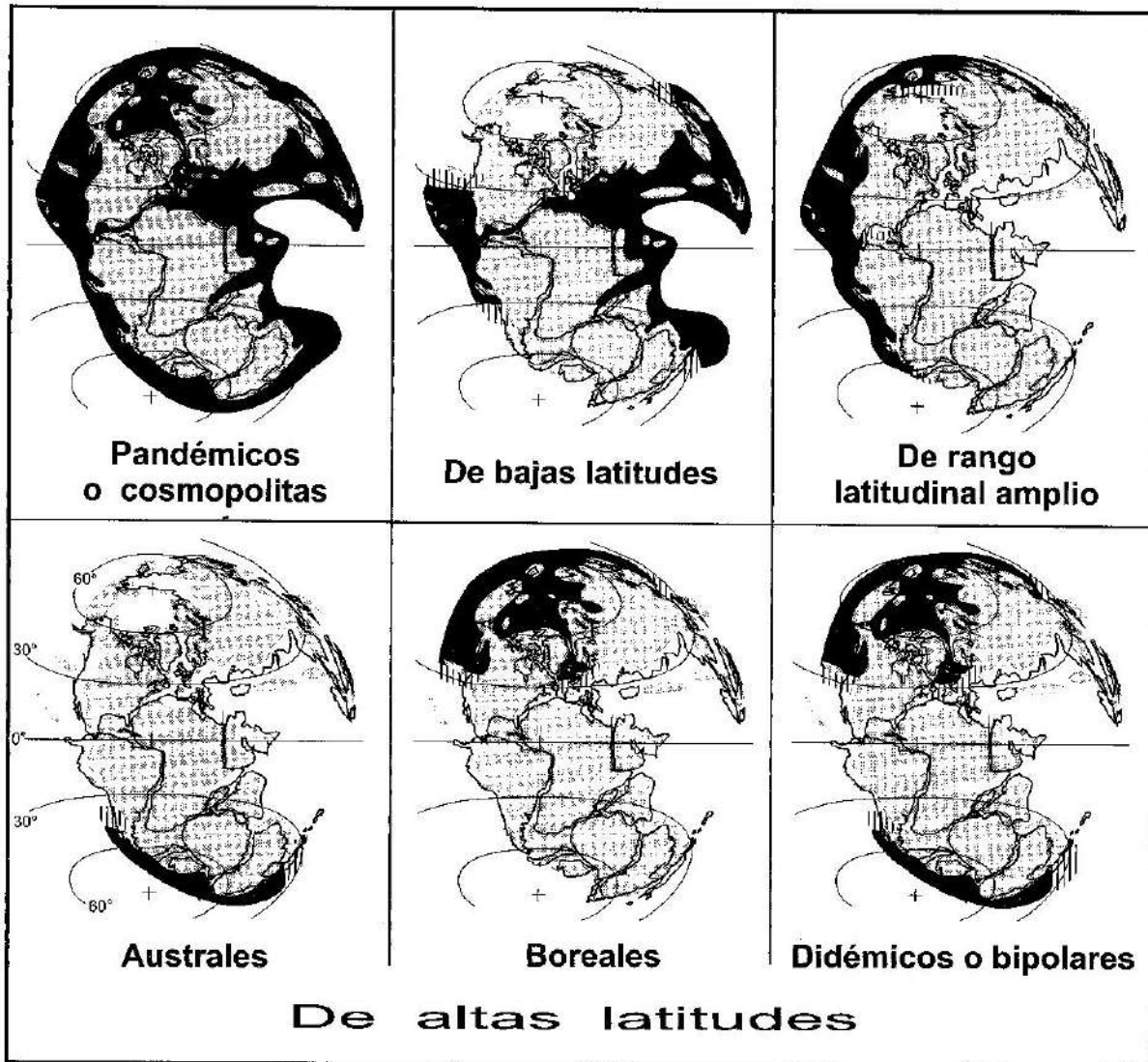


Fig. 2. Categorías de distribución de los bivalvos bentónicos jurásicos a nivel global utilizadas en este trabajo. Ejemplos de taxones para cada una pueden encontrarse en Damborenea [22, 23, 26]. Distribución de los continentes para el Pliensbachiano-Toarciano, mapa base modificado de Smith y Briden [85] y Scotese [82], paleogeografía recopilada de diversas fuentes.

discutió recientemente este aspecto para el Jurásico del hemisferio norte, utilizando un criterio actualista para asignar tipos larvales a los géneros según los conocidos en géneros vivientes emparentados, pero este procedimiento aparece todavía como demasiado especulativo.

Los resultados

Reconocimiento de unidades

paleobiogeográficas

Los resultados obtenidos utilizando los porcentajes de endemismo [26] pueden compararse con los de análisis de agrupamiento.

Porcentaje de endemismo: Muchos de los géneros clásicamente considerados cosmopolitas son en realidad de distribución amplia, pero no están conocidos de todas las regiones del mundo, en muchos casos faltando por com-

pleto en todo el hemisferio sur. De modo que se restringió esta categoría y en este sentido estricto sólo fue asignada al 21 % de los géneros. Aún así, el porcentaje de bivalvos verdaderamente cosmopolitas ha sido alto para todo el Jurásico. Esto queda evidenciado en un gráfico simple de porcentajes según las categorías reconocidas (Figura 3A). En líneas generales, para todo el Jurásico, de los 486 géneros considerados, 251 (52 %) son considerados de bajas latitudes, mientras que sólo 104 (21 %) son de altas latitudes y 6 % translatitudinales. Esto evidencia otra característica de las faunas de bivalvos marinos jurásicos en su conjunto, esto es, que la máxima diversidad se halla a bajas latitudes. Este es un aspecto esperable teniendo en cuenta la distribución actual de los géneros de bivalvos y otros organismos bentónicos (ver discusión más abajo). Por otra parte, si dentro de las categorías de altas y bajas latitudes hacemos la distinción de los géneros endémicos, vemos que éstos son proporcionalmente más numerosos en altas latitudes (Figura 3B).

A nivel de familia, de las 92 familias de bivalvos presentes en el Jurásico, hay 25 que tienen una abrumadora mayoría de representantes en bajas latitudes, mientras que solamente 5 son casi exclusivas de altas latitudes [véase discusión en 26].

Ya dentro del análisis pormenorizado, puede tomarse cada una de las regiones reconocidas como unidad (OGUs), y estudiar en detalle la evolución de cada uno de los grupos de afinidad paleogeográfica a través del tiempo. Esto solamente puede hacerse para aquellas regiones de las que se dispone de un registro confiable continuo, como centro de Argentina y de Chile y Nueva Zelanda-Nueva Caledonia (Figura 4). En estos casos se puede seguir la evolución de la composición de la fauna local, y variaciones conspicuas pueden relacionarse con la evolución paleogeográfica de la región en relación con el contexto global. Comparando estas dos regiones, es evidente que el porcentaje de géneros de altas latitudes ha sido siempre mayor en Nueva Zelanda-Nueva Caledonia que en Argentina-Chile centrales, como es de esperar debido a la posición paleogeográfica relativa de estas dos regiones durante el Jurásico. Otro

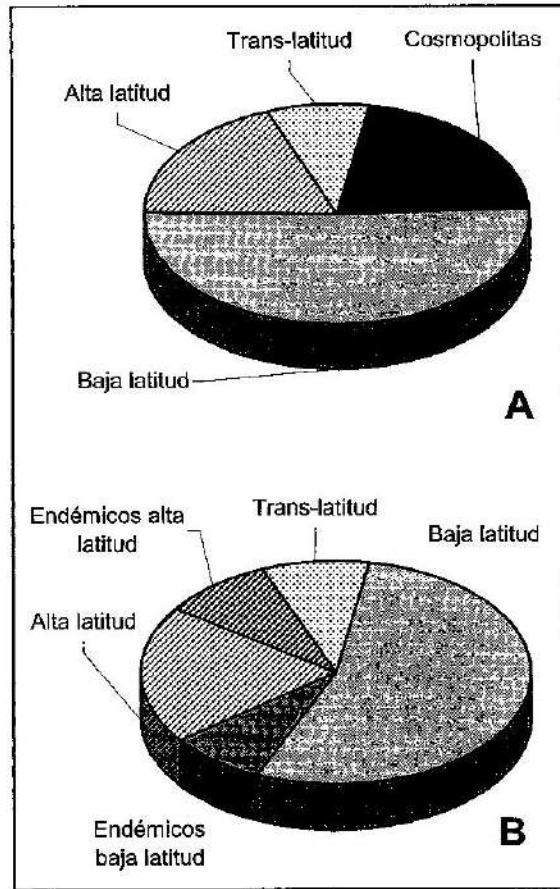


Fig. 3. Diagrama de porcentajes generales de los distintos grupos de bivalvos (según sus afinidades paleobiogeográficas) reconocidos en el presente trabajo para todo el Jurásico. A: Incluyendo los cosmopolitas. B: Excluyendo los cosmopolitas y discriminando el tipo de endémicos dentro de los de altas y bajas latitudes.

aspecto interesante es la brusca irrupción de géneros de afinidades de bajas latitudes en Nueva Zelanda-Nueva Caledonia durante el Jurásico medio, ya notada por Marwick [75], Fleming [39, 40] y Stevens [94, 95], y su nueva declinación hacia finales del Jurásico. Este es un aspecto totalmente diferente en ambas regiones comparadas, ya que en la Cuenca Neuquina el aumento de la influencia de los bivalvos de bajas latitudes es prácticamente constante.

Con relación a los endémicos, la región de la Argentina y Chile centrales ha mantenido un porcentaje relativamente estable de

géneros de bivalvos endémicos durante todo el Jurásico (Figura 4A), mientras que para Nueva Zelanda-Nueva Caledonia (Figura 4B) ha habido disminuciones más bruscas de este porcentaje a principios y finales del Jurásico, pero el porcentaje también se ha mantenido estable para la mayor parte del Jurásico. Nótese sin embargo que dentro de esa aparente uniformidad, hay picos menores que se evidencian si analizamos el comportamiento de los géneros endémicos en cada una de las regiones piso por piso en lugar de utilizar los intervalos de tiempo mayores (Figura 5). De todos modos, se ve claramente que la máxima diversidad de endemismo en el hemisferio sur para el período de tiempo considerado se dió durante el Triásico tardío. Para el Jurásico se observan picos de aumento de la diversidad de endémicos en el Pliensbachiano-Toarciense, en el Bathoniano-Caloviano y localmente en el Tithoniano. Las bajas bruscas de endemismo coinciden con extinciones masivas, notablemente con la de fines del Triásico y la del Pliensbachiano-Toarciense, que se manifiestan en varias de las regiones consideradas (Figura 5). Se ha propuesto que los bivalvos endémicos resultan más vulnerables que los demás a estas extinciones masivas [56], y que los centros endémicos requieren un tiempo de recuperación variable [3, 54]. Los datos analizados aquí corroboran esta hipótesis [26].

Análisis de agrupamiento: Debido a la calidad tan despareja en el volumen y confiabilidad de los datos disponibles (ya comentada), no se considera que la técnica de análisis de agrupamiento pueda ofrecer resultados sólidos en esta etapa de análisis. De todos modos, se ofrecen aquí los resultados de un análisis de este tipo para cuatro de los intervalos considerados (Figura 6), obtenidos del análisis de matrices de datos presencia/ausencia conteniendo la totalidad de los géneros. Como es evidente, no se ha podido incluir a la totalidad de los OGU's en todos los intervalos considerados por falta de datos (Tabla III), con lo que se restringe mucho la posibilidad de discusión en detalle de estos resultados. Las regiones de Argentina y Chile centrales se agrupan consistentemente con Nueva Zelanda-Nueva Caledonia y Antártida, mien-

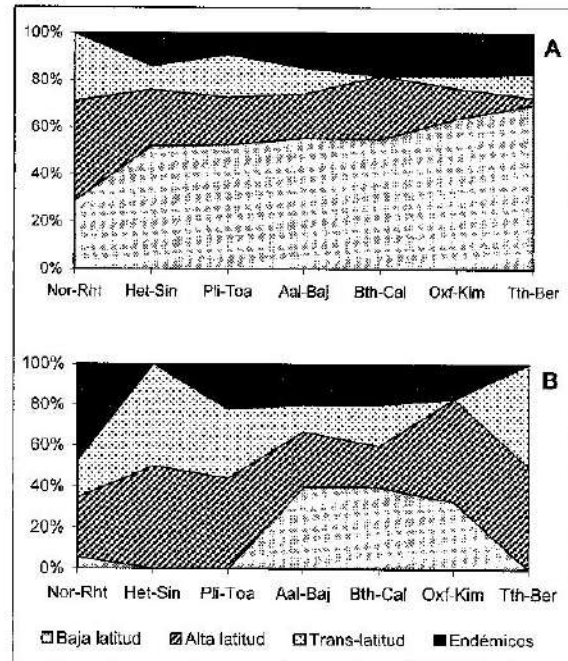


Fig. 4. Evolución de la composición faunística de regiones del hemisferio sur con buena continuidad de datos durante todo el Jurásico. A: Argentina y Chile centrales; B: Nueva Zelanda-Nueva Caledonia.

tras que Madagascar, NE de África e India occidental se definen como grupo a partir del Jurásico medio. Por otro lado, existen numerosas discrepancias entre los grupos obtenidos por el análisis de agrupamiento y los derivados del análisis del endemismo. Tales diferencias serían atribuibles fundamentalmente a la disparidad de los datos procesados.

Sobre la base de los datos de bivalvos analizados, se reconocieron dos unidades paleobiogeográficas jurásicas de primer rango en el hemisferio sur [26], denominadas Reino del Tethys y Surpacífico respectivamente, cada una de las cuales contiene unidades subordinadas, que se caracterizan a continuación.

Reino del Tethys: Caracterizado por géneros de las familias Anomiidae, Burmesiidae, Ceratomyopsidae, Cuspidariidae, Dattidae, Diceratidae, Dicerocardiidae, Isoarcidae, Lithiotidae, Mactromyidae, Malleidae, Megalodontidae, Myalinidae, Myopholadidae, Myophoricardiidae, Mysidiellidae, Pergamidiidae,

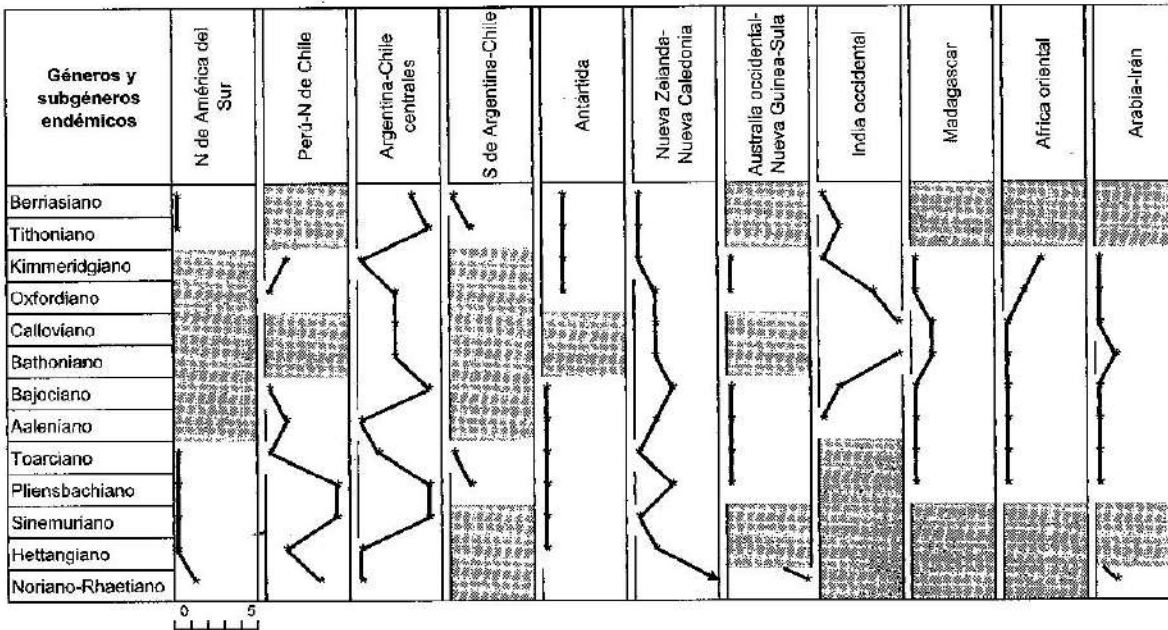


Fig. 5. Evolución de la diversidad de los componentes endémicos de las faunas de las regiones del hemisferio sur consideradas. La escala corresponde al número de géneros endémicos.

Protocardiidae, Ptychomyidae, Pulvinitidae, Requienuidae, Sowerbyidae y Unicardiopsidae. Son también diversos (aunque no exclusivos) los géneros de Laternulidae, Pinnidae, Prospondylidae, Tancrediidae, Astartidae, Arctidae, Myophoriidae, Ostreidae y Gryphaeidae. Gran diversidad genérica y específica. Ausencia de taxones de alta latitud y de distribución bipolar.

- *Norandina*: Esta unidad aparece esporádicamente como centro endémico. Géneros endémicos son *Isopristes*, *Perugonia* y *Schizocardita* para el Triásico tardío, *Gervillignoma* para el Aaleniano. Durante el Jurásico temprano y medio contiene géneros típicos de áreas tropicales como *Lithiotis*, *Opi-soma* y *Heterostrea* [4, 7, 43, 78], que no se conocen más al sur y cuya distribución ayuda a la ubicación del límite con la unidad Surandina en distintos momentos.

- *Australiana*: Entre los géneros endémicos se destacan *Gervillancea*, *Guineana*, *Krumbeckiella*, *Prosogyrotrigonia* y *Somareoides*. Los géneros de bajas latitudes son abundantes, mientras que los de altas latitudes están ausentes.

A estas dos unidades tethyanas podría agregarse, cuando se disponga de datos más precisos, una tercera en la región sur del plateau de Qinghai-Xizang (Himalayas), reconocido como "south branch" por Wen [101], con faunas del Jurásico medio y tardío relacionadas con las de Australia y Este de África.

Reino Surpacífico = "Austral Realm" en Damborenea [22]: Caracterizado por géneros de las familias Asoellidae, Minetrigoniidae y Palaeopharidae (compartidas con el Reino Boreal), y abundancia de taxones de las familias Monotidae, Inoceramidae, Oxytomidae, Retroceramidae y Buchidae. La diversidad es mucho menor que en el Reino del Tethys, y son comunes los taxones genéricos de distribución bipolar.

- *Africana Oriental* = "Provincia Etiopico-Indo-Malgascia" en Ficarelli [37]; "Ethiopian Province" en Hallam [50, 51]: Desde el Bajociano se reconocen varios géneros endémicos: *Indolucina* (Bajociano-Oxfordiano), *Agrawalimya*, *Indomya*, *Indoweyla*, *Venilicyprina* (Bathoniano-Calloviano), *Africomiodon*, *Eoseebachia* (Oxfordiano-Kimmerid-

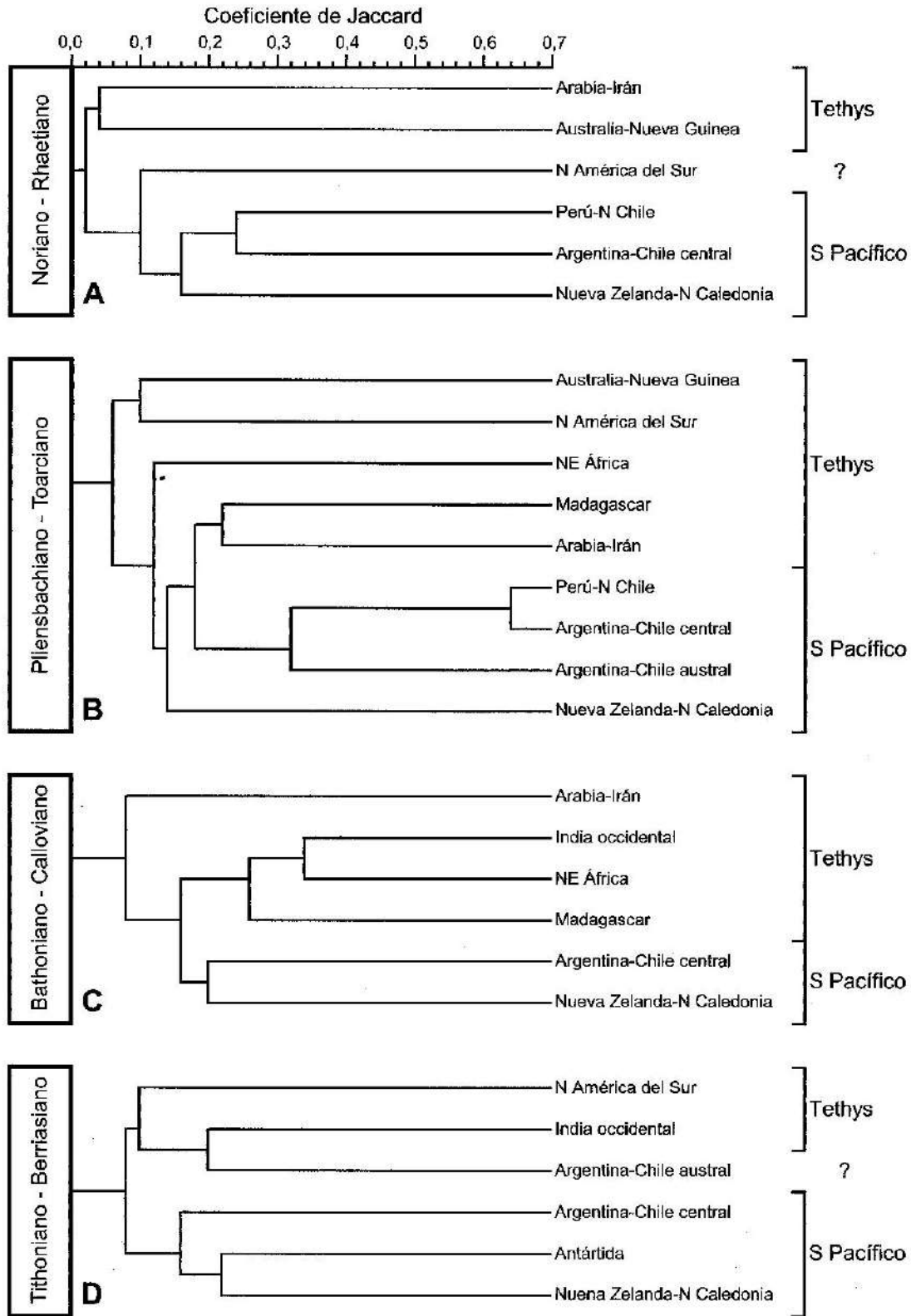


Fig. 6. Dendrogramas modo Q para distintos momentos del Mesozoico, utilizando la técnica UPGM con el coeficiente de similitud de Jaccard. A, Noriano-Rhaetiano; B, Pliensbachiano-Toarciano; C, Bathoniano-Calloviano; D, Tithoniano-Berriasiano. En la columna de la derecha se consignan las unidades de mayor rango a que pertenecen los OGU's según el análisis de porcentaje de endemismo [26].

giano). La presencia de géneros de bajas latitudes incrementa hacia fines del Jurásico.

• *Maoriana - Austral*: Esta unidad, denominada Maoriana por Diener [32], está muy bien caracterizada para el Triásico tardío y Jurásico temprano por una serie de géneros endémicos, como *Caledogonia*, *Heslingtonia*, *Hokonuia*, *Kalentera*, *Maorimonotis*, *Ouamouia*, *Torastarte*, *Pseudaucella* y *Triaphorus*. Durante el Jurásico medio y tardío el endemismo es algo menor pero aún notable, con los géneros *Haastina* (Bajociano), *Malagasitrigonia* (Aaleniano-Bajociano), *Kanaki-myia* (Aaleniano-Bajociano?), *Moewakamya* (Bathoniano-Oxfordiano), *Jeletzkiella* (Oxfordiano-Kimmeridgiano), *Praeauzellina* (Tithoniano-Berriasiano), y *Malayomaorica* (Oxfordiano-Kimmeridgiano), este último de distribución algo más amplia. Se debe notar que algunos autores consideran que la Provincia Maoriana dejó de existir durante el Jurásico medio [44], aunque puede reconocerse su continuidad [26]. En todo momento son abundantes los taxones genéricos con distribución bipolar, mientras que la participación de géneros de bajas latitudes es escasa. Durante el Jurásico medio y superior esta unidad puede denominarse o bien Maoriana, como continuidad de la previa, o bien Austral (Damborenea [22]), como precursora de la Provincia Austral de Kauffman [67].

• *Surandina*: Durante el Jurásico temprano contiene los siguientes géneros endémicos: *Gervilletia*, *Groeberella*, *Lywea* y *Quadratojaworskiella*. Son comunes los géneros de altas latitudes y varios de distribución bipolar, como *Agerchlamys*, *Asoella*, *Harpax*, *Kalentera*, *Palaeopharus*, *Ochotochlamys*, *Radulonectites* y *Kolymonectes* [30]. Durante el Jurásico medio y tardío hay varios géneros endémicos de Trigoniidae, como *Anditrigonia* (Bajociano-Tithoniano), *Andivaugonia* (Bajociano-Calloviano), *Eoanditrigonia* (Bajociano-Calloviano), *Neuquenitrigonia* (Bajociano), *Lambertrigonia* (Calloviano), *Antutrigonia* (Tithoniano-Berriasiano), *Splenditrigonia* (Tithoniano-Berriasiano).

Historia de las unidades reconocidas a través del Jurásico

Una proyección de los resultados de

porcentaje de endemismo a través del tiempo en las distintas regiones paleobiogeográficas reconocidas (Tabla IV) proporciona un diagrama que nos muestra la evolución temporal de las unidades paleobiogeográficas (Figura 7). Así hay algunas que desaparecen (Australia-na), otras que recién aparecen en distintos momentos del Jurásico (Surandina y Africana Oriental), y otras que son discontinuas (Norandina y Maoriana). Pero se puede decir que, ciertamente, la unidad austral de primer orden (Surpacífico) se ha mantenido en el tiempo durante todo el Jurásico.

Este gráfico nos permite también hacer un breve resumen de la evolución de las distintas unidades a través del tiempo:

Durante el Triásico son reconocibles

Tiempo	TETHYANO			SUR-PACÍFICO	
	AFRICANO ORIENTAL	AUSTRALIANO	NORANDINO	SURANDINO	MAORIANO
Tit-Ber	14	0	0	14	8
Oxf-Kim	13	0	0	?	13
Bat-Cal	7	0	0	18	20
Aal-Baj	17	0	10	15	17
Pli-Toa	0	0	9	7	22
Het-Sin	0	0	0	14	0
Nor-Ret	0	50	14	0	47

Tabla IV. Porcentaje de endemismo en las distintas unidades paleobiogeográficas reconocidas para el Jurásico del hemisferio sur sobre la base de la distribución de los bivalvos.

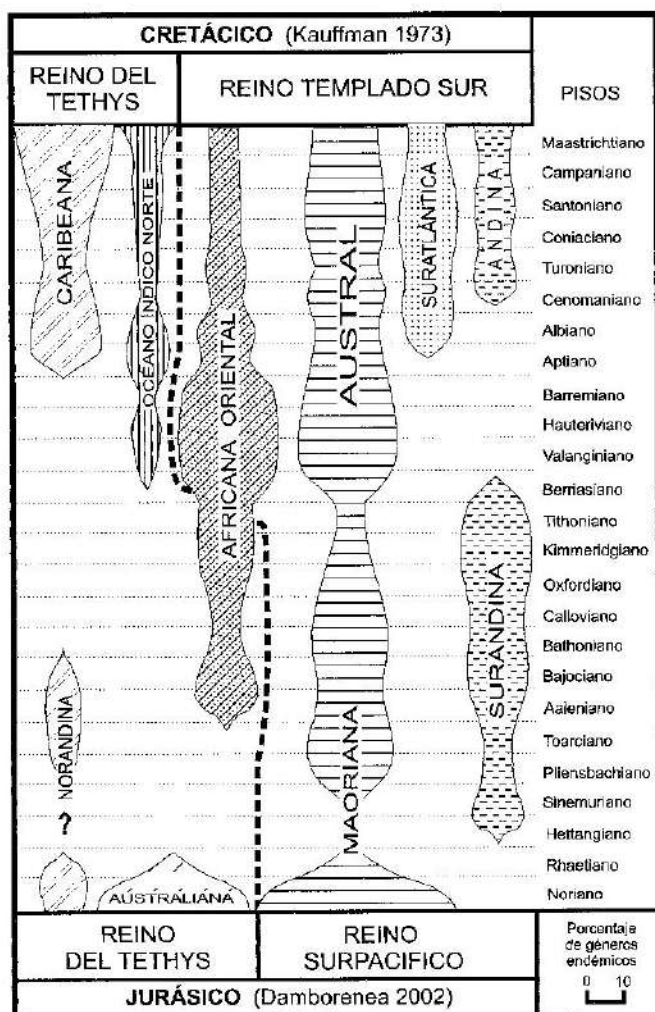


Fig. 7. Evolución durante el Jurásico y Cretácico de las unidades paleobiogeográficas básicas (provincias/subprovincias) reconocidas para el hemisferio sur sobre la base de los bivalvos bentónicos. Datos del Jurásico modificados de Damborenea [26], datos para el Cretácico tomados de Kauffman [67]. La escala horizontal corresponde al porcentaje de géneros endémicos y también representa el cambio de rango de las unidades con el tiempo.

dos biocoremas en las regiones australes, denominados Andino y Maoriano, mayormente sobre la base de la distribución de los braquiópodos (véase síntesis y extensión de la discusión al Paleozoico tardío en [47]). Ya en el Triásico tardío (Noriano-Rhaetiano) eran bien reconocibles las unidades (Provincias) Maoriana, Australiana y Norandina, la primera de ellas del Reino Surpacifico y las otras dos del de Tethys (ver distribución en [26]). Durante el Jurásico más temprano (Hettangiense-Sine-

muriano) el endemismo desaparece temporariamente en todo el hemisferio sur. Este es en realidad un fenómeno mundial aún no completamente explicado, pero una de las causas principales puede estar relacionada con la extinción de fines del Triásico, que, en el caso de los bivalvos, afectó en mayor medida a los organismos endémicos que a los demás. La recuperación del endemismo es rápida, no obstante, para las regiones Surandina y Maoriana (Austral en [22]), aunque ésta nunca

llega a recuperar los valores de diversidad del Triásico tardío. Durante el Jurásico medio (Aaleniano-Bajociano) comienza a discernirse la unidad Africana Oriental y se hace evidente solamente a intervalos la unidad Norandina, estas dos últimas del ámbito Tethyano. Hacia el Jurásico tardío hay un aumento general de endemismo, de modo tal que para el Cretácico temprano la unidad de primer orden Surpacífica está ya bien establecida (Figura 7).

Para la integración de estos datos con los del Cretácico, recurrimos al ya clásico trabajo de Kauffman [67], quien hizo un análisis similar para ese período. Así, vemos por ejemplo que la Provincia Africana Oriental del Jurásico se divide en dos unidades, una de ellas con afinidades tethyanas ("North Indian Ocean Subprovince") y otra con afinidades indopacíficas ("East African Province"). Este es un ejemplo claro de evolución de una unidad biogeográfica a través del tiempo que involucra no sólo cambios de rango sino también de afinidades a un nivel superior (Figura 7). Por otro lado, la Provincia Austral de Kauffman [67] posee en el Cretácico dos subprovincias bien definidas: la Australiana y la Neocelandesa. Esta Provincia Austral es la continuidad en el tiempo de la unidad Maoriana del Triásico y Jurásico temprano, y Maoriana o Austral del Jurásico medio y tardío. La unidad Norandina, reconocida intermitentemente durante el Jurásico, es el antecedente de la Provincia Caribeana de Kauffman [67], bien caracterizada desde mediados del Cretácico. El diagrama de la Figura 7 permite apreciar también el aumento general del provincialismo en el hemisferio sur con el tiempo, desde el Triásico tardío con tres unidades básicas (provincias/subprovincias) hasta el Cretácico tardío con al menos seis unidades, reflejando el progresivo aislamiento de los márgenes del Gondwana oriental [105].

La distribución en el espacio de estas unidades puede representarse en mapas paleogeográficos [26], donde se observa que el ecotono entre las unidades de primer orden Tethyana y Surpacífica se halla bien representado en la región andina, donde hay una relativa continuidad geográfica de informa-

ción, y donde puede seguirse su evolución a través del tiempo (véase discusión más adelante).

Comparación con unidades reconocidas sobre la base de organismos pelágicos

Podemos comparar estos resultados, obtenidos sobre la base de organismos bentónicos como los bivalvos, con los que ofrecen algunos organismos pelágicos. Así los estudios realizados sobre los amonites (véanse referencias en [8, 44, 104] y los belemnites [9, 10, 34, 93] indicarían la presencia de solamente dos unidades de primer orden para distintos momentos del Jurásico, que se han denominado respectivamente Reinos del Tethys y Boreal. Se ha reconocido sin embargo alta proporción de géneros endémicos en algunas regiones australes: Westermann [102] para el Bajociano de Nueva Zelanda; Riccardi [80] para el Pliensbachino-Oxfordiano de América del Sur; Hillebrandt [62, 63] para el sudoeste del Pacífico. Las unidades australes reconocidas en estos casos son siempre subordinadas al reino Tethyano, excepto por Enay y Cariou [36], quienes reconocen una fauna austral de amonites en Gondwana sur y oriental desde el Oxfordiano.

En cambio los radiolarios ofrecen un panorama diferente, a pesar de que su conocimiento detallado en el hemisferio sur recién se inicia. Las faunas del Jurásico tardío de Antártida y Nueva Zelanda no poseen afinidades con las del Tethys [44, 68], reconociéndose una unidad austral caracterizada por bajo endemismo.

Para explicar estas diferencias en la distribución de taxones bentónicos y pelágicos (discusión en [76]), debe tenerse en cuenta que durante el Jurásico existió un mar casi cerrado en las áreas boreales, sólo comunicado por estrechos con umbrales de baja profundidad, mientras que las zonas australes cercanas al Polo Sur estaban probablemente bañadas por un océano abierto con libre circulación ([100, fig. 9.3]; Figuras 2 y 8B aquí). Estas importantes diferencias de orden geográfico sin duda han tenido una gran influencia sobre el patrón general de corrientes oceánicas y sobre la distribución de los organismos pelágicos más que sobre los bentónicos, como ya pun-

tualizaran Enay y Cariou [36] y Damborenea [26]. Un efecto similar ha ocurrido, por ejemplo, en el Corredor Hispánico, utilizado como vía de migración por organismos bentónicos desde el Jurásico temprano [2, 6, 25, 28, 86], pero que se comportó como una barrera para muchos organismos pelágicos hasta el Jurásico medio o aún tardío [35].

Comportamiento global de las unidades reconocidas

Para responder a la pregunta: ¿Existe alguna correlación entre el comportamiento de las unidades paleobiogeográficas en ambos hemisferios?, debe analizarse la evolución de parámetros o características específicas de las unidades. Uno de ellos es, por ejemplo, la evolución latitudinal de los límites entre las unidades. En el hemisferio norte el límite entre los Reinos Boreal y Tethys se halla relativamente bien conocido sobre la base de los bivalvos jurásicos para Europa [71 y referencias allí citadas], América del Norte [1, 87] y Japón [61]. En el hemisferio sur el ecotono entre los Reinos de Tethys y Surpacífico debería buscarse en la región de Nueva Guinea-Australia noroccidental y en los Andes de América del Sur. En la primera de estas regiones los datos son todavía muy escasos. En cambio, ya se ha dicho que la región andina constituye una región ideal para observar el ecotono entre las unidades de primer orden aquí reconocidas [23]. De hecho, haciendo un estudio de detalle de la distribución de las especies de bivalvos a través del tiempo para distintos momentos del Jurásico temprano, puede observarse que ese límite migra hacia el sur con el tiempo (Figura 8A, [23]). Comparando qué sucede con la evolución de las unidades reconocidas sobre la base de bivalvos en el hemisferio norte para el mismo lapso de tiempo, vemos que ese límite migra congruentemente hacia el norte en las distintas áreas donde puede estudiarse (costa oeste de América del Norte, Europa, Japón, Figura 8B). Esta congruencia apoya la existencia de fenómenos globales que han afectado simultáneamente a ambos hemisferios [26].

Para el resto del Jurásico la evolución del límite entre ambos reinos fue seguida para Europa por Liu [71, 72], quien propuso una

migración hacia el norte desde el Pliensbachiano al Bathoniano, y el Bathoniano puede ser reconocido como el momento de mayor expansión del Tethys durante el Jurásico, como también se deduce de los datos provistos por los amonites [50]. Este momento es aproximadamente coincidente con la aparición de una importante influencia tethyana en el área de Nueva Zelanda-Nueva Caledonia (Figura 4B). El límite luego se desplazó hacia el sur durante el Calloviano [71]. Según Hallam [49, 50, 55] el Calloviano y el Oxfordiano temprano marcaron la máxima expansión del Reino Boreal. Coincidentemente Liu [71] destaca que durante el Calloviano y Oxfordiano aumentó la facilidad de reconocimiento de las faunas boreales sobre la base de los bivalvos.

Fenómenos biogeográficos de especial interés en las regiones australes

Son dos los fenómenos de especial interés desde el punto de vista biogeográfico para el hemisferio sur que serán brevemente discutidos aquí en relación al aporte que las faunas australes de bivalvos pueden hacer: las distribuciones bipolares y los gradientes latitudinales de diversidad.

Bipolaridad

La bipolaridad (o antitropicalidad) es un fenómeno muy común en distintos organismos marinos pero aún muy pobremente conocido, y que ha demostrado ser persistente a través del tiempo [70]. Ya para el Pérmico, Shi y Grunt [84] indican que la intensidad de la bipolaridad cambió según los pisos. Algunos de los géneros de bivalvos que actualmente poseen una distribución bipolar derivan de formas cosmopolitas durante el Mesozoico, como *Astarte*, *Thracia* y posiblemente limópsidos [16].

El tema de la distribución de bivalvos bipolares durante el Jurásico fue sintetizado recientemente por Crame [12, 15] y Sha [83] sobre nuevos datos de Antártida y América del Sur proporcionados por Crame [12], Damborenea [21, 22, 23] y Damborenea y Manceñido [30]. Varios de estos géneros eran considerados típicamente boreales hasta no hace mucho, y es probable que a medida que las faunas australes se conozcan mejor, pue-

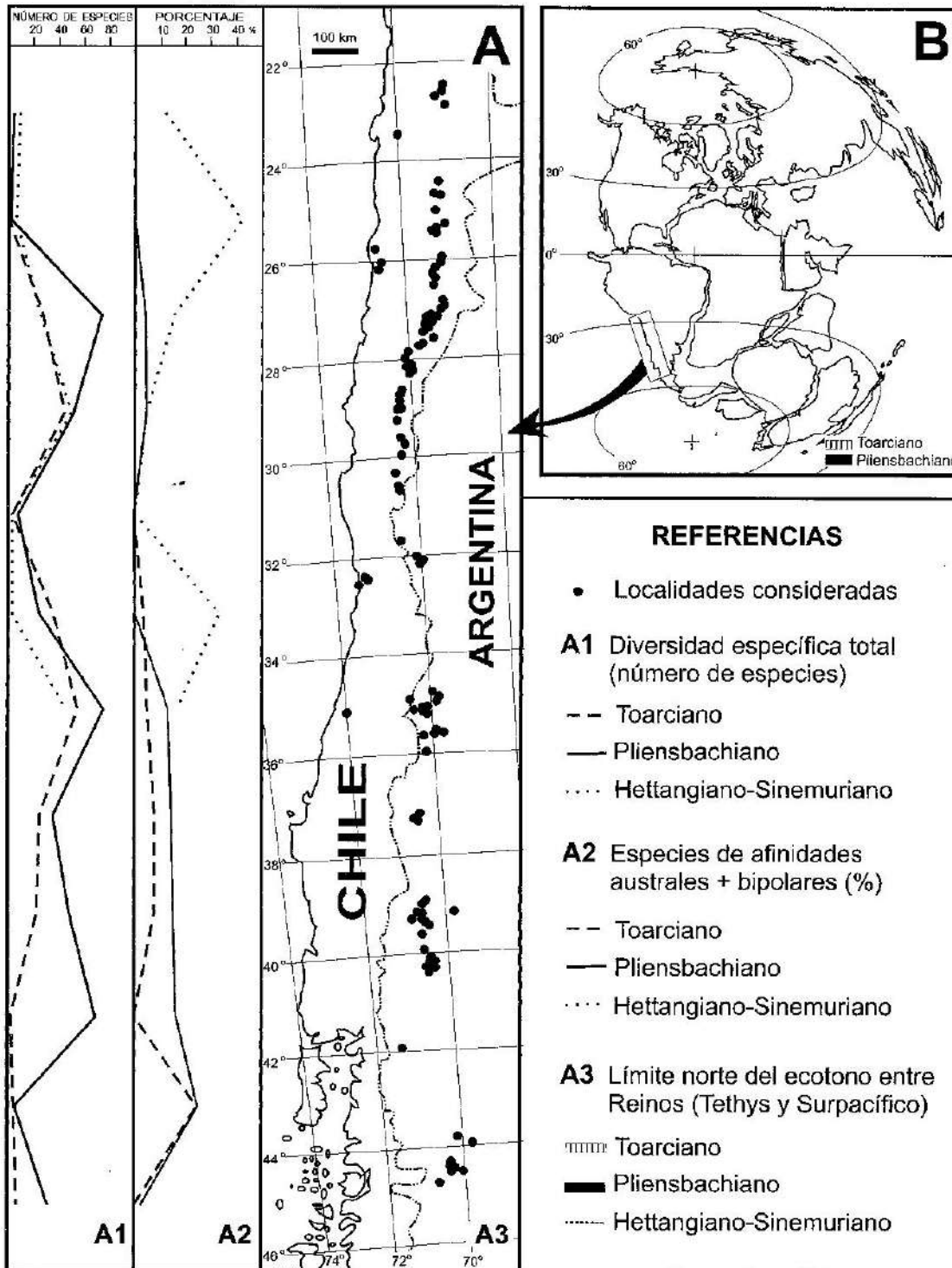


Fig. 8. Migración del límite entre el Reino del Tethys y los Reinos Boreal y Surpacifico durante el Jurásico temprano para la región andina (A) y en el contexto global (B). Datos tomados de Damborenea [23, 26 y referencias allí citadas]. Nótese que en A sólo se han consignado las latitudes actuales de las localidades, y en B los datos se han volcado sobre una reconstrucción palaeogeográfica para el Pliensbachiano-Toarciano. Mapa base modificado de Smith y Briden [85] y Scotese [82], paleogeografía recopilada de varias fuentes.

dan aparecer más ejemplos. Es necesario señalar que se incluyen géneros que son comunes y abundantes a altas latitudes, aunque pueden estar registrados ocasionalmente a latitudes medias o bajas.

Varios de los grupos de bivalvos de altas latitudes poseen una historia evolutiva semejante: sus orígenes pueden encontrarse en grupos triásicos boreales o australes, que persistieron y se diversificaron durante el Triásico tardío y el Jurásico en altas latitudes, ocasionalmente extendiéndose a bajas latitudes, declinaron en el Cretácico y desaparecieron al final del Mesozoico, o bien persistieron refugiándose en aguas profundas [22, 24]. Éstos incluyen grupos de géneros de las familias Monotidae, Trigoniidae y Kalenteridae desde el Triásico, a los que se agregan algunos Pectinidae, Plicatulidae y Oxytomidae en el Jurásico temprano y Retroceramidae e Inoceramidae en el Jurásico medio. La distribución de algunos de ellos, especialmente durante el Jurásico temprano (*Palmoxytoma*, *Otapiria*, *Kolymonectes*, *Agerchlamys*, *Harpax*, *Radulonectites*, *Posidonotis* y *Arctotis*) fue discutida en detalle por Damborenea [22, 24]. Otros géneros con esta distribución durante el Triásico tardío y Jurásico temprano son *Asoella* y *Ochotochlamys* [27] y también *Kalentera* [30] y *Palaeopharus*. *Gryphaea* era abundante en regiones de altas latitudes de la Pangea occidental a fines del Triásico, aunque también se ha encontrado en latitudes medias [77], y se distribuyó por todo el mundo recién durante el Jurásico temprano. Para el Jurásico medio-Cretácico temprano los géneros bipolares fueron analizados por Crame [12, 13, 14, 15, 16], e incluyen *Anopaea*, *Retroceramus*, *Aucellina*, *Arctotis* y *Buchia*. Un estudio complejo de los géneros de Trigoniidae es necesario para poder conocer su distribución, hasta ahora muy deformada por estudios localizados regionalmente.

Sha [83] propuso que los parámetros ambientales principales que controlan este tipo de distribución serían las bajas temperaturas del agua de mar y un sustrato adecuado. Los géneros de bivalvos bipolares tienen especies morfológicamente muy similares en ambas altas latitudes, a tal punto que a veces las poblaciones bipolares son consideradas

coespecíficas. Este es un fenómeno bien conocido en *Kolymonectes* o *Posidonotis*, por ejemplo [5, 24]. Sha [83] sugirió que esto se debe a cierto grado de intercambio génico debido a la regularidad del intercambio larval.

Gradientes de diversidad

Los gradientes en la diversidad taxonómica de los organismos marinos según la latitud han sido estudiados en detalle, en muchos casos basados sobre los bivalvos [19, 20, 41, 42, 66, 89, 90, 91], pero es todavía muy poco lo que se sabe sobre este tema [18]. Recientemente Crame [19, 20] ha demostrado que, dentro de un patrón general de disminución de la diversidad taxonómica hacia las altas latitudes, hay importantes variaciones, incluyendo una notable asimetría entre ambos hemisferios. Para los bivalvos actuales, este autor ha encontrado que los gradientes más pronunciados se dan en los grupos de bivalvos geológicamente más jóvenes, implicando una relación directa entre la historia de un taxón y su dispersión [18, 19]. Asimismo Jablonski *et al.* [66] han demostrado que los patrones difieren según el grupo trófico, siendo el de los depositívoros contrario al patrón generalizado.

A pesar de que esta cuestión ha sido extrapolada para el registro fósil, no debe olvidarse que los datos disponibles son aún muy limitados. Para el Jurásico, Hallam [53] propuso la existencia de un incremento de diversidad desde el Tethys hacia las regiones boreales, mientras que en la región andina se observa la tendencia opuesta para diversos momentos del Jurásico temprano [23]. Cuando los datos son expuestos en detalle (Figura 8A1) es evidente que dentro de esta tendencia general pueden reconocerse picos locales de diversidad. Crame [17], en un muy detallado estudio sobre bivalvos y gastrópodos titthonianos, demostró que los gradientes de diversidad taxonómica son muy pronunciados en el hemisferio norte, pero son también observables en el hemisferio sur. Encontró que existe un decrecimiento relativo de la proporción de infauna con el aumento de latitud, mientras que en los bivalvos actuales se da la tendencia opuesta, indicando que este es un gradiente dinámico [66].

Conclusiones

• 1- Pueden reconocerse unidades biogeográficas de diferente rango en el paleohemisferio sur sobre la base de las faunas de bivalvos jurásicos bentónicos. Dos son las unidades de primer rango (Reinos) reconocidas: del Tethys y Surpacífico.

• 2- Puede reconocerse la continuidad intermitente de una unidad biogeográfica austral de primer orden entre el Triásico tardío y el Cretácico temprano. El momento de mínima definición de unidades paleobiogeográficas es inmediatamente después de la extinción de fines del Triásico, momento en que el endemismo prácticamente desaparece a nivel mundial. Los nuevos datos jurásicos del hemisferio sur se integran relativamente bien con los ya conocidos del Cretácico y se evidencia un aumento de provincialismo en el hemisferio sur con el tiempo.

• 3- No existe congruencia entre las unidades paleobiogeográficas reconocidas sobre la base de organismos bentónicos con las originadas del análisis de la distribución de los organismos pelágicos. Una posible causa es la disparidad entre los ambientes geográficos de las zonas de altas latitudes del norte y del sur.

• 4- Existe alguna correlación entre el comportamiento de las unidades paleobiogeográficas en ambos hemisferios, evidenciada por la migración latitudinal aproximadamente sincrónica de los límites entre las unidades Boreal y Surpacífico con la del Tethys.

• 5- Los fenómenos biogeográficos que tienen especial relevancia en la historia de las regiones marinas australes son la bipolaridad y la disminución de diversidad hacia las altas latitudes. Ambos fenómenos están bien documentados para el Jurásico, especialmente para las faunas de bivalvos.

Nuevos datos de áreas aún no bien conocidas, y revisiones taxonómicas actualizadas de la mayoría de los grupos de bivalvos involucrados permitirán lograr una mayor resolución en el análisis paleobiogeográfico.

Referencias bibliográficas

[1] Aberhan M., *Geological Magazine*, 136, 481

- (1999).
- [2] Aberhan M., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 165, 375 (2001a).
- [3] Aberhan M., *Paleobiogeography & Paleocology 2001, International Conference [Abstracts]*, 23 (2001b).
- [4] Aberhan M y Hillebrandt A. von, *Profil* 16, 149 (1999).
- [5] Aberhan M. y Pálffy J., *Canadian Journal of Earth Sciences* 33, 993 (1996).
- [6] Boomer I. y Ballent S., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 121, 53 (1996).
- [7] Broglio Loriga C. y Meri C., *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia* 82, 651 (1976).
- [8] Cecca F., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 147, 1 (1999).
- [9] Challinor A.B., *Journal of Australian Geology and Geophysics* 12, 301 (1991).
- [10] Challinor A.B., Doyle P., Howlett P.J. y Na'nyaeva T.I., en Westermann G.E.G. (Ed.): *The Jurassic of the Circum-Pacific*. Cambridge University Press, New York, 1992.
- [11] Cox L.R. et al., *Treatise on Invertebrate Paleontology. Part N*. University of Kansas Press & Geological Society of America, Lawrence, 1969.
- [12] Crame J.A., *Geological Magazine* 123, 611 (1986).
- [13] Crame J.A., *Proceedings of the Sixth Gondwana Symposium* (Columbus, Ohio), 93 (1987).
- [14] Crame J.A., *Historical Biology* 6, 37 (1992).
- [15] Crame J.A., *Journal of Biogeography* 20, 145 (1993).
- [16] Crame J.A., en Taylor J.D. (Ed.): *Origin and Evolutionary Radiation of the Mollusca*. Oxford University Press, Oxford, 1996a.
- [17] Crame J.A., *Terra Antarctica* 3, 121 (1996b).
- [18] Crame J.A., *Journal of Biogeography* 24, 1 (1997).
- [19] Crame J.A., *Paleobiology* 26, 188 (2000a).
- [20] Crame J.A., en Harper E.M., Taylor J.D. y Crame J.A. (Eds.): *The Evolutionary Biology of the Bivalvia*. Geological Society Special Publication 177. Londres, 2000b.
- [21] Damborenea S.E., *Journal of Paleontology* 64, 736 (1990).
- [22] Damborenea S.E., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 100, 109 (1993).
- [23] Damborenea S.E., *13° Congreso Geológico Argentino y 3° Congreso de Exploración de Hidrocarburos* (Buenos Aires), Actas 5, 151 (1996).
- [24] Damborenea S.E., en Johnston P.A. y Haggart

- J.W. (Eds.): *Bivalves: An Eon of Evolution – Paleobiological Studies Honoring Norman D. Newell*. University of Calgary Press, Calgary, 1998.
- [25] Damborenea S.E., en Hall R.L. y Smith P.L. (Eds.): *Advances in Jurassic Research 2000*. GeoResearch Forum 6, 369 (2000).
- [26] Damborenea S.E., *Geobios* 35, Suppl. 1 (2002a).
- [27] Damborenea S.E., *Palaeontographica A* 265, 1 (2002b).
- [28] Damborenea S.E. y Manceñido M.O., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 27, 85 (1979).
- [29] Damborenea S.E. y Manceñido M.O., *Actas 5º Congreso Geológico Chileno* 2, C13 (1988).
- [30] Damborenea S.E. y Manceñido M.O., *Journal of the Royal Society of New Zealand* 22, 131 (1992).
- [31] Dickins J.M., *Comptes Rendus, Douzième Congrès International de la Stratigraphie et Géologie du Carbonifère et Permien* (Buenos Aires, 1991) 1, 523 (1993).
- [32] Diener C., *Denkschriften, Akademie der Wissenschaften, Wien* 92, 405 (1916).
- [33] Doyle P., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 61, 237 (1987).
- [34] Doyle P., Kelly S.R.A., Pirrie D. y Riccardi A.C., *Alcheringa* 21, 219 (1997).
- [35] Elmi S., *Documents des Laboratoires de Géologie de Lyon* 125, 139 (1993).
- [36] Enay R. y Cariou E., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 134, 1 (1997).
- [37] Ficarelli G., *Rivista Italiana di Paleontologia* 74, 23 (1968).
- [38] Fleming C.A., *Transactions of the Royal Society of New Zealand, General* 1, 13 (1963).
- [39] Fleming C.A., *Tectonophysics* 4, 419 (1967).
- [40] Fleming C.A., en Kuschel G. (Ed.): *Biogeography and Ecology of New Zealand*. W. Junk, La Haya, 1975.
- [41] Flessa K.W. y Jablonski D., *Historical Biology* 10, 25 (1995).
- [42] Flessa K.W. y Jablonski D., en Jablonski D., Erwin D.H. y Lipps J. (eds): *Evolutionary Paleobiology*. Chicago University Press, Chicago, 1996.
- [43] Geyer O.F., *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen*, 153, 304 (1977).
- [44] Grant-Mackie J.A., Aita Y., Balme B.E., Campbell H.J., Challinor A.B., MacFarlan D.A.B., Molnar R.E., Stevens G.R. y Thulborn R.A., en Wright A.J., Young G.C., Talent J.A. y Laurie J.R. (Eds.): *Palaeobiogeography of Australasian faunas and floras. Memoir of the Association of Australasian Palaeontologists* 23, 311 (2000).
- [45] Grunt T.A., *Paleontological Journal* 30, 260 (2000). [Traducción del ruso en *Paleontologicheskii Zhurnal* 4]
- [46] Grunt T.A. y Shi G.R., *Proceedings of the 30th International Geological Congress (Beijing, 1996)*, 12 (*Palaeontology and Historical Geology*), 2, VSP, Utrecht, 1997.
- [47] Grunt T.A. y Zezina O.N., *Okeanologiya* 40, 241 (2000). [= *Oceanology* 40, 222 (traducción del ruso)].
- [48] Hallam A., *Palaeontology* 12, 1 (1969).
- [49] Hallam A., en Middlemiss F.A., Rawson P.F. y Newell G. (Eds.): *Faunal provinces in space and time. Geological Journal Special Issue* 4, 129 (1971).
- [50] Hallam A., *Jurassic Environments*. Cambridge University Press, Cambridge, 1975.
- [51] Hallam A., *Paleobiology* 3, 58 (1977).
- [52] Hallam A., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 43, 181 (1983).
- [53] Hallam A., *An outline of Phanerozoic Biogeography*. Oxford Biogeography Series 8, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [54] Hallam A., en Hart M.B. (Ed.): *Biotic Recovery from Mass Extinction Events. Geological Society Special Publication* 102, 231 (1996).
- [55] Hallam A., *Paleobiogeography & Paleocology 2001, International Conference [Abstracts]*, 4 (2001).
- [56] Hallam A. y Miller A.I., en Larwood G.P. (Ed.): *Extinction and Survival in the Fossil Record*. Systematics Association Special Volume 34, 121 (1988).
- [57] Harland W.B., Armstrong R.L., Cox A.V., Craig L.E., Smith A.G. y Smith D.G., *A geologic time scale 1989*. Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- [58] Hayami I., *Geology and Palaeontology of Southeast Asia* 25, 229 (1984).
- [59] Hayami I., en Taira A. y Tashiro M. (Eds.): *Historical Biogeography and Plate Tectonic Evolution of Japan and Eastern Asia*. Tokyo, 1987.
- [60] Hayami I., *The University Museum, The University of Tokyo, Nature and Culture* 1, 3 (1989).
- [61] Hayami I., en Ichikawa K., Mizutani S., Hara I., Hada S. y Yao A. (Eds.): *Pre-Cretaceous Terranes of Japan*. Publication of IGCP Project 224, Osaka, 1990.
- [62] Hillebrandt A.v., *Geologische Rundschau* 70, 570 (1981).
- [63] Hillebrandt A.v., Westermann G.E.G., Callomon J.H. y Dettnerman R.L., en Westermann G.E.G. (Ed.): *The Jurassic of*

- the Circum-Pacific*. Cambridge University Press, New York, 1992.
- [64] Hunn C.A. y Upchurch P., *Paleobiogeography & Paleöecology 2001, International Conference [Abstracts]*, 67 (2001).
- [65] Jablonski D. y Lutz R.A., *Biological Review of the Cambridge Philosophical Society* 58, 21 (1983).
- [66] Jablonski D., Roy K. y Valentine J.W., en Harper E.M., Taylor J.D. y Crame J.A. (Eds.): *The Evolutionary Biology of the Bivalvia*. Geological Society Special Publication 177, 361. London, 2000.
- [67] Kauffman E.G., en Hallam A. (Ed.): *Atlas of Palaeobiogeography*. Elsevier, Amsterdam, 1973.
- [68] Kiessling W. y Scasso R., en Riccardi A.C. (Ed.): *Advances in Jurassic Research*. GeoResearch Forum, 1, 317 (1996).
- [69] Knight R.I. y Morris N.J., *Palaeontology* 39, 1027 (1996).
- [70] Lindberg D.R., *Paleobiology* 17, 308 (1991).
- [71] Liu C., *Beringeria* 16, 3 (1995).
- [72] Liu C., Heinze M. y Fürsich F.T., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 137, 127 (1998).
- [73] Lutz R.A. y Jablonski D., *Science* 199, 439 (1978).
- [74] Makridin V.P., *Paleontological Journal* 7, 127 (1973).
- [75] Marwick J. *New Zealand Journal of Science and Technology* B 34, 317 (1953).
- [76] Masse J.P., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 91, 331 (1992).
- [77] McRoberts C.A., *Journal of Paleontology* 66, 28 (1992).
- [78] Nauss A.L. y Smith P.L., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 65, 253 (1988).
- [79] Palmer C.P., *Bulletin of the British Museum, Natural History (Geology)* 45, 57 (1989).
- [80] Riccardi A.C., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 87, 155 (1991).
- [81] Rosen B.R., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 92, 171 (1992).
- [82] Scotese C.R., *PALEOMAP Progress Report 90-0497*, Department of Geology, University of Texas at Arlington, Arlington, Texas, 1997.
- [83] Sha J., en Pang Z.H. et al. (Eds.): *Advances in Solid Earth Sciences*. Science Press, Peking, 1996.
- [84] Shi G.R. y Grunt T.A., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 155, 239 (2000).
- [85] Smith A.G. y Briden J.C., *Mesozoic and Cenozoic paleocontinental maps*. Cambridge University Press, Cambridge, 1977.
- [86] Smith P.L., *Geoscience Canada* 15, 261 (1989).
- [87] Smith P.L. y Tipper H.W., *Palaios* 1, 399 (1986).
- [88] Sohl N.F., *Journal of Paleontology* 61, 1085 (1987).
- [89] Stehli F.G., en Drake E.T. (Ed.): *Evolution and Environment*. Yale University Press, New Haven, 1968.
- [90] Stehli F.G., McAlester A.L. y Helsley C.E., *Geological Society of America Bulletin* 78, 455 (1967).
- [91] Stehli, F.G., Douglas, R.G. y Newell, N.D., *Science* 164, 947 (1969).
- [92] Stevens G.R., *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 10, 345 (1967).
- [93] Stevens G.R., en Hallam A. (Ed.): *Atlas of Palaeobiogeography*. Elsevier, Amsterdam, 1973.
- [94] Stevens G.R., *International Symposium on the Geodynamics of the S.W. Pacific*. Ed. Technip, Paris, 1977.
- [95] Stevens G.R., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 31, 153 (1980).
- [96] Stevens G.R., en Crame J.A. (Ed.): *Origins and evolution of the Antarctic biota*. *Geological Society Special Publication* 47, 141 (1989).
- [97] Stevens G.R., *Atti del Secondo Convegno Internazionale Fossili, Evoluzione, Ambiente*; Pergola 1987, 1990.
- [98] Thiede J., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 15, 267 (1974).
- [99] Upchurch, P. y Hunn C.A., *Paleobiogeography & Paleöecology 2001, International Conference [Abstracts]*, 128 (2001).
- [100] Valentine J.W., *Evolutionary paleoecology of the marine biosphere*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1973.
- [101] Wen S-X., *Acta Palaeontologica Sinica* 38, 1 (1999).
- [102] Westermann G.E.G., en Riccardi A.C. (Ed.): *Advances in Jurassic Research*. GeoResearch Forum 1-2, 179 (1996).
- [103] Westermann G.E.G., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 158, 1 (2000a).
- [104] Westermann G.E.G., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 163, 49 (2000b).
- [105] Zinsmeister W.J., *Journal of Paleontology* 56, 84 (1982).

Manuscrito recibido y aceptado en abril de 2002.

ACTIVIDAD ANTIVIRAL EN PRODUCTOS NATURALES: *MELIA AZEDARACH* L. EFECTO SOBRE LA MULTIPLICACIÓN DEL VIRUS JUNÍN, AGENTE DE LA FIEBRE HEMORRÁGICA ARGENTINA, Y ACCIÓN TERAPÉUTICA SOBRE LA QUERATITIS ESTROMAL DEL RATÓN CAUSADA POR HERPES SIMPLEX

Celia E. Coto *, *Laura E. Alché* * y *Viviana Castilla*

Laboratorio de Virología, Departamento de Química Biológica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Ciudad Universitaria, Pabellón II, 4° piso, (1428) Buenos Aires, Argentina. E-mail: virocoto@qb.fcen.uba.ar

* Miembros de la Carrera del Investigador (CONICET).

Resumen

Melia azedarach L es un árbol oriundo de Asia de cultivo muy difundido en la Argentina cuyo nombre vulgar es paraíso. Apreciado por su sombra y madera, se lo considera una hierba ayurvédica por sus principios curativos y es fuente de compuestos insecticidas. En nuestro laboratorio hemos encontrado actividad antiviral contra virus ARN y ADN en extractos de hojas verdes. En este trabajo se describen los resultados con meliacina (MA), presente en los extractos, obtenida con distintos grados de pureza, sobre la multiplicación de virus patógenos para el hombre: Junín (VJ), agente de la fiebre hemorrágica argentina, en cultivos celulares y herpes simplex tipo-1 (HSV-1) en un modelo de queratitis murina. Cuando células Vero se tratan con MA antes de la infección el VJ no puede desnudarse y por lo tanto no ingresa a la célula. La causa de este efecto se debe a que MA basifica los endosomas y la fusión de membranas necesaria para el ingreso de la nucleocápside no tiene lugar. Si MA se agrega después de la infección el virus puede armarse pero no puede brotar por lo que la progenie queda retenida en la célula. La administración de MA antes o después de iniciada la infección ocular de ratones con HSV-1 cura la queratitis herpética estromal sin mostrar efectos tóxicos, con una efectiva disminución de los síntomas clínicos y de título viral. Aunque los mecanismos actuantes durante el pre y el post- tratamiento parecen ser de diferente naturaleza, los resultados señalan una posible aplicación de MA en la infección humana.

Palabras clave: *Melia azedarach* L, Virus Junín, Virus herpes simplex tipo-1, Antiviral vegetal, Meliáceas.

Abstract

Melia azedarach L, common name Chinaberry, is a deciduous tree native of tropical Asia widely distributed in Argentina appreciated by its wood and desirable shade. Some parts of the tree are used in ayurvedic medicine and it is also considered as a source

Trabajo presentado con motivo de la entrega del premio "Alfredo Sordelli" en Microbiología, a la Dra. Celia E. Coto, el 10 de noviembre de 2000.

of insecticidal compounds. Research performed in our laboratory demonstrated the presence of antiviral activity against RNA and DNA viruses in crude fresh green leaves extracts. In this report we described the results obtained with meliacine (MA), a purified fraction present in the crude extracts, which inhibited the replication of Junin virus (JV), the agent of Argentine hemorrhagic fever, in cell cultures. Administration of MA impeded the development of herpetic stromal keratitis produced by HSV-1 in a mice model. In Vero cells pretreated with MA, the multiplication of JV is inhibited because virus uncoating is blocked due to the effect of endosomal basification produced by MA. Once the virus entered the cell, the presence of MA interfered with virus budding without affecting the formation of virus particles. Pre and post-treatment of mice ocular infected with HSV-1 prevented the development of stromal herpetic keratitis, not only ameliorating the clinical signs but effectively reducing virus titers in the eyes. Although, the underlying mechanisms operating in both treatments could be of different nature, the important results obtained, without apparent toxicity to animals, deserve a future application in humans.

Key words: *Melia azedarach* L, Chinaberry, Antiviral activity, Junin virus, Herpes simplex virus.

Introducción

Los virus que producen enfermedad en el hombre lo han acompañado a través de los siglos en su vida nómada o sedentaria. Las mayores epidemias ocurren en los grandes conglomerados de las ciudades pero en la selva y en zonas despobladas hay virus endémicos en los reservorios animales a la espera de un huésped susceptible.

La estrategia más exitosa para combatir las enfermedades de origen viral es la vacunación preventiva. Sin embargo, no existen vacunas efectivas para todos los virus y muchas virosis de importancia sanitaria no pueden evitarse por vacunación.

Uno de los campos de investigación en activa expansión es la búsqueda de antivirales efectivos con baja toxicidad para el huésped. Se dispone, en la actualidad, de numerosos antivirales aprobados para su uso clínico para el tratamiento de unas pocas virosis. Estas drogas, aunque eficaces, dejan de serlo en los tratamientos prolongados debido a la alta variabilidad de los virus, siendo ésta una de las razones principales que justifica la búsqueda de nuevos antivirales.

Son varias las estrategias que se aplican y comprenden, desde el diseño racional, hasta el ensayo sistemático de medicamentos conocidos por su acción en afecciones no virales. Una tercera vía muy transitada es la

investigación de nuevas estructuras moleculares provenientes de productos naturales.

Nuestro grupo de trabajo ha elegido esta última estrategia y durante veinte años hemos estudiado compuestos de plantas, hongos, bacterias y algas.

En este trabajo sólo se presentan resultados obtenidos con extractos purificados de hojas verdes del árbol *Melia azedarach* L sobre dos virus de importancia sanitaria: el virus Junín (VJ) agente causal de la fiebre hemorrágica argentina (FHA) y el virus herpes simplex tipo 1 (HSV-1) que produce, entre otras patologías, queratitis, que puede derivar en ceguera si se reactiva frecuentemente.

La selección de *M. azedarach* para realizar las investigaciones que se describen aquí no fue arbitraria, sino que surgió como resultado de un muestreo de extractos de plantas con tradición de actividad farmacológica en medicina popular [35].

Melia azedarach L es el nombre científico latino de un árbol muy abundante en nuestro territorio oriundo de Asia. Su denominación es una combinación de *Melia*, en griego, (porque sus hojas se parecen a las de una planta de ese nombre que se cultiva en Grecia) y *azedarach* que es el nombre persa del árbol. En nuestro país se conoce vulgarmente como paraíso, sin embargo, el nombre verdadero de este árbol en español es Cina-

momo. Pertenece a la familia *Meliaceae*, orden Sapindales, subclase Rosidae, clase Magnoliatae.

El cinamomo es un árbol caducifolio de unos 10-12 m de altura con porte en parasol de tronco delgado de corteza oscura y fisurada y copa densa que a veces toma la forma de sombrilla. Sus hojas son alternas, normalmente bipinnadas, de hasta 60 cm de longitud, con pinnas de 5-7 folíolos peciolados, ovales, ligeramente dentados, de 2-5 cm de longitud, de color verde oscuro en el haz y más claros en el envés. Sus flores aparecen en panículas axilares, son colgantes, muy numerosas y fragantes, de color blanco y violeta, con los estambres reunidos en un tubo central. Sus frutos son drupáceos, globosos, de 1 cm de diámetro, de color amarillo-naranja al principio, dispuestos en racimos muy ornamentales que permanecen en el árbol todo el invierno.

En la Argentina el cultivo de este árbol es muy extendido ya que crece rápidamente resultando muy resistente a los insectos plagas y aunque es una planta invasora es muy apreciada por su madera y su proverbial sombra. A diferencia de otras meliáceas nativas se lo encuentra fácilmente en parques, paseos y veredas de la Ciudad de Buenos Aires y también en las provincias de Buenos Aires, Santa Fe, Córdoba y otras regiones de clima subtropical.

Melia azedarach es pariente cercano de la *Azadirachta indica*, árbol conocido como "Neem" y que es la fuente de numerosos productos utilizados en la medicina tradicional de la India denominada ayurveda. Esta medicina natural es un sistema holístico para curar que evolucionó entre los sabios Brahmanes de la antigua India hace 3000-5000 años y que aún está vigente. Al "Neem" se le atribuye un amplio espectro de propiedades terapéuticas y constituye un árbol venerado en la India. También para *Melia azedarach* se han descrito una variedad de acciones tales como: emético, antipirético, antihelmíntico, emenagogo, antiinflamatorio, desobstruyente, astringente, antiparasitario, antiviral y tónico amargo.

Las partes de la planta que se utilizan son: la corteza del tronco y raíces, las ho-

jas, las flores, los frutos y el aceite de las semillas. La corteza de la raíz se muele hasta obtener un polvo que sirve de medicamento [23] y la corteza del tronco se hierve a ebullición para extraer los principios activos que se administran como un té con propiedades antihelmínticas [25]. Dentro de la medicina India estas preparaciones están indicadas contra la fiebre, la dispepsia, vermes intestinales, la escrófula, lepra [22], cefaleas de origen nervioso y en forma externa se recomienda para cicatrizar heridas, forúnculos, piojos capilares y erupciones pustulares. El polen del Cinamomo causa enfermedad respiratoria de tipo alérgica [9] y los frutos tienen componentes tóxicos que ingeridos en cantidad pueden producir la muerte de niños que los coman accidentalmente o de animales como cerdos y caballos que se alimenten con ellos [41].

Fuera del ámbito de la medicina natural se sabe que diferentes partes de la planta poseen actividad antimicrobiana [24], insecticida [28], [17], [11], antimalárica [26] y antiviral.

Se puede decir que todas las evidencias científicas que prueban la existencia de actividad antiviral en extractos crudos y purificados de las hojas de este árbol provienen de nuestro laboratorio.

En 1982 reportamos que extractos hidroalcohólicos de *M. azedarach* mostraban actividad antiviral frente a un amplio espectro de virus ADN y ARN, tanto si se agregaba el extracto después de la adsorción del virus y permanecía hasta su cosecha o desencadenando en las células un estado refractario a la infección por pretratamiento [35]. Posteriormente se demostró que extractos acuosos de hojas también poseían actividad antiviral de amplio espectro exhibiendo baja citotoxicidad, para una serie de líneas celulares de uso rutinario como Vero, L929, MDCK, BHK-21 y otras [5]. Se probó luego que la recolección de las hojas se puede realizar de noviembre a mayo sin que se observen variaciones en los niveles de la concentración activa de los extractos [20]. La cosecha y almacenamiento de hojas permitió entonces diseñar un método de purificación destinado a caracterizar él o los principios activos. Una fracción, con actividad antiviral, parcialmente purificada a partir de

extractos crudos la denominamos meliacina (MA) [6]. En trabajos posteriores se realizaron algunas modificaciones en el proceso de purificación [34], [1] que condujeron a la estandarización de la obtención de MA con distinto grado de pureza, lo que denominamos fracción sílica (MAS) o MAS cromatografiada en TLC que da lugar a dos compuestos (banda 1 y banda 2) de diferente RF pero ambos con actividad antiviral. Por razones de obtención de masa hemos continuado trabajando con la denominada banda 2 (MAB), la que sometida a nuevos procedimientos de purificación ha permitido el aislamiento y caracterización del principio activo antiviral. Se trata de un limonoide que pertenece a la familia de las meliacarpinas y es, de acuerdo al análisis de su espectro en el RMN, el compuesto 1 α -cinamoil-3 α ,11-dihidroxi meliacarpina que resultó ser antiviral frente a la multiplicación en cultivos celulares de los virus de estomatitis vesicular (VSV) y herpes simplex tipo 1 (HSV-1) [4].

Debido a las dificultades de obtención de material puro en cantidad, los resultados que se presentan en el presente trabajo se obtuvieron con MA. Nuestro interés en este compuesto radica en sus llamativas propiedades como antiviral de amplio espectro in-vitro y como droga de uso potencial in-vivo. Como se trata de una investigación que abarca varios años de labor de investigación, del conjunto de nuestro extenso trabajo hemos seleccionado para esta presentación resultados que permiten deducir el modo de acción de MA como antiviral en cultivos celulares y su aplicación en un modelo animal. Algunos datos que se presentan aquí han sido publicados separadamente y pueden ser consultados en la bibliografía que se cita al final de esta revisión.

Materiales y métodos

Células: Se emplearon células Vero (riñón de mono verde africano *Cercopithecus aethiops*) y células BHK-21 (hamster bebé) que se cultivaron en monocapas con medio mínimo esencial de Eagle (MEM, Gibco) en solución salina de Earle, suplementado con 5% de suero de ternera inactivado (MEM 5%) y 50 μ g/ml de gentamicina. Las monocapas

fueron mantenidas en MEM suplementado con 1,5% de suero bovino inactivado (MEM 1,5%).

Virus: Se trabajó con el virus Junín (VJ), cepa IV₄₄₅₄ y HSV-1, cepa KOS. Estos virus fueron propagados y titulados por unidades formadoras de placas (UFP) en células Vero de acuerdo a protocolos estándar. Los stocks de virus utilizados tenían títulos de: VJ (IV₄₄₅₄) 4×10^6 UFP/ml y HSV-1 (KOS) 5×10^7 UFP/ml.

Animales: Se utilizaron ratones Balb/c machos y hembras de 6-8 semanas de edad que fueron comprados en el I.N.T.A de Castelar (Buenos Aires). Los ratones fueron tratados de acuerdo con el protocolo de cuidado de animales, recomendado por el Instituto Nacional de la Salud de Estados Unidos y de la "Association for Research in Vision and Ophthalmology" de Estados Unidos.

Material vegetal: Se usaron hojas verdes de *Melia azedarach* L recolectadas en la zona de Palermo y Núñez de la ciudad de Buenos Aires, entre los meses de diciembre y marzo. Una muestra de hojas se depositó para su identificación en el Laboratorio de Botánica, Departamento de Ciencias Biológicas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, U.B.A., y se identificó como *Argentina* BAFC1432.

Obtención de MA: La preparación de rutina de los extractos purificados de MA se realizó de la siguiente manera: las hojas verdes recién cosechadas o guardadas a -20°C se lavaron con agua destilada y luego se trituraron en buffer fosfato de potasio 10 mM, pH 7,2, conteniendo 0,35 M de KCl (1g de hojas por ml). La preparación cruda se filtró a través de una gasa y luego se clarificó por centrifugación a $10.000 \times g$ durante 45 min. El sobrenadante liofilizado se extrajo con acetato de etilo y la fase orgánica se cromatografió por absorción con sílica gel 230-400 mesh (Merck, Darmstadt, Alemania), eluyendo con cloroformo y cloroformo-metanol. Las fracciones eluidas con cloroformo:metanol 95:5 contienen la actividad antiviral frente a VSV, vi-

rus utilizado como indicador. Las fracciones activas se mezclaron, evaporaron y solubilizaron en PBS a una concentración de 1 mg/ml para los experimentos realizados in-vivo (MAS). Para los estudios de mecanismo de acción se realizó un paso adicional de purificación que consistió en una cromatografía en capa delgada (TLC) del material proveniente del eluido de la columna de sílica concentrado. Una de las dos bandas activas, banda 1 (MAB1), se usó como fuente de antiviral.

Ensayo de citotoxicidad: Monocapas de células Vero y BHK-21 se trataron con diferentes concentraciones de MAB1 (entre 0,20 µg/ml y 50 µg/ml) y al cabo de 24 hs de incubación a 37°C se realizó un recuento de células viables por el método de exclusión de azul Tripán. Ninguna de las concentraciones de MAB1 ensayadas tuvo efecto citotóxico ya que el número de células no varió significativamente respecto del control sin tratar aún para la mayor concentración de MAB1 usada (50 µg/ml).

Ensayo de actividad antiviral: Monocapas de células Vero y BHK-21 crecidas en microplaca de 24 pocillos se infectaron con VJ utilizando una multiplicidad de infección (m.i.) de 1 UFP/célula y luego de 1 h de adsorción los cultivos se trataron con distintas concentraciones de MAB1 durante 24 hs (post-tratamiento). Los sobrenadantes se cosecharon a las 24 hs post-infección (p.i.) y el virus extracelular se cuantificó por el método de formación de placas (UFP) en monocapas de células Vero. La actividad antiviral de MAB1 para ambos tratamientos se expresó como la concentración efectiva que redujo en un 50% el rendimiento viral respecto al control de virus sin tratar (CE_{50}).

Pretratamiento de las células con MAB1: Se entiende por pretratamiento la incubación de monocapas de células Vero con concentraciones de MAB1 no citotóxicas por un período de 2 hs a 37°C (el estado antiviral no se establece a 4°C) y luego se lavan las monocapas y se agrega medio MEM sin antiviral. Las células quedan completamente refractarias a la infección por un período de

12 horas [6].

Ensayo de penetración: Células Vero preincubadas 2 hs a 37°C con MEM 1,5% conteniendo o no 50 µg/ml de MAB1 se infectaron con VJ (m.i. = 5). La adsorción se realizó durante 45 min a 4°C y luego de descartar el inóculo se realizaron dos lavados con PBS para remover el virus no adsorbido. Posteriormente, las células se incubaron con MEM 1,5% a 37°C durante distintos tiempos (0, 45, 60, 90 o 120 min). Al cabo de dichos tiempos se agregó antisuero anti-VJ hecho en conejo (dilución final 1/100) y las células se mantuvieron por 30 min a 37°C. Luego, los sobrenadantes se descartaron, las células se disgregaron con tripsina y se centrifugaron durante 10 min a 2000 x g. El precipitado se lavó y resuspendió en MEM 1,5% y el virus internalizado se cuantificó mediante un ensayo de centros infecciosos en células Vero. Para determinar la acción de MAB1 por post-tratamiento, el ensayo de penetración se realizó en forma similar al descrito con el agregado de MAB1 (50 µg/ml) luego del período de adsorción.

Cuantificación de la infectividad asociada a células durante la penetración viral: Células Vero pretratadas o no con 50 µg/ml de MAB1 se infectaron con VJ (m.i. = 5). Luego de 45 min de adsorción a 4°C las células se incubaron a 37°C en MEM 1,5% y parte de los cultivos sin tratar en MEM 1,5% conteniendo 15 mM de cloruro de amonio. A distintos tiempos post-adsorción, el virus no internalizado se inactivó con proteinasa K (0,5 mg/ml) como se describió previamente [14]. Finalmente, las células se resuspendieron en MEM 1,5%, se rompieron por congelado y descongelado y la infectividad asociada a células se determinó por el método de UFP.

Ensayo de formación de sincicios: Monocapas de células Vero crecidas en cubreobjetos e infectadas con VJ (m.i. = 1) se trataron con MAB1 (50 µg/ml) a diferentes tiempos p.i. A las 24 hs p.i. las células se lavaron e incubaron en MEM pH 5,0 conteniendo 0,2% de seroalbúmina bovina (Sigma) y 10 mM de Hepes. Al cabo de 2 hs los cultivos se incubaron en MEM 1,5% durante 15 hs a 37°C. Fi-

nalmente, las células se fijaron con metanol, se tiñeron con Giemsa (0,4%) y se observaron al microscopio para detectar la presencia de células multinucleadas [14]. El porcentaje de células fusionadas se calculó a partir del recuento de 20 campos seleccionados al azar con la siguiente fórmula: (número promedio de núcleos en policariocitos / número promedio de núcleos totales por campo) X 100.

Inmunofluorescencia indirecta (IFI):

Monocapas de células Vero crecidas en cubreobjetos se infectaron con VJ (m.i. = 1) y a distintos tiempos p.i. se agregó MAB1 (25 µg/ml). A las 24 hs p.i. los sobrenadantes se descartaron y las células se lavaron con PBS. Luego, las monocapas se fijaron con metanol (15 min a -20°C) o con 4% de paraformaldehído (15 min a temperatura ambiente) para la IFI citoplasmática o de membrana respectivamente. Las células fijadas se incubaron en primer lugar con el anticuerpo monoclonal anti-G1,GB03-BE08 [30], y posteriormente con un antisuero hecho en cabra anti-Ig de ratón conjugado con isotiocianato de fluoresceína (Sigma). Los porcentajes de células fluorescentes se calcularon a partir del recuento de 20 campos seleccionados al azar.

Infección ocular de los ratones: Los ratones se anestesiaron por vía intraperitoneal con 2 mg de ketamina (Ketalar, Parke-Davis, Morris Plains, NJ, USA) y xylacina (Rompun, Mobay, Shantee, KA). La córnea derecha de cada ratón se raspó 8 veces siguiendo un patrón de entrecruzamiento con una aguja de calibre 27 y se instiló una suspensión conteniendo $2,5 \times 10^4$ UFP de virus HSV-1 (vol = 5 µl). MAS se administró tres veces por día aplicando diferentes esquemas. Los ratones controles recibieron PBS en lugar de MAS. La severidad de la queratitis herpética se determinó usando un microscopio binocular y tabulando la severidad.

Evaluación clínica: Los ratones fueron evaluados clínicamente desde el día 2 p.i. hasta los 16 días, tiempo en que se dio por terminado el experimento. Se aplicó un sistema de puntaje basado en la densidad de los infiltrados inflamatorios, neovascularización

y la presencia de úlceras superficiales o profundas. Sin lesión: 0, presencia de escasas células inflamatorias en el limbo y escasos infiltrados celulares en el estroma: 1; moderados infiltrados inflamatorios difusos: 2; neovascularización pronunciada, edema, erosión epitelial o focal, ulceración superficial: 3; importantes infiltrados difusos, intensa neovascularización, extensa ulceración, necrosis estromal o perforación de la córnea: 4. [31].

Aislamiento de virus y determinación de los títulos virales: A distintos tiempos después de la inoculación, se sacrificaron grupos de cuatro ratones y se extirparon los ojos que se mantuvieron a -70°C hasta su procesamiento. Una vez descongelados, se homogeneizaron en un Potter manual usando MEM 5%. Los homogeneizados al 10% se centrifugaron a 10.000 x g por 30 min a 4°C. Se cosecharon los sobrenadantes que fueron titulados por UFP. El título viral se expresó en UFP/gr de tejido.

Resultados

• 1. Mecanismo de acción de MAB1 sobre el ciclo de multiplicación de VJ in-vitro

En las primeras experiencias con extractos crudos de *Melia azedarach* se había demostrado que el virus Junín era inhibido tanto por pretratamiento de las células como por post-tratamiento [35]. Posteriormente, una vez que se dispuso de material purificado, se trató de averiguar cuál era el paso de replicación viral afectado.

1.1. Acción virucida

A fin de descartar un posible efecto directo de MAB1 sobre las partículas virales, se midió la infectividad residual de suspensiones virales pre-incubadas 2 hs a 37°C en presencia de concentraciones crecientes de MAB1 (0 a 50 µg/ml). No se encontraron diferencias significativas en el título viral respecto al control preincubado con medio sin MAB1. Tanto la ausencia de citotoxicidad como de una acción directa sobre las partículas virales indican que MAB1 no se comporta como un agente virucida sino como un compuesto antiviral.

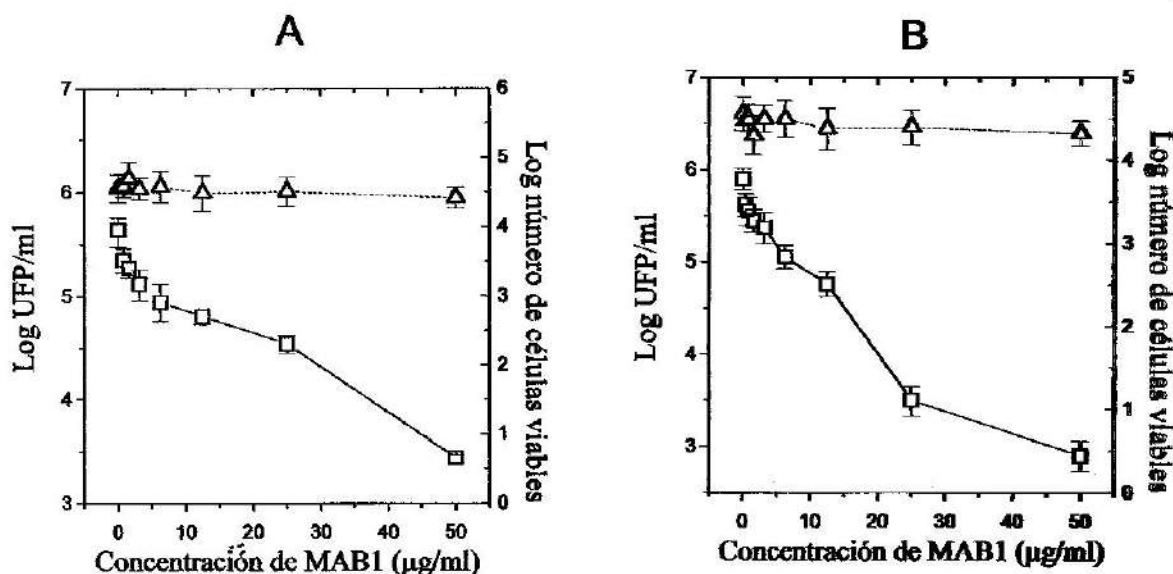


Fig. 1. Inhibición de la multiplicación de VJ en células Vero y BHK-21 en función de la dosis de MAB1. Monocapas de células Vero (A) o BHK-21 (B) se incubaron a 37°C en presencia de diferentes concentraciones de MAB1 y al cabo de 24 h se determinó el número de células viables por el método de exclusión con azul Tripán (Δ). Otra serie de cultivos infectados con VJ (m.i.=1 UFP/célula) se incubaron con MEM 1,5% conteniendo diferentes concentraciones de MAB1 (□). A las 24 h p.i. se tituló el virus liberado al sobrenadante por el método de UFP. Los resultados corresponden al promedio de tres determinaciones ± el desvío estándar.

1.2. Efecto antiviral

Para investigar el efecto de MAB1 sobre la producción viral, monocapas de células Vero o BHK-21 se infectaron con VJ y al cabo de 1 h de adsorción los cultivos se incubaron con diferentes concentraciones de MAB1. A las 24 hs p.i. se cuantificó el rendimiento viral. En los dos sistemas celulares, MAB1 causó una inhibición de la producción vírica dependiente de la dosis (Figura 1 A y B). La CE_{50} (concentración efectiva de droga que reduce en un 50% el título viral) fue de 0,94 µg/ml y 0,54 µg/ml para células Vero y BHK-21, respectivamente.

El efecto inhibitorio de MAB1 se corroboró analizando la expresión de antígeno viral en células Vero infectadas con VJ y tratadas con MAB1 durante 24 hs utilizando un ensayo de inmunofluorescencia indirecta. La presencia de MAB1 (25 µg/ml) produjo una inhibición del 98,5 % en el número de células que expresaban antígeno viral respecto a los

cultivos sin tratar (no se muestran los datos). En los cultivos control, el porcentaje de células fluorescentes para la m.i. utilizada fue de un 50% mientras que en los cultivos tratados sólo un 0,75% del total de células examinadas presentaron fluorescencia, indicando que MAB1 interfiere con la expresión de proteínas virales.

1.3. Efecto de MAB1 en diferentes etapas de la infección viral

Con el objeto de ubicar temporalmente el paso de la replicación viral afectado por MAB1, células Vero o BHK-21 infectadas con VJ se incubaron en MEM 1,5% (control) o MEM 1,5% conteniendo 25 µg/ml de MAB1 agregada en diferentes periodos a lo largo de la infección. En todos los casos, a las 24 hs p.i. se determinó el título de virus extracelular. Los resultados indican que la presencia de MAB1 durante las primeras 4 hs. post-adsorción inhibe la multiplicación viral en un

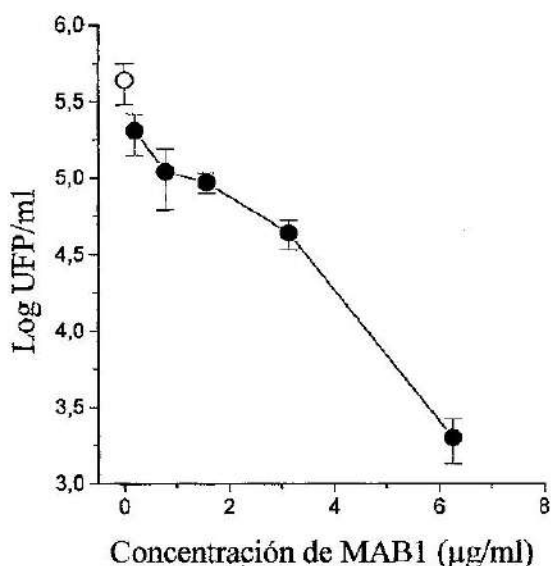


Fig. 2. Efecto del pretratamiento de células Vero con MAB1 sobre el rendimiento viral. Células Vero se incubaron durante 2 h a 37°C con diferentes concentraciones de MAB1 (●). Luego los cultivos se lavaron e infectaron con VJ (m.i.=1 UFP/célula). A las 24 h p.i. se determinó el título de virus extracelular por el método de UFP. (○) células infectadas sin tratar con MAB1. Los resultados corresponden al promedio de tres determinaciones ± el desvío estándar.

97,97 %. Cuando MAB1 se agregó a partir de las 5 hs p.i., también se observó una inhibición del mismo orden y en forma independiente del sistema celular ensayado. La reducción en el rendimiento viral observada cuando MAB1 estuvo presente sólo al principio de la infección sugiere que MAB1 estaría afectando una etapa temprana del ciclo de multiplicación viral. Sin embargo, no se puede descartar una acción de MAB1 sobre eventos posteriores de la infección de acuerdo a los bajos títulos de virus extracelular obtenidos cuando MAB1 se agregó a las 5 hs p.i. Con el fin de poder distinguir entre los efectos inhibitorios tempranos y tardíos se decidió examinar el efecto del pre y post-tratamiento con MAB1 sobre distintos eventos de la infección viral.

1.4. Inhibición de la multiplicación del VJ en

células Vero pretratadas con MAB1

En cultivos pretratados con diferentes concentraciones de MAB1 y posteriormente infectados con VJ se cuantificó la producción de virus extracelular a las 24 hs p.i. Como se observa en la Figura 2 el pretratamiento con MAB1 produjo una inhibición del rendimiento viral dependiente de la dosis. A bajas concentraciones de MAB1, se estableció un bloqueo de la replicación del virus observándose una caída del título viral de más de dos logaritmos para una concentración de MAB1 de 6,25 µg/ml siendo la CE_{50} de 0,127 µg/ml, menor a la obtenida cuando MAB1 era agregada luego de la adsorción (Figura 1A). Estos resultados estarían indicando que el efecto de MAB1 no es directo sobre el virus sino que la célula huésped en estado refractario no es capaz de permitir que se complete el ciclo de replicación.

1.4.1. Efecto del pretratamiento con MAB1 sobre las etapas tempranas del ciclo de multiplicación viral

Nos preguntamos, entonces, a qué nivel se producía el bloqueo, por lo cual se decidió analizar en detalle el efecto de MAB1 sobre las primeras etapas de la infección: adsorción, penetración y desnudamiento.

La adsorción viral no fue afectada por el pretratamiento con diferentes concentraciones de MAB1 dado que los títulos de virus adsorbido (asociado a células) en células tratadas y sin tratar no presentaron diferencias significativas. Lo mismo ocurrió comparando los títulos de virus remanentes en el inóculo, por lo que se descartó la adsorción viral como blanco de la acción de MAB1.

A fin de determinar si MAB1 tenía algún efecto sobre la penetración viral, se cuantificó el número de centros infecciosos no neutralizables por suero policlonal anti-VJ en cultivos de células Vero pretratados o no con MAB1, adsorbidos con VJ a 4°C y luego incubados a 37°C durante diferentes tiempos para permitir la internalización viral. El análisis de la cinética de penetración en los cultivos sin MAB1 mostró que a los 45 min. post-adsorción la internalización fue casi completa (Figura 3). En los cultivos pretratados con MAB1, se observó una reducción significati-

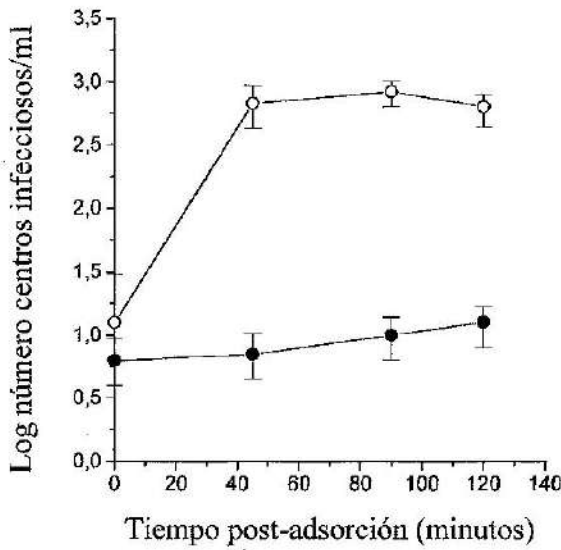


Fig. 3. Acción del pretratamiento con MAB1 sobre la penetración viral. Cultivos de células Vero pretratadas (●) o no (○) con 50 µg/ml de MAB1 se infectaron con VJ y luego de 1 h de adsorción a 4°C los cultivos se incubaron a 37°C. A diferentes tiempos post-adsorción el virus internalizado se determinó mediante un ensayo de centros infecciosos. Los resultados corresponden al promedio de tres determinaciones ± el desvío estándar.

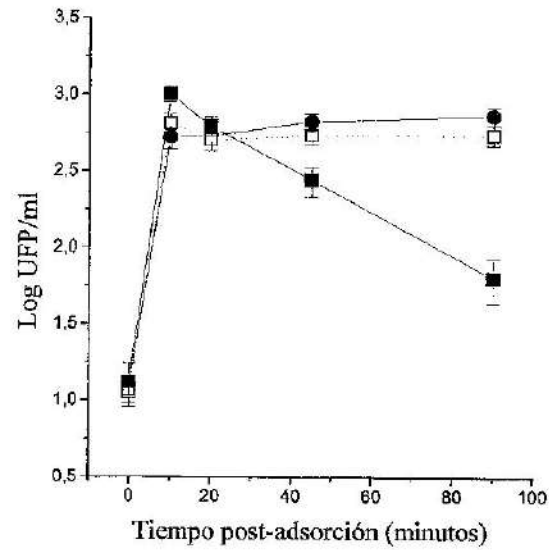


Fig. 4. Acción del pretratamiento con MAB1 sobre el desnudamiento viral. Cultivos de células Vero pretratados (●) o no (■) con 50 µg/ml de MAB1 se infectaron con VJ y luego de 1 h de adsorción a 4°C los cultivos se incubaron a 37°C. Algunos cultivos no tratados con MAB1 y adsorbidos a 4°C con VJ se incubaron a 37°C en presencia de cloruro de amonio 15 mM (□). A diferentes tiempos post-adsorción se cuantificó la infectividad asociada a células. Los resultados corresponden al promedio de tres determinaciones ± el desvío estándar.

va de la internalización viral con un 90% de inhibición en el número de centros infecciosos luego de 120 min. de incubación a 37°C.

El VJ entra a las células Vero por un mecanismo de endocitosis mediada por receptor [14]. Las bases débiles acidotrópicas, como el cloruro de amonio, que elevan el pH de las vesículas acídicas intracelulares, impiden los cambios inducidos por la acidez que son esenciales para la fusión de membranas y por lo tanto inhiben el desnudamiento de los virus con actividad de fusión pH-dependiente [27], [40]. Este tipo de agentes inhibe de forma indirecta la reacción de fusión sin afectar la adsorción viral o la endocitosis.

En consecuencia, las diferencias en la cinética de penetración observadas en los cultivos pretratados con MAB1 y los cultivos sin tratar podrían deberse o bien a una inhibición de la internalización de los viriones en vesículas endosomales o bien al bloqueo del

desnudamiento viral. A fin de poder distinguir entre estas dos posibilidades, cultivos de células Vero pretratados o sin tratar, adsorbidos con VJ a 4°C, se incubaron a 37°C y, a distintos tiempos, el virus adsorbido y no internalizado se inactivó por tratamiento con proteinasa K y se determinó la infectividad asociada a células. En los cultivos control a partir de los 20 min. post-adsorción se detectó una disminución progresiva del título de virus internalizado, consecuencia de la pérdida de infectividad asociada al desnudamiento viral. Por el contrario, en los cultivos pretratados con MAB1 se observó una acumulación de partículas virales infecciosas (Figura 4). Un perfil similar al obtenido con MAB1 se encontró para otra serie de cultivos no tratados con MAB1 para los cuales la internalización se llevó a cabo en presencia de cloruro de

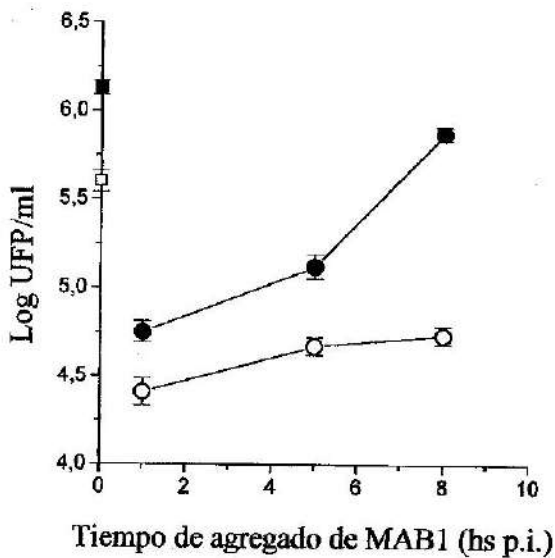


Fig. 5. Efecto del tiempo de adición de MAB1 sobre la producción de virus extracelular y virus asociado a células. Células Vero se infectaron con VJ (m.i.=1 UFP/célula) y a diferentes tiempos p.i. se agregó MAB1 (25µg/ml). A las 24 h p.i. se determinó la producción de virus extracelular a partir de los sobrenadantes de cultivos tratados (○) y sin tratar (□). Las células se rompieron por congelado y descongelado y se cuantificó la infectividad asociada a células en cultivos tratados (●) y sin tratar (■). Los resultados corresponden al promedio de tres determinaciones ± el desvío estándar.

amonio. El conjunto de estos resultados indica que en células pretratadas con MAB1 el virus no puede desnudarse.

1.5. Efecto del post-tratamiento con MAB1 sobre la infección con VJ

Dado que los eventos tardíos de la multiplicación viral (brotación y liberación de progenie) comprenden la fusión de membranas al igual que la penetración, y considerando que MAB1 inhibe la multiplicación viral cuando es agregada a las 5 hs p.i., se analizó la acción de MAB1 sobre eventos tardíos del ciclo viral.

1.5.1. Efecto diferencial de MAB1 sobre la producción de virus extracelular y asociado a células

Se analizó la producción de virus extracelular y de virus asociado a células en función del tiempo de adición de MAB1. El agregado de 25 µg/ml de MAB1 a distintos tiempos luego de iniciada la infección produjo una marcada inhibición del rendimiento viral (superior al 90%) aún en aquellos cultivos incubados con MAB1 a partir de las 8 hs p.i. (Figura 5). Por el contrario, la infectividad asociada a las células aumentó en forma progresiva y en los cultivos en los cuales MAB1 fue agregada a las 8 hs p.i., el porcentaje de inhibición respecto a los cultivos sin tratar fue sólo de un 45,52%. Por lo tanto la producción de virus extracelular fue significativamente más sensible a la acción de MAB1, indicando que la adición tardía de este compuesto permite la formación de partículas virales infecciosas que permanecen asociadas a la célula.

1.5.2. Efecto del tiempo de agregado de MAB1 sobre la formación de sincicios

Estudios previos demostraron que la capacidad del VJ de producir células multinucleadas podía ser inducida en condiciones de acidez [15]. A fin de estudiar la acción de MAB1 sobre la fusión celular, monocapas de células Vero infectadas con VJ se trataron con MAB1 a diferentes tiempos luego del comienzo de la infección. A las 24 hs p.i., se determinó el rendimiento viral a partir de los sobrenadantes y las células se incubaron en medio ácido a fin de inducir la fusión celular. Los porcentajes de inhibición de la producción de virus extracelular y de la formación de sincicios fueron similares cuando MAB1 se agregó a lo largo de las primeras 8 hs de la infección (Figura 6). Si bien el rendimiento viral no disminuyó en forma significativa en los cultivos tratados con MAB1 durante las últimas horas de la infección, la formación de sincicios resultó inhibida aún cuando MAB1 se agregó a las 20 hs p.i. El porcentaje de células fusionadas en los cultivos sin tratar fue del 72,5%, mientras que en los cultivos incubados con MAB1 a partir de las 16 hs p.i. y 20 hs p.i., los porcentajes de células fusionadas fueron del 13,05% y 19,35% respectivamente.

1.5.3. Efecto del tiempo de adición de MAB1 sobre la expresión de la glicoproteína viral G1

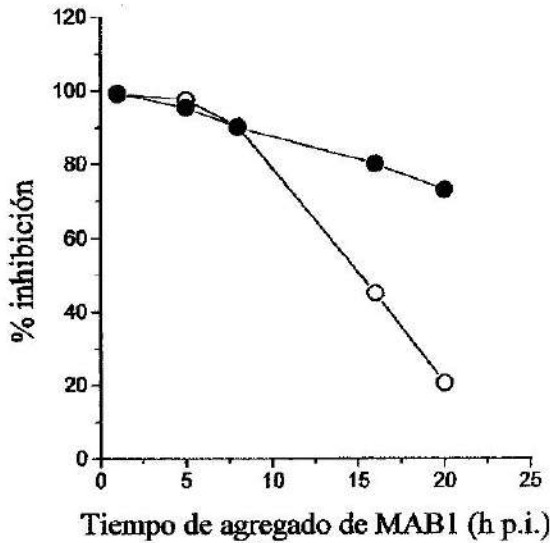


Fig. 6. Efecto del tiempo de agregado de MAB1 sobre la formación de sincicios. Células Vero se infectaron con VJ (m.i.=1 UFP/Célula) y a distintos tiempos p.i. se agregó MEM 1,5% conteniendo 50 µg/ml de MAB1. A las 24 h p.i. se cuantificó el rendimiento viral (○) y la producción de sincicios (●). Los valores presentados corresponden a los porcentajes de inhibición calculados respecto del control sin tratar.

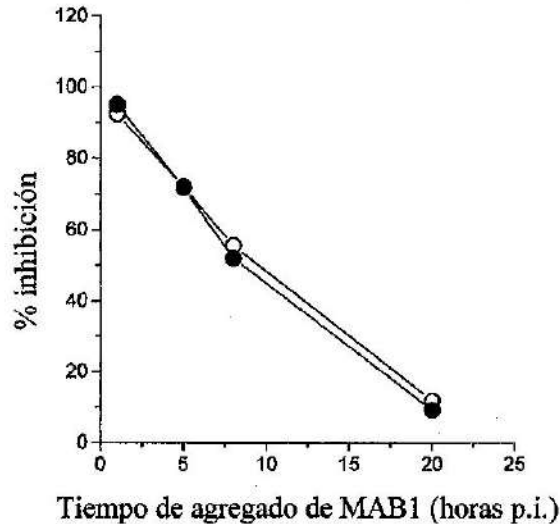


Fig. 7. Efecto del tiempo de agregado de MAB1 sobre la expresión de la glicoproteína G1. Células Vero infectadas con VJ (m.i.=1 UFP/célula) se incubaron a diferentes tiempos p.i. con 50 µg/ml de MAB1. A las 24 h p.i. las células se fijaron y se cuantificó la expresión de G1 en el citoplasma (○) o en la membrana celular (●) mediante ensayos de IFI. Los valores representados corresponden a los porcentajes de inhibición calculados respecto del control sin tratar.

La ausencia de policariocitos en los cultivos tratados con MAB1 durante las últimas horas de la infección podría deberse a la falta de expresión de G1, principal glicoproteína del VJ en la superficie de las células infectadas.

Con el objeto de analizar la acción de MAB1 sobre la expresión y transporte a la membrana celular de las proteínas virales, se analizó el efecto del tiempo de adición de MAB1 sobre la expresión de G1. Para ello, células Vero infectadas con VJ se incubaron con MAB1 a partir de diferentes tiempos p.i. Al cabo de 24 hs se cuantificó el número de células que expresaban antígeno viral en el citoplasma o en la membrana celular mediante ensayos de inmunofluorescencia indirecta citoplasmática o de membrana, utilizando como primer anticuerpo un anticuerpo monoclonal anti-G1. Como se muestra en la Figura 7, en ambos ensayos se observó una disminu-

ción progresiva en los porcentajes de inhibición de la expresión de G1 en función del tiempo de adición de MAB1.

El número de células que expresan G1, tanto en citoplasma como en la membrana celular, fue significativamente menor respecto al control sin tratar en aquellos cultivos en los cuales MAB1 se agregó en las primeras horas de la infección. El agregado de MAB1 a las 8 hs p.i. redujo en un 50% el número de células fluorescentes en concordancia con la disminución de la infectividad asociada a células que se muestra en la Figura 5. Estos resultados confirman la acción de MAB1 sobre una etapa temprana de la replicación viral. Por otra parte, para todos los tiempos de adición de MAB1 analizados, la inhibición de la fluorescencia citoplasmática fue similar a la observada cuando se determinó la expresión de G1 en membrana, lo cual indica que MAB1 no afectaría el transporte de G1 a la

Cuadro I. Diferentes tratamientos de ratones infectados por vía ocular con HSV-1 con MAS administrada por la misma vía.

	Día -1	Día 0	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6
Pre-tratamiento	MAS	HSV-1	MAS	MAS	MAS	---	---	---
Post-tratamiento MAS24	---	HSV-1	MAS	MAS	MAS	---	---	---
Post-tratamiento MAS96	---	HSV-1	---	---	---	MAS	MAS	MAS

membrana celular. Asimismo estos experimentos permiten descartar que la reducción en la capacidad de producir sincicios cuando MAB1 es agregada a las 20 hs p.i. (Figura 6) se deba a una disminución significativa de la expresión de G1 en la superficie celular. Como se observa en la Figura 7, la adición de MAB1 a este tiempo p.i. produjo una escasa inhibición de la fluorescencia de membrana (8,5%).

1.5.4. Efecto del post-tratamiento con MAB1 sobre la adsorción y penetración viral

Los resultados presentados en la Figura 3 demuestran que el pretratamiento de las células con MAB1 inhibe la penetración viral sin afectar la adsorción del virus a la célula huésped. Se decidió entonces analizar cuál era el efecto de la presencia de MAB1 durante estos dos eventos tempranos. De forma similar a lo observado en los cultivos pre-tratados, la infectividad remanente en el inóculo (título de virus no adsorbido) obtenido a partir de cultivos celulares infectados a 37°C con VJ en presencia de MAB1 durante 1 h, no presentaron diferencias significativas con los cultivos control, indicando que el proceso de adsorción no está afectado por MAB1 (datos no mostrados). Por otra parte, se analizó la cinética de penetración viral en cultivos adsorbidos con VJ a 4°C y posteriormente incubados a 37°C en presencia de 50 µg/ml de MAB1, determinando a distintos tiempos post-adsorción el número de centros infecciosos no neutralizables por suero policlonal anti-VJ, como medida de virus internalizado. La cinética de penetración de los cultivos tratados fue similar a la obtenida en los cultivos sin tratar (datos no mostrados). Si comparamos estos resultados con la marcada inhibi-

ción de la penetración observada en los cultivos pre-tratados con la misma concentración de MAB1, se puede concluir que la inhibición de la internalización viral requiere la presencia de MAB1 antes de iniciada la penetración. El conjunto de estos resultados indica que el post-tratamiento con MAB1 impide principalmente el egreso de progenie viral infecciosa al medio extracelular.

• 2. Acción antiviral de MAS sobre la queratitis herpética murina

La replicación del virus HSV-1 es inhibida cuando se pretratan células con MA cuando MA se agrega después de la infección [8]. Estudios posteriores demostraron que ni la adsorción ni la penetración de HSV-1 se ve afectada en células Vero tratadas con MAS [34]. En cambio, se observa que hay una inhibición significativa de los polipéptidos virales intracelulares involucrados en el empaquetamiento y ensamble de las partículas [34]. Estudios ultraestructurales mostraron que en las células tratadas con MAS se acumulan en el citoplasma una gran proporción de nucleocápsides virales sin envoltura y sólo una pequeña proporción de virus maduro se encuentra en las vesículas citoplasmáticas [3].

Con el objeto de establecer si MAS podía ejercer su efecto antiviral en un sistema de infección in-vivo se probó su acción sobre la evolución de la queratitis herpética (QH), ensayando distintos esquemas de tratamiento tópico en el ojo derecho de ratones infectados con HSV-1, como se muestra en el Cuadro I.

Se trabajó con cuatro grupos de 20 ratones Balb/c adultos cada uno, 3 de los cuales fueron sometidos a los esquemas de trata-

miento detallados en el cuadro, y el grupo restante fue mantenido como control de infección viral del experimento (ver Materiales y Métodos).

2.1. Signos clínicos de enfermedad ocular inducida por HSV-1

Los ratones presentaron sus primeras lesiones oculares a los 7 días de la infección con HSV-1 y la observación continuó hasta el día 16 p.i. El primer signo de enfermedad observado fue la blefaritis, que consiste en la inflamación de los párpados y producción de secreción. Los ratones comenzaron a presentar síntomas de opacificación corneal y vascularización a partir del día 7 p.i., con neovasos extendidos hasta la porción central -hecho patológico- ya que la córnea es avascular. El conjunto de estos signos clínicos sumados a la necrosis corneal conforman la queratitis estromal herpética, cuya evolución se detalla en la Figura 8 para el grupo control y cada esquema de tratamiento. En el día 7 p.i., el 63% de los animales infectados presentan signos de enfermedad, en tanto que los valores se reducen a 25, 12,5 y 5% para los 3 grupos de tratamiento (MAS96, MAS24 y pre-trat, respectivamente) (Figura 8A). La enfermedad progresa y a los 10 días p.i. se registra un 79% de ratones con QH mientras que los porcentajes correspondientes a los grupos de tratamiento permanecen prácticamente invariables. Al final del período de observación (día 16 p.i.), se alcanza el máximo porcentaje de animales infectados con signos de QH (90%), los cuales parecen mejorar en los grupos de tratamiento con MAS a las 24 y 96 h.p.i. dado que hay una leve disminución en el porcentaje de ratones enfermos (Figura 8A). Estos resultados indican que MAS no sólo inhibe el desarrollo de la QH sino que además actuaría sobre la recuperación de aquellos animales que inicialmente habían enfermado.

Las observaciones de los signos clínicos se correlacionan con observaciones histopatológicas (resultados no presentados). Las córneas de los animales que no recibieron ningún tipo de tratamiento presentaron engrosamientos y edemas. El epitelio mostró evidencias de necrosis e infiltrado de polimorfo-

nucleares, al igual que el estroma corneal. De la misma forma, la vascularización del estroma también se observó en los cortes de las córneas pertenecientes a los animales del grupo control. Por el contrario, el tratamiento con MAS eliminó completamente cualquier signo de daño histológico. Para los tres tipos de tratamientos, las córneas fueron histológicamente normales, sin evidencias de necrosis, inflamación ni vascularización.

2.2. Severidad de las lesiones provocadas por la QH

El registro del porcentaje de animales con QH se complementó con la observación de los diferentes grados de severidad de las lesiones. Si bien algunos de los animales tratados enfermaron, la severidad de la enfermedad no resultó la misma en todos los casos. Mientras que el grupo de animales infectados no tratados con MAS alcanzó una severidad de las lesiones de 2,6, los animales pre o post-tratados con cualquiera de los dos esquemas de tratamiento con MAS presentaron un rango de severidad de la QH que osciló entre 0,05 y 0,6 (Figura 8B).

2.3. Aislamiento de HSV-1 a partir de córneas

Paralelamente al registro de los parámetros de enfermedad, se sacrificaron tres animales de los grupos de pre-tratamiento con MAS, MAS24, MAS96 y control, en los días 1, 2 y 3 p.i., y se extirparon los ojos. Estos órganos fueron procesados según se describe en Materiales y Métodos para detectar infectividad viral mediante una titulación por formación de placas bajo metilcelulosa en células Vero. Consideramos que los animales provenientes del grupo MAS96 se comportaron de forma similar al control durante los primeros tres días, dado que en este período no recibieron ningún tipo de tratamiento. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 9.

Se observa que los animales que recibieron MAS por pretratamiento y los animales controles presentaron títulos virales similares (2 y 5×10^4 UFP/gr de ojo) en el día 1 p.i., en tanto que los animales que recibieron MAS por post-tratamiento (MAS24) presentaron títulos significativamente menores ($< 10^2$ UFP/

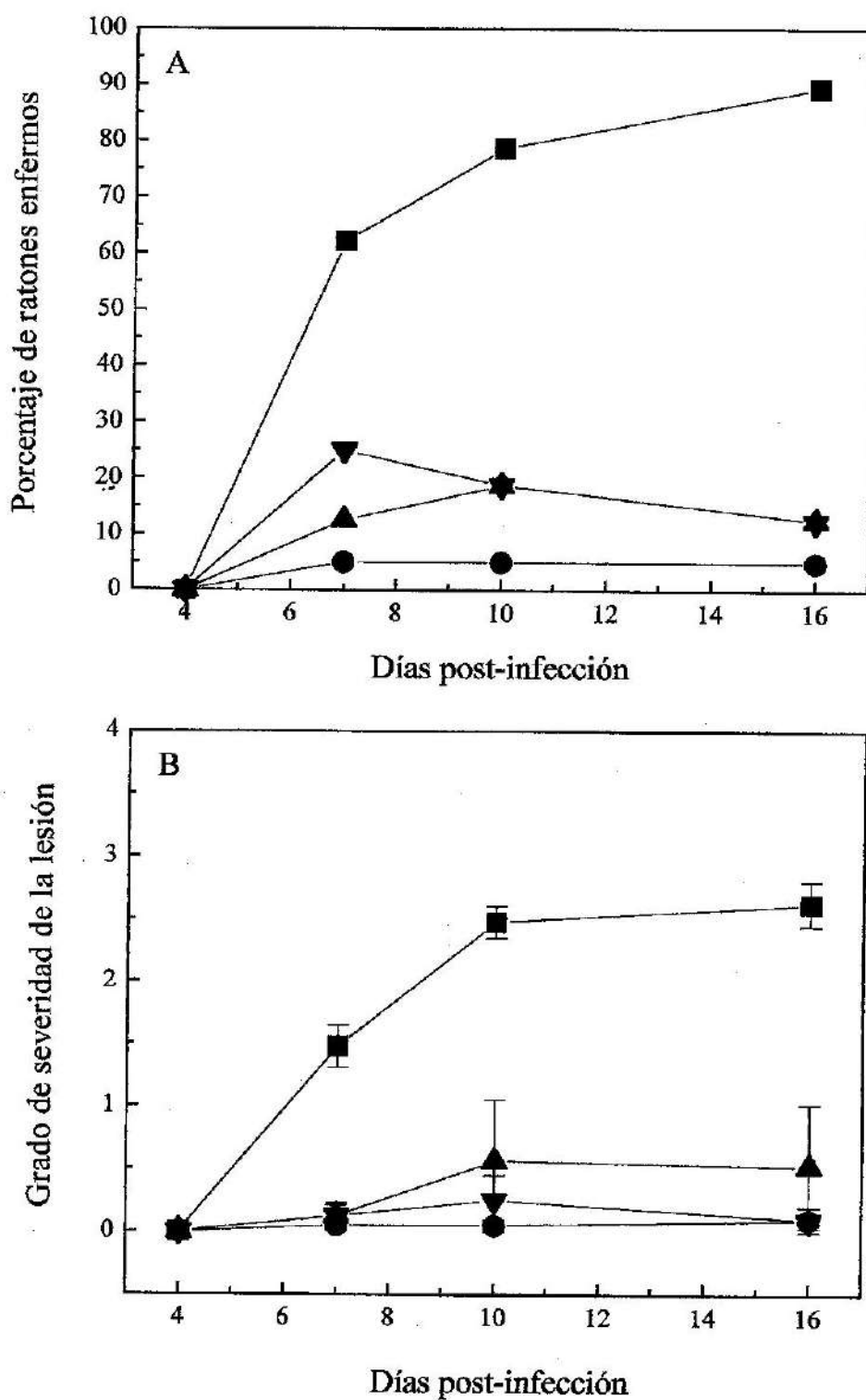


Fig. 8. Evolución de la enfermedad ocular inducida por HSV-1 en ratones tratados y no tratados con MAS. A: signos clínicos de queratitis herpética; B: severidad de la lesión ocular. Control de infección con HSV-1 (■); pretratamiento con MAS (●); MAS24 (▲); MAS96 (▼).

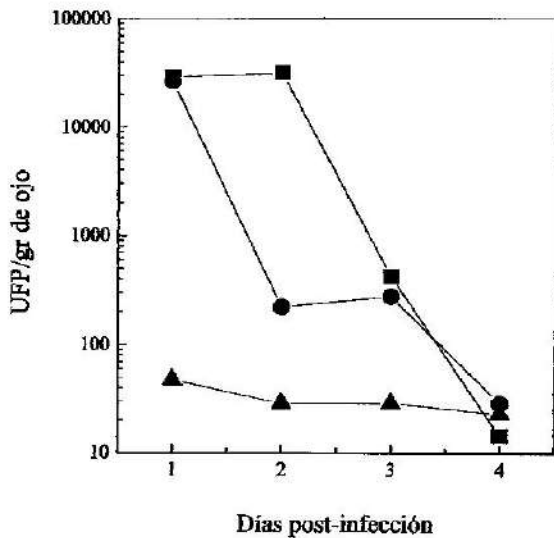


Fig. 9. Aislamiento de HSV-1 a partir de ojos de ratones tratados y no tratados con MAS. Control de infección con HSV-1 (■); pretratamiento con MAS (●); MAS24 (▲).

gr. de ojo) (t-Student, $p = 0,001$). Sin embargo, en el día 2 p.i., las diferencias entre los grupos tratados y los animales controles se hicieron más pronunciadas, pudiéndose apreciar una disminución de más de 2-3 órdenes de magnitud en los títulos virales de los ojos de los animales tratados, resultando también en este caso una diferencia significativa utilizando el mismo estadístico. A partir del día 3 p.i., los títulos virales de los aislamientos correspondientes al grupo control comenzaron a decaer, y no se detectó infectividad viral en el día 4 p.i., tal como se describe en la bibliografía.

La disminución de los títulos virales observada en los grupos de animales pre y post-tratados con MAS en el momento de replicación viral máxima (día 2 p.i.) sugiere que MAS actuaría inhibiendo la multiplicación de HSV-1 en los ojos.

Discusión

Numerosas familias de virus utilizan la vía endocítica para infectar la célula huésped como medio para internalizarse o como

vía para trasladarse al sitio de replicación. Dentro del endosoma el virus todavía se encuentra en el espacio extracelular y necesita fusionarse con la membrana del endosoma para ingresar al citoplasma. En la actualidad se conoce que además del proceso endocítico clásico, que comprende la denominada endocitosis mediada por receptor en la que participan las fosas recubiertas de clatrina, los virus utilizan otras vías como la macropinocitosis, vesículas no cubiertas de clatrina y otras formas de ingreso [33].

Los resultados que se presentan en este trabajo, utilizando como modelo de estudio una cepa de VJ aislada de un caso leve de fiebre hemorrágica argentina [12], indican que MA es un potente inhibidor de la multiplicación viral en cultivos celulares y que el bloqueo ocurre porque el desnudamiento de las partículas virales no tiene lugar.

Resultados similares se obtuvieron con el virus VSV en dos sistemas celulares, Vero y BHK21, en los que el ciclo de infección se bloquea porque el desnudamiento de la nucleocápside no tiene lugar [10]. Hay pruebas en apoyo de esta afirmación, cuando el virus se fuerza a ingresar a la célula por fusión de su envoltura con la membrana plasmática, evitando el camino endocítico, el efecto inhibitorio se revierte significativamente [10]. También se observó mediante la técnica de inmunofluorescencia, utilizando anticuerpos contra la proteína M de VSV, que en las células tratadas con MA las partículas virales permanecen dentro de los endosomas.

Hemos demostrado que el tratamiento con MA provoca el incremento del pH de las vesículas ácidas intracelulares [37]. Este efecto es similar al que produce el tratamiento con cloruro de amonio o cloroquina. Sin embargo, la acción del cloruro de amonio es reversible, mientras que una vez que MA induce un estado antiviral, éste persiste al menos por 12 horas [6]. Llamativamente, se ha demostrado que la basificación de los endosomas persiste aproximadamente ese mismo tiempo [10], lo que sugiere una correlación directa entre ambos eventos. Así es de esperar que los virus que ingresan a la célula por endocitosis sean afectados por MA y esto es lo que hemos encontrado en los virus

testeados. Además de los nombrados, también podemos incluir al virus Sindbis [36] y al virus de la fiebre aftosa [37].

El análisis del efecto de MA agregada a tiempos tardíos de la infección reveló que a diferencia de la escasa inhibición tanto de la infectividad asociada a células como de la expresión de antígeno viral, la producción de virus extracelular resultó fuertemente inhibida lo cual indica que MA produce una acumulación de progenie viral en la célula impidiendo la liberación de partículas virales infecciosas al medio extracelular. Por otra parte, los ensayos de inmunofluorescencia específica, citoplasmática y de membrana, demostraron que MA no afecta el transporte de las glicoproteínas virales a la membrana celular. De lo expuesto, se puede inferir que MA no estaría afectando la morfogénesis de las partículas virales sino la brotación, aunque la reducción en la actividad fusogénica en presencia de MA podría estar indicando la expresión en la membrana de glicoproteínas virales con alteraciones en su procesamiento. Es interesante agregar que observaciones similares se realizaron con la infección de células Vero con HSV-1 en presencia de MA. El HSV-1 ingresa a las células por un mecanismo de fusión de membranas en las que intervienen sus numerosas glicoproteínas. En este caso, MA sólo impide la maduración y egreso de las partículas virales [3]. En ese sentido MA parecería funcionar como la brefeldina A que afecta la producción de HSV-1 [17], indicando que MA actúa sobre el sistema de Golgi.

En resumen: sobre el mecanismo de acción de MA como antiviral podemos señalar que impide el ingreso de los virus que usan la vía endocítica y el egreso de aquéllos, que por ser envueltos, necesitan un Golgi funcional. En consecuencia, para el virus Junín MA tiene más de un blanco de acción antiviral: el ingreso del virus parental y el egreso de la progenie.

No se conocen antivirales específicos para el tratamiento del virus Junín si bien se han ensayado en cultivos celulares compuestos de diferente naturaleza química capaces de inhibir la replicación del virus [7], [13], [38]. Los estudios en modelos animales [39] y en

humanos [21] se han realizado solamente con ribavirina, un antiviral de amplio espectro [32], sin demasiado éxito. Los datos aportados en este trabajo y los ya publicados indicarían que MA debe ser un compuesto apropiado para ensayar su acción en modelos animales. Al respecto hay que destacar que extractos crudos de *M. azedarach* impidieron el desarrollo de la encefalitis en ratones infectados con virus Tacaribe, un arnavirus estrechamente relacionado antigénicamente al virus Junín [18].

La oportunidad de probar la eficacia de MA en un modelo animal se facilitó por el gran número de experiencias realizadas en un modelo murino que remeda la queratitis herpética ocular en el hombre. Los resultados presentados en este trabajo y en los trabajos publicados por nosotros en revistas especializadas [1], [2], [29] muestran inequívocamente que MA inhibe el desarrollo de la QH cuando es aplicada antes y después de la infección corneal con HSV-1. Asimismo, se podría inferir que el modo de acción sería diferente en ambos tipos de tratamiento.

Dado que MA tiene un marcado efecto inmunomodulador sobre el sistema inmune de ratón [19], podemos concluir que, cuando MA es suministrada a las 96 h.p.i., la inhibición de la QH podría deberse a la acción inmunomoduladora de la MA, pues en ese momento ya no se detecta multiplicación viral en la córnea. Los resultados obtenidos con el tratamiento con MA a las 24 h.p.i. indican que ambas propiedades, antiviral e inmunomoduladora, serían necesarias para limitar el desarrollo de la QH.

Agradecimientos

El aporte financiero del CONICET y de la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad de Buenos Aires permitieron la realización de las presentes investigaciones.

Agradecemos la colaboración del técnico Sr. Guillermo Assad Ferek en la purificación del material vegetal.

Referencias

[1] Alché L., Berra A., Veloso M.J. and Coto C.E.,

- J. Med. Virol.* 61, 474 (2000).
- [2] Alché L.E., Berra, A. and Coto C.E., *International Antiviral News* 9, 132 (2001).
- [3] Alché L.E., Barquero A.A., San Juan N.A. and Coto C.E., *Phytotherapy Research* 16, 1 (2002).
- [4] Alché L.E., Assad-Ferek G., Meo M., Coto C.E. and Maier M., (enviado a *Zeitschrift für Naturforschung* 2002).
- [5] Andrei G.M., Coto C.E. and de Torres R.A. *Rta. Arg. de Microbiol.* 17, 177 (1985).
- [6] Andrei G.M., Damonte E.B., de Torres R.A. and Coto C.E., *Antiviral Res.* 9, 221 (1988).
- [7] Andrei G.M. and De Clercq E., *Antiviral Research* 14, 287 (1990).
- [8] Andrei G.M., Couto A.S., Lederkremer R.M. and Coto C.E., *Antiviral. Chem. Chemother.* 5, 105 (1994).
- [9] Baena-Cagnani C.E. et al. *Allergo Immunopathol.* 15, 393 (1987).
- [10] Barquero A.A. Actividad antiviral presente en hojas de *Melia azedarach* L: modelo de acción contra el virus VSV. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, (2001).
- [11] Bohnenstengel F.I., Wray V., Witte L., Srivastava R.P., Proksch P. *Phytochemistry* 50, 977 (1999).
- [12] Candurra N.A., Damonte E.B., Coto C.E., *J. Med. Virol.* 27, 145 (1989).
- [13] Candurra N.A., Maskin L. and Damonte E.B., *Antiviral Research* 31, 149 (1996).
- [14] Castilla V., Mersich S.E., Candurra N.A., Damonte E.B. *Arch. Virol.* 136, 363 (1994).
- [15] Castilla V. and Mersich S.E., *Arch. Virol.* 141, 1307 (1996).
- [16] Castilla V., Barquero A.A., Mersich S.E. and Coto C.E., *Antimicrobial Agents* 10, 67 (1998).
- [17] Huang R.C., Okamura H., Iwagawa T., Tadera K. and Nakatani M. *Phytochemistry* 38, 593 (1995).
- [18] Coulombié F., Andrei G.M., Laguens R.P., de Torres R.A. and Coto C.E., *Phytotherapy Research* 6, 15, (1992).
- [19] Courrèges M.C., Benencia F., Coulombié F.C. and Coto C.E., *Phytomedicine* 5, 47 (1998).
- [20] Descalzo A. Propiedades de hongos del género *Alternaria* aislados a partir de hojas de *Melia azedarach* L. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Tesis de Doctorado de la Universidad de Buenos Aires (1991).
- [21] Enría D.A and Maiztegui J.I., *Antiviral Research* 23, 23 (1994).
- [22] Kataria H.C., *Oriental J. Chem* 10, 178 (1994).
- [23] Keys, J.D., *Chinese Herbs. Their Botany, Chemistry & Pharmacodynamics*, Charles Tuttle. Tokyo (1976).
- [24] Khan M.R., Kihara M., Omoloso A.D., *Fitoterapia* 72, 423 (2001).
- [25] Khory R.N. and Katrak N.N., *Materia Medica of India and their Therapeutics*. Neeraj Pub. House, Delhi (1981).
- [26] Mackinnon S., Durst T., Angerhofer C., Pezzuto J., Sánchez-Vindas P.E, Gbeassor M., *J. Nat. Prod.* 60, 336 (1997).
- [27] Marsh M. and Helenius A., *Adv. Virus Res.* 36, 107 (1989).
- [28] Mulla M.S. and Su T., *J. Am. Mosq. Control Assoc.* 15, 133 (1999).
- [29] Pifarré M.P., Berra A., Coto C.E. and Alché L.E. *Experimental Eye Research* 75, 327 (2002).
- [30] Sánchez A., Pifat D.Y., Kenyon R.H., Peters C.J., Mc Cormick J.B., Hiley M.P., *J. Gen. Virol.* 70, 1125 (1989).
- [31] Sandstrom I.K., Foster C.S., Wills P.A., Knipe D., Caron L. and Greene M.I., *Clin. Immunol. Immunopathol.* 40, 326 (1986).
- [32] Sidwell R.W. Rivabirin. In-vitro antiviral activity. In: *Rivabirin, a Broad Spectrum Antiviral Agent*, pp 23-42- R.A. Smith and W. Kirpatrick W. (Editores) New York. Academic Press (1980).
- [33] Siczarski S.B. and Whittaker G.R., *J. of General Virology* 83, 1535 (2002).
- [34] Villamil S.M., Alché L.E., Coto C.E., *Antiviral Chem. Chemother.* 6, 239 (1995).
- [35] Wachsmann M., Martino V., Gutkind G.O., Coussio J.D., Coto C.E. and de Torres R.A., *Fitoterapia* 53, 167 (1982).
- [36] Wachsmann M.B., Damonte E. B., Coto C.E. and de Torres R.A., *Antiviral Research.* 8, 1 (1987).
- [37] Wachsmann M.B., Castilla V. and Coto C.E., *Arch. Virol.* 143, 581 (1998).
- [38] Wachsmann M.B., López E.M.F., Ramírez J.A., Galagovsky L. and Coto C.E., *Antiviral Chemistry and Chemotherapy* 11: 71 (2000).
- [39] Weissenbacher M.C., Avila M.M., Calello M.A., Merani M.S., Mc Cormick J.B. and Rodríguez M., *Medical Microbiology and Immunology* 175, 183 (1986).
- [40] White J.M., *Ann. Rev. Physiol.* 52, 675 (1990).
- [41] Zakir-ur-Rahman, Ahmed S. et al. *Pakistan J. Pharm. Sciences* 4, 153 (1991).

Manuscrito recibido y aceptado en julio de 2002.

CIENCIA, TECNOLOGÍA Y SOCIEDAD

Eduardo H. Charreau

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Ciencia de alguna clase ha existido en todas las sociedades y en todos los períodos de la historia humana. No puede haber acciones sobre los fenómenos, ya sean naturales o humanos, sin una cierta cuota de conocimiento empírico racional del mundo físico, vital y social. Tal conocimiento siempre tuvo un papel importante en el desarrollo de las sociedades, en sus logros culturales e institucionales. Sin embargo, es en las sociedades industriales modernas donde la ciencia y la tecnología se convirtieron en un factor crítico en el proceso de crecimiento y desarrollo económico.

Consecuentemente, el crecimiento económico se convirtió -para bien o para mal- en la base de las esperanzas de futuro de todas las sociedades; y la ciencia y la tecnología fueron instrumentos cada vez más necesarios para el cumplimiento de esas expectativas. Es en este marco que las políticas de actividades de investigación y desarrollo se volvieron indispensables en la concepción, elaboración e implementación de políticas más amplias y de objetivos geopolíticos.

La ciencia y la tecnología tienen importancia, y hoy en día más y más. Esto que debiera ser evidente, no lo es, y en numerosos países en desarrollo se da poca consideración a este hecho, fundamentalmente a nivel de los encargados de generar políticas públicas. En general, no se conoce o no se toma con-

ciencia de los beneficios que los recursos científicos y técnicos pueden brindar, en una estrategia de desarrollo coherente y bien intencionada.

Generalmente se pasa por alto el hecho de que la ciencia y la tecnología funcionan satisfactoriamente sólo dentro de un ambiente socio-político y económico que proporcione una combinación efectiva de incentivos no-técnicos e insumos complementarios al proceso de innovación. La ciencia y la tecnología no son factores exógenos que determinan la evolución de la sociedad, independientemente de su basamento histórico, social, político cultural o religioso.

Sin lugar a dudas el progreso científico tecnológico proporcionó numerosos beneficios a lo largo del tiempo a los países industrializados y, en épocas más recientes, a los países en desarrollo.

Esto constituye una razón más para tratar de mejorar la situación actual de la mayoría de los países en desarrollo, cuyas condiciones son tales que los beneficios del progreso científico y tecnológico no contribuyen a su desarrollo en el mismo modo, nivel o velocidad.

Por supuesto, existen lados más oscuros en este cuadro de balances compartidos entre la ciencia y la tecnología: desde la carrera armamentista y la creación de un arsenal nuclear hasta los temas globales de medio ambiente derivados de los procesos de industrialización que amenazan el futuro de toda la Tierra. Nadie puede compartir hoy en

Conferencia de honor del acto de entrega de premios, realizado el 10 de noviembre de 2000.

día el optimismo positivista del concepto de progreso iluminista; la vía directa hacia el mayor conocimiento y el progreso material no lleva de la misma manera hacia la "felicidad" y el "progreso moral".

Tanto como el sociólogo Herbert Marcuse o la escritora Simone de Beauvoir, podría verse a la tecnología como un medio de esclavitud y destrucción, o al igual que Adam Smith, considerarla como la fuerza liberadora de Prometeo.

Aunque lo intentemos, no es posible escapar de su impacto en nuestra vida cotidiana ni a los dilemas morales, sociales y económicos con los que nos confronta.

Los factores, culturales y sociales -las actitudes y creencias-subyacentes en la organización económica, política y social- tienen influencia sobre el papel que la ciencia y la tecnología juegan en la sociedad. A su tiempo, la diseminación de nuevos conocimientos, productos y procesos derivados de los progresos científicos y tecnológicos transforman las estructuras sociales, modos de comportamiento y actitudes mentales.

El papel del cambio técnico en el proceso de crecimiento económico es reconocido por todas las teorías de desarrollo. Pero, ¿cuál es precisamente ese papel? En particular, ¿qué papel tuvieron la ciencia y la tecnología en las transformaciones económicas y sociales que acompañaron la Revolución Industrial desde sus comienzos? Las respuestas de estas preguntas no pueden ser fáciles ni ligeras, y requieren un análisis muy sutil, una perspectiva a largo plazo y una referencia a los ejemplos derivados de diferentes ramas de las ciencias sociales.

Hoy en día, la forma en que los cambios técnicos transforman las actitudes, instituciones y sociedades, no se puede reducir a una simple relación lineal automática o determinista. La tecnología es un proceso social entre otros. No es una cuestión de desarrollo técnico por un lado y desarrollo social por el otro, como si fueran dos entidades o procesos enteramente diferentes. La sociedad está configurada por el cambio tecnológico, quien a su vez, está determinado por la sociedad. Concebida por el hombre, la tecnología elude su control, en la medida en la que quie-

ra hacerlo. En este sentido la sociedad es definida no tanto por aquellas tecnologías que es capaz de crear sino por las que elige para usar y desarrollar en detrimento de otras.

Además, la situación actual es muy diferente a la del comienzo de la expansión de la mecanización alentada por el desarrollo de las herramientas y el motor a vapor en siglo XIX. La difusión de las nuevas tecnologías (electrónica, informática, telecomunicaciones, así como los nuevos materiales sintéticos y las biotecnologías) crean disparidades mayores que las que existían entre los países europeos al comienzo de la revolución industrial. Además involucra desafíos mayores que los enfrentados por las sociedades europeas del siglo XIX. Por un lado, la situación geopolítica en el mundo de hoy es más compleja, con eventos y actores en movimiento a escala continental, incrementada por la explosión de los medios de comunicación. Por otra parte, las herramientas -conceptuales y prácticas- que nos permiten al menos en parte, comprender el mundo en que vivimos y manipularlo se han sofisticado, en gran medida gracias al progreso espectacular de la ciencia y la tecnología, convirtiéndose en elementos difíciles de manejar sin poseer calificaciones o habilidades especiales.

Los países industrializados, tanto como aquellos en vías de desarrollo, fueron influidos por la complejidad de problemas y de métodos provocados por el avance de las nuevas tecnologías.

Para los primeros, cualesquiera sean los costos sociales que experimentan, pertenecen de todas formas a sociedades cuyas necesidades básicas están satisfechas y por lo tanto, los recursos disponibles para entrenar la mano de obra son considerables.

No es casual que se las denomine sociedades posindustriales, caracterizadas por el predominio del sector servicios, el crecimiento de las actividades relacionadas con la información y la inversión en educación e investigación a gran escala.

Por el contrario, para la mayoría de los países en desarrollo las necesidades básicas de subsistencia -comida, salud, vivienda y educación- aún no han sido cubiertas, de forma tal que las cosas que los países ricos

ven como esenciales, para los pobres es un lujo o un despilfarro de una sociedad consumista. Es más, dada la interdependencia de las economías y la internacionalización del comercio, así como las oportunidades de modernización ofrecidas por las nuevas tecnologías, parece inconcebible que un país pudiera elegir quedarse al margen de los productos e infraestructura que definen la médula del mundo contemporáneo. No se puede desestimar la relevancia de la aplicación de las nuevas tecnologías para actualizar, modernizar y explotar recursos tradicionales causando el mínimo impacto socioeconómico posible.

La difusión de las nuevas tecnologías no implica un rápido crecimiento social, pues intervienen factores económicos, educativos, grupos de interés, hábitos sociales y valores tradicionales. Es necesario resaltar que la ciencia y la tecnología no constituyen variables independientes en el proceso de desarrollo. Son parte de una trama cultural, social y económica delineada por la historia. Es esto lo que determina las posibilidades de aplicación del conocimiento científico a las necesidades reales de un país. No existen los sistemas separados, ciencia y tecnología por una parte, y sociedad por la otra, unidos en una fórmula magistral. Por el contrario, la ciencia y la tecnología existen en una sociedad como un sistema capaz de realizar ósmosis, asimilación, innovación o rechazo según las realidades humanas, sociales históricas y culturales.

Después de todo, no hay determinismos en el cambio tecnológico: ni su ritmo, ni su dirección están prefijadas -aun cuando no se puede desestimar la presión de los lobbies y las industrias para imponer sus productos- ni el éxito de una innovación está asegurado.

La tecnología tiene influencia sobre la economía y la historia, pero es a su vez el producto de la cultura. Las mismas innovaciones producen impactos distintos según el país y la época de la historia. No pueden ser envasadas ni rotuladas como bienes, su proceso no es neutral, demanda niveles de habilidad sin los cuales se convierten en una caja de sorpresas.

Es desde este punto de vista que se debe focalizar el vínculo entre la ciencia, la

sociedad y la tecnología en los países en desarrollo. Más allá de un cierto umbral de recursos, la acumulación de capital no es garantía de crecimiento. La organización de la sociedad y de la producción determinan que un país sea capaz de explotar su potencial científico tecnológico.

Estos factores definen el rol fundamental que este potencial juega en el impulso del proceso de desarrollo y no viceversa.

Si la ciencia y la tecnología no son ajenas al proceso es porque no pueden ser desarrolladas fuera de un marco social determinado.

El extremo subdesarrollo se define como el estadio de desarrollo que no incentiva a la estructura social a formar parte de la investigación científica. Y, a falta de una estructura socioeconómica favorable, aun los países con un nivel mejor pueden ser incapaces de tomar ventaja de la ciencia y la tecnología.

Si hemos de aprender la lección del pasado de la historia, especialmente de la ciencia, es que las vías que facilitan la transmisión y el desarrollo del conocimiento en una sociedad y a través de las fronteras interculturales, nunca son lineales o automáticas.

No se puede asumir que la mayor conciencia pública de la ciencia y la tecnología implique necesariamente el apoyo del público a la investigación. El potencial de aplicación de las nuevas investigaciones para mejorar el bienestar humano será influido tanto por el ambiente social en el que los avances científicos tienen lugar, y en el que deban aplicarse, como por el progreso de la investigación per se. Facilitar al público en general la participación en el debate de los objetivos de ciencia y tecnología es fundamental, porque los ciudadanos están cada vez más hábitos de obtener respuestas simples para problemas complejos, y generalmente obtienen información de medios sensacionalistas que prometen hallazgos instantáneos o catástrofes inminentes.

Los organismos sólo se pueden entender plenamente desde el punto de vista de su interacción con el medio ambiente, y para sobrevivir deben adaptarse a su entorno, aun cuando los organismos en cuestión sean los científicos en un mundo cambiante. Una pu-

blicación científica reciente se refería a esta tendencia como "ecología cambiante de la ciencia" en la cual el principal desafío que enfrentaban los responsables de la política científica era el establecer prioridades en las inversiones en ciencia y tecnología para optimizar la transferencia tecnológica, manteniendo al mismo tiempo una base científica competitiva frente a la escasez de fondos y al aumento de los costos.

La importancia de desarrollar estrategias innovativas y marcos de referencia para capitalizar la ciencia y la tecnología y desarrollar coherencia en el sector de las políticas públicas, no puede ser soslayada.

El efecto a largo plazo del descuido pasivo de la infraestructura en ciencia básica será una incapacidad para competir a corto plazo, mientras que los productos tecnológicos innovativos estarán a la altura de la excelencia global. El descuido de una infraestructura académica implica una falta de aprecia-

ción por parte de los políticos de la importancia de la ciencia moderna en la competitividad industrial, o una decisión de que la ciencia no es una materia de prioridad nacional, o en el peor de los casos, ambas.

Deseo finalizar esta presentación con un párrafo de Víctor Weisskopf, presentado en la introducción del libro "The Uncertain Quest. Science, Technology and Development", que dice así: "Todas las partes y todos los aspectos de la ciencia están interrelacionados. La ciencia no puede desarrollarse a menos que se la impulse con el fin del conocimiento puro y la introspección. No podrá sobrevivir a menos que se use intensa y sabiamente para el progreso de la humanidad, y no como instrumento de dominación de un grupo sobre otro. La existencia humana depende de la compasión y la curiosidad. La curiosidad sin compasión es inhumana, la compasión sin curiosidad es ineficiente".

IV

COMUNICACIONES CIENTÍFICAS

EDUCACIÓN, CIENCIA Y TÉCNICA

Horacio C. Reggini

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Este escrito se refiere a la necesidad de integrar las dimensiones científico-técnicas de la cultura en el ámbito de la educación, dejando de lado el tema de la aplicación de recursos técnicos para apoyar el proceso educativo, de lo que me he ocupado específicamente en otras ocasiones. Aspiro tan sólo a bosquejar ciertas ideas y no a delinear un detallado plan de acción. Por eso, procederé primero a fijar pautas sociales y culturales que considero prioritarias para discutir con responsabilidad la introducción de la ciencia y la técnica en el proyecto educativo.

Estamos acostumbrados a pensar separando, aislando nuestros saberes en compartimientos estancos. Así, por un lado nos encontramos con una notable indiferencia de la sociedad respecto de la ciencia y la técnica, una falta de valoración rayana a veces en su menoscabo y postergación frente a los diversos campos del entramado cultural. Por otro lado, simétricamente, es conocida la desconfianza que suscita en los ambientes científico-técnicos la veta literaria, artística o filosófica que alumbra en las llamadas ciencias del espíritu. Es preciso que las personas de las llamadas ciencias duras adviertan que los otros saberes son diferentes formas ineludibles de comprensión del mundo y que provienen de las mismas fuentes en las que también se abrevan el saber científico y el ingenio técnico.

Desde la escuela nos han enseñado a no mezclar los tantos, a cultivar un pensamiento disyuntivo y reductor. Pero ya hace más de trescientos años el genio de Pascal

supo advertir que la realidad es más compleja. Pascal dijo: "Todas las cosas son ayudadas y ayudantes, todas las cosas son mediatas e inmediatas, y todas están ligadas entre sí por un lazo que conecta unas con otras, aún con las más alejadas. En esas condiciones considero imposible conocer las partes si no conozco el todo, pero considero imposible conocer el todo si no conozco las partes".

Ajena a la sabiduría pascaliana, la precozmente aprendida división del cosmos nos divide también como individuos y discrimina en nosotros al *homo demens* en beneficio del *homo sapiens* o, a la inversa. Es decir, desde nuestras primeras incursiones por las operaciones elementales de suma y resta, se nos clausura en el odio a las matemáticas, o en el desprecio de las destrezas del lenguaje a partir de la conjugación del verbo amar. Sin embargo, así como el cosmos es un todo interrelacionado, el hombre singular es a su vez un cosmos: es a la vez *sapiens* y *demens*. Nuestro contemporáneo Edgar Morin dirá: "En ese hombre que es *sapiens* y *demens* hay una mezcla inextricable, un pensamiento doble: un pensamiento que yo llamaría racional, empírico, técnico (...) y también un pensamiento simbólico, mitológico, mágico. Vivimos permanentemente en ambos registros".

No olvidemos, además, que esta simultaneidad nos viene dada desde siempre. Quisiera recordar como ejemplo la pregunta que se formuló Wittgenstein cuando leyó los escritos de James Frazer, porque con esa pregunta demolió las aberraciones antropológicas de principios de siglo XX, según las cua-

les ciertos pueblos denominados "primitivos" desconocían la racionalidad y vivían en un estado de permanente participación mística. Wittgenstein se preguntó lo siguiente: "¿Cómo es posible que estos salvajes que pasan el tiempo ejecutando danzas, cantos, hechizos, rituales y actos de magia sepan tan bien cazar con flechas verdaderas, con una estrategia verdadera y con un conocimiento verdadero del mundo exterior?" El filósofo mostró así con elegancia la ceguera de los "especialistas", que no habían comprendido que en esas sociedades prehistóricas coexistían magia y racionalidad.

Entonces, de parte nuestra queremos dejar sentado que, sin descontar sus diversas resignificaciones, adherimos con humildad a las palabras de Heráclito de Efeso, que vivió a comienzos del siglo V antes de Cristo: todo es uno, dice Heráclito. Lo dice de muchas maneras, por ejemplo en el fragmento 60: "El camino hacia arriba y el camino hacia abajo son uno y el mismo".

Volviendo al escurridizo presente, con lo anticipado hasta ahora quisiera insistir en que debemos todos alentar la convergencia de la ciencia y de la reflexión artística y filosófica, y comprender que el eclipse o la ausencia de cualquiera de las "dos culturas" implica una grave mutilación de nuestra humanidad.

Lamentablemente, aún no disponemos de planes que eduquen en y para la diversidad; que eduquen con el acento puesto en la complejidad humana.

La idea de progreso, su caída y el advenimiento de ideas nuevas

La sociedad occidental moderna profesó una fe ciega en los avances de la ciencia y la técnica. Se creía que el futuro estaba garantizado, ya que el desarrollo científico implicaba el de una racionalidad subyacente que se iba perfeccionando en una suerte de proceso que nada podía detener. Es decir, el porvenir garantizado tuvo sustento en la concepción de la sociedad como un cuerpo compacto que evolucionaba merced a los logros de la ciencia (su movimiento ascendente involucraba el de las superestructuras del espíritu).

Semejante planteo, alentado por los

optimistas del siglo XIX, se reveló lamentablemente utópico. Hace setenta años José Ortega y Gasset había lanzado la alarma: "Es pura inercia mental del 'progresismo' suponer que conforme avanza la historia crece la holgura que se concede al hombre para poder ser individuo personal". Hoy, un pensador de la complejidad, Edgar Morin, se refiere a la ambivalencia de la ciencia, a la incapacidad de la sola racionalidad para incrementarse por sí misma e infiere, gravemente, que "Esta es la crisis y el duelo del futuro". "Estamos en una época -dice- en que las viejas fórmulas, como 'el futuro nos pertenece' o 'hay que seguir este camino', se han desmoronado...".

Sí, en cambio, nada es simple sino que todo es complejo e irreductible como lo vio Pascal, debemos hacer frente al desmoronamiento con ideas diferentes, remozadas. Y vuelvo a citar a Morin, que con espíritu alentador, pocas líneas después de haber denunciado "la crisis y el duelo del futuro", escribirá: "Tenemos sin duda una gran lucha entre las antiguas formas de pensamiento, duras y resistentes a fuerza de resacas y esclerosadas, y las nuevas formas de pensamiento que son aún embrionarias (lo que es embrionario es, por lo tanto, frágil, y arriesga la muerte). Estamos en ese punto y creo que en este dominio hemos entrado en un nuevo comienzo".

Más allá de una adhesión plena a destacados pensadores contemporáneos, lo que pretendo aquí es insinuar la coincidencia de todos ellos en que la crisis es fuente de novedad y creación; que en la declinación de las viejas ideas se abonan almacigos de insospechada riqueza.

Las fuerzas que impulsan a la ciencia y a la técnica

Contra todo determinismo y reduccionismo, debemos cobrar conciencia de que son múltiples las fuerzas que impulsan y dan forma a la ciencia y a la técnica; de que esas fuerzas provienen de necesidades y apetencias sociales e incluyen las metas y aspiraciones de los individuos que, en general, no coinciden con las de instituciones, empresas, naciones y regiones. En síntesis, en la conformación de ciencia y técnica gravitan también las

interrelaciones de aquella multiplicidad que las origina, operando en diversos niveles y escalas de espacio y tiempo. Tener conciencia de todo esto, por lo tanto, evita la predicción fácil y proclive a extravagancias y utopías. Hacia el año 1940 se habló, por ejemplo, de una era venidera en la que la energía atómica permitiría la generación ilimitada de energía eléctrica a costos irrisorios y también la construcción de represas y túneles, y la desaparición de montañas inútiles.

La verdad -que se debe difundir en las aulas- es que toda innovación puede, con independencia del beneficio respectivo, acarrear imprevisibles o indeseables consecuencias. Una de las causas del excesivo optimismo que suele acompañar a las técnicas nuevas reside en la inclinación a pasar por alto que sus efectos principales no derivan de sus específicos atributos científicos y técnicos, sino más bien de la manera en la que ellos se entretajan con los deseos y las restricciones de la sociedad. Las innovaciones no acaecen en el vacío; se producen en un medio que las signa con sus valores y sus sueños. "Estamos hechos de la misma materia de los sueños", escribió Shakespeare con certera visión de poeta.

El "determinismo tecnológico" -errada hipótesis del racionalismo a ultranza, según la cual las ideas y realizaciones de la técnica son la causa del cambio social- subyace en buena parte del mensaje de los medios. Así, con frecuencia nos anuncian "revoluciones" que determinarán efectos dramáticos e, inversamente, es raro enterarse por los diarios o la TV que los juicios y prejuicios del momento configuran el desarrollo de la técnica. Si uno recuerda que en las antiguas ciudades sumerias fue la necesidad de registrar los tributos provenientes del campo la que llevó a la invención de la escritura sobre arcilla, se le hace difícil que ciencia y técnica evolucionasen independientemente del medio social que las generaba.

Las nuevas ideas incluyen la incertidumbre y lo aleatorio

"Debemos trabajar con el desorden y la incertidumbre, y nos damos cuenta de que trabajar con el desorden y la incertidumbre

no significa dejarse sumergir por ellos; implica, en fin, poner a prueba un pensamiento enérgico que los mire de frente", dice Morin. Por su parte, Bruno Latour y Paul Feyerabend han denunciado diversos resabios de las categorías vetustas en autores que reducen la historia de la ciencia y la técnica a investigaciones ideales en la hermética intimidad del laboratorio. Latour y Feyerabend subrayan que en la experiencia real de búsqueda científica y desarrollo de las investigaciones tecnológicas e inventos, lo aleatorio y lo inesperado juegan un papel en nada secundario.

A propósito, creo oportuno contar algunos casos ilustrativos. Samuel Finley Morse, inventor del telégrafo eléctrico, no era específicamente un técnico sino pintor de fama -el retrato que hizo al presidente James Monroe de los Estados Unidos se puede ver hoy en la Casa Blanca-. Fue a la vez impulsor de la fotografía y organizador en 1826 de la sociedad que dio origen a la Academy of Design. Mientras Morse trabajaba en el retrato del marqués Marie Joseph Lafayette, en Washington, obra que actualmente se exhibe en el Metropolitan Museum de Nueva York, a quinientos kilómetros de distancia su mujer enfermaba y moría. La mala noticia demoró siete días en llegarle. Fue su dolor, su pena y no una aséptica especulación teórica, el factor que lo impulsó a pensar en un modo de eliminar barreras de espacio y tiempo e inventar el telégrafo.

Otro caso: Alexander Graham Bell, a quienes debemos la maravilla del teléfono, se dedicaba a la educación de sordos y, en virtud de su exhaustivo conocimiento de los órganos auditivos y vocales, en 1873, la Universidad de Boston lo nombró profesor. Paralelamente, esta *rara avis* crea el gigantesco imperio "Bell". James Clerk Maxwell definió sagazmente al personaje: "Bell -dijo-, el inventor del teléfono, no fue un electricista que encontró la manera de hacer hablar a un disco de latón, sino alguien que por querer hablar a distancia con propósitos personales, se convirtió en electricista".

No hay duda de que todo individuo debería poseer conocimientos generales y actualizados de la ciencia y que, por lo tanto, habría que impartírseles dentro del conjunto

de sus estudios.

El entretendido de todo con todo, anticipado como ya les dije por Pascal y muchos siglos antes por Heráclito en su doctrina, exige entonces integrar la educación de quienes trabajarán en el ámbito científico-técnico dentro de contextos amplios, según principios que impidan la vieja desarticulación o fragmentación del saber. No puedo dejar de insistir en el balance prudente que debe regular la preparación de los alumnos en ciencia y técnica por un lado y en "humanidades" -por así decirlo- por el otro.

No debemos caer en suposiciones como las que afirman, por ejemplo, que si se aplicara un enfoque estrictamente científico-técnico a las maneras de gobernar a los países, desaparecerían los problemas del planeta. Creo que ese pensamiento revela un punto de vista ingenuo y equivocado. Supone que el universo complejo de las emociones y las acciones colectivas puede ser entendido y controlado por una serie de principios todavía no descubiertos. Los métodos científicos acostumbra a simplificar una situación descomponiéndola en partes. Admiten que muchos factores pueden afectar un resultado, pero que siempre sería posible llegar a detectarlos en etapas sucesivas.

Sin embargo, el universo de los hechos científico-técnicos contrasta con la realidad azarosa de las instituciones y de los individuos. Una parte considerable del mundo real no puede encuadrarse fácilmente dentro de las reglas y los métodos de la ciencia. Cuando es necesario resolver algunas cuestiones personales o determinados problemas sociales, ayuda sin duda una formulación simplificada de todos los aspectos en discusión, pero resulta utópico creer que existe una única solución óptima exacta. No nos olvidemos de que regímenes sociales apoyados en bases específicamente técnicas y sobrevaloradas por el mito del progreso indefinido y la hipótesis de que es posible transformar el orden social igual que el orden natural, nunca condujeron a los paraísos prometidos. A riesgo de pecar de reiterativo quisiera enfatizar una vez más en la integración de ciencia y tecnología con otras disciplinas como primer mandato en este mundo complejo en que nos manejamos.

Sólo en la integración de lo complejo comprenderemos -punto central de una profunda reflexión que trasciende los límites de esta charla- que lo que conocemos no es el mundo en sí, sino el mundo en nuestro conocimiento. Con elocuencia proclama Edgar Morin: "(...) es una locura creer que se pueda conocer desde el punto de vista de la omnisciencia, desde un trono supremo a partir del cual se contemplaría el universo". Por su lado dirá Niels Bohr: "Es imposible separar el mundo que conocemos de las estructuras de nuestro conocimiento".

Educación para la vida. Cuestiones de método

Todos los estudiantes tienen interés en la repercusión social, la historia y la evolución de las innovaciones. Recíprocamente es atractivo para el docente contextualizar los temas científico-técnicos dentro de coordenadas políticas y sociales. Ningún tema en la educación debería aislarse de sus implicaciones sociales y morales, ya que, gracias a la integración de sus conocimientos, el alumno, aparte de ganar eficacia en su praxis cotidiana, comprenderá mejor a sus semejantes y sabrá apreciar el modo en que las máquinas y los procesos afectan vitalmente a todos.

Así, en la integración de lo complejo está inscripta la de la propia ciencia con su historia que por ello se reivindica como parte de la cultura y como dimensión vital en la educación de futuros ciudadanos responsables. Es verdad que los avances científicos y técnicos suscitan a veces dificultades para el saber medio del cuerpo social. ¿Cómo admitir y asimilar ciertas novedades? Sólo la familiaridad con la ciencia desde la edad escolar allanará el paso a la opinión crítica sobre su repercusión.

La articulación de un proyecto completo para la integración de las dimensiones científico-técnicas de la cultura en la educación significa una tarea de envergadura, desde que engloba múltiples cuestiones, entre las cuales la capacitación docente, la individualización y enumeración de áreas y temas de influencia, el diseño del sistema de organización que convenga para administrar y condu-

cir todas sus fases, etc. -aspectos que omitimos analizar en este bosquejo introductorio-. Se trata, repito, de una tarea de gran magnitud que exige planes adecuados para canalizar el cúmulo existente de iniciativas dispersas. Tengamos presente que las ejecuciones incorrectas llevan al fracaso y al desprestigio de la idea. Esto último sucede a menudo en la educación cuando el sistema vigente "abraza y asfixia" propuestas nuevas y valiosas al incorporarlas con criterios errados.

Creo que es oportuno señalar que un científico no es la persona que sólo entiende de hechos científicos, como no es un poeta ése que eruditamente entiende de métrica. *Entender* es ejercer en abstracto el principio de no contradicción. *Comprender*, en cambio, es abrazar con el pensamiento. La comprensión abarca lo heterogéneo y contradictorio, la complejidad del mundo, en fin, y actúa. Comprender es fundamentalmente *hacer*; es el pensamiento que sale de sí al encuentro de lo que le hace frente. Un científico, lo mismo que un poeta, un compositor o un ingeniero se distinguen por el hacer (*poiein*) antes que por el solitario entender analizando.

En este sentido, existe disparidad en el ambiente educativo. El niño, con frecuencia, es alentado en las clases de arte y en las de lengua, dándose por sentada su capacidad creativa. Pero no sucede lo mismo en matemáticas, física o biología. De ahí que sea imperativo crear ambientes donde se brinden a los niños las condiciones para *hacer ciencia*, en vez de conformarse con impartirles nociones abstractas, a veces inconexas. El proyecto educativo debe incluir actividades prácticas que revaloricen las experiencias de laboratorio, actualmente postergadas por el frenesí de las nuevas tecnologías de la información y por el decaimiento o carencia de los talleres de ciencias que impulsaron ilustres educadores argentinos, entre ellos, Víctor Mercante. El mundo no está hecho de "bits" sino de entidades altamente complejas, en el límite entre lo material y lo no material. La educación debe asomar a los estudiantes a esta práctica en talleres y observatorios escolares bien pertrechados o en otros centros abiertos para dichos fines.

Importancia de la ciencia y la técnica en la sociedad

Ciencia y técnica no pueden ser desplazadas en el orden nacional. Estaremos empobrecidos pero, como dijo el líder hindú Nehru, "los países pobres no pueden darse el lujo de no hacer ciencia e investigación". Sarmiento, por su parte, se anticipó a Nehru y en 1870, al inaugurar el Observatorio Astronómico Nacional de Córdoba apostrofó a quienes consideraban inoportuna la inversión con estas palabras: "Es cruel ilusión del espíritu llamarnos pueblos nuevos. Es de viejos que pecamos. Los pueblos modernos son los que resumen en sí todos los progresos que en las ciencias y en las artes ha hecho la humanidad, aplicándolas a la más general satisfacción de las necesidades del mayor número".

No hay que tenerle miedo a los resultados de la ciencia aunque a veces desconcierten, ya que siempre dichos resultados están sujetos a "conjeturas y refutaciones", como señaló sabiamente Karl Popper. Debemos contribuir a la difusión social de la ciencia, por ejemplo, dar a conocer cómo buena parte de los factores que determinan la moderna calidad de vida -la salud, la nutrición, las comunicaciones, etc.- tienen origen en los hechos y los descubrimientos de la ciencia y la técnica. En un pasado relativamente cercano enfermedades hoy curables segaban millares de vidas jóvenes. Basta pensar en la precoz desaparición de grandes científicos y artistas (Torricelli, Pascal, Hertz, Mozart, Schubert, Chopin, Modigliani y tantos otros).

En su libro *El ascenso del hombre*, Joseph Bronowski despliega una propuesta optimista que arraiga en la convicción de que "el destino de la humanidad es el descubrimiento de conocimientos". Si bien Bronowski pone el acento en la ciencia y la técnica, no se olvida en ningún momento del arte y las demás manifestaciones del hombre. Esta idea de unidad en ascenso se encuentra también en las obras de Neil Postman. Edgar Morin se pronuncia asimismo por el ascenso estratégico a miradores desde donde observar y alumbrar con *ideas-faro*. Quisiera consignar aquí la preciosa metáfora de la crisálida, tam-

bién de Morin, que lo dice todo:

"Para que la oruga se convierta en mariposa debe encerrarse en una crisálida. Lo que ocurre en el interior de la oruga es muy interesante; su sistema inmunitario comienza a destruir todo lo que corresponde a la oruga, incluido el sistema digestivo, ya que la mariposa no comerá los mismos alimentos que la oruga. Lo único que se mantiene es el sistema nervioso. Así es que la oruga se destruye como tal para poder construirse como mariposa. Y cuando ésta consigue romper la crisálida, la vemos aparecer, casi inmóvil, con las alas pegadas, incapaz de desplegarlas. Uno empieza a inquietarse por ella, a preguntarse si podrá abrir las alas, y, de pronto, la mari-

posa alza el vuelo".

Con esta cita retomo lo escrito al comenzar respecto del advenimiento de las ideas nuevas en lugar de las del arcaico pensamiento disyuntor, es decir, subrayo la importancia de comprender -con el riesgo que implica- que todo está en relación en el universo y propongo una educación consistente. Estimo así que la educación actual, además del uso disciplinario del lenguaje, de la compenetración con el arte, del sentimiento religioso y del saber histórico, debe incluir un modo de pensamiento y un saber que, a fuer de revelador, valore en toda su dimensión el mundo científico-técnico que nos rodea.

MOLECULAR GENETICS OF TRANSPORT AND METABOLISM OF SULFUR COMPOUNDS IN YEAST

James R. Mattoon and José A. Chávez

Biotechnology Center, University of Colorado, Colorado Springs 80933-7150, U.S.A.

Abstract

Sulfur compounds have many biochemical functions including protein structure, enzyme catalysis, biological oxidation and detoxification. Glutathione is an essential reductant that protects against oxidative damage. In addition, glutathione may be conjugated with toxic substances such as cadmium ions and arsenite to produce compounds of low toxicity. A mutant of the yeast *Saccharomyces cerevisiae* defective in transport of L-cysteine was isolated utilizing a strain already deficient in the general amino acid permease and the transport of inorganic sulfate. Cells were mutagenized with ethylmethanesulfonate, and mutants capable of utilizing methionine but not cysteine as sulfur source were selected. Quantitative growth studies showed that one mutant exhibited defective growth on low cysteine, but normal growth on high cysteine. The mutant gave normal growth when glutathione was used as sole sulfur source. Results suggest that *Saccharomyces cerevisiae* contains two cysteine permeases, one of high affinity and one of low affinity. The mutant described appears to lack only the high-affinity permease. Cloning of the putative cysteine permease gene is in progress.

Key words: Yeast, Cysteine transport, Glutathione.

Sulfur in protein structure and enzyme catalysis

Sulfur compounds have many very important functions in biology and biochemistry. Two protein amino acids, methionine and cysteine are found in almost all proteins. Cysteine is particularly important in many structural proteins because two cysteine resi-

dues residing on different polypeptide chains or at different locations on the same chain can cause cross linking by forming disulfide bonds. For example, the A and B chains of the hormone insulin are covalently linked by two disulfide bonds. In addition, two cysteine residues in the A-chain form a loop (Figure 1).

Fibrous proteins like hair are cross linked by many such disulfide bonds.

The sulfhydryl groups of cysteine residues are key components of the catalytic sites of many enzymes. The -SH group is a nucleophile, and a number of enzymes catalyzing hydrolysis and acyl group transfer utilize this property of sulfhydryl groups. Moreover, sev-

Conferencia pronunciada por el Dr. James R. Mattoon (Académico Correspondiente en Colorado Springs, Colorado, Estados Unidos), el 31 de marzo de 2000.

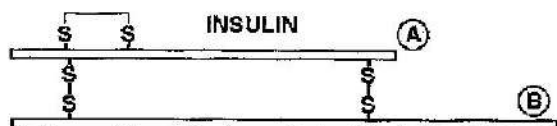


Fig. 1. Sulfur in protein structure.

eral coenzymes, such as coenzyme A and thiamine pyrophosphate, contain reactive sulfur groups. Frequently, thioesters are produced as intermediates in enzyme-catalyzed reactions.

Sulfur in biological oxidation

Sulfur compounds are also central to many key reactions in biological oxidation (Figure 2). For example, the disulfide coenzyme lipoic acid undergoes cycles of oxidation and reduction during oxidation of pyruvate and 2-ketoglutarate by their respective dehydrogenases. These reactions are central to the operation of the citric acid cycle. Proteins containing complexes of iron and sulfur in equimolar concentrations are also essential to biological oxidation. Another citric acid cycle enzyme, succinate dehydrogenase, contains two of these complexes. The electron transport chain found in mitochondria contains seven proteins with such iron-sulfur centers: NADH dehydrogenase has four, cytochrome *b* is associated with two, and cytochrome *c*₁ with one.

Sulfur in detoxication reactions

Sulfur-containing compounds are also important in detoxication reactions. Proteins called metallothioneins can sequester substantial amounts of toxic metals such as mercury, copper and zinc, rendering them harmless to cells. These proteins are very rich in cysteine, which complexes the metal ions.

Aerobic cells are constantly exposed to highly toxic by-products of oxidation reactions, including peroxides and free-radicals. Experiments by Grant et al. [1] have shown

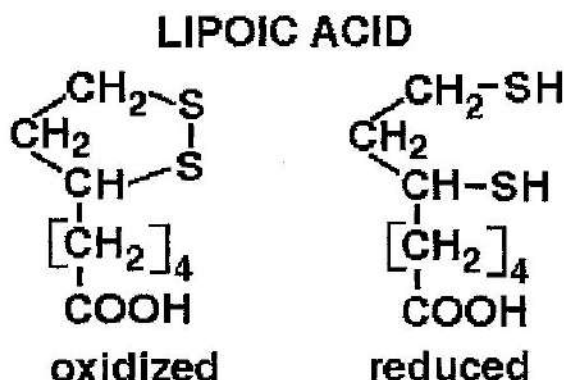


Fig. 2. Sulfur in biological oxidation.

that in the yeast, *Saccharomyces cerevisiae*, the tripeptide, glutathione (GSH) is required for resistance to oxidative stress. Normal yeast cells contain a high concentration of GSH, accounting for about 1% of the dry weight [2]. These investigators disrupted the *GSH1* gene which encodes the enzyme γ -glutamylcysteine synthetase (Gsh 1 p) to create a mutant that was completely unable to synthesize GSH, and required added GSH in order to grow on minimal medium (Figure 3). Surprisingly, growth could be restored by replacing GSH with cysteine or dithiothreitol, but not by ascorbate. Apparently, GSH is providing an essential reductant which protects against oxidative damage. Other thiol compounds can serve this purpose, but non-thiol reductants cannot. When the mutant was grown on complete medium, which contains a low concentration of GSH, it exhibited sensitivity to hydrogen peroxide. This indicated that GSH normally acts to protect cells from free radicals produced from peroxide, but when the GSH concentration drops, these reactive oxygen species can reach toxic levels.

We have studied a *gsh 1* disruption strain that also contains an *ade 2* mutation. Ordinarily, when an *ade 2* strain is grown on medium containing a low concentration of adenine, one of the intermediates of adenine biosynthesis accumulates in the cells. As the concentration of the intermediate rises, it forms a polymer which accumulates in the

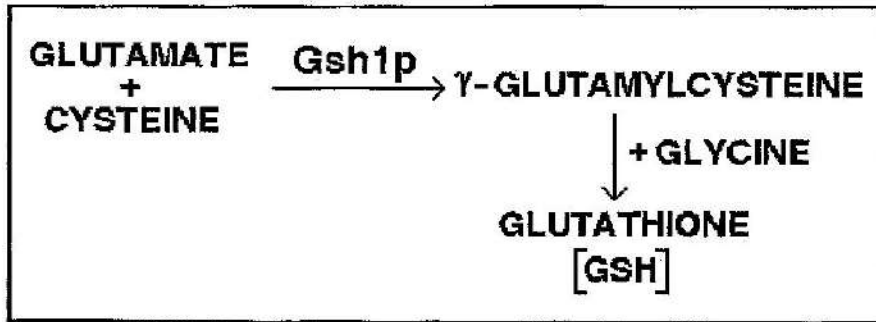


Fig. 3. Glutathione biosynthesis.

vacuole, causing the cells to turn red. However, the added presence of the *gsh 1* disruption results in a major reduction in the pigment accumulation (Figure 4). The probable explanation for this effect is that accumulation of intermediate requires conjugation with GSH in the cytoplasm, followed by ATP-dependent pumping of the GSH conjugate across the vacuolar membrane (Figure 5).

Yeast uses this same system for removing toxic Cd^{++} ions from the cytoplasm and sequestering them in the vacuole [3]. Two molecules of glutathione conjugate a single cadmium ion, in this case. It has also been shown that the same ATP-dependent pump can cause detoxication of arsenite [As(III)] by causing its accumulation in the vacuole, probably as As[GSH]_3 . The pump is known as an ABC transporter, and is encoded by the *YCF1* (yeast cadmium factor) gene [4].

From the point of view of mass, the major sulfur-containing compounds in yeast

are the amino acids cysteine, methionine and, glutathione. When grown on minimal medium lacking these substances, yeast grows quite well, indicating that it has the biosynthetic capacity to produce all three compounds using inorganic sulfate as the source of the sulfur atoms required (Figure 6). The pathway of sulfate utilization has been well studied by Yolande Surdin-Kerjan and colleagues in France [5]. The pathway involves an eight-electron reduction of sulfate to inorganic sulfide, which is then incorporated into organic form as homocysteine. Homocysteine is methylated to give methionine. Two reactions are required to produce cysteine. First, a three-

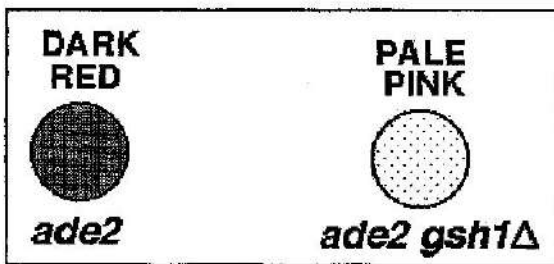


Fig. 4. Glutathione requirement for red pigment production in an *ade2* mutant of *Saccharomyces cerevisiae*.

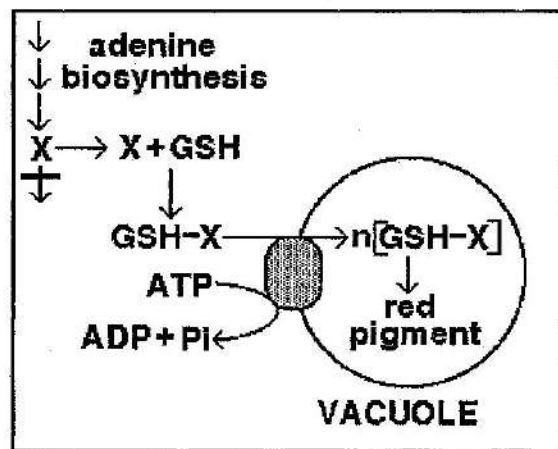


Fig. 5. Red pigment formation requires conjugation of accumulated intermediate X with GSH and ATP-dependent pump which transports the conjugate to the vacuole.

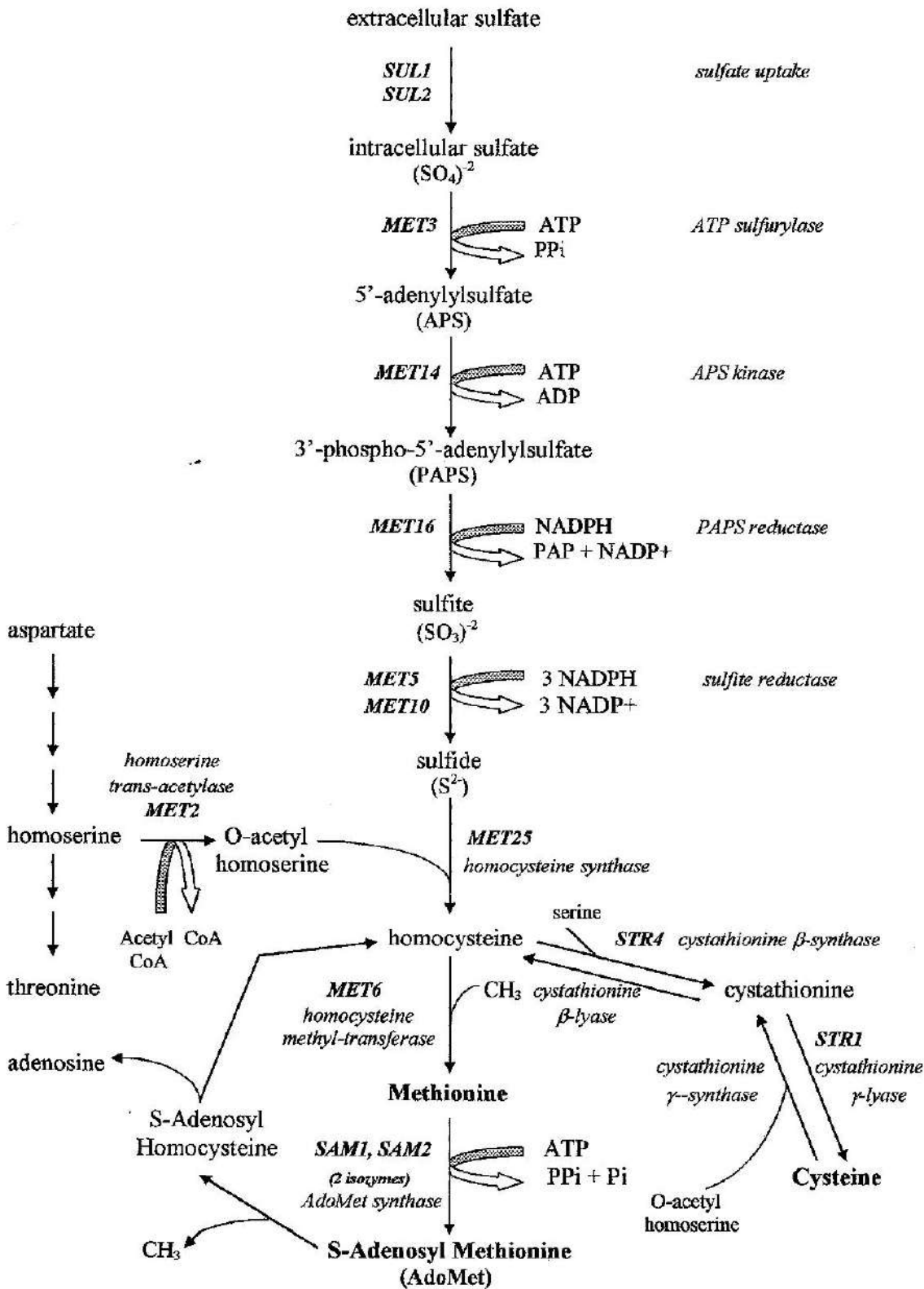


Fig. 6. Metabolism of sulfur compounds in *Saccharomyces cerevisiae*.

carbon fragment, derived from serine, reacts with homocysteine to produce the thioether, cystathionine. Second, cystathionine is cleaved, so that the sulfur atom is transferred to the three-carbon chain, forming cysteine and releasing the four-carbon unit as α -ketobutyrate + NH_3 . This process is called the C4 to C3 transsulfuration pathway. Yeast also produces the enzymes that catalyze transfer of sulfur atoms from cysteine to homocysteine in a C3 to C4 transsulfuration pathway.

Sulfur compounds in brewing and wine production

Two by-products of the sulfur assimilation pathway which are important in the brewing and wine industries are sulfite and hydrogen sulfide. The amounts of these substances that accumulate during fermentation vary from one yeast strain to another, as well as with the composition of the medium being fermented to beer or wine. For example, when high concentrations of fermentable sugars are used, substantial amounts of acetaldehyde are formed which can result in undesirable flavors in the beverage. However, if the yeast is also producing substantial amounts of sulfite, it reacts with acetaldehyde to form a relatively tasteless complex. Sulfite also acts as a natural antioxidant and can preserve beverage flavor which gradually deteriorates as trace compounds undergo oxidation during storage. Therefore, many wine yeasts have been selected which accumulate relatively high concentrations of sulfite. If yeast over-produces hydrogen sulfide, trace amounts of other organic sulfur compounds can be produced from it which affect flavor adversely.

Genetics of amino acid transport in yeast

Nearly fifty years ago it was recognized that permeases are specific proteins, and that the structure of these proteins is encoded by specific genes. This recognition naturally led investigators to devise ways to study the effects of mutations on transport of important nutrients. In the 1960's Marcelle Grenson in Belgium began an extensive se-

ries of investigations of the transport of amino acids in yeast. In many of these studies she was able to obtain mutants defective in genes encoding specific transporters by screening for resistance to toxic analogs of individual amino acids. Initially, she identified a gene encoding an arginine permease by selecting for mutants resistant to the arginine analog, canavanine [6]. The gene was named *CAN1*. By employing classical genetic techniques, the genes encoding several different amino acid permeases were identified. Many of these permeases have quite narrow specificities, but one of them, named the General Amino acid Permease, or GAP, was found to carry all the L-amino acids found in proteins as well as many D-amino acids [7]. The gene encoding GAP was designated *GAP1*. Of course, this work was done well before methods for gene cloning were developed, so the mutant genes, *can1* and *gap1*, were described only by their inheritance and their phenotypes. The normal *CAN1* gene was cloned and sequenced in 1985 [8] and the *GAP1* gene in 1990 [9].

Energetics of amino acid transport

Cells of both humans and yeast carry out active transport of amino acids (Figure 7). In human cells, the sodium-potassium ATP-ase in the plasma membrane creates a chemical gradient of Na^+ ions, by pumping them out of the cytoplasm. This gradient is used to drive amino acid uptake through carriers that co-transport Na^+ ions and amino acids from outside into the cell interior. In yeast, a very similar system is employed except that it is a gradient of H^+ ions that provides the driving force. In this case, the proton pump that provides the proton gradient is an ATPase in the plasma membrane.

Molecular genetics of yeast permeases

The yeast *Saccharomyces cerevisiae* is extremely well suited for molecular genetics. It has a relatively small genome with about 6200 genes. Only a very small fraction of these genes contain introns, so most yeast genes can be cloned directly from a genomic library. In addition, yeast has very little repetitive DNA.

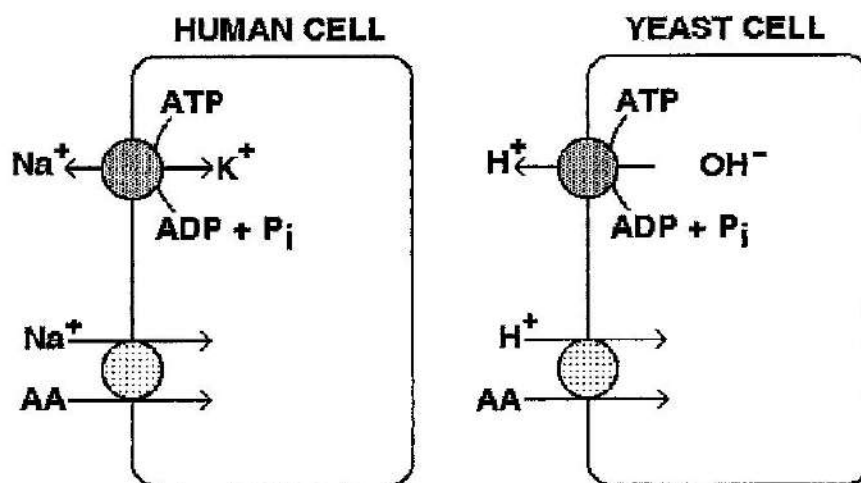


Fig. 7. Energetics of amino acid transport in human and yeast cells. In humans, a Na⁺ gradient drives amino acid uptake. In yeast, a proton gradient drives transport.

Yeast can be transformed readily, so that direct complementation cloning is easily carried out. Homologous recombination occurs with very high efficiency in yeast. This enables one to insert genes that have been modified in vitro directly into the correct locus on the appropriate chromosome. This technique is widely used to produce mutants bearing large disruptions or deletions in specific genes, so that the consequences of total loss of function can be studied. It also allows site-specific mutagenesis to be carried out readily. Another technique that is useful both in biotechnology and in research is to overexpress genes by replacing the normal promoter of a gene with a promoter of a highly expressed gene. This allows the over-production of useful recombinant proteins and permits the investigation of over-expression of normal yeast proteins, including permeases.

In 1988 André Goffeau in Belgium organized a project that involved about fifty labs, mostly in Europe, to carry out the sequencing of the entire yeast genome, each lab taking responsibility for a specific segment of one of the 16 chromosomes in a haploid yeast cell. In early 1996, the project was complete. Stanford University now maintains an excellent database of the entire yeast genome which is free on the internet [10]. Included

are tools for working with the database. For example, you can pick any gene you want, and ask the program to make a restriction map of it using one or several restriction enzymes. One of the surprises that came out of the sequencing results was that only about half of the genes encoded yeast proteins of known function.

Use of the yeast genome to identify transporter genes

Goffeau and investigators from various labs in the U.S., Australia, and Belgium have been using the yeast genome to develop an inventory of the all the known and suspected transporter proteins in *Saccharomyces cerevisiae* [11]. They have asked the computer to group all the proteins according to the number of transmembrane spanners (TMSs) they contain, deduced from the protein sequences. The following table shows the results. 5,301 proteins (85.1%) have zero or only one membrane-spanning region, and can be considered as soluble or essentially so. Of the 850 remaining proteins, 258 have been tentatively identified as transmembrane solute transporters. These have been classified into 42 families based on sequence comparisons to other known transporters in yeast and

Table 1. Inventory of yeast proteins by number of transmembrane spanners *

No. of TMSs	No. of Proteins	% of Total
0	4364	70.8
1	937	15.3
2-3	390	6.5
4-6	185	3.1
7-9	144	2.3
>10	121	2.0
Tbtotal	6141	100.0

* From reference [11].

in other organisms, especially *E. coli* (Table 1).

We have been interested in one of these 42 families called the APC family. This group includes 24 permeases, including permeases transporting many of the amino acids. The substrates of some of the members of this group have not been identified, and some of the permeases can transport a few, or many, different amino acids. One of the protein amino acids which has not been matched with a specific permease genes is the sulfur amino acid cysteine. José Antonio Chávez, a graduate student from Peru, and I have been studying cysteine transport in yeast, and have made significant progress in isolating a clone which

we hope will be the gene encoding a specific cysteine permease.

Although kinetic studies by Ono's group in Japan indicated that yeast produces a single cysteine permease [12], so far, no cysteine transport mutants have been described, and the gene encoding the permease has not been cloned directly.

Construction of *sul1Δ gap1Δ* parental strain

To approach the problem of isolating cysteine permease mutants we first had to construct a special yeast strain with two characteristics: (1) the inability to utilize inorganic sulfate and (2) the inability to transport cysteine by the nonspecific general amino acid permease (Figure 8). Such a strain could use cysteine as sole sulfur source without interference from sulfur derived from sulfate. Without the general amino acid permease, the cells would be forced to utilize the more specific cysteine permease which we designate Str5p, in order to obtain sulfur for biosynthesis of methionine and glutathione. We constructed this strain by a standard genetic cross between two haploid strains containing deletion mutations in the *SUL1* gene, encoding sulfate permease, and the *GAP1* gene, encoding the general amino acid permease. The diploid

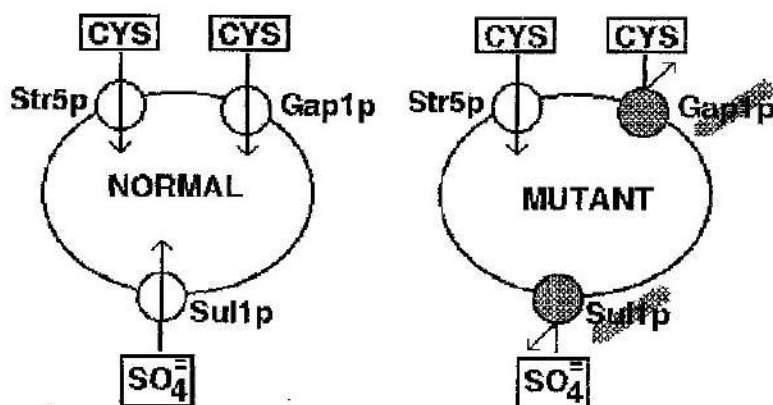


Fig. 8. Strategy for making yeast dependent upon specific cysteine transporter(s). Deletion of functional *SUL1* (sulfate permease) prevents cells from utilizing sulfate as sulfur source. Disruption of *GAP1* eliminates cysteine transport through the general amino acid permease.

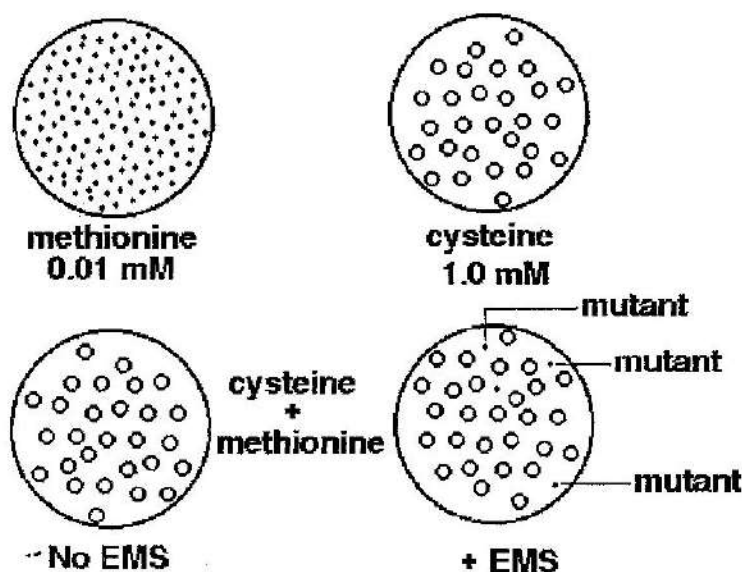


Fig. 9. Screening for potential cysteine transport mutants. EMS-mutagenized yeast cells were plated on minimal medium containing both limiting methionine (0.01 mM) and non-limiting cysteine concentrations. Mutants lacking cysteine transport grow only until methionine is used up, giving very small colonies.

resulting from this cross was then induced to undergo meiosis to produce haploid spores. The spore progeny were then tested, and a strain inheriting both defective genes (*sullA gap1A*) was selected. The strain selected also contained the marker *ura3*, which can be used for selection of transformants.

Setting up the genetic screen for potential cysteine permease mutants

Because the *sullA gap1A* strain, JAC1-R8, can use either methionine or cysteine as sulfur source, this fact was used to devise a screen for mutants defective in cysteine transport. The strain was grown as single colonies on Petri dishes of minimal medium containing different concentrations of methionine to determine the minimal concentration required to produce only very small colonies. This turned out to be 0.01 mM methionine (Figure 9). Next, a different experiment was made using different concentrations of cysteine as sole sulfur source. In this case, the minimum concentration of cysteine required to produce colonies of normal size was

determined to be 1.0 mM. We then prepared a minimal medium containing both sulfur sources at these concentrations. The parental strain was then treated with the mutagen ethylmethanesulfonate, and plated for single colonies on the medium. Mutants unable to use cysteine, but retaining the ability to use methionine, would grow only until methionine became limiting. Several of these mutants were isolated, then tested for growth on various concentrations of cysteine and on 1.0 mM methionine (Figure 10).

Two types of interesting patterns were found. Mutant M5 showed limited growth on all concentrations of cysteine tested, but grew normally on methionine medium. The parental strain, JAC1-R8 and a methionine auxotroph (CKX-4A-8B) were included as controls. Mutant M3, in contrast, showed very limited growth on low concentrations of cysteine, but nearly normal growth when cysteine concentration was increased to 2.0 mM. The behaviour of mutant M3 suggests that the mutation has inactivated a cysteine transporter with high affinity, but that a second low-affinity permease may be acting at higher

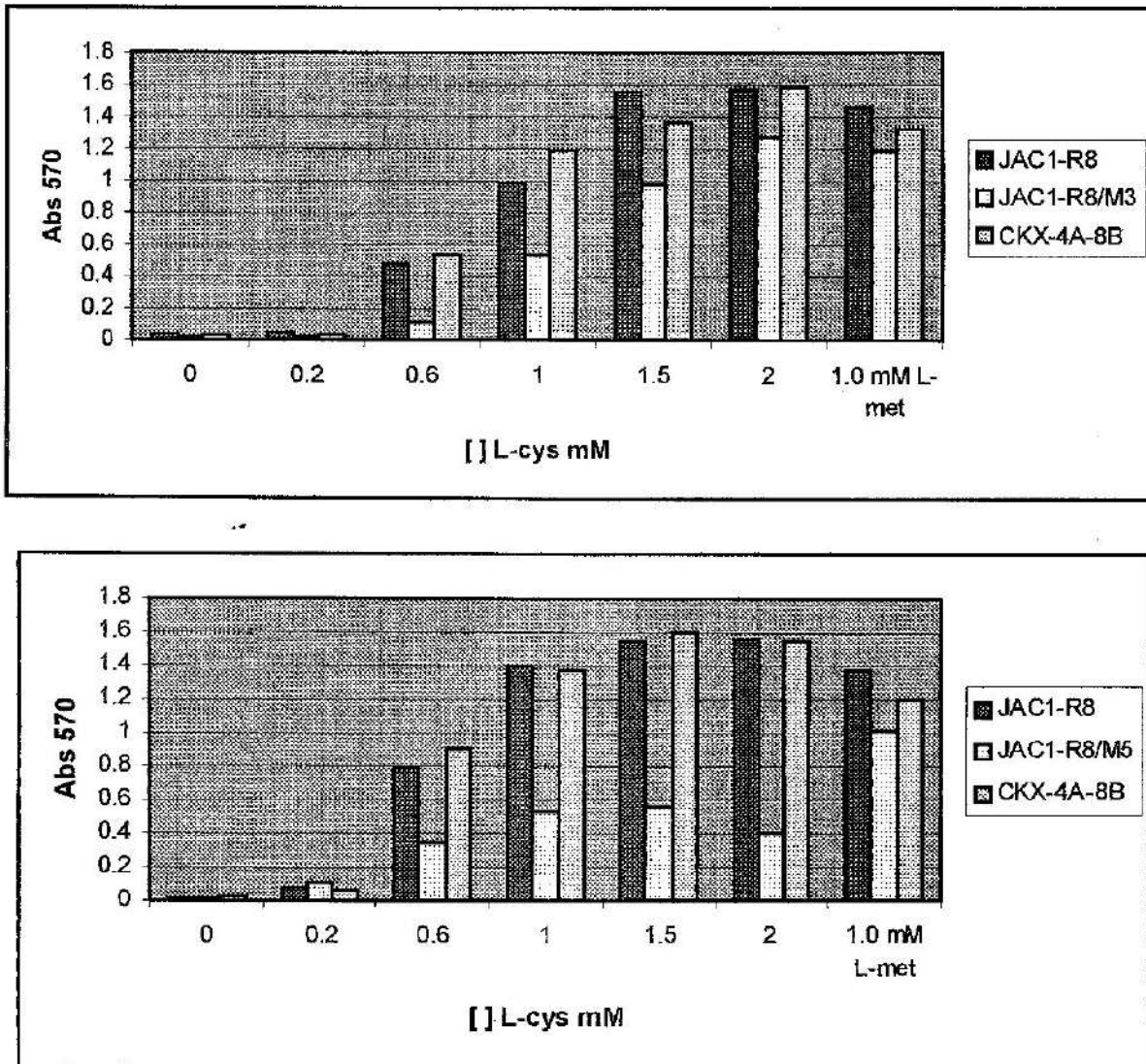


Fig. 10. Relative growth of two mutants, M3 and M5, on increasing concentrations of cysteine. Parental strain, JAC1-R8 was disrupted in both *SUL1* and *GAP1*. Strain CKX-4A-6B is a methionine auxotroph defective in the *met5* gene. Cells were cultured in minimal medium lacking added sulfate ion at 30°C for three days in shake flasks on a rotary shaker operated at 250 rpm.

cysteine concentrations. Alternatively, there is only one cysteine permease, but the mutation has decreased its affinity for cysteine. Because mutant M5 is defective in cysteine utilization at all concentrations tested, it may be suggested that instead of an alteration in cysteine permease, one of the metabolic enzymes involved in transfer of sulfur from cysteine to methionine could be partially defective (Figure 6).

To further test the idea that mutant M3 is defective in transport and not in the metabolism of cysteine, the growth of the mutants on cysteine was compared with their growth on the cysteine-containing tripeptide glutathione (GSH). Yeast has two specific GSH permeases [13], so external GSH can enter the cell even if specific cysteine transport is blocked. When GSH is used a sole sulfur source, it is hydrolyzed inside the cell, liber-

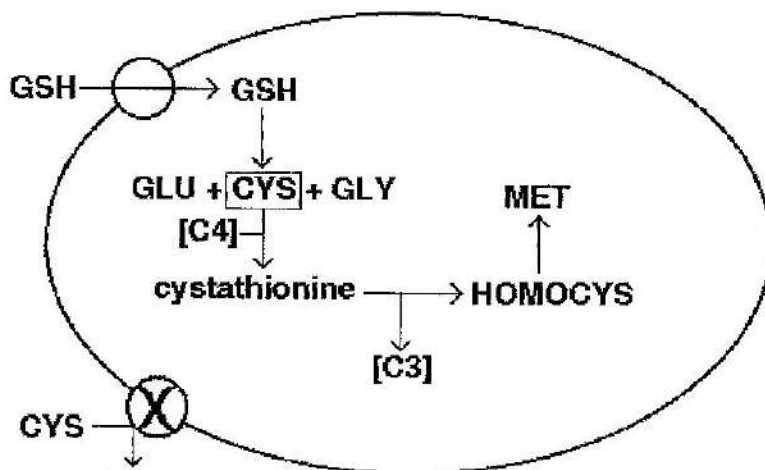


Fig. 11. Glutathione transport and hydrolysis provides cysteine for cells unable to transport cysteine or sulfate.

ating cysteine, which in turn can give rise to homocysteine and methionine by the C3 to C4 transsulfuration pathway (Figure 11).

Although growth of mutant M3 on cysteine is only about 20% of that of the parental strain JAC1-R8, growth of the two strains on glutathione is almost the same (Table 2). This indicates that metabolism of cysteine to homocysteine is essentially normal. This result therefore supports the hypothesis that the mutation in mutant M3 affects cys-

teine permease rather than an enzyme of cysteine metabolism. Furthermore, the table shows that homocysteine utilization by mutant M3 is also very limited. This result suggests that both cysteine and its structural homolog homocysteine could be transported by the same permease. Since utilization of both cysteine and GSH by mutant M5 is much lower than by the parental strain, this further supports the suggestion that the mutation partially inhibits cysteine metabolism.

Table 2. Sulfur source utilization by putative cysteine permease mutants.

STRAIN	GROWTH [A_{570}] on SULFUR SOURCE			
	MET	CYS	GSH	HCYS
JAC1-R8	1.338	0.602	1.321	1.038
M3	0.570	0.118	1.039	0.189
M5	1.332	0.266	0.465	0.465

Parental strain for mutants M3 and M5 was JAC1-R8. Minimal medium lacking added sulfate ions was supplemented with one of the organic sulfur sources at 1.0 mM. Cultures were grown as indicated for Fig. 10.

However, the lower-than-normal homocysteine utilization remains to be explained.

Complementation cloning experiments

Since the phenotype of mutant M3 indicated that it could well be defective in a cysteine permease gene, we decided to initiate cloning experiments. Since yeast contains very few genes having introns, a yeast genomic library can be used to clone most yeast genes directly. We used a yeast genomic library in the vector YCp50, which produces only one or two copies per cell. This vector can be amplified in *E. coli* and then used to transform yeast cells containing the *ura3* marker, which renders the cells auxotrophic for uracil. Cells were mixed with library DNA, subjected to electroporation, and plated on a minimal medium lacking uracil and containing 1.0 mM cysteine as sole sulfur source. Because the vector contains a normal *URA3* gene, the uracil auxotrophy will be complemented. If the recombinant vector also contains a gene that complements the cysteine utilization defect of mutant M3, the cells will be able to use the cysteine and form transformant colonies.

Thirteen colonies were selected which represent putative clones of the normal allele of the mutant gene in strain M3. These colonies were used to prepare cultures for further study.

To show that these culture represent transformants rather than revertants, a sample of each one was "cured" of plasmid by growing it on medium containing both uracil and 5-fluoroorotic acid (5-FOA). 5-FOA is a chemical analog of orotic acid, which as a nucleotide, is an intermediate in uracil biosynthesis. Any cell that has lost the plasmid spontaneously can give rise to a colony because it cannot convert the fluoro-OMP to the toxic fluoro-UMP. The apparent *curing* is in fact *selection*. In yeast, plasmid loss occurs with a frequency of about 1% per generation. When this procedure was applied to the thirteen transformants, all of them reverted to the M3 phenotype; they required uracil and they grew very poorly when 1.0 mM cysteine was used as sole sulfur source.

The next step will be to prepare DNA

from each yeast transformant and to use this DNA to transform *E. coli*, selecting for ampicillin resistance. This should allow us to amplify each plasmid, which may then be purified from the *E. coli* and used for restriction mapping and sequencing. It is highly likely that the gene will be among the twenty-four APC genes identified by Paulsen et al. [11].

References

- [1] Grant C.M., MacIver F.H. and Dawes I.W. (1996). Glutathione is an essential metabolite required for resistance to oxidative stress by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Curr. Genet.* 29:511-515.
- [2] Elskens M.T., Jaspers C.J. and Penninckx M.J. (1991). Glutathione as an endogenous sulfur source in the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *J. Gen. Microbiol.* 137:637-644.
- [3] Li Z.S., Lu Y.P., Zhen R.G., Szczypka M., Thiele D.J. and Rea P.A. (1997). A new pathway for vacuolar cadmium sequestration in *Saccharomyces cerevisiae*: YCF1-catalyzed transport of bis(glutathionato)cadmium. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 94:42-47.
- [4] Ghosh M., Shen J. and Rosen B.P. (1999). Pathways of As(III) detoxification in *Saccharomyces cerevisiae*. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96:5001-5006.
- [5] Thomas D. and Surdin-Kerjan Y. (1997). Metabolism of sulfur amino acids in *Saccharomyces cerevisiae*. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 61:503-532.
- [6] Grenson M., Mousset M., Wiame J.M. and Bechet J. (1966). Multiplicity of the amino acid permeases in *Saccharomyces cerevisiae* I. Evidence for a specific arginine-transporting system. *Biochem. Biophys. Acta* 127:325-338.
- [7] Grenson M., Hou C. and Crabeel M. (1970). Multiplicity of the amino acid permeases in *Saccharomyces cerevisiae* IV. Evidence for a general amino acid permease. *J. Bacteriol.* 103:770-777.
- [8] Hoffman W. (1985). Molecular characterization of the *CAN1* locus in *Saccharomyces cerevisiae*. *J. Biol. Chem.* 260:11831-11837.
- [9] Jauniaux J.-C. and Grenson M. (1990). *GAP1*, the general amino acid permease gene of *Saccharomyces cerevisiae*. Nucleotide sequence, protein similarity with the other bakers yeast amino acid permeases, and nitrogen catabolite repression. *Eur. J.*

- Biochem. 190:39-44.
- [10] <http://genome-www.stanford.edu/Saccharomyces/>.
- [11] Paulsen I.T., Sliwinski M.K., Nelissen B., Goffeau A. and Saier Jr. M.H. (1998). Unified inventory of established and putative transporters encoded within the complete genome of *Saccharomyces cerevisiae*. FEBS Lett. 430:116-125.
- [12] Ono B.-I. and Naito K. (1991). The cysteine transport system of *Saccharomyces cerevisiae*. Yeast 7:849-855.
- [13] Miyaki T., Hazu T., Yoshida S., Kanayama M., Tomochika K., Shinoda S. and Ono B. (1998). Glutathione transport systems of the budding yeast *Saccharomyces cerevisiae*. Biosci. Biotechnol. Biochem. 62:1858-1864.

Manuscrito recibido y aceptado en marzo de 2000.

ESTRUCTURA DE LA CORTEZA Y DEL MANTO SUPERIOR EN EL ANTEPAÍS ANDINO DE SAN JUAN (ARGENTINA)

Robert Smalley (Jr.)^[1] y Antonio Introcaso^[2]

^[1] Center for Earthquake Research and Information, University of Memphis, Memphis, TN 38152, U.S.A. ^[2] Instituto de Física Rosario, Universidad Nacional de Rosario and CONICET. Ayacucho 1435, (2000) Rosario, Santa Fe, Argentina.

Resumen

A partir de una combinación de datos sísmicos, gravimétricos y topográficos, trabajando desde San Juan hacia el antepaís andino, hemos alcanzado una significativa consistencia de resultados que permite mejorar y enriquecer a los modelos regionales y locales, tanto de las Sierras Pampeanas y Precordillera aquí consideradas, como de la Cordillera Andina. Utilizando datos sísmicos y asumiendo un espesor cortical normal de 40 km en el cratón del este, se observa que el engrosamiento de corteza crece hasta unos 50 km en el oeste de las Sierras Pampeanas de San Juan y hasta unos 60 km en la Precordillera Oriental. La distribución de profundidades sísmicas involucra a la corteza superior alcanzando los 35 km de profundidad por debajo de la Precordillera Oriental. Ello indica que la corteza superior fría y frágil es inusualmente espesa. Los datos de gravedad señalan que la estructura andina sanjuanina está en aceptable equilibrio isostático. Sin embargo, la elevación promedio es mucho más baja que la esperada para el fuerte engrosamiento cortical encontrado sísmicamente. Esto nos lleva a considerar que existen heterogeneidades en el manto superior vinculadas, sin duda, con la subducción y que la compensación isostática se produciría en niveles profundos que exceden a las profundidades de estas distribuciones de masas anómalas en el manto superior. De este modo hemos incluido en los modelos a la litosfera duplicada producto de la subducción de tipo "flat slab". Esta configuración aísla térmicamente a los materiales del manto superior que subyacen a la litosfera continental andina reemplazándolos por materiales de mayor densidad. Así es posible explicar el inusual espesor de la corteza sísmica a partir de un modelo gravimétrico que justifica, además, tanto la baja topografía promediada, como el balance isostático en el antepaís andino de San Juan. Fueron calculados también para el sector estudiado, acortamientos a partir de un modelo gravimétrico exclusivamente cortical, y otro modelo sísmico-gravimétrico que involucra a la corteza notablemente espesa y a la litosfera duplicada. En este último caso los valores de acortamiento se incrementan en más de dos veces respecto de aquellos obtenidos con un modelo gravimétrico sin apoyo sísmico.

Palabras clave: Altitudes anómalas compensadas, Modelado gravimétrico litosférico.

Abstract

A combination of seismic, gravity and topographic data from the San Juan, Argentina, region of the Andean foreland provides important constraints to improve local

and regional models of mountain building in the Andes. Seismic data indicate that the crust thickens from a assumed normal continental crustal thickness of approximately 40 km in the craton to the east to approximately 50 km in the western Sierra Pampeanas and 60 km in the Eastern Precordillera. The depth distribution of crustal earthquakes in the Eastern Precordillera, which extend to 35 km depth, also indicates that the cold, brittle upper crust in this area is unusually thick. Gravimetric data indicate that the Andean structures in the San Juan area are in approximate isostatic equilibrium. The average elevations, however, are much lower than would be expected for a thickened crust that we have found by seismicity. Inclusion of the subducted Nazca plate, which effectively doubles the lithospheric thickness and thermally insulates the lithosphere of the thin upper plate, may explain the unusual depth of the crustal seismicity, the low average elevations and apparent isostatic balance of the thick crust observed in the Andean foreland of San Juan. Shortenings were calculated both from traditional gravity models (with compensation at the bottom of the crust) and from the new seismic-gravity model with a double lithospheric thickness. In this last case the amount of shortening is twice the one obtained from a gravity only model.

Key words: Compensated anomalous altitudes, Lithosphere gravimetric models.

Introducción

Los Andes modernos son considerados como el resultado de acortamientos ante una tectónica compresional dominante que relega el rol que pudiera jugar la adición magmática [15]. Para comprender cómo se iniciaron y evolucionaron los Andes, es necesario encontrar mecanismos que justifiquen el engrosamiento cortical. Esto es de particular interés en esta notable cordillera donde se combinan el movimiento absoluto del oeste de la placa Sudamericana con una convergencia de placa relativa, más rápida que la subducción de la placa de Nazca. Esta colisión sin compresión ni acreción tectónica es pobremente conocida [15]; [4]; [7]. Diferencias reológicas y geométricas de las placas se combinan determinando que la placa continental sobrecorrida sea más débil que la placa oceánica subductada. Así, la deformación que se concentra en la placa da origen al sistema orogénico andino (Figura 1). Métodos tales como la construcción de secciones geológicas balanceadas y reconstrucciones palinspásticas proporcionan información sobre acortamientos en la corteza superior, especialmente en la faja plegada y corrida epidérmica [1]. Sin embargo, está faltando mayor información sobre las profundidades del Moho, que es necesaria para determinar acortamientos en escala cor-

tical. Los resultados recientes de sismica y gravimetría pueden proveer valiosa información adicional sobre parámetros tales como: características de la corteza superior frágil, espesor cortical total, y modelos con la geometría de la deformación superficial. El antepaís andino en la región de San Juan de Argentina es un área de activa sismicidad cortical [20]; [26]; [27] (Figura 2). Esta actividad está directamente asociada con la Precordillera de piel fina y con las Sierras Pampeanas de cáscara gruesa en la provincia tectónica del antepaís andino y en el interior continental. Allí, la sismicidad somera no hace pensar en la existencia de fallas en corteza media e inferior, y contribuye a definir tanto el espesor como el estilo de la deformación frágil en la corteza superior. El área está también ubicada sobre una región anómala de sismicidad subhorizontal (zona de Wadati-Benioff) a profundidad de aproximadamente 100 km [25]; [22] (Figuras 1 y 2). Esta sismicidad define la posición de la placa subductada y además permite conocer el significativo espesor y los límites térmicos de la placa sobrecorrida de Sudamérica.

En la región de la Precordillera se encuentran fallas a escala de basamento que son estructuralmente incompatibles con el sobreyacente cinturón de faja plegada y corrida epidérmica, alcanzando profundidades

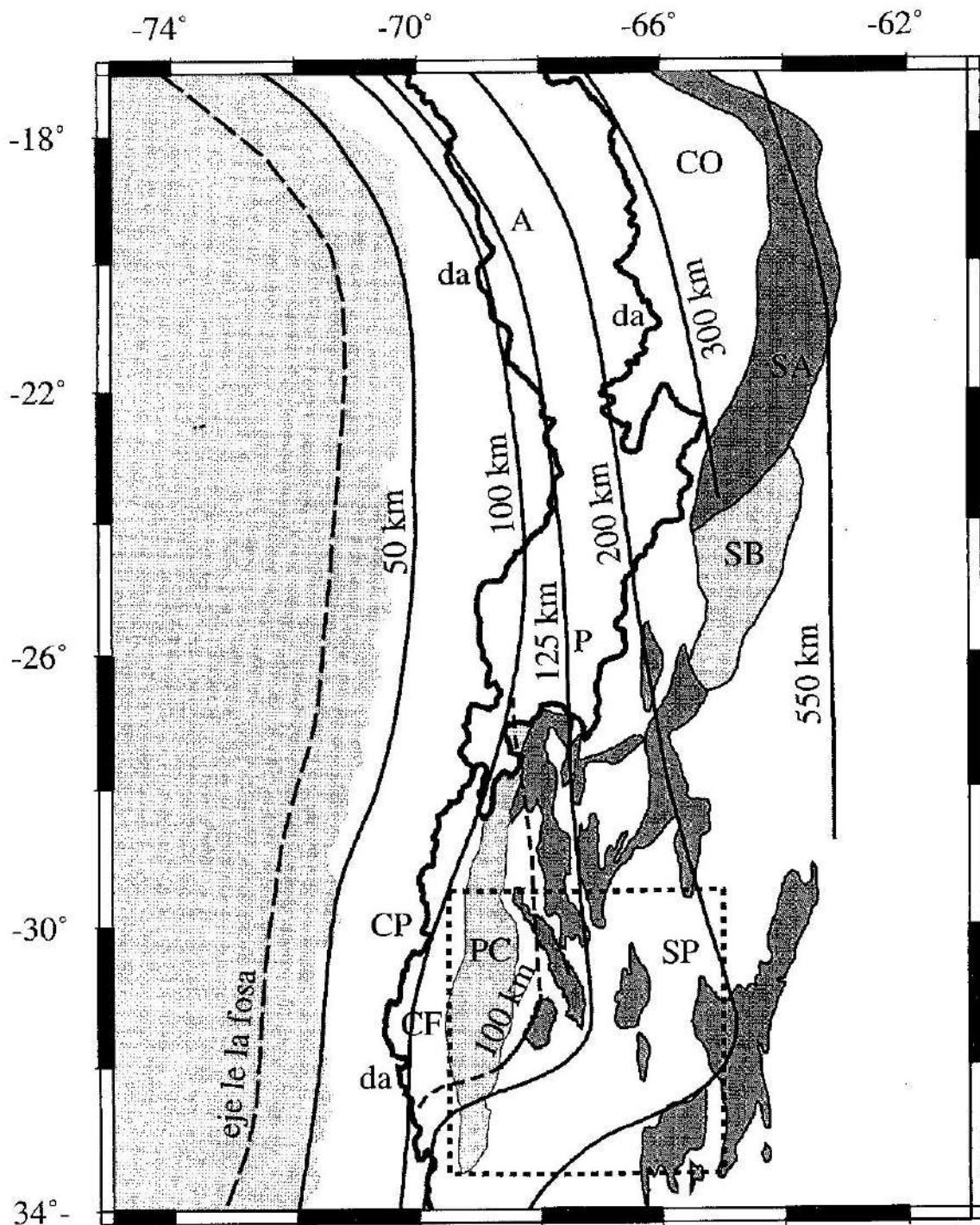


Fig 1. Carta de parte del oeste de Sudamérica con rasgos tectónicos expuestos [Jordan et al., 1983] y contornos de la zona de Wadati-Benioff (WBZ) de acuerdo con [Isacks, 1988, Cahill and Isacks, 1985, Smalley et al., 1993]. La zona estudiada se indica en el rectángulo. (CP=Cordillera Principal, CF=Cordillera Frontal, PC=Precordillera, SP=Sierras Pampeanas, P=Puna, A=Altiplano, SB=Sierras Santa Bárbara, SA=Sierras Subandinas, CO=Cordillera Oriental, da=divisoria de aguas).

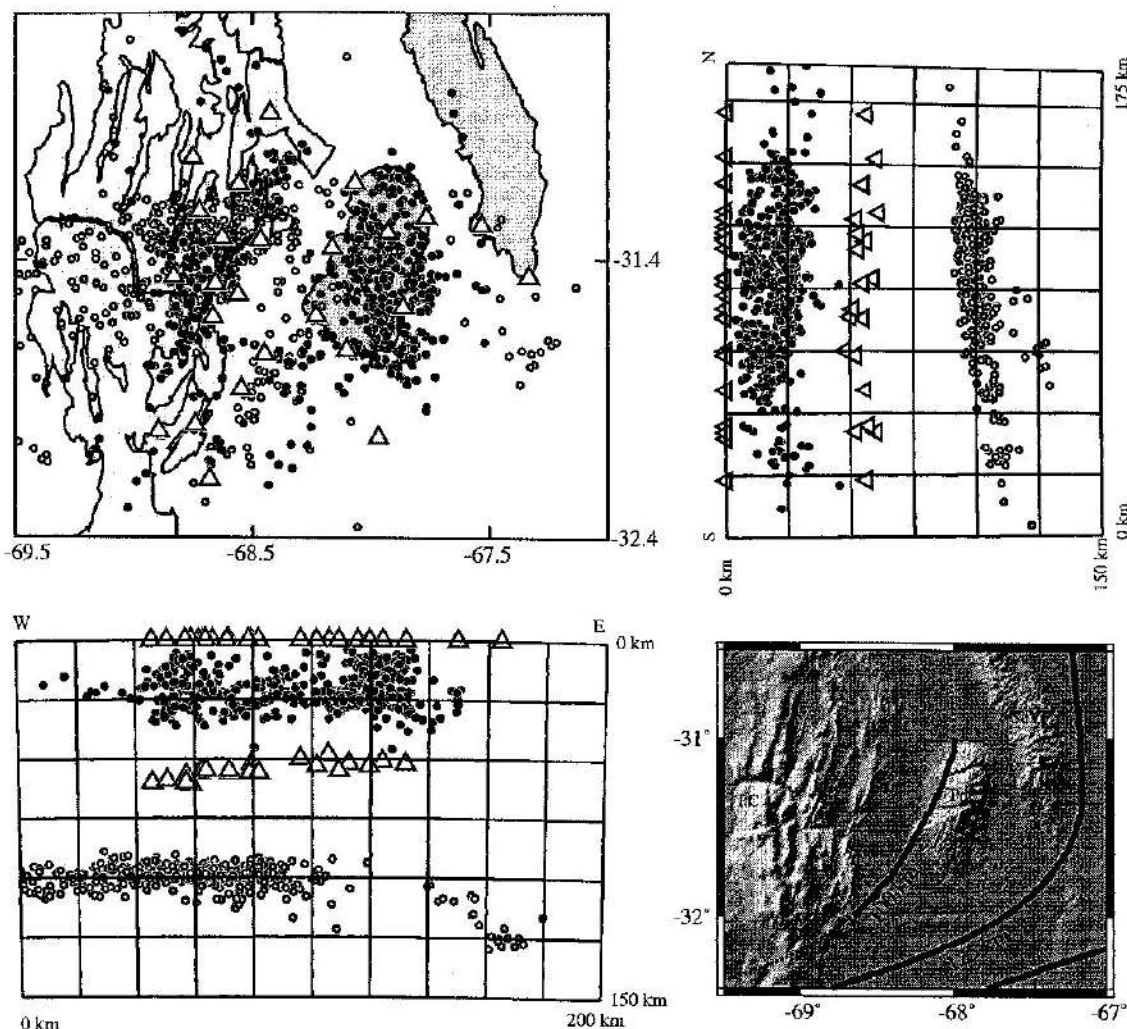


Fig 2. Mapa (Arriba izquierda) del área estudiada en la Provincia de San Juan. Sismicidad somera: círculos llenos; sismicidad intermedia: círculos abiertos; ubicación de las estaciones sismológicas: triángulos abiertos (Smalley et al., 1993, Regnier et al., 1992). Por debajo de ellas, Regnier et al. (1992) determinaron las profundidades del Moho. Los bloques elevados de basamento (Sierras Pampeanas) se muestran en gris oscuro. La Precordillera de piel fina aparece en gris claro mientras que los valles están en blanco.

Cortes transversales N-S (arriba derecha) y E-O (abajo izquierda) que muestran: estaciones como triángulos abiertos sobre la superficie; profundidades del Moho asociadas con las estaciones: triángulos abiertos en profundidad; sismicidad: con los mismos símbolos que arriba. En el corte E-O se nota que el Moho en el este, por debajo de las Sierras Pampeanas, es relativamente plano y desde allí hacia la Precordillera se inclina hacia abajo. También se nota en el corte E-O que la WBZ está muy bien definida y plana a una profundidad de 100 km a lo largo de más de 100 km hasta el límite oeste de la Sierra Pie de Palo.

Abajo derecha: topografía de la zona [GTOPO-30] con los contornos de la WBZ (Cahill and Isacks, 1985 y Smalley et al., 1993).

de 35 km [26]; [27]. En el basamento de las Sierras Pampeanas, la sismicidad define un volumen de deformación que incluye una concentración de sismicidad a 25 km de profundidad. Ella puede representar el aplastamiento de fallas lítricas [20]; [26].

La máxima profundidad de hipocentros someros en las Sierras Pampeanas es de aproximadamente 30 km. La máxima profundidad de la sismicidad cortical define la base de la capa frágil de la corteza superior. Esta profundidad inusualmente grande de la transición frágil-dúctil sugiere que la corteza en San Juan es relativamente fría y esto puede ser el resultado de refrigeración o aislamiento térmico de la parte alta de la litosfera por efecto de la placa subductada más fría [5].

El espesor cortical puede ser obtenido utilizando la sismicidad de la zona de Wadati-Benioff subductada como fuente de ondas S y P convertidas en ondas generadas en el Moho. Se encontró así que la profundidad del Moho varía desde 52 km debajo del oeste de las Sierras Pampeanas, a 60 km al este de la Precordillera [21].

Datos de gravedad de la región de San Juan señalan que la corteza está en equilibrio isostático aproximado y los resultados de profundidad del Moho [14] indican que son más someros que aquellos obtenidos a partir de las ondas S o P convertidas.

El promedio de elevación (Figura 3) a través de las Sierras Pampeanas es de 300-700 m, y en Precordillera aproximadamente 2000 m. Ellos son más bajos que los esperados para el balance isostático basado en espesores corticales de 52-65 km obtenidos a partir de ondas transformadas S o P (Figura 2). La placa de Nazca con subducción de tipo "flat-slab" en una geometría subhorizontal anómala por debajo de San Juan, puede jugar un importante rol en el balance isostático del antepaís por la duplicación del espesor de la litosfera. Una correlación global entre la ubicación de la placa subductada y la hipsometría continental [10] y modelos que indican que la iniciación y evolución de la subducción de tipo "flat-slab" por debajo de San Juan, puede causar subsidencia de la dinámica continental. Gurnis [9] indica que ella puede necesariamente estar incluyendo efectos debidos a la

losa subductada en el cálculo del balance isostático. De modo que el equilibrio isostático ante un espesor de corteza mayor que el esperado a partir de la elevación topográfica a través del antepaís puede ahora ser explicado incluyendo la placa subductada en los cálculos de balance isostático. Usando profundidades de Moho de 52 a 65 km determinadas por sismicidad y 40 km para la profundidad de la corteza cratónica al este [3] es necesario tener un incremento de densidad en profundidad para obtener balance isostático. Esta masa puede ser prevista fácilmente incluyendo la placa subductada (Figura 4) en los cálculos isostáticos. Suponiendo la corteza en balance isostático que se expresa linealmente desde el cratón al orógeno (Figura 2, centro) es posible comparar la topografía actual con la predicha por el modelo. Alternativamente, podemos comparar los datos del Moho sísmico con el Moho obtenido desde la topografía sin considerar a la placa subductada (Figura 4). El espesor cortical excedente, o diferencia entre los dos Mohos (Figura 4), balancea el exceso de densidad de la placa subductada.

Los modelos propuestos

Veamos la relación entre los excesos topográficos y las masas compensadoras en niveles tanto corticales como subcorticales. Tomemos dos casos:

(a) *Compensación cortical*

Es bien sabido que cualesquiera sean tanto las densidades corticales como del manto superior y el espesor cortical normal elegido para analizar el equilibrio isostático, las conclusiones no cambian siempre que los excesos topográficos sean compensados exactamente por las raíces corticales.

Asumiremos por ahora que la corteza normal de referencia tiene 40 km de espesor; que su densidad es 2.9 g/cm^3 y que descansa en un manto superior de densidad 3.3 g/cm^3 . Una topografía baja, que por simplicidad tomaremos en promedio como de $h_m = 0.7 \text{ km}$, originará una raíz cortical de $5.075 \text{ km} (= 2.9 h_m / (3.3 - 2.9))$, Introcaso et al. [14]. En este caso habrá perfecta compensación isostática

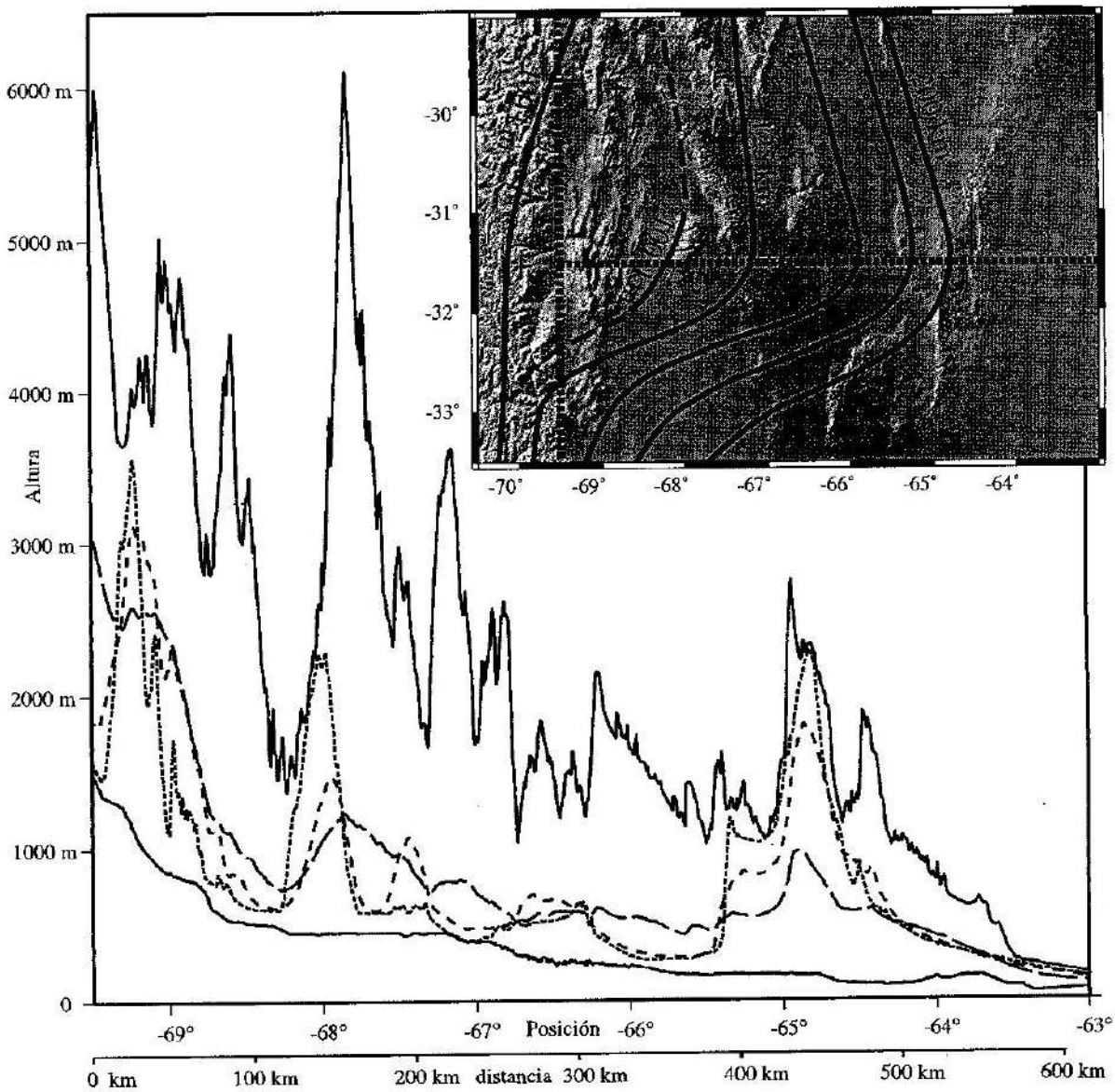


Fig 3. Secciones transversales de datos topográficos (arriba a la derecha junto con los contornos de WBZ) como función de la longitud. Se muestran cinco secciones transversales: las de arriba y abajo (líneas continuas) son las elevaciones más altas y más bajas entre 29°S y 33.5°S. La línea de trazos largos señala la altitud promedio entre 29°S y 33.5°S. La línea de trazos cortos y la de puntos muestran promedios de perfiles centrados en 31.5°S de 72 km (31.1°S a 31.75°S) y 5 km de ancho respectivamente atravesando el área de la red de estaciones sísmicas. La topografía fue graficada con exageración vertical (50:1). Nótese que las altitudes promedio son bajas (inferiores a 1 km en el sector de las Sierras Pampeanas).

(igualdad de masas) en el nivel del Moho, con: $2.9 \times 0.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2$ (topografía) = $7.25 \times 0.7 \times 0.4 \times 10^6 \text{ kg/m}^2$ (raíz cortical), aunque debemos señalar que la profundidad del Moho, de

aproximadamente 45 km, no coincide con las profundidades señaladas a partir de los datos sísmicos.

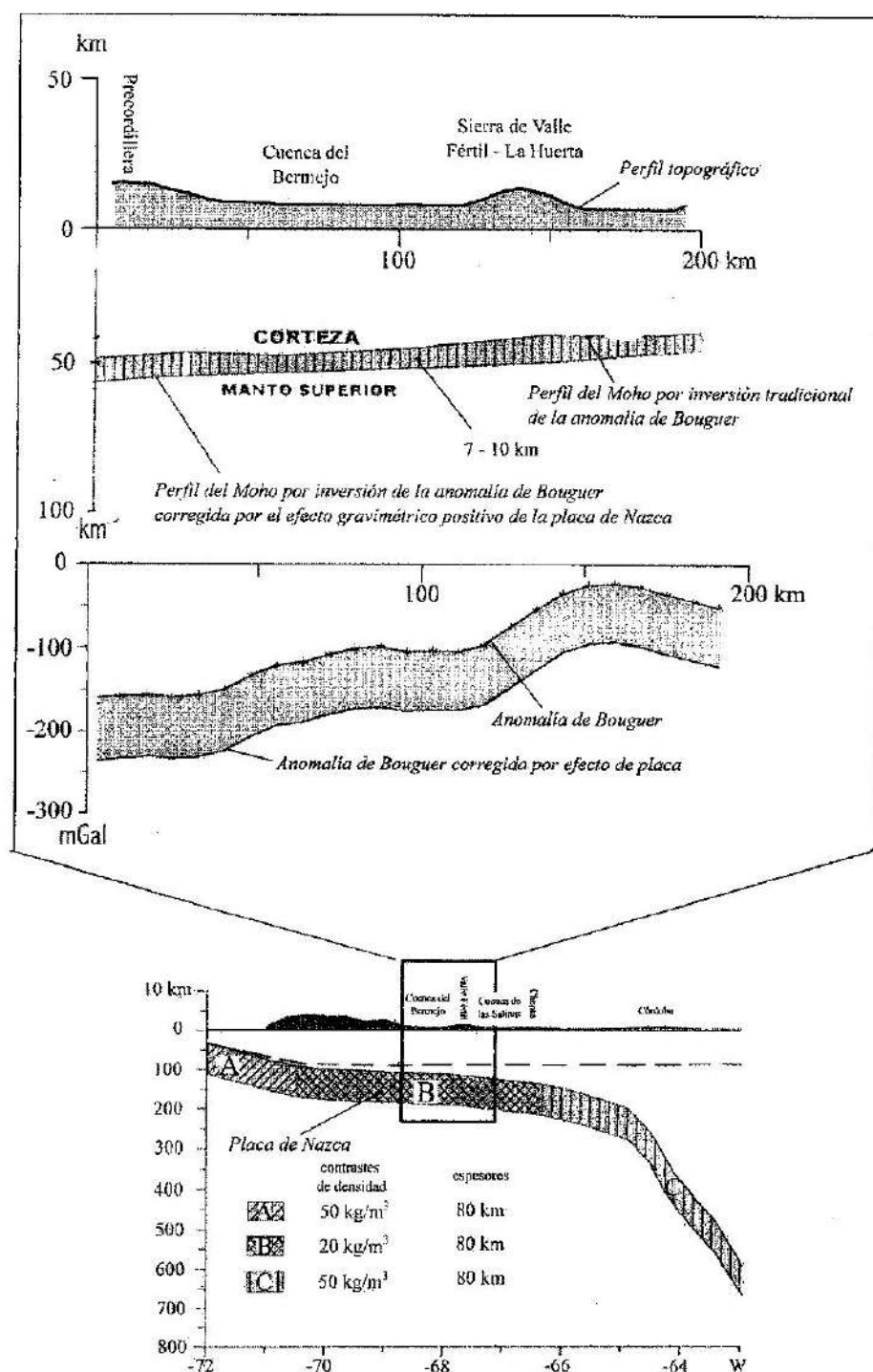


Fig. 4. Arriba: Moho (a menor profundidad) calculado a partir de la anomalía de Bouguer observada. Moho (a mayor profundidad) calculado a partir de la anomalía de Bouguer observada y corregida por efecto de placa. Al centro: anomalías de Bouguer en la latitud 31° S del antepaís andino (línea con cruces) anomalía observada; (línea continua) anomalía observada y corregida por efecto positivo de la placa subductada. Abajo: Sistema de subducción de la placa de Nazca en 31° S. ABC: heterogeneidades de densidad.

(b) *Compensación a 160 km en manto superior*

Pensemos ahora que por debajo de la topografía de 0.7 km asumida en (a) existe subducción de tipo "flat-slab" con duplicación litosférica, tal como ocurre en la zona aquí estudiada. Consideremos que ambas litosferas, continental sudamericana y oceánica subductada (placa de Nazca subhorizontalizada) tienen cada una 80 km de espesor. Se ha reconocido que la subducción produce refrigeración relativa en el manto superior [8]; [11]; [13]; [19] con una densidad en exceso de + 0.03 g/cm³. En efecto, asumiendo un enfriamiento promedio de $\Delta T = 300^{\circ}\text{C}$, una densidad litosférica de $\sigma = 3.30 \text{ g/cm}^3$ y un coeficiente de expansión térmica α de 3 a $3.4 \times 10^{-5} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$, el exceso de densidad originado será: $\Delta\sigma = \sigma \times \alpha \times \Delta T \approx 0.03 \text{ g/cm}^3$.

Para mantener isostasia, el espesor cortical que produce un déficit relativo deberá ahora crecer significativamente.

Realizando simples cálculos que igualan a los excesos de masas debidos a la refrigeración litosférica con los defectos de masas originados por la raíz cortical, se puede demostrar que para mantener el balance isostático, la raíz encontrada deberá incrementar notablemente su espesor respecto del espesor esperado para la elevación topográfica observada.

Así, el espesor de (a), aproximadamente 45 km, se verá incrementado en (b) llegando a sobrepasar los 50 km. El resultado neto indica que la topografía es balanceada aproximadamente por la mitad del espesor de la raíz, mientras el exceso de densidad debido a la placa subductada se compensa con el espesor restante.

Desde el punto de vista gravimétrico también existe una suerte de compensación, aunque esta no es rigurosa debido a las distintas posiciones de las masas en juego.

La Figura 4 muestra en la parte superior los dos Mohos. Según lo expuesto en (a) tenemos el menos profundo, y según lo expuesto en (b), el más profundo. Este último está en buena coincidencia con los valores sísmicos (Figura 2).

Debemos notar que la anomalía de

Bouguer observada permanece inalterable (Figura 4 al centro, en línea continua y asteriscos), ya sea que consideremos el modelo (a) o el (b). El incremento negativo graficado en Figura 4 al centro (línea continua) es debido al efecto de placa (Figura 4, abajo) y ha sido usado para lograr, por inversión, el Moho más profundo de Figura 4 arriba.

Insistimos: Una estructura de corteza-manto superior que involucre el engrosamiento cortical de acuerdo con (b) y a la placa subductada (Figura 4 abajo) justificaría a la anomalía observada (Figura 4 centro, línea continua y asteriscos). En la parte superior de Figura 4 aparece también la topografía del segmento estudiado.

Acortamientos

Es bien sabido que toda el área de las Sierras Pampeanas estuvo sometida a intensa compresión [6]; [17]; [19]. Si asumimos preservación del área en las secciones bidimensionales EW, el acortamiento cortical puede ser calculado a partir de [14]; [15]:

$$Sh \times T_n = A_T + A_R$$

siendo Sh : acortamiento cortical en km, T_n : espesor cortical inicial (= 40 km); A_T y A_R : áreas topográfica y de raíz en km² respectivamente.

Ha sido previamente propuesto que el levantamiento andino fue parcialmente o casi totalmente originado por acortamiento [28]; [18]; [15]; [14]. Los acortamientos encontrados para las Sierras Pampeanas en 30° - 31° S son sólo de 10 a 20 km para Jordan-Allmendinger [17]. Estos significarían sólo un 10 al 15 % de los acortamientos andinos. Introcaso et al. [12] encontraron también a partir de un modelo de rotación ascendente que son necesarios sólo 6 km de acortamiento para las Sierras de Córdoba. Ello fue logrado a partir de la elección de un espesor cortical inicial de 33 km. Los acortamientos encontrados en este trabajo crecen significativamente ante el incremento del espesor cortical por debajo de las Sierras Pampeanas (Figura 4), ante la duplicación del área de raíz producida por el efecto de placa.

Tabla I: Acortamientos corticales sin efectos de placa en cuatro secciones que atraviesan a las Sierras Pampeanas aquí estudiadas. Ubicación de las secciones (primera columna), A_T : área topográfica (segunda columna); A_R : área de la raíz cortical (tercera columna), exceso de área cortical $A_T + A_R$ (cuarta columna), relación isostática A_R/A_T (quinta columna). Nótese las diferencias con el valor ideal 6.675. Área de la raíz compensadora predictiva ($A_T \times 6.675$), en sexta columna. Los acortamientos Sh aparecen en la última columna.

Ubicación	A_T [km ²]	A_R [km ²]	$A_T + A_R$ [km ²]	A_R / A_T	Área raíz (Airy)	Sh [km ²]
30°S	134	932	1066	6.96	8.94	26.65
30.5°S	143	901	1044	6.30	9.54	26.10
31°S	133	747	880	5.62	8.88	22.00
31.5°S	109	1169	1278	10.72	7.25	32.00
Promedio Sh =						26.70

Tabla II: Acortamientos corticales sin efectos de placa de la Sierra de Valle Fértil en dos secciones E-W. Contenido de las columnas como en Tabla I.

Ubicación	A_T [km ²]	A_R [km ²]	$A_T + A_R$ [km ²]	A_R / A_T	Área raíz (Airy)	Sh [km ²]
30.5°S	72	214	286	2.97	480	7.15
31.5°S	55	142	197	2.58	367	4.93
Promedio Sh =						6.04

Las siguientes tablas muestran los valores de acortamientos encontrados. En Tabla I aparecen los valores de acortamientos para cuatro secciones ubicadas en 30° S, 30.5° S, 31° S y 31.5° S, que se extienden desde el borde este de la Precordillera hasta la Sierra de Chepes en el oeste. En Tabla II aparecen la primera y tercera secciones que atraviesan únicamente la Sierra de Valle Fértil.

Los acortamientos corresponden a modelos gravimétricos compensados en corteza del tipo (a) del párrafo anterior. En la Tabla III aparecen los acortamientos para las dos secciones centrales de Tabla I, aunque considerando el efecto de placa como en (b) del párrafo anterior. En Tabla IV se exhiben los acortamientos para las dos secciones de Tabla II aunque involucrando el efecto de placa considerado como en (b) del párrafo anterior.

Los valores A_T (km^2) fueron obtenidos por el método de ventana móvil utilizado, por ejemplo, por Isacks [15]. Los valores ΔR (km^2) fueron calculados evaluando las áreas obtenidas a partir de inversiones de las anomalías de Bouguer observadas (Tablas I y II), y observada y corregida por el efecto de placa (Tablas III y IV). Las relaciones $\Delta R/\Delta T$ deben ser próximas al valor 6.675 para garantizar el equilibrio isostático a nivel cortical. Hemos verificado que la relación persiste tanto si utilizamos el sistema de Airy como si trabajamos con el sistema flexural, dado que si bien en este último caso el máximo espesor de raíz es menor, la raíz se extiende lateralmente proporcionando un área sensiblemente semejante a la originada en el sistema local de Airy.

Las mayores discrepancias se encontraron en el acortamiento de la Sierra de Valle Fértil aislada de los sectores adyacentes (Tabla II), donde los valores que no llegan a 3 indican ostensible descompensación. El mismo resultado es obtenido comparando las columnas 3 y 6. En Tabla I vemos diferencias no tan significativas, salvo en la sección 31.5° S. Si observamos los valores $\Delta R/\Delta T$ y comparamos las cifras de columnas 3 y 6 en Tablas III y IV, notaremos las mayores discrepancias, que en un caso llegan casi a 18 con un área en exceso de más de dos veces y media. Estos valores confirman que la compensación se rea-

liza a mayor profundidad que en el Moho.

Una cuestión que no debemos pasar por alto es la incidencia que tiene el espesor normal asumido. Por ejemplo, si $A_T + A_R$ fuera de 2000 km^2 , el acortamiento con $T_n = 33 \text{ km}$ sería de 60.61 km, pero si asumimos un $T_n = 40 \text{ km}$, el acortamiento sería $Sh = 50 \text{ km}$. Si $T_n = 33 \text{ km}$ fuera el valor correcto, el error relativo sería de un 32 %.

Utilizando modelos gravimétricos, cambios desde el nivel desde el cual se define a la raíz cortical (por ejemplo si pasamos de 30 km a 40 km) producen sólo pequeños cambios en las anomalías de gravedad. De acuerdo con Lyon-Caen [18] y a partir de nuestras propias verificaciones, estas diferencias son inferiores al 3 %. O, dicho de otra manera, dos raíces corticales morfológicamente semejantes y con la misma densidad diferencial ubicadas a 30 km y a 40 km producirán exactamente la misma anomalía de Bouguer sólo si la raíz más profunda es de mayor área. Esto equilibraría, en alguna medida, a la disminución de acortamiento que produce el incremento de espesor cortical. No obstante, el efecto de incremento de área no es significativo respecto del originado ante un cambio de T_n .

Si comparamos los acortamientos sin efecto de placa (Tablas I y II) vemos que el acortamiento del total del sector de unos 200 km de ancho, es cuatro veces mayor que el acortamiento de la Sierra de Valle Fértil que tiene un ancho de sólo 50-60 km.

Considerando los acortamientos calculados con efecto de placa (Tabla III) vemos que el Sh medio correspondiente al ancho de 200 km es más de dos veces el Sh medio sin efecto de placa (Tabla I).

Regnier et al. [21] encontraron para el ancho de las Sierras Pampeanas un acortamiento lineal progresivo de 72 km mientras nuestro valor es de casi 60 km en el tramo este de la Precordillera - Valle Fértil y Chepes.

Conclusiones

Hemos analizado y combinado nuevos datos de gravedad y nuevos datos sísmicos en escala litosférica en la región de subducción aplastada que se extiende por debajo de San Juan (Argentina). El estudio realizado indica

Tabla III: Acortamientos corticales con efectos de placa para dos secciones en todo el ancho de las Sierras Pampeanas aquí estudiado. Nótese que los A_R de esta tabla exceden el doble de los de Tabla I sin efectos de placa. Contenido de las columnas como en Tabla I.

Ubicación	A_T [km ²]	A_R [km ²]	$A_T + A_R$ [km ²]	A_R / A_T	Área raíz (Airy)	Sh [km ²]
30.5°S	143	2549	2692	17.82	954	67.30
31.5°S	133	1869	2002	14.05	888	50.10
Promedio Sh =						58.68

Tabla IV: Acortamientos corticales con efectos de placa sólo para dos secciones que atraviesan la Sierra de Valle Fértil. Nótese que los A_R de esta tabla son entre 2.5 y 3 veces los de Tabla II, calculados sin efectos de placa. Contenido de las columnas como en Tabla I.

Ubicación	A_T [km ²]	A_R [km ²]	$A_T + A_R$ [km ²]	A_R / A_T	Área raíz (Airy)	Sh [km ²]
30.5°S	72	881	953	12.23	480	23.80
31.5°S	55	487	542	8.85	367	13.60
Promedio Sh =						18.70

que la placa subductada juega un importante rol, tanto en el balance isostático y en la estructura térmica del manto superior como en la obtención de acortamientos corticales.

Así, los excesos de masa (topografía y placa oceánica subductada) son balanceados por una inusualmente gruesa corteza determinada a partir de datos sísmicos.

De esta manera se explica la clara relación anómala entre las áreas de la raíz cortical y de la topografía. De acuerdo con nuestro modelo, la compensación isostática revelada por el estudio gravimétrico se realizaría no en niveles del Moho engrosado sino a profundidades que exceden el grosor de las placas superpuestas (duplicadas) por debajo de San Juan.

Usualmente cuando se produce el acortamiento cortical, por cada milímetro de crecimiento topográfico se originan unos 7 mm de raíz cortical adicional. En este caso, ante la influencia del efecto de la placa subductada, por cada milímetro de emergencia andina, el espesor cortical aparece duplicado respecto del normal (relación uno a siete).

Además, tanto en la Precordillera sanjuanina como en las Sierras Pampeanas, los efectos térmicos hacen decrecer la transición frágil-dúctil tal como lo demuestran la inusual profundidad intracortical determinada sísmicamente.

Los acortamientos corticales determinados a partir del modelo gravimétrico de corteza-manto superior con apoyo sísmico crecen en más de dos veces, llegando a unos 60 km respecto de los acortamientos corticales obtenidos con gravimetría, aunque sin apoyo sísmico.

Agradecimientos

Se agradece a dos árbitros anónimos las sugerencias realizadas.

Este trabajo ha sido apoyado por la contribución N° 434 de CERL.

Referencias

- [1] Allmendinger, R., D. Figueroa, E. Snyder, J. Beer, C. Mpodozis, and B.L. Isacks. Foreland shortening and crustal balancing in the Andes at 30° latitude. *Tectonics* 9, 789 (1990).
- [2] Cahill, T., and B.L. Isacks. Shape of the subducted Nazca plate (abstract). *EOS Trans. AGU* 66, 299 (1985).
- [3] Christensen, N.I., W.D. Mooney. Seismic velocity structure and composition of the continental crust: A global view. *Journal of Geophysical Research* 100, B7, 9761 (1995).
- [4] DeMets, C., R.G. Gordon, D.F. Argus and S. Stein. Current plate motions. *Geophysical Journal International* 101, 425 (1990).
- [5] Dumitru, T.A., P.B. Gans, D.A. Foster, E.L. Miller. Refrigeration of the western Cordilleran lithosphere during the Laramide shallow-angle subduction. *Geology*, 19, 1145 (1991).
- [6] Gonzalez Bonorino, F. Algunos problemas geológicos de las Sierras Pampeanas. *RAGA (Revista de la Asociación Geológica Argentina)*, 53(3), 416 (1950).
- [7] Gripp, Alice E., Richard G. Gordon. Current plate velocities relative to the hotspots incorporating the NUVEL-1 global plate motion model. *Geophysical Research Letters* 17, 1109 (1990).
- [8] Grow, J., Bowin, C. Evidence for high density crust and mantle beneath the Chile trench due to the descending lithosphere. *Journal of Geophysical Research* 80 (11), 1449 (1975).
- [9] Gurnis, M. Rapid continental subsidence following the initiation and evolution of subduction. *Science* 255, 1556 (1992).
- [10] Gurnis, M. Depressed continental hypsometry behind oceanic trenches: A clue to subduction controls on sea-level change. *Geology* 21, 29 (1993).
- [11] Hatherton, T. Gravity and seismicity of asymmetric active regions. *Nature* 221, 353 (1969).
- [12] Introcaso A., Lion A., Ramos V. La estructura profunda de la Sierra de Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina (R.A.G.A.) XLII (1-2)*, 177 (1987).
- [13] Introcaso, A., Pacino, M.C. Gravity Andean model associated with subduction near 24°25' South latitude. *Revista de Geofísica (Madrid)* 44, 29 (1988).
- [14] Introcaso, A. M.C. Pacino and H. Fraga. Gravity, isostasy and Andean crustal shortening between latitudes 30° and 35° S. *Tectonophysics* 205, 31 (1992).
- [15] Isacks, B.L. Uplift of the central Andean Plateau and bending of the Bolivian Orocline. *Journal of Geophysical Research* 93, 3211 (1988).

- [16] Jordan, T.E., B.L. Isacks, R. W. Allmendinger, J.A. Brewer, V.A. Ramos, and C.J. Ando. Andean tectonics related to geometry of subducted Nazca plate. *Geological Society American Bulletin* 94, 341 (1983).
- [17] Jordan, T.E., and R.W. Allmendinger. The Sierras Pampeanas of Argentina: A modern analogue of Rocky Mountain foreland deformation. *American Journal of Science* 286, 737 (1986).
- [18] Lyon-Caen, H., P. Molnar and G. Suarez. Gravity anomalies and flexure of the Brazilian Shield beneath the Bolivian Andes. *Earth Planetary Science Letters* 75, 81 (1985).
- [19] Martínez, M.P., Introcaso, A. La Sierra Pampeana de Valle Fértil (Provincia de San Juan). Análisis estructural a partir de datos gravimétricos. *Temas de Geociencia* N° 2, U.N.R. Editora, 81 págs. (1999).
- [20] Regnier, M., J.L. Chatelain, R. Smalley, Jr., J.M. Chiu, B.L. Isacks, M. Araujo, Seismotectonics of the Sierra Pie de Palo, a basement block uplift in the Andean foreland, Argentina. *BSSA* 82, No. 6, 2549 (1992).
- [21] Regnier, M., J.M. Chiu, R. Smalley, Jr. B.L. Isacks, and M. Araujo. Crustal thickness variation in the Andean foreland, Argentina. *BSSA* 84, No. 4, 1097 (1994).
- [22] Reta, C.R. High resolution view of the Wadati-Benioff zone and determination of Moho depth in San Juan, Argentina, *M.S. Thesis*, 97 pp., University of Memphis, Memphis, TN (1992).
- [23] Russo, R.M., P.G. Silver. Trench-parallel flow beneath the Nazca Plate from seismic anisotropy. *Science* 263, 1105 (1994).
- [24] Russo, R.M., P.G. Silver. Cordillera formation, mantle dynamics, and the Wilson Cycle. *Geology*, in press (1996).
- [25] Smalley, R.F., Jr. and B.L. Isacks. A high resolution local network study of the Nazca Plate Wadati-Benioff zone under western Argentina. *Journal of Geophysical Research* 92, 13903 (1987).
- [26] Smalley, R., Jr. and B.L. Isacks. Seismotectonics of thin and thick-skinned deformation in the Andean foreland from local network data: Evidence for a seismogenic lower crust. *Journal of Geophysical Research* 95, BS, 12487 (1990).
- [27] Smalley, R., Jr., Jose Pujol, Marc Regnier, Jer-Ming Chiu, Jean-Luc Chatelain, Bryan L. Isacks, Mario Araujo and N. Puebla. Basement seismicity beneath the Andean Precordillera thin-skinned thrust belt and implications for crustal and lithospheric behavior *Tectonics* 12, 63 (1993).
- [28] Suarez, G., P. Molnar and B. Burchfiel. Seismicity fault plane solutions, depth of faulting and active tectonics of the Andes of Perú, Ecuador and Southern Colombia. *Journal of Geophysical Research* 88, 10403 (1987).

Manuscrito recibido y aceptado en enero de 2002.



**ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES**

Autoridades

Académicos Titulares

Académicos Eméritos

Académicos Honorarios

Académicos Correspondientes en el Exterior

Académicos Correspondientes Nacionales

Secciones

Comisiones

Comisiones Especiales

Administración

AUTORIDADES
Ejercicio 2002 - 2004

Presidente
Ing. ARTURO J. BIGNOLI

Vicepresidente
Dr. CARLOS SEGOVIA FERNÁNDEZ

Secretario General
Dr. JORGE V. CRISCI

Secretario de Actas
Dr. Ing. RAÚL A. LOPARDO

Tesorero
Dr. HORACIO H. CAMACHO

Protesorero
Dr. NORBERTO A. FAVA

ACADÉMICOS TITULARES

	Fecha de nombramiento
1 - Ingeniero ARTURO J. BIGNOLI	19-06-1965
2 - Doctor ANDRÉS O.M. STOPPANI	19-06-1965
3 - Ingeniero ARNOLDO J.L. BOLOGNESI	18-11-1967
4 - Ingeniero ROBERTO D. COTTA	18-10-1969
5 - Doctor ALEJANDRO J. ARVIA	19-05-1973
6 - Doctor HORACIO H. CAMACHO	19-05-1973
7 - Ingeniero HILARIO FERNÁNDEZ LONG	15-05-1976
8 - Doctor JUAN H. HUNZIKER *	17-07-1976
9 - Doctor DANIEL R. BES **	17-12-1977
10 - Ingeniero ROQUE SCARFIELLO	22-04-1978
11 - Doctor ROSENDO PASCUAL ***	18-12-1982
12 - Doctor MARIO A.J. MARISCOTTI	25-04-1986
13 - Ingeniero HORACIO C. REGGINI	28-08-1987
14 - Doctor ALBERTO PIGNOTTI	27-05-1988
15 - Doctor RODOLFO R. BRENNER	24-06-1988
16 - Doctor CARLOS SEGOVIA FERNÁNDEZ	24-06-1988
17 - Doctor PEDRO J. AYMONINO	30-06-1989
18 - Doctor HUNER FANCHIOTTI	28-06-1991
19 - Ingeniero LUIS F. ROCHA	28-06-1991
20 - Doctor NORBERTO A. FAVA	29-11-1991
21 - Doctor JORGE E. WRIGHT	28-05-1993
22 - Doctor ÁNGEL R. LAROTONDA	27-08-1993
23 - Ingeniero FÉLIX J. LILLI	28-07-1995
24 - Doctor Ingeniero RAÚL A. LOPARDO	24-11-1995
25 - Doctora MARIANA D. WEISSMANN	31-05-1996
26 - Doctor ENRIQUE J. BARAN	31-05-1996
27 - Doctor EDUARDO H. CHARREAU	31-05-1996
28 - Doctor Ingeniero EDUARDO N. DVORKIN	31-05-1996
29 - Doctor ROBERTO L.O. CIGNOLI	24-04-1998
30 - Ingeniero EDUARDO NUÑEZ	28-08-1998
31 - Doctor VÍCTOR J. YOHAI	29-10-1999
32 - Doctora VIRPI S. NIEMELA	28-07-2000
33 - Doctor JOSÉ R. GALVELE	29-06-2001
34 - Doctor JORGE V. CRISCI	27-07-2001
35 - Doctor PEDRO N. STIPANICIC	27-07-2001

* Designado Académico Emérito el 28 de junio de 2002.

** Designado Académico Honorario el 30 de agosto de 2002.

*** Designado Académico Emérito el 30 de agosto de 2002.

ACADÉMICOS

ACADÉMICOS EMÉRITOS

Doctor **Juan H. Hunziker** (Olivos, Buenos Aires), Doctor **Rosendo Pascual** (La Plata, Buenos Aires).

ACADÉMICOS HONORARIOS

Doctor **Daniel R. Bes** (La Lucila, Buenos Aires), Doctor **James W. Cronin** (Chicago, Illinois, Estados Unidos), Doctor **Leon M. Lederman** (Batavia, Estados Unidos), Doctor **César Milstein** * (Cambridge, Inglaterra), Doctor **Ilya Prigogine** (Bruselas, Bélgica), Doctor **Frederick Sanger** (Cambridge, Inglaterra), Doctor **Laurent Schwartz** ** (París, Francia).

* Falleció el 24 de marzo de 2002.

** Falleció el 4 de julio de 2002.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES EN EL EXTERIOR

Doctor **Petar Alaupovic** (Oklahoma City, Oklahoma, Estados Unidos), Doctor **Eduardo J. Ansaldo** (Saskatoon, Saskatchewan, Canadá), Doctor **Agustín Arévalo Medina** (La Laguna, España), Doctor **Francisco E. Baralle** (Trieste, Italia), Doctor **José Bernabéu Alberola** (Burjassot, Valencia, España), Ingeniero **Vitelmo V. Bertero** (Berkeley, California, Estados Unidos), Doctor **David I. Blockley** (Bristol, Inglaterra), Profesor **Vinicio Boffi** (Roma, Italia), Doctor **Luis A. Caffarelli** (Princeton, New Jersey, Estados Unidos), Doctor **César A. Carranza Saravia** (Lima, Perú), Doctor **Eduardo E. Castellano** (San Carlos, San Pablo, Brasil), Doctor **Mischa Cotlar** (Caracas, Venezuela), Doctor **John C. Crowell** (Santa Barbara, California, Estados Unidos), Doctor **Héctor R. Croxatto** (Santiago, Chile), Doctor **Britton Chance** (Philadelphia, Pennsylvania, Estados Unidos), Dr. **John W. Daly** (Bethesda, Maryland, Estados Unidos), Doctor **Ubiratán D'Ambrosio** (Campinas, Brasil), Doctora **Angela F. Danil de Namor** (Guildford, Surrey, Inglaterra), Dr. **Walter F. Davidson** (Ottawa, Ontario, Canadá), Ingeniero **Don U. Deere** (Gainesville, Florida, Estados Unidos), Profesor **Patrick J. Dowling** (Guildford, Surrey, Inglaterra), Doctor **Horacio A. Farach** (Columbia, South Carolina, Estados Unidos), Profesor **Emanuele Fumagalli** (Vancouver, Canadá), Doctor **Francisco Giral** (México, México), Doctor **Miguel de Guzmán Ozamiz** (Madrid, España), Doctor **Bernard L. Horecker** (Fort Myers, Florida, Estados Unidos), Doctor **Derek Horton** (Washington D.C., Estados Unidos), Doctor **Shyam L. Kalla** (Maracaibo, Venezuela), Doctor **Marcus Karel** (Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos), Doctor **Ephraim Katzir** (Tel-Aviv, Israel), Doctor **José Leite Lopes** (Río de Janeiro, Brasil), Ingeniero **Giovanni Lombardi** (Locarno, Suiza), Doctor **Manuel Lora-Tamayo** * (Madrid, España), Doctor **Emilio Lluis Riera** (México, México), Ingeniero **Mauricio Matos Peixoto** (Río de Janeiro, Brasil), Doctor **James R. Mattoon** (Colorado Springs, Colorado, Estados Unidos), Ingeniero **Victor F.B. de Mello** (San Pablo, Brasil), Profesor **Marvin Minsky** (Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos), Profesor **Marcos Moshinsky** (México, México), Profesor-Doctor **Achim Müller** (Bielefeld, Alemania), Doctor **Daniele Mundici** (Milán, Italia), Doctor

Eduardo L. Ortiz (London, Inglaterra), Doctor **Norberto J. Palleroni** (Norths Caldwell, New Jersey, Estados Unidos), Doctor **Peter H. Raven** (St. Louis, Missouri, Estados Unidos), Doctor **Lázaro Recht** (Caracas, Venezuela), Doctor-Ingeniero **Jorge Riera** (Porto Alegre, Brasil), Doctor **Sixto Ríos García** (Madrid, España), Doctor **Juan G. Roederer** (Fairbanks, Alaska, Estados Unidos), Doctor **Edmundo Rofman** (París, Francia), Doctor **Igor Saavedra** (Santiago, Chile), Doctor **Víctor A. Sardi Socorro** (Caracas, Venezuela), Doctor **Alberto Sirlin** (New York, Estados Unidos), Doctor **Edward C. Slater** (Southampton, Inglaterra), Doctor **Peter Thieberger** (Upton, New York, Estados Unidos), Doctor **Antonio F. R. de Toledo Piza** (San Pablo, Brasil), Doctor **Sergio Trasatti** (Milán, Italia), Ingeniero **Milton Vargas** (San Pablo, Brasil), Doctor **Luis Vargas Fernández** (Santiago, Chile), Doctor **Gerd E.G. Westermann** (Hamilton, Canadá), Profesor **Robin C. Whatley** (Aberystwyth, Gales), Profesor-Ingeniero **Walter Wittke** (Aachen, Alemania).

** Falleció el 22 de agosto de 2002.*

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES NACIONALES

Doctor **Víctor Angelescu *** (Mar del Plata), Profesor **Enrique Balech** (Necochea), Doctor **Néstor O. Bianchi** (La Plata), Doctor **Antonio Blanco** (Córdoba), Doctor **Mario H. Burgos** (Mendoza), Doctor **Mario A.G. Castagnino** (Rosario), Doctor **Enrique Castellano** (La Plata), Ingeniero **Roberto O. Cudmani** (S.M. de Tucumán), Doctor-Ingeniero **Rodolfo F. Danesi** (S.M. de Tucumán), Ingeniero **Luis D. Decanini** (Córdoba), Ingeniero **Alberto S.C. Fava** (La Plata), Doctor **Telasco García Castellanos** (Córdoba), Doctor **Félix E. Herrera** (Buenos Aires), Doctor-Ingeniero **Patricio A.A. Laura** (Bahía Blanca), Ingeniero **Luis J. Lima** (La Plata), Doctor **Arturo López Dávalos** (S.C. de Bariloche), Ingeniero **César J. Luisoni** (La Plata), Doctor **Roberto A. Macías** (Santa Fe), Doctor **Ezio Marchi** (San Luis), Doctor **Rafael Panzone** (Bahía Blanca), Ingeniero **Carlos A. Prato** (Córdoba), Ingeniero **Juan Carlos Reimundín** (S.M. de Tucumán), Ingeniero **Jean Riubrugent** (La Plata), Doctor **Edmundo A. Rúveda** (Rosario), Doctor **Juan A. Tirao** (Córdoba), Ingeniero **Jorge R. Tosticarelli** (Rosario), Ingeniero **Silvano J. Trevisán** (La Plata), Doctor **Rubén H. Vallejos** (Rosario), Doctor **Roberto J.J. Williams** (Mar del Plata), Doctor **Eduardo H. Zarantonello** (Mendoza).

** Falleció el 12 de junio de 2002.*

SECCIONES

SECCIÓN DE MATEMÁTICA, FÍSICA Y ASTRONOMÍA

Presidente: Dr. Angel R. Larotonda.

Secretario: Dr. Alberto Pignotti.

Vocales: Dr. Roberto L.O. Cignoli, Dr. Huner Fanchiotti, Dr. Norberto A. Fava, Dr. Mario A.J. Mariscotti, Dra. Virpi S. Niemela, Ing. Roque Scarfiello, Dr. Carlos Segovia Fernández, Dra. Mariana D. Weissmann y Dr. Víctor J. Yohai.

SECCIÓN DE INGENIERÍA

Presidente: Ing. Eduardo Nuñez.

Secretario: Dr. Ing. Eduardo N. Dvorkin.

Vocales: Ing. Arturo J. Bignoli, Ing. Arnoldo J.L. Bolognesi, Ing. Roberto D. Cotta, Ing. Hilario Fernández Long, Ing. Félix J. Lilli, Dr. Ing. Raúl A. Lopardo, Ing. Horacio C. Reggini e Ing. Luis F. Rocha.

SECCIÓN DE CIENCIAS QUÍMICAS, DE LA TIERRA Y BIOLÓGICAS

Presidente: Dr. Enrique J. Baran.

Secretario: Dr. Rodolfo R. Brenner.

Vocales: Dr. Alejandro J. Arvia, Dr. Pedro J. Aymonino, Dr. Horacio H. Camacho, Dr. Eduardo H. Charreau, Dr. Jorge V. Crisci, Dr. José R. Galvele, Dr. Pedro N. Stipanovic, Dr. Andrés O.M. Stoppani y Dr. Jorge E. Wright.

COMISIONES

COMISIÓN DE BECAS Y PREMIOS

Miembros: Dr. Eduardo H. Charreau, Dr. Ing. Eduardo N. Dvorkin y Dr. Víctor J. Yohai.

COMISIÓN DE BIBLIOTECA

Miembros: Ing. Arnoldo J.L. Bolognesi, Dr. Horacio H. Camacho e Ing. Roque Scarfiello.

COMISIÓN DE INTERPRETACIÓN Y REGLAMENTO

Miembros: Dr. Pedro Aymonino, Ing. Arnoldo J.L. Bolognesi y Dr. Angel R. Larotonda.

COMISIÓN DE PUBLICACIONES

Presidente: Dr. Enrique J. Baran.

Miembros: Dr. Roberto L.O. Cignoli e Ing. Eduardo Nuñez.

**COMISIÓN DE
SUPERVISIÓN DEL INSTITUTO DE BOTÁNICA DARWINION**

Miembros: Dr. Horacio H. Camacho, Dr. Eduardo H. Charreau y Dr. Jorge E. Wright.

**COMISIÓN ESPECIAL DE
RELACIONES INSTITUCIONALES E INTERNACIONALES**

Miembros: Dr. Pedro J. Aymonino, Ing. Félix J. Lilli y Dra. Virpi S. Niemela.

**COMISIÓN ESPECIAL DE
POLÍTICA CIENTÍFICA**

Miembros: Dr. Eduardo H. Charreau, Dr. Jorge V. Crisci, Dr. Ing. Eduardo N. Dvorkin, Dr. Mario A.J. Mariscotti, Dr. Carlos Segovia Fernández y Dr. Andrés O.M. Stoppani.

**COMISIÓN AD-HOC DE
ACTIVIDADES ESPECIALES DE LA ACADEMIA**

Coordinador: Dr. Alejandro J. Arvia.

Miembros Titulares: Dr. Norberto A. Fava, Dr. José R. Galvele e Ing. Eduardo Nuñez.

Miembros Suplentes: Dr. Ing. Eduardo N. Dvorkin, Dr. Mario A.J. Mariscotti y Dr. Pedro N. Stipanovic.

**COMISIÓN INTERACADÉMICA SOBRE LA
ENSEÑANZA DE LA CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA EN LA ARGENTINA**

Representante Titular: Dr. Alejandro J. Arvia.

Representante Alternativo: Dr. Norberto A. Fava.

ADMINISTRACIÓN

Secretario Administrativo: Sr. Mariano G. Fernández Alt.

Bibliotecaria: Sra. Diana L. Pallini.

Auxiliares: Srta. Patricia N. López, Srta. Beatriz L. Manso y Sr. Ramón Berón.