

# ANALES

ISSN 2451-8182



**TOMO 62**  
**BUENOS AIRES**  
**2010**

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

---

**TOMO 62**

---

BUENOS AIRES  
2010

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 J. Baran, Ing. Horacio G. Reggini, Dr. Víctor J. Yohai

Lugar y fecha de edición  
Buenos Aires, República Argentina, mayo de 2016

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  
República Argentina

Tel.: (54-11) 4811-2998/(54-1) 4815-9451  
Fax: (54-1) 4811-6951  
E-mail Secretaría: [acad@ancefn.org.ar](mailto:acad@ancefn.org.ar)  
E-mail Biblioteca: [biblio@ancefn.org.ar](mailto:biblio@ancefn.org.ar)  
Sitio web: [www.ancefn.org.ar](http://www.ancefn.org.ar)

## SUMARIO

### I. HOMENAJES

- Homenaje a Johannes D. van der Waals, en el centenario de su Premio Nobel de Física, por *E.J. Baran*..... 5

### II. INCORPORACIONES DE ACADÉMICOS

- Presentación del Dr. Kåre Bremmer como Académico Correspondiente en Estocolmo, Suecia, por *J.V. Crisci*..... 11
- Presentación del Dr. Roberto J.J. Williams como Académico Titular, por *E.N. Dvorkin*..... 14
- Autoensamblado de nanopartículas de oro en interfases polímero-aire, por *R.J.J. Williams*..... 16

### III. ENTREGA DE LOS PREMIOS “ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES” - AÑO 2010

- Apertura del acto de entrega de premios, por *E.H. Charreau*..... 33
- Homenaje a algunos de los precursores de las Ciencias en el Río de La Plata, por *E.J. Baran*..... 36
- Premios ANCEF N-2010..... 44
- Alteración del ciclo celular y de la expresión de receptores esteroides en el ovario de bovinos con enfermedad quística ovárica. Trabajo presentado por *H.H. Ortega* con motivo de recibir el premio *Gaspar Juárez* en Ciencias Biológicas..... 46
- Las expansiones del arco volcánico en los últimos 100 millones de años como factor condicionante de los procesos de construcción orogénica de los Andes del Sur. Trabajo presentado por *A. Folguera* con motivo de recibir el premio *José Sánchez-Labrador* en Ciencias de la Tierra..... 59
- Nanocompuestos con propiedades finales optimizadas a partir de la modificación química de los refuerzos y/o la técnica de procesamiento. Trabajo presentado por *V. Álvarez*, con motivo de recibir el premio *Alvaro Alonso Barba* en Ingeniería de los Materiales..... 77

### IV. COMUNICACIONES DE ACADÉMICOS

- Comunicación e Internet inalámbrica, por *H.C. Reggini*..... 107
- Ciencia, Educación y Periodismo en el Contexto de las Democracias Modernas, por *J.V. Crisci*..... 118

### V. ENSAYOS DE BECARIOS

- Becarios “*In Libris Carpe Rosam*” (2006-2009)..... 124
- Becarios “*Eduardo G. Gros*” (2008-2009)..... 124

**I**

**HOMENAJES**

## HOMENAJE A JOHANNES D. van der WAALS EN EL CENTENARIO DE SU PREMIO NOBEL DE FÍSICA

*Enrique J. Baran*

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

Este año se cumplen cien años de la fecha en que Johannes D. van der Waals recibiera el Premio Nobel de Física por sus estudios sobre el estado físico de gases y líquidos. Fue, sin duda una distinción y un reconocimiento mundial altamente merecido hacia uno de los más grandes pioneros e impulsores de la Fisicoquímica moderna.

### 1. Breve bosquejo biográfico [1]

Johannes Diderik van der Waals nació en Leiden el 23 de noviembre de 1837. Realizó sus estudios escolares en su ciudad natal y, posteriormente, se recibió de maestro. Entre 1862 y 1865 realizó estudios en la Universidad de Leiden obteniendo su certificación como profesor de matemática y física. En 1866 se trasladó a La Haya, trabajando primero como profesor y siendo designado bien pronto como director de uno de los colegios secundarios de esa ciudad.

Por esa misma época también volvió a retomar su formación universitaria, obteniendo finalmente su doctorado en Leiden en 1873 con un trabajo de tesis titulado *Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistoestand* (Sobre la continuidad del estado gaseoso y líquido). Ya en este trabajo quedan claramente bosquejados y planteados los problemas centrales a los cuales dedicó casi toda su vida y actividad científica [2], incluyendo la presentación de la famosa ecuación de estado que lleva su nombre, bien conocida por todos los estudiantes de ciencias.

A partir de 1876 se trasladó a Amsterdam, donde fue el primer profesor de Física de la recientemente creada Universidad y a la que permaneció fielmente ligado hasta su retiro, a pesar de la infinidad de convocatorias que recibió de otras instituciones universitarias.

La mayoría de sus trabajos fueron inicialmente publicados en los *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Sciences* y en los *Archives Néerlandaises*, pero muchos de ellos fueron rápidamente traducidos a otros idiomas.

Un segundo descubrimiento importante fue realizado en 1880, año en que publicó la llamada “Ley de estados correspondientes” la que de alguna forma fue la línea directriz que llevó a otros estudios y descubrimientos importantes, entre ellos a la licuefacción del hidrógeno (1898) y del helio (1906). Este último logro, debido a otro científico holandés, H. Kamerlingh-Onnes, le significó también a él la obtención del Premio Nobel de Física en 1913.

En 1890 van der Waals publicó su “Teoría de Soluciones Binarias”, en la que relacionó su ecuación de estado con la segunda Ley de la Termodinámica. Esta y otras ideas importantes dieron luego origen a su *Lehrbuch der Thermodynamik*, escrito en colaboración con su discípulo P. Kohnstamm. A partir de 1893 realizó algunas contribuciones notables sobre la capilaridad y fenómenos relacionados.

Aparte del Premio Nobel, que recibió en 1910, van der Waals recibió en vida muchos otros honores y distinciones. Entre otros, fue incorporado a la Academia Real de Irlanda, a la American Philosophical Society, al Instituto de Francia y a las Academias de Berlín y Bélgica, así como a la Chemical Society de Londres, a la Academia Nacional de Ciencias de USA y a la Academia dei Lincei de Roma, recibiendo asimismo el doctorado honorario de Cambridge.

En 1864 se había casado con Anna Magdalena Smit, matrimonio del cual nacieron tres hijos, dos mujeres y un varón. Este último, Johannes Diderik, jr., llegó a ser profesor de Física en Groningen y posteriormente sucedió a su padre en Ámsterdam.

Van der Waals falleció en Ámsterdam el 8 de marzo de 1923.

## 2. Obra científica

En la conferencia que dictó en la recepción del Premio Nobel, van der Waals reconoció el fuerte impacto que tuvo sobre sus trabajos el tratado de Rudolf Clausius, publicado en 1857 con el título “*Über die Art der Bewegung welche wir Wärme nennen*” (Sobre el tipo de movimiento al que llamamos calor) y luego resumió en cuatro puntos sus logros y actividades. Presentó, inicialmente, un breve bosquejo del origen de su ecuación de estado y los argumentos que lo condujeron a formularla, realizando luego una serie de planteos acerca de su propia actitud frente a la misma. Seguidamente, se refirió a la forma en que, durante los últimos años, había tratado de interpretar las discrepancias que persisten entre los resultados experimentales y los obtenidos a través de la ecuación y finalmente, se refirió a la forma en que trató de explicar el comportamiento de mezclas binarias y ternarias por medio de esa ecuación de estado [3].

Una idea central sumamente importante, ya presentada en su trabajo de Tesis, es que los gases y los líquidos poseen la misma naturaleza y el modelo por él desarrollado permite mostrar como las fases líquida y gaseosa de una sustancia se transforman continuamente una en otra. Y, por otro lado, en la derivación de su ecuación de estado no sólo asume la existencia de moléculas (que era un tema en disputa en la física de ese tiempo) [3] sino que admite su tamaño finito y la existencia de fuerzas atractivas entre ellas. De esta manera fue también uno de los primeros en postular, aunque rudimentariamente, la existencia de fuerzas intermoleculares, fuerzas que ahora habitualmente se llaman *fuerzas de van der Waals*.

### 2.1. La ecuación de estado de van der Waals

Usualmente se define a un gas ideal como aquél que cumple con las leyes de Boyle ( $PV = \text{cte.}$  a una  $T$  definida) y Gay-Lussac ( $V/T = \text{cte.}$ , a una presión definida), aunque también se lo puede describir como un gas para el que se cumple la primera de esas leyes y cuya energía interna es independiente de su volumen a cualquier temperatura,  $(\partial E/\partial V)_T = 0$  [4]. En base a estas definiciones se deriva de inmediato la bien conocida ecuación de estado para un mol de gas ideal (1):

$$PV = RT \quad (1)$$

(donde  $P$  es la presión y  $V$  el volumen ocupado por el gas a la temperatura absoluta  $T$ , y  $R$  es la constante molar de los gases, que puede expresarse en diferentes unidades como 0,08205 litro.atm/K.mol,  $8,314 \times 10^7$  erg/K.mol o 1,987 cal/K.mol).

Con el objeto de modificar esta ecuación para que sea aplicable a los gases reales, se deberán aplicar algunas correcciones que tengan en cuenta las fuerzas de atracción y repulsión entre

las moléculas. Y, en este sentido la ecuación de estado propuesta por van der Waals constituyó uno de los primeros y más satisfactorios intentos [4,5].

Consideremos una molécula en el interior de una masa homogénea de gas. La misma está rodeada por otras moléculas iguales, distribuidas igualmente en todas direcciones y que, por lo tanto, no ejercerán ninguna fuerza atractiva resultante sobre la molécula considerada. Sin embargo, cuando la misma se vaya aproximando a las paredes del recipiente, la distribución media de las moléculas irá variando y para moléculas próximas a la pared o localizadas sobre ella, el resto de las moléculas ejercerá una fuerza que tienda a impulsarlas hacia el interior. Este efecto tiene como consecuencia una disminución de la presión neta que las moléculas ejercen [4,5]. Es decir la presión será menor que la presión ideal postulada por la teoría cinética de los gases ideales. Por lo tanto, se deberá agregar a la misma un factor de corrección  $P_c$  y la presión ideal será  $P + P_c$ .

La fuerza ejercida sobre una molécula ubicada en la pared o a punto de chocar con ella será proporcional al número total de moléculas que existen en la masa del gas y, por consiguiente, a su densidad ( $d$ ). Además el número de moléculas que chocan con la pared en un determinado instante de tiempo será también proporcional a la densidad del gas. Esto significa que la fuerza atractiva total relacionada con el término de corrección  $P_c$  antes propuesto será proporcional a  $\delta^2$ . Por otra parte, y dado que la densidad es proporcional a  $1/V$ , podemos escribir las siguientes relaciones:

$$P_c \approx \delta^2 \approx 1/V^2 \quad (2)$$

$$\text{y } P + P_c = P + a/V^2 \quad (3)$$

donde  $a$  es una constante de proporcionalidad. Por lo tanto el término  $a/V^2$  es una medida de la fuerza atractiva entre las moléculas y suele denominarse presión interna o presión de cohesión.

Por otra parte, como se dijo antes, van der Waals propuso también la idea que las moléculas poseen un tamaño finito lo que genera como consecuencia inmediata que el volumen efectivo que el gas ocupa será menor a  $V$ . Por lo tanto, para obtener el volumen ideal se deberá restar al volumen medido un término de corrección  $b$ :

$$V = V - b \quad (4)$$

El término  $b$  se llama habitualmente covolumen y van der Waals sugirió que el mismo es igual a cuatro veces el volumen real de las moléculas [3], situación que es fácilmente demostrable por un cálculo geométrico sencillo [5].

En base a todas estas consideraciones la ec. (1) puede reformularse para ser aplicada a los gases reales, llegándose entonces a la bien conocida ecuación de van der Waals (5):

$$(P + a/V^2) (V-b) = RT \quad (5)$$

A muy bajas presiones cuando  $V$  es muy grande, se pueden despreciar los dos factores de corrección  $a$  y  $b$ , ya que el término  $a/V^2$  será muy pequeño y  $b$  será solamente una fracción despreciable de  $V$  y por lo tanto la ec. (5) vuelve a reducirse a la ec. (1). O sea, bajo estas condiciones el gas vuelve a comportarse como un gas ideal.

Las constantes  $a$  y  $b$  de la ec. (5) pueden ser determinadas experimentalmente, generalmente a partir de las constantes críticas de los gases considerados [5]. En realidad ya van der Waals mismo había dejado claramente establecido el hecho de que tanto  $a$  como  $b$  no



son, estrictamente valores constantes, ya que tienen una cierta dependencia de la temperatura [3], lo que demuestra que su ecuación no es realmente una solución exacta para el tratamiento de los gases reales en cualquier situación práctica real. No obstante, y también en comparación con otras ecuaciones de estado similares, los representa en forma bastante satisfactoria cuando los apartamientos de la idealidad no son demasiado marcados [5].

## 2.2. La ley de los estados correspondientes

A una determinada temperatura todo líquido se encuentra en equilibrio con su vapor y a la presión de equilibrio la denominamos *presión de vapor del líquido* a esa temperatura. El líquido es más denso que el vapor y si mantenemos ambas fases en equilibrio en un tubo transparente, veremos un menisco entre ambas fases. Al aumentar la temperatura, disminuye la densidad del líquido, mientras que la del vapor aumenta. Paulatinamente alcanzaremos una temperatura en la que la densidad de ambas fases será la misma y el menisco entre ellas habrá desaparecido. Por encima de esa temperatura ya no podemos diferenciar el gas del líquido. La temperatura a la cual desaparece el menisco se llama *temperatura crítica* ( $T_c$ ) de la sustancia. A la presión de vapor existente a esa  $T_c$  se la denomina *presión crítica* ( $P_c$ ). Finalmente, al volumen que un mol de sustancia ocupa en condiciones críticas se lo llama *volumen crítico* ( $V_c$ ).

Las relaciones de los datos de una medición (P,V,T) con respecto a los valores críticos se denominan *valores reducidos*: presión reducida, volumen reducido y temperatura reducida y son, por esta definición:

$$P_r = P/P_c \quad V_r = V/V_c \quad T_r = T/T_c \quad (6)$$

En 1880 van der Waals demostró que, en buena aproximación, todos los gases obedecen a la misma ecuación de estado si en lugar de las variables habituales (P,V y T) se utilizan los pertinentes valores reducidos, definidos según la ec. (6) lo que significa que  $V_r = f(P_r, T_r)$  o sea cuando dos gases presentan valores similares para dos de las variables reducidas también poseerán valores muy próximos para la tercera. A esta regla se la denomina, siguiendo a van der Waals, "*Ley de los estados correspondientes*" [5].

Esto significa que, si esta "Ley" fuera estrictamente válida, la relación crítica  $P_r V_r / R T_c$  tendría el mismo valor para todos los gases, hecho que no se verifica en la práctica, aunque no obstante un gran número de gases presentan valores que oscilan en un rango relativamente acotado [5].

Dado que en forma cualitativa la ecuación de van der Waals también puede usarse para analizar el comportamiento de los líquidos [4], la ley de los estados correspondientes también puede aplicarse, en forma aproximada, a ellos.

## 2.3. Fuerzas de van der Waals

En el comienzo de esta sección ya hicimos notar que van der Waals fue uno de los primeros en postular la existencia de algún tipo de interacciones o fuerzas intermoleculares, al analizar las interacciones entre las moléculas de un gas.

Todas las fuerzas entre átomos, iones y moléculas son de naturaleza electrostática y, en última instancia, todas ellas responden a la Ley de Coulomb y además frecuentemente se habla de fuerzas de corto o de largo alcance. Esta diferenciación cualitativa se refiere,

habitualmente, a la potencia de la distancia con la cual esas fuerzas varían. Por otro lado, todas estas fuerzas se pueden representar por gradientes de energía potencial, de la forma  $F = -\partial U/\partial r$ , aunque usualmente resulta más cómodo hacer cálculos directamente con la energía potencial misma antes que con la fuerza relacionada a ella. De esta manera tendremos energías potenciales que varían entre  $U \sim r^{-1}$  (correspondientes a la interacción coulombiana entre iones) y  $U \sim r^{-9} - r^{-12}$  (correspondientes a energías de solapamiento que ocurren en ciertos sistemas moleculares).

En la actualidad se definen como *fuerzas de van der Waals* a aquellas interacciones relacionadas con energías potenciales del orden  $U \sim r^{-6}$  [5], que incluyen las interacciones dipolo-dipolo, las interacciones entre una molécula con momento dipolar permanente y otra sin momento dipolar y las fuerzas de dispersión que ocurren entre dos moléculas sin momento dipolar (por ejemplo entre dos átomos de gases nobles) [6].

Es interesante de consignar que numerosas propiedades químicas y físicas de muchos elementos y de sus compuestos pueden ser claramente relacionadas a la presencia de interacciones de este tipo [7]. Así, por ejemplo, la mayoría de los compuestos moleculares derivados de elementos representativos del sistema periódico cristalizan en forma de moléculas discretas unidas por fuerzas de van der Waals y aún en el caso de algunos elementos, como el azufre, donde los anillos S<sub>8</sub> aparecen empaquetados en un retículo cristalino estabilizado por estas fuerzas [7]. Asimismo, las fuerzas de van der Waals juegan un importante papel en la estabilización de redes cristalinas en capas, por ejemplo las de tipo CdI<sub>2</sub> o CdCl<sub>2</sub> [7,8]. Por otra parte, la existencia de estas interacciones también ha permitido definir y usar en el análisis de muchos problemas de interés químico los así llamados *radios de van der Waals*, definidos como la mitad de la distancia que hay entre los núcleos de dos átomos de moléculas vecinas [6,8].

## Referencias

- [1] J.D. van der Waals - Biography. <http://nobelprize.org/nobel> (8.Sept.2010).
- [2] D. Montelius, *Award Ceremony Speech, Nobel Prize in Physics-1910*, en: Nobel Lectures. Physics 1901-1921, Elsevier, Amsterdam, 1967.
- [3] J.D. van der Waals, *The Equation of State for Gases and Liquids*, Nobel Lecture, Estocolmo, 1910.
- [4] S. Glastone, "*Tratado de Química Física*", Aguilar, Madrid, 1960.
- [5] W.J. Moore & D.O. Hummel, "*Physikalische Chemie*", Walter de Gruyter, Berlin, 1973.
- [6] W.W. Porterfield, "*Inorganic Chemistry. A Unified Approach*", 2<sup>da</sup> Edic., Academic Press, San Diego, 1993.
- [7] D.M.P. Mingos, "*Essential Trends in Inorganic Chemistry*", Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [8] D.M. Adams, "*Inorganic Solids*", Wiley, London, 1974.

*Manuscrito presentado y aceptado en octubre de 2010*

## II

# INCORPORACIONES DE ACADÉMICOS

## **PRESENTACIÓN DEL DR. KÅRE BREMER COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN ESTOCOLMO, SUECIA**

*Jorge V. Crisci*

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

Me siento honrado en dar la bienvenida como Académico Correspondiente de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales al Doctor Kåre Bremer. Este honor conlleva la enorme responsabilidad de presentar a una personalidad científica de méritos excepcionales.

El Dr. Bremer nació en Suecia en 1948. Actualmente es Presidente de la Stockholm University en Suecia, miembro de la Royal Swedish Academy of Sciences, y hasta el año 2004, fue Profesor de Botánica Sistemática en la Uppsala University en Suecia, cargo éste que ocupaba Carl Linneo en el siglo XVIII.

Las contribuciones del Dr. Bremer a la biología en general y a la botánica en particular son de una magnitud y originalidad extraordinarias. Esta notable tarea profesional puede dividirse arbitrariamente en cuatro áreas (a las que se agrega una quinta, su influencia sobre la labor de los biólogos de nuestro país):

Sistemática de la familia Asteraceae y de las relaciones de este taxón con el resto de las plantas con flores

Reconstrucción filogenética

Biogeografía histórica y el uso del reloj molecular

Servicio a la ciencia

Influencia sobre la labor de los biólogos de nuestro país.

### **1) Sistemática de la familia Asteraceae y de las relaciones de este taxón con el resto de las plantas con flores**

El Dr. Kåre Bremer es uno de los mejores especialistas en la familia Asteraceae de toda la historia de la biología. Su libro sobre la familia (de 752 páginas) publicado en 1994 es una obra de consulta en todo el mundo y marcó un antes y un después en la sistemática de este taxón. Merece señalarse que las Asteraceae es la familia con mayor número de especies del reino vegetal y se encuentra representada en todos los continentes con excepción de la Antártida. Actualmente el Dr. Bremer está dedicado a las relaciones filogenéticas entre las grandes familias vegetales (incluyendo a las Asteraceae), utilizando como caracteres a la morfología y a las moléculas. Además, coordina un proyecto mundial sobre un moderno sistema clasificatorio para las plantas con flores.

### **2) Reconstrucción filogenética**

Otro aspecto importante de la labor científica del Dr. Bremer es su condición de precursor en el uso de técnicas filogenéticas en la botánica. Desde esta condición la influencia de Bremer en el mundo y en la Argentina se ve reflejada no sólo en la botánica sino en la biología de otros grupos de seres vivos, pues es el creador de técnicas filogenéticas que llevan su nombre (por ejemplo, el muy utilizado “Bremer support”).

### **3) Biogeografía histórica y el uso del reloj molecular**

Otra dimensión científica del Dr. Bremer es la biogeografía histórica donde ha propuesto métodos como el llamado “áreas ancestrales”, de uso común en la disciplina. La influencia de Bremer en la biogeografía histórica puede palpase al revisar los trabajos que utilizan esa técnica. Otra contribución importante del Dr. Bremer a la biogeografía son sus propuestas sobre métodos de datación de eventos filogenéticos y biogeográficos utilizando el llamado reloj molecular.

### **4) Servicio a la Ciencia**

La dedicación del Dr. Bremer a la ciencia, no sólo abarca la investigación, sino el servicio que ha brindado desde tareas de liderazgo en importantes cargos administrativos. Entre ellos merecen señalarse dos de ellos:

“Secretary General for Natural and Engineering Sciences at the Swedish Research Council” y “Secretary General of the Swedish Natural Science Research Council”.

Un ejemplo de su capacidad de liderazgo lo dio cuando en su condición de “Dean of Biology at Uppsala University” propuso, planeó, promovió y supervisó la construcción del “Evolutionary Biology Centre at Uppsala University” que alberga actualmente a 400 científicos dedicados a la biología evolutiva.

### **5) Influencia sobre la labor de los biólogos de nuestro país**

La influencia del Dr. Bremer y su labor científica ha sido enorme en la Argentina, ya que Asteraceae es la familia del reino vegetal con mayor número de especies en nuestro país, familia que a su vez se encuentra representada en todas las provincias y en la mayoría de nuestros ecosistemas. Su contacto personal con la Argentina se remonta a 1988, cuando comenzó los contactos científicos con el Museo de La Plata. De allí en más sus contactos con los investigadores argentinos y en especial del Museo de La Plata han sido continuos hasta el presente.

Su influencia en la Argentina no se limita a la botánica, pues sus métodos filogenéticos y biogeográficos han sido y son ampliamente utilizados por biólogos argentinos, lo que ha generado una influencia y un contacto personal directo del Dr. Bremer con zoólogos y paleontólogos de las Universidades de Tucumán, La Plata y Buenos Aires.

El ingreso del Dr. Bremer como Académico Correspondiente de nuestra Academia será otro puente apropiado entre el Dr. Bremer y la comunidad científica argentina.

Como persona, el Dr. Bremer ha demostrado ser extremadamente generoso con sus conocimientos y muy especialmente generoso con los investigadores argentinos a los que nunca ha dudado en asesorar o de colaborar con ellos.

Aunque incompleto, este resumen de los extraordinarios méritos del Dr. Bremer justifica plenamente su incorporación como Académico Correspondiente de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Hoy la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales se enaltece al incorporar al Dr. Bremer entre sus académicos.

Con el convencimiento pleno que nuestra Academia se enriquecerá con su presencia y acción, me honro en decir: bienvenido Kåre a esta casa, que a partir de hoy es también la suya.

*Presentación realizada el 26 de marzo de 2010.*

## PRESENTACIÓN DEL DR. ROBERTO J.J. WILLIAMS COMO ACADÉMICO TITULAR

*Eduardo N. Dvorkin*

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

Es para nuestra Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales y en particular para nuestra Sección de Ingeniería, un honor el incorporar a un académico de la trayectoria del Dr. Roberto Williams.

Trayectoria que se destaca no sólo por sus aportes científicos, que son muy valiosos, sino también por sus aportes como formador de ingenieros y científicos y sus contribuciones al desarrollo de la Ingeniería de Materiales en nuestro país.

Comenzaré la presentación del Dr. Roberto Williams citando algunos puntos muy relevantes de su extenso CV: El Dr. Williams es Licenciado en Química y Dr. en Química de la UNLP. Su tesis doctoral sobre cinética de reacciones sólido/gas fue dirigida por el recientemente fallecido académico Dr. Roberto Cunningham. Tiene además el Diploma de Estudios Avanzados en Cinética Química de la Universidad de Lyon (Francia).

Uno de los primeros puntos que debo resaltar en esta presentación, es la intensa tarea desarrollada por el Dr. Williams en el área de formación de recursos humanos.

Actualmente el Dr. Williams es profesor Titular D.E. de la Universidad de Mar del Plata, Profesor (honorario) del Instituto Tecnológico de Harbin, China y fue en varias oportunidades Profesor (primera clase) en el INSA de Lyon (Francia). Es también Investigador Superior del CONICET.

Durante su carrera, el Dr. Williams ha dirigido y codirigido numerosos becarios del CONICET, de la CIC y de la UNMP; ha dirigido más de 16 tesis de doctorado en Ciencias de Materiales y en Química. Asimismo ha dirigido más de 10 investigadores del CONICET y a varios investigadores extranjeros. Asimismo, es de remarcar que sus dirigidos han sido posteriormente investigadores destacados y emprendedores tecnológicos.

En el campo de las publicaciones científicas:

- El Dr. Williams ha sido coautor de dos libros (uno de ellos en coautoría con el fallecido académico, Dr. Cunningham)
- Ha escrito 11 capítulos de libros ó enciclopedias.
- Ha publicado 188 papers en journals internacionales con referato.
- Ha realizado más de 250 presentaciones en congresos nacionales e internacionales, 36 de ellas como conferencista invitado.

Seminarios y cursos internacionales:

- Ha desarrollado 24 seminarios en instituciones de excelencia de EEUU, Canadá y países europeos.
- Ha dictado 6 cursos internacionales.

Premios y distinciones:

- Medalla de oro de la Asociación Química Argentina (filial La Plata) al mejor egresado de la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, en 1969.
- Premio al mejor egresado de Universidades del ámbito de la Provincia, en 1972.
- Premio "Dr. Rafael Labriola" 1985, otorgado en forma trianual por la Asociación Química Argentina a investigadores de edad menor a 45 años, en mérito a la labor de investigación en el campo de la Química.

- Premio “Bernardo Houssay”, categoría A, otorgado por el CONICET a 50 investigadores de edad menor a 45 años, en todas las disciplinas, en mérito a la labor de investigación (1987).

- Premio “Alfonsina” (rubro Científico) otorgado por la Secretaría de Cultura, Municipalidad de Gral. Pueyrredón (1990).

- Designado Profesor de la Universidad de Tianjin, China (1992).

- Premio Konex de Platino en el rubro Ingeniería Química, Industrial y Electromecánica (década 1983/92) otorgado por la Fundación Konex (1993).

- Premio Silveyra de Olazábal en Tecnología de Materiales, otorgado por la ANCEF N (1994).

- Beca Antorchas, otorgada por la Fundación Antorchas (1996).

- Designado Profesor por el Instituto Tecnológico de Harbin, China (2000).

- Miembro Correspondiente de la ANCEF N, en Mar del Plata (2001).

- Premio Pedro Carriquiriborde en Tecnología Química, otorgado por la Asociación Química Argentina (2001).

- Premio Bernardo Houssay al Investigador Consolidado en la disciplina Procesos Industriales, otorgado por la SECyT (2003).

- Miembro Correspondiente de la Academia Nacional de Ingeniería (2005).

- Premio Bunge & Born a la Investigación Científica (2007).

Otros antecedentes relevantes:

- El Dr. Williams ha sido jurado de tesis doctorales en el país, en Francia, en España y en Bélgica.

- Integra el comité editorial de revistas científicas.

- Integra numerosas comisiones científicas y jurados de importantes premios a la actividad científica.

- Ha participado en proyectos de cooperación internacional.

- Dirige desde 1976 el grupo de investigación de polímeros termorrígidos en Mar del Plata.

- Fue director del INTEMA de 1982 a 1986 y de 1988 a 1994.

- Fue el primer director del área Ciencia y Técnica de la Universidad de Mar del Plata

- Ha establecido las primeras reglamentaciones sobre Magister y Doctorado en la Universidad de Mar del Plata donde ha sido históricamente el principal guía del desarrollo del INTEMA.

Todo lo anterior es, en apretada síntesis, la trayectoria de un científico excepcional y de un hombre que le ha aportado a nuestro país su tiempo y su pasión para formar recursos humanos en el campo de la tecnología y de la ciencia y para formar instituciones que sin duda perdurarán en el tiempo.

Dr. Williams: bienvenido a esta Academia

*Presentación realizada el 28 de mayo de 2010*



## AUTOENSAMBLADO DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN INTERFASES POLÍMERO-AIRE

Roberto J. J. Williams

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA),  
Universidad Nacional de Mar del Plata-CONICET, Av. J. B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina  
(E-mail: williams@fi.mdp.edu.ar)

### Resumen

El autoensamblado de nanopartículas (NPs) en interfases es un tema de gran interés científico y tecnológico por las aplicaciones potenciales de los materiales resultantes. En este trabajo se discuten resultados recientes obtenidos en nuestro grupo de investigación relativos al autoensamblado de NPs de oro en la interfaz polímero-aire, producido en el curso de una reacción de polimerización. Se parte de dispersiones estables de NPs de oro de 2 nm de diámetro promedio, estabilizadas con dodecanotiol, en dos precursores poliméricos: a) un monómero epoxi bifuncional basado en diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) que reacciona con dodecilamina (DA) originando un polímero lineal anfifílico, b) un monómero híbrido orgánico-inorgánico basado en una cadena orgánica con un grupo dodecilo pendiente y 2 grupos trimetoxisilano terminales, polimerizables por condensación hidrolítica. En ambos sistemas tiene lugar una segregación de las NPs de oro de la matriz polimérica durante la polimerización, seguida por la formación de cristales coloidales, el agregado de los mismos en estructuras micrométricas y el autoensamblado de estos agregados en la interfaz polímero-aire formando estructuras fractales. La percolación de estas estructuras puede dar propiedades de conducción eléctrica bi-dimensional generando películas poliméricas antiestáticas.

Palabras clave: autoensamblado, cristales coloidales, nanopartículas de oro, películas poliméricas.

### Abstract

Self-assembly of gold nanoparticles in air-polymer interfaces. The self-assembly of nanoparticles (NPs) at interfaces is a subject of scientific and technological interest due to the potential applications of the resulting materials. In this paper, recent results obtained in our research group related to the self-assembly of gold NPs at the air-polymer interface in the course of a polymerization, are discussed. The starting formulations are stable dispersions of dodecanethiol-stabilized gold NPs with an average size of 2 nm, in two polymeric precursors: a) a bifunctional epoxy monomer based on diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) that reacts with dodecylamine leading to an amphiphilic linear polymer, b) an organic-inorganic hybrid monomer based on an organic chain with a pendant dodecyl group and two terminal trimethoxysilane groups that can be polymerized by hydrolytic condensation. In both systems, a segregation of gold NPs from the polymeric matrix takes place in the course of polymerization, followed by the formation of colloidal crystals, their aggregation into micrometric structures and the self-assembly of these aggregates in the air-polymer interface forming fractal structures. The percolation of these structures might give place to a bidimensional electric conduction leading to antistatic polymeric films.

Key words: self-assembly, colloidal crystals, gold nanoparticles, polymeric films.

## Introducción

La organización de nanopartículas (NPs) en estructuras bi- o tridimensionales conduce a materiales con propiedades diferentes a aquellos resultantes de la simple dispersión uniforme de las NPs individuales [1-6]. Las interacciones colectivas de las NPs autoensambladas conducen a novedosas propiedades eléctricas [7,8], ópticas [9,10], y magnéticas [11-14]. Una de las estructuras que concitan mayor interés es la formada por redes percolantes de agregados de NPs bidimensionales en una interfaz apropiada [15-17].

Por ejemplo, pueden obtenerse recubrimientos antiestáticos con alta conductividad eléctrica y transparencia óptica a partir de la percolación de estructuras formadas por NPs de óxido de estaño dopado con antimonio (ATO), en una fina capa del polímero adyacente a la interfaz aire-polímero [15]; recubrimientos con superficies superhidrofóbicas pueden generarse produciendo una rugosidad superficial controlada mediante la percolación de agregados de NPs en la interfaz [18, 19].

En trabajos previos [16, 17] hemos analizado la formación de agregados de NPs en una interfaz polímero-aire. El objetivo del presente trabajo es analizar en forma comparativa estos resultados y discutir los procedimientos mas adecuados para generar una estructura bidimensional percolante en la interfaz. La estrategia utilizada consiste en: a) lograr una dispersión estable de las NPs estabilizadas con un ligando orgánico en un solvente reactivo; b) producir la segregación de las NPs de la matriz polimérica en el curso de la reacción de polimerización y de la eventual evaporación de un co-solvente no reactivo (esta etapa corresponde a una separación de fases inducida por la polimerización [20, 21], eventualmente asistida por la evaporación del co-solvente no reactivo); c) analizar posibles procesos de coalescencia de las NPs y formación de cristales coloidales en la fase segregada; d) analizar el autoensamblado de las estructuras primarias formadas en distintos niveles jerárquicos en la interfaz polímero-aire.

En los ejemplos a considerar se utilizan NPs de Au de 2 nm de diámetro promedio, estabilizadas con ligandos de dodecanotiol. El grupo tiol se une a la superficie de las NPs de Au y la cadena alquílica (dodecilo) debe ser químicamente afín con el solvente reactivo. Debe, entonces, seleccionarse un solvente reactivo capaz de dispersar las NPs en forma estable. Se seleccionaron 2 solventes reactivos de distinta naturaleza. El primero se basó en mezclas estequiométricas de diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) y dodecilamina (DA), cuyas estructuras se muestran en la Fig. 1. La reacción de DGEBA con DA (reacción epoxi-amina) produce un polímero lineal con cadenas dodecilo equiespaciadas en la cadena lineal. Este polímero es anfifílico porque consta de una cadena lineal polar (hidrofílica) y ramas de dodecilo hidrofóbicas, en una estructura tipo peine. La presencia de las cadenas de dodecilo permite lograr una dispersión estable de las NPs de Au estabilizadas con el mismo tipo de cadena, en los monómeros de partida. El segundo solvente reactivo es un silsesquioxano puenteado (SSO), cuya estructura química también se muestra en la Fig. 1. La síntesis de este monómero se ha reportado en un trabajo previo [22]. La presencia de grupos dodecilo en su estructura permite lograr compatibilidad inicial con las NPs de Au estabilizadas con la misma cadena orgánica. A diferencia del otro sistema, en este caso fue necesario agregar tetrahidrofurano (THF) como co-solvente no reactivo compatible tanto con las NPs como con el SSO. La polimerización tiene lugar por hidrólisis y condensación de los grupos

metoxisilano terminales generando un polímero tridimensional basado en uniones Si-O-Si. Se discutirán en forma comparativa los procesos de organización jerárquica de las NPs que ocurren en ambos sistemas.

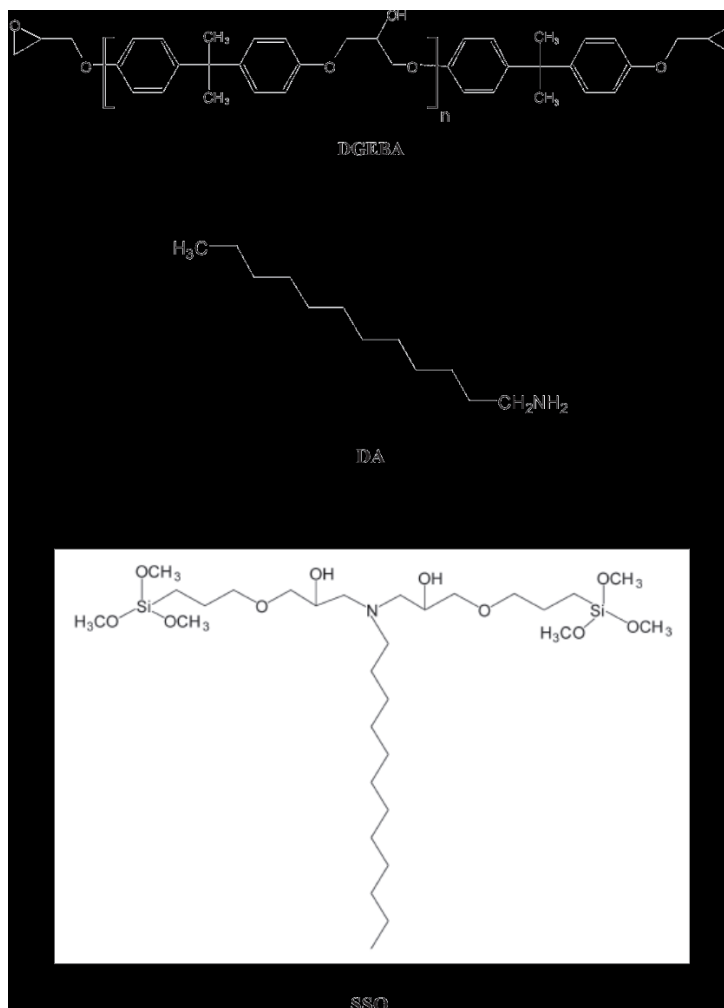


Fig. 1. Estructura química de los solventes reactivos seleccionados.

## Parte experimental

### Material

Las NPs de Au de 2 nm de diámetro promedio, estabilizadas con cadenas de dodecanotiol, se sintetizaron con el método de Brust-Schiffrin [16,17,23]. Se utilizó un monómero diepoxidado comercial basado en diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA, DER 332, Dow), con una masa equivalente de grupos epoxi de 174.3 g/mol ( $n = 0.03$  en la estructura química mostrada en la Fig. 1). La dodecilamina (DA, Aldrich 98 wt %) es un sólido cristalino con una temperatura de fusión próxima a los 28 °C. El método de síntesis del SSO (Fig. 1) ha sido reportado previamente [22].

### Síntesis de la película polimérica basada en DGEBA-DA y NPs de Au

Las NPs de Au se dispersaron en THF en una concentración de 3.5 mg/ml. A esta solución se le agregó DA en una proporción tal que la

concentración de NPs de Au en el material final sea igual a 0.15 % p/p. Luego se evaporó el THF con un calentamiento suave y se agregó una cantidad estequiométrica de DGEBA respecto a DA, homogeneizando la solución por calentamiento a 100 °C. La polimerización se efectuó en moldes de silicona calentando a 100 °C durante 14 h. El espesor de las películas resultantes fue de 1.8 mm.

### *Síntesis de la película polimérica basada en SSO y NPs de Au*

Se utilizó una solución 0.1 M del SSO en THF y cantidades variables de NPs de Au, entre 0.15% y 1% p/p respecto al SSO, obteniendo dispersiones estables. La condensación hidrolítica de los grupos trimetoxisilano se efectuó a 18 °C, por agregado de una solución de ácido fórmico de modo de obtener las siguientes relaciones molares: HCOOH/Si = 0.01 y H<sub>2</sub>O/Si = 3. La polimerización se efectuó en recipientes de poliacetal con una cubierta de vidrio no hermética, que permitió controlar la velocidad de evaporación de solvente. Películas de aproximadamente 0.5 mm de espesor fueron obtenidas en 2 semanas (velocidad normal de evaporación del solvente) o 4 semanas (velocidad lenta de evaporación del solvente).

### *Técnicas de caracterización*

Distintas técnicas fueron empleadas para caracterizar las morfologías producidas. Espectros de difracción de Rayos X (XRD) se obtuvieron usando equipos Philips PW1710 y Siemens D5005 (en modo de incidencia rasante), y la radiación K $\alpha$  del Cu. Espectros de dispersión de Rayos X de bajo ángulo (SAXS) se obtuvieron usando una cámara con un pequeño orificio (Molecular Metrology SAXS System), anexada a un generador de un haz de Rayos X microenfocado (Osmic MicroMax 0.02). La cámara fue equipada con un detector tipo Gabriel y el rango de valores del módulo del vector de dispersión,  $q = (4\pi/\lambda) \sin\theta$ , fue de 0.007-1.1 Å<sup>-1</sup> ( $\lambda$  es la longitud de onda de los Rayos X y  $2\theta$  es el ángulo de dispersión).

También se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) empleando un equipo Tecnai G2 Spirit, y un equipo Jeol JEM-2010. TEM de alta resolución (HRTEM) se realizó empleando un equipo Jeol JEM-3010. Secciones ultradelgadas de 50 nm de espesor fueron obtenidas cortando las muestras con un ultramicrotomo a temperatura ambiente.

La interfaz aire-polímero y superficies de fractura (cortes transversales de las películas poliméricas), se observaron usando microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando un equipo Jeol JSM-6460LV y un equipo Zeiss DSM 982 Gemini. Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM) se realizó empleando un equipo Zeiss Supra 40.

La banda plasmónica de la dispersión de NPs de Au en THF fue registrada con un espectrofotómetro UV-1601 PC-Shimadzu. El mismo equipo fue utilizado para determinar la posición de la banda plasmónica de las NPs de Au en la matriz DGEBA-DA luego de la reacción de polimerización.

## Resultados

### *Morfologías producidas en la película polimérica basada en DGEBA-DA y NPs de Au*

La Fig. 2 muestra el espectro SAXS del polímero lineal resultante de la reacción de DGEBA y DA en ausencia de NPs de Au. Se observa un pico ancho con un máximo situado a  $q = 0.265 \text{ \AA}^{-1}$ , correspondiente a una longitud característica,  $d = 2\pi/q = 2.4 \text{ nm}$ . Esta distancia corresponde a una asociación cola-cola de las cadenas de dodecilo con una conformación trans-gauche [16]. La asociación de cadenas dodecilo conduce a la formación de un gel físico termorreversible [16].

La Fig. 3 muestra el espectro SAXS del polímero conteniendo las NPs de Au. Superpuesto al pico ancho producido por las asociaciones cola-cola de las cadenas de dodecilo de la matriz polimérica, se observa una serie de picos resultantes de la presencia de una fase cristalina atribuida a cristales coloidales producidos por el autoensamblado de NPs de Au. Como las NPs de Au son también cristalinas, el cristal coloidal es un cristal formado por cristales. La ubicación de los picos de dispersión del cristal coloidal corresponde a una red tridimensional hexagonal compacta de esferas (hcp), donde los picos esperados en unidades de  $q_0$  deben estar ubicados a distancias: 1, 1.06, 1.13, 1.46, 1.73, 1.88, 2,...[24]. Tomando  $q_0 = 0.106 \text{ \AA}^{-1}$ , se obtiene la siguiente serie de picos esperados (en  $\text{\AA}^{-1}$ ): 0.106, 0.112, 0.120, 0.155, 0.183, 0.199, 0.212, que

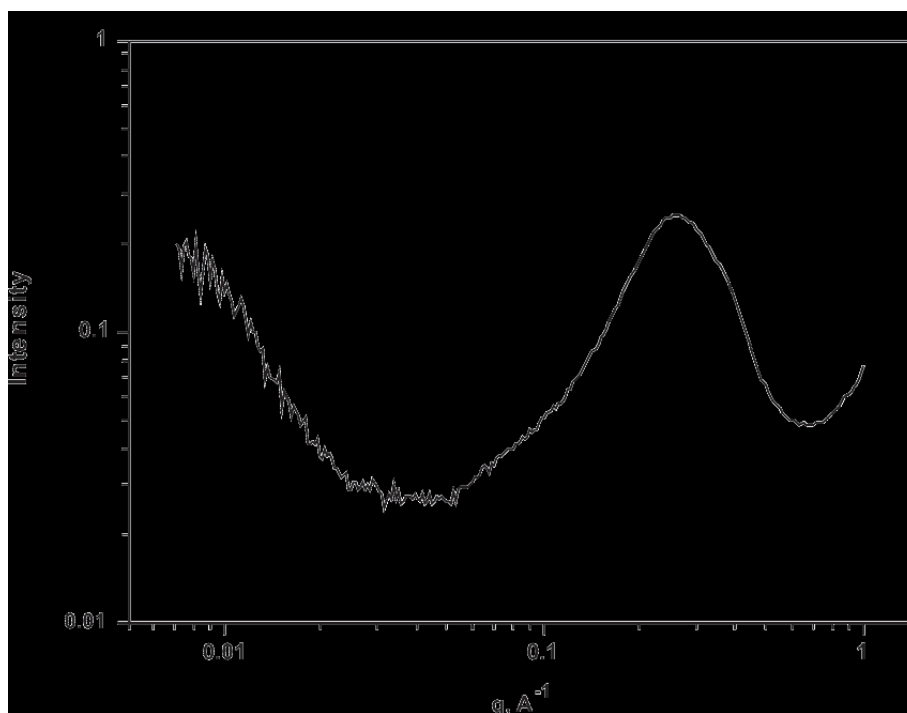


Fig. 2. Espectro SAXS del polímero lineal DGEBA-DA sin NPs de Au.

concuera casi exactamente con los valores experimentales (los tres primeros picos están superpuestos). Para la red hexagonal, el primer pico permitido está relacionado con la distancia centro-centro entre partículas ( $a$ ) por la expresión:  $q_0 = 4\pi/(31/2a)$ , de donde resulta  $a = 6.84$  nm. La distancia de los ligandos dodecilo compactados entre 2 NPs de Au en un cristal coloidal puede estimarse igual a 1.6 nm [25]. De modo que el diámetro de una NP de Au en el cristal coloidal puede estimarse como  $D = 6.84$  nm  $-$  1.6 nm = 5.24 nm. Considerando que en la distribución inicial de NPs no había NPs de este tamaño, resulta evidente que el proceso de cristalización fue precedido por un proceso de coalescencia.

La presencia de cristales coloidales formados por NPs de Au cristalinas fue confirmada por TEM y HRTEM. La Fig. 4 muestra una imagen TEM de un cristal coloidal de aproximadamente 100 nm de diámetro. La individualidad de las NPs fue preservada en virtud de la presencia de las cadenas estabilizantes de dodecanotiol. El tamaño de las NPs de Au que integran el cristal coloidal está en el rango de los 5-6 nm en concordancia con los valores determinados a partir del espectro SAXS. Los cristales coloidales mostraron una distribución de tamaños comprendida entre las decenas y las centenas de nm. La Fig. 5 muestra una imagen de HRTEM donde se observan NPs de Au individuales que no se autoesamblaron en cristales coloidales. En todas las NPs se observan los planos cristalinos del Au. Se observan NPs de tamaños iniciales (1-3 nm) y otras de diámetros mayores generadas por coalescencia de las partículas iniciales.

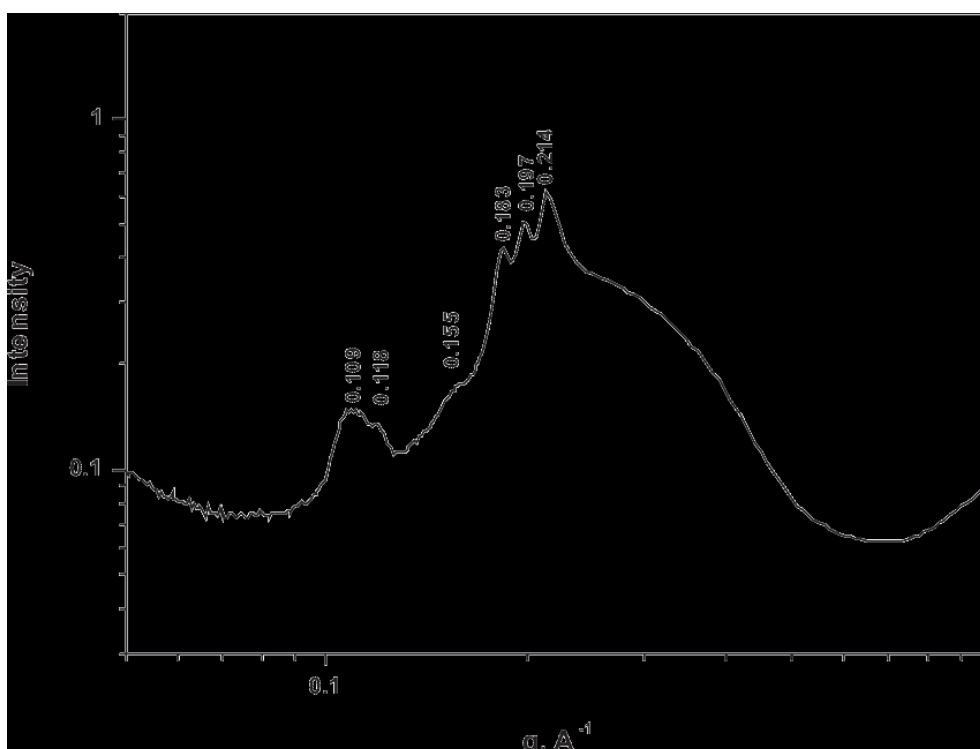


Fig. 3. Espectro SAXS del polímero DGEBA-DA conteniendo NPs de Au.

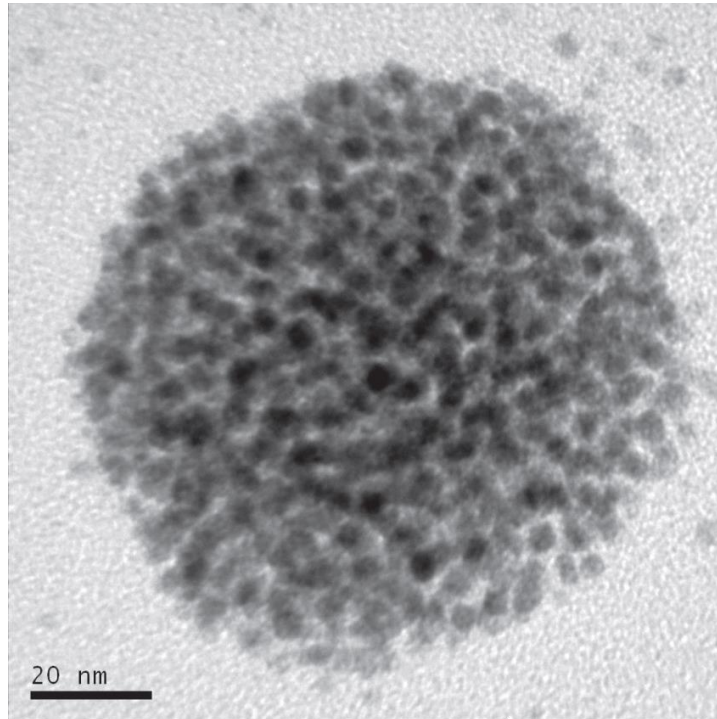


Fig. 4. Cristal coloidal formado por el autoensamblado de NPs de Au de 5-6 nm de diámetro.

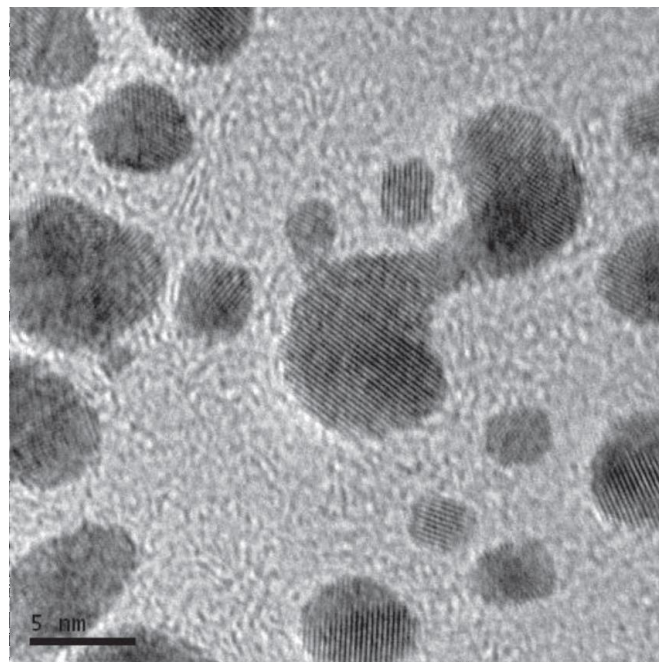


Fig. 5. Imagen obtenida por HRTEM donde se observan NPs de Au individuales que no se autoensamblaron en cristales coloidales. En todas las NPs se observan los planos cristalinos del Au. Se observan NPs de tamaños iniciales (1-3 nm) y otras de diámetros mayores generadas por coalescencia de las partículas iniciales.

El agregado de NPs de Au en cristales coloidales produce una mayor intensidad y un corrimiento hacia el rojo de la banda plasmónica (Fig. 6). La mayor intensidad es el resultado del aumento del diámetro de las NPs [26-28]. El corrimiento hacia el rojo proviene de la formación de agregados de NPs [29].

Los cristales coloidales tienden a migrar hacia la interfaz aire-polímero por razones que serán discutidas en la próxima sección. En la interfaz se produce un nuevo proceso de agregación de los cristales en partículas micrométricas, que a su vez se asocian en estructuras fractales bidimensionales (Fig. 7).

*Morfologías producidas en la película polimérica basada en SSO y NPs de Au*

La Fig. 8 muestra el espectro de difracción de Rayos X en la región de bajos ángulos, del polímero formado por condensación hidrolítica del SSO. El pico ancho con un máximo a  $2\theta = 2.686^\circ$  corresponde a un valor de  $q = 0.191 \text{ \AA}^{-1}$  y a un valor de la distancia característica,  $d = 2\pi/q = 3.3 \text{ nm}$ . Esta distancia característica corresponde a una asociación cola-cola de cadenas de dodecilo totalmente extendidas (conformación todo trans) [22], que se diferencia de la conformación mixta trans-gauche obtenida en el sistema DGEBA-DA.

La Fig. 9 muestra un difractograma de Rayos X en la región de bajos ángulos del material conteniendo 0-7 % p/p de NPs de Au, obtenido luego de 2 semanas de

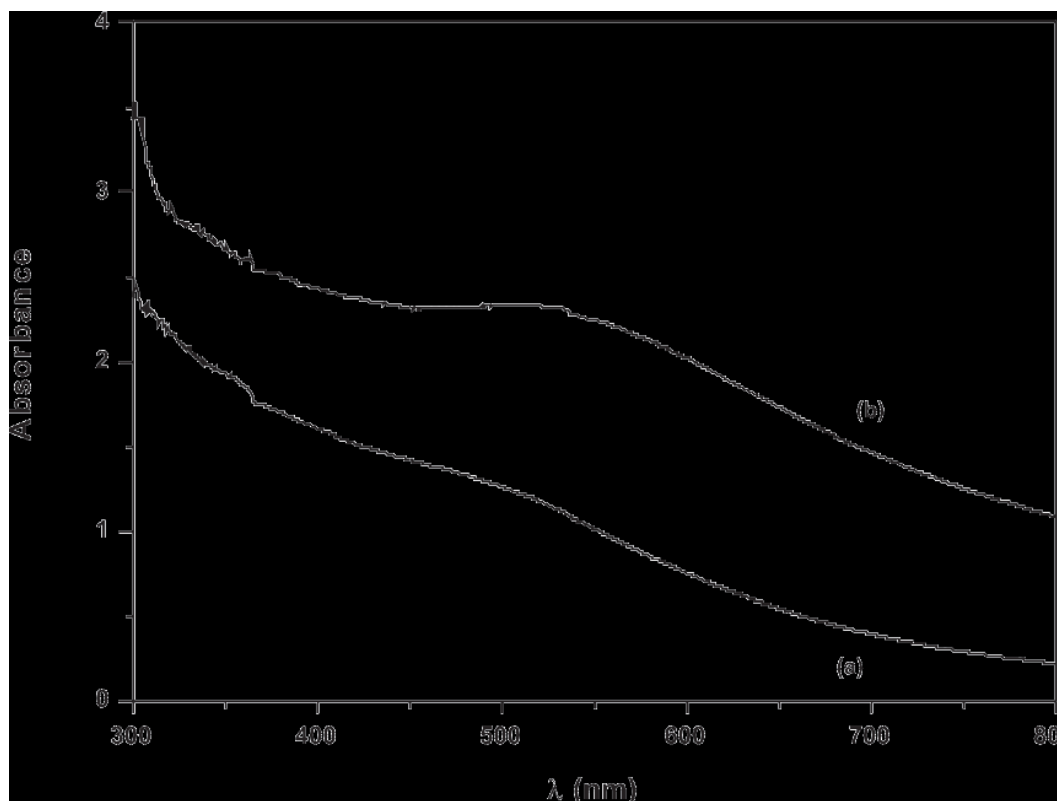


Fig. 6. (a) banda plasmónica de la dispersión de las NPs de Au iniciales en THF; (b) banda plasmónica de las NPs de Au en el polímero formado por reacción de DGEBA y DA.



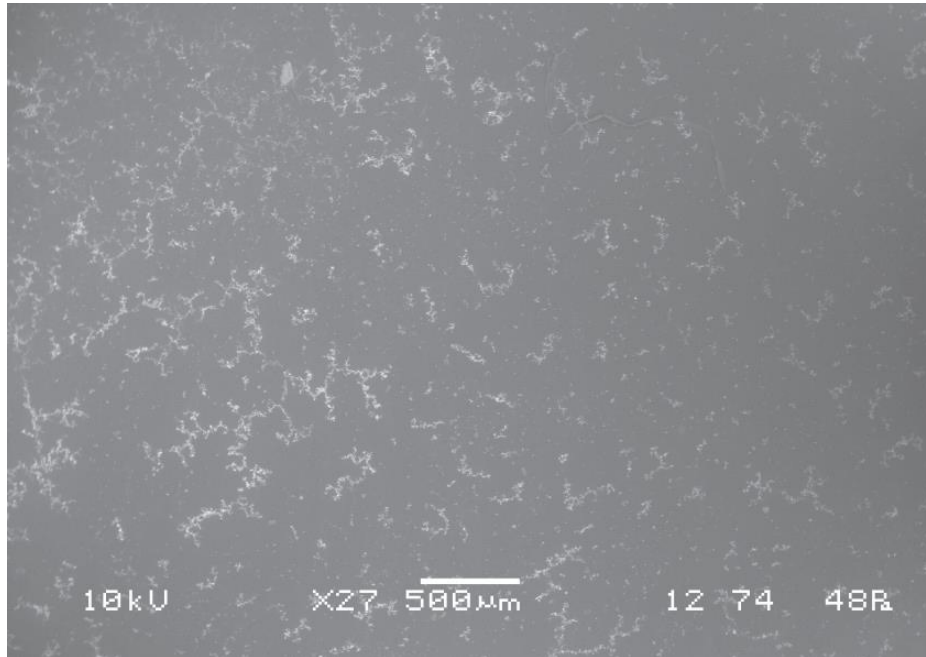


Fig. 7. Imagen SEM de la interfaz aire-polímero mostrando estructuras fractales de agregados de NPs de Au con diferentes estructuras jerárquicas en el polímero formado por reacción de DGEBA con DA.

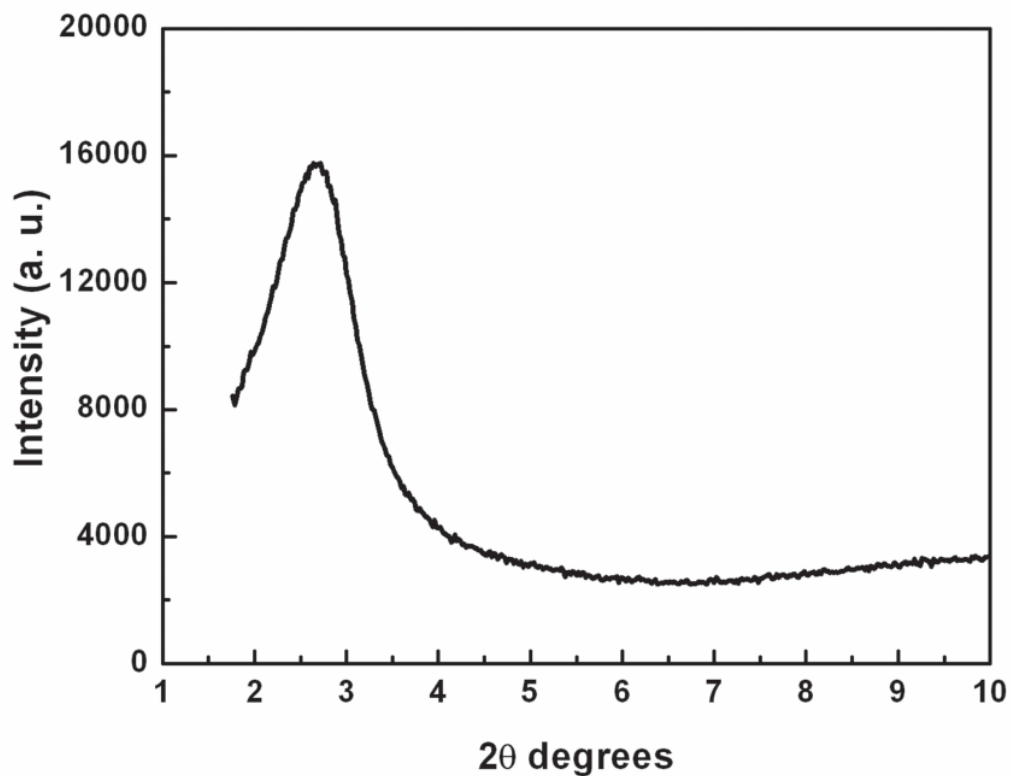


Fig. 8. Espectro de difracción de Rayos X en la región de bajos ángulos, del polímero formado por condensación hidrolítica del SSO sin NPs de Au.

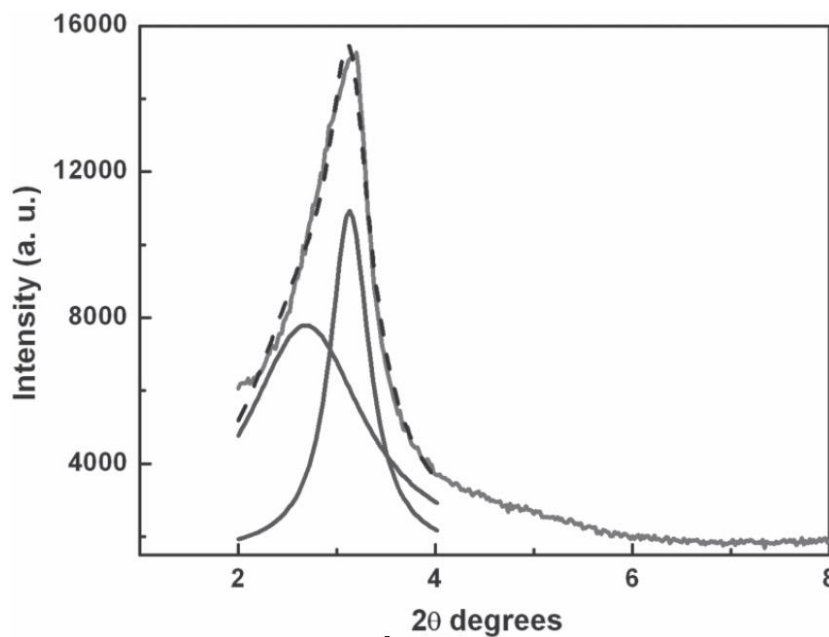


Fig. 9. Espectro de difracción de Rayos X en la región de bajos ángulos, del polímero formado por condensación hidrolítica del SSO durante 2 semanas, en presencia de 0.7 % p/p de NPs de Au.

condensación hidrolítica. El pico asimétrico presente a bajos ángulos fue deconvolucionado en 2 picos Lorentzianos: un pico ancho con un máximo a  $2q = 2.686^\circ$  y un pico más angosto con un máximo a  $2q = 3.126^\circ$ . El primero está ubicado exactamente en la posición del pico observado para el SSO puro por lo que puede ser asignado a asociaciones cola-cola de los grupos dodecilo del SSO en conformación totalmente extendida. El segundo pico representa un orden local en los agregados de NPs segregadas de la solución. Como se discutirá en la próxima sección, para una red cristalina formada por NPs de Au de aproximadamente 2 nm de diámetro se espera un cristal coloidal estructurado como una red cúbica centrada en el cuerpo (bcc) [25]. Asignando el pico de dispersión observado a  $2q = 3.126^\circ$  a la primera reflexión permitida (110) en la estructura bcc, puede calcularse la distancia centro-centro entre partículas vecinas mediante:  $D = (3/2)1/2l/(2\text{sen}q) = 3.46 \text{ nm}$  ( $l = 0.154 \text{ nm}$  es la radiación  $K\alpha$  del Cu) [25]. Restando la distancia ocupada por los ligandos orgánicos compactados entre 2 partículas = 1.6 nm [25], se obtiene un diámetro de partícula de 1.86 nm, muy próximo al promedio del valor experimental. Esto indica que en este sistema no ha habido una coalescencia de las NPs de Au.

Cristales coloidales fueron observados en imágenes obtenidas por HRTEM. A modo de ejemplo, la Fig. 10 muestra un cristal coloidal de aproximadamente 20 nm de diámetro, aislado en el interior de la matriz polimérica. Diámetros típicos de los cristales coloidales variaron en el rango de 10 nm a 30 nm.

Como en el sistema anterior, se observaron aglomerados de cristales coloidales en la superficie polimérica. La concentración superficial y estructura de los agregados coloidales dependió fuertemente de la velocidad de evaporación del solvente. La Fig. 11 muestra imágenes SEM obtenidas con distinto grado de magnificación, de la interfaz aire-polímero para un SSO conteniendo 0.7% p/p de NPs de Au obtenido por evaporación lenta del solvente. Se observa una distribución relativamente uniforme de partículas esféricas de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de diámetro. Se observa también una fracción menor de partículas más pequeñas y un principio de asociación entre partículas formando asociaciones de pocas partículas. Por lo tanto, en forma análoga al sistema

anterior, los pequeños cristales coloidales se asocian originando micropartículas como estructura primaria, no observándose asociaciones de muchas partículas.

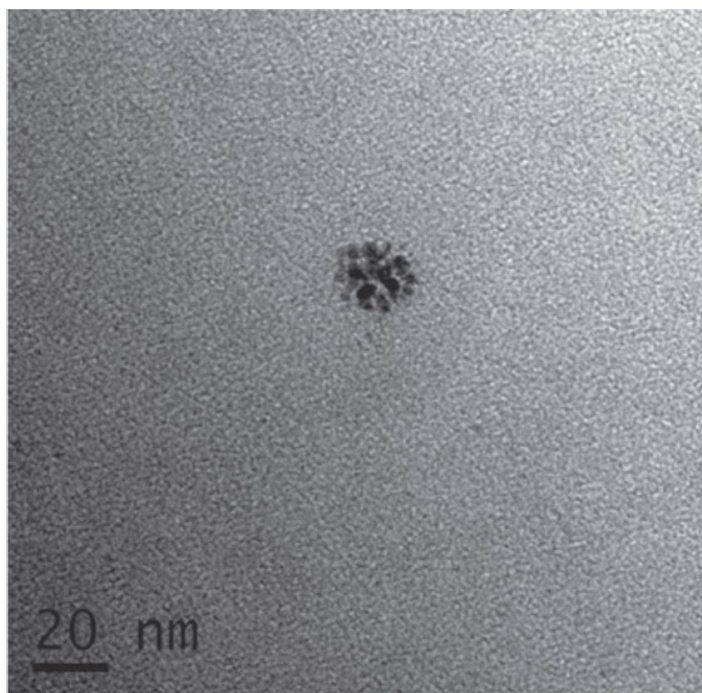


Fig. 10. Imagen obtenida por HRTEM de un cristal coloidal en la matriz de SSO conteniendo 0.11% p/p de NPs de Au.

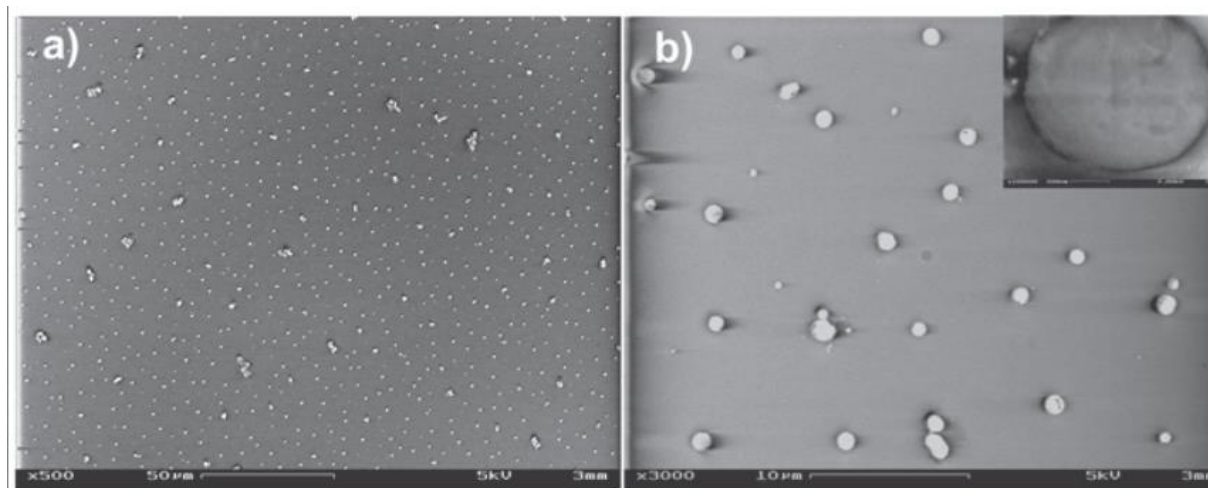


Fig. 11. Imágenes SEM de la interfaz aire-polímero de una película de SSO conteniendo 0.7% p/p de NPs de Au, obtenida por evaporación lenta del solvente (4 semanas).

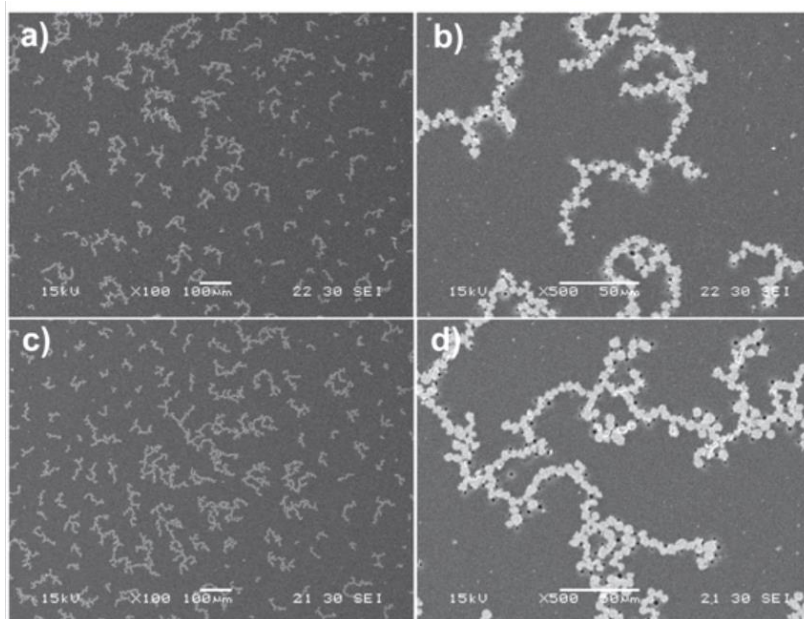


Fig. 12. Imágenes SEM de la interfaz aire-polímero de una película de SSO conteniendo NPs de Au, formada por evaporación rápida del solvente (2 semanas); las imágenes a) y b) corresponden a un sistema conteniendo 0.3% p/p de NPs de Au y las c) y d) a un sistema conteniendo 0.5% de NPs de Au.

La situación cambia radicalmente cuando la velocidad de evaporación del solvente es más rápida (películas formadas en 2 semanas). La Fig. 12 muestra imágenes SEM de la interfaz aire-polímero de una película de SSO conteniendo NPs de Au, formada por evaporación rápida del solvente (2 semanas); las imágenes a) y b) corresponden a un sistema conteniendo 0.3% p/p de NPs de Au y las c) y d) a un sistema conteniendo 0.5% de NPs de Au. Se observan agregados fractales de partículas esféricas de diámetros aproximados de 5 nm para el sistema conteniendo 0.3% p/p de NPs de Au, y de 8 nm para el sistema con 0.5% de NPs de Au.

La Fig. 13 muestra una micropartícula de 1.5  $\mu\text{m}$  de diámetro presente en la superficie de el SSO conteniendo 0.7% p/p de NPs de Au, obtenido por evaporación lenta del solvente. La micropartícula posee una cubierta compacta, presumiblemente constituida por el SSO condensado. En su interior se observa una aglomeración de cristales coloidales de unos 20-30 nm de diámetro. Esto indica que las micropartículas primarias presentes en la superficie resultan del agregado de cristales coloidales.

En la próxima sección se discuten los factores que afectan los distintos niveles de organización jerárquica de las NPs de Au, observados en ambos sistemas.

## Discusión

La dispersión de NPs de distinto tipo estabilizadas con cadenas alquílicas (grupos dodecilo en el presente trabajo), requiere usar solventes compatibles con las mismas. En este trabajo se seleccionaron dos solventes reactivos: DGEBA-DA y un SSO puenteado, ambos conteniendo grupos dodecilo en su estructura. La estrategia resultó adecuada permitiendo formar dispersiones estables de NPs de Au en esos solventes. En el caso de DGEBA-DA la solución se formó calentando a la temperatura de polimerización (100  $^{\circ}\text{C}$ ). De este modo, la reacción de polimerización se efectuó sin agregado de solventes. Por el contrario, en el caso del SSO puenteado fue necesario el agregado de THF como solvente. En este caso la reacción de polimerización

(condensación hidrolítica) se llevó a cabo en presencia de solvente a temperatura ambiente.

En ambos sistemas se produjo la segregación de las NPs de Au de la matriz polimérica en el curso de la polimerización. El origen primario de esta separación de fases es la disminución de la contribución entrópica a la energía libre de mezcla, producida por el aumento del tamaño promedio del solvente reactivo (formación de un polímero) [20]. Factores adicionales que contribuyen a la separación de fases son las asociaciones cola-cola de grupos dodecilo entre cadenas del polímero y la evaporación del solvente en el caso del SSO puenteado.

Una vez que las nanopartículas primarias forman una fase secundaria en la matriz polimérica, tiene lugar un proceso de cristalización precedido o no por un proceso de coalescencia de las NPs. El proceso de coalescencia controlada de NPs de Au en solución ha sido descrito en la literatura [26, 30]. Básicamente este proceso requiere una estrategia de calentamiento que produce una desorción parcial de las cadenas orgánicas que estabilizan las NPs, seguida de la coalescencia de los núcleos desnudos y la re-adsorción de las cadenas orgánicas para estabilizar las NPs generadas. Este proceso requiere una concentración elevada de las NPs en solución, hecho que en nuestro caso se cumple al producir una fase separada rica en NPs. Además se requiere la presencia de cadenas hidrofóbicas en el solvente para estabilizar transitoriamente los núcleos desnudos de las NPs, condición que se cumple con los monómeros de partida seleccionados. Empleando este procedimiento, NPs de Au estabilizadas con dodecanotiol con un diámetro promedio de 2.0 nm (80% de la población en el rango de 1.5 – 2.5 nm), fueron convertidas en una población con un diámetro promedio de 5.2 nm (90% de la población con diámetros en el rango de 5.7-6.7 nm) [26]. La coalescencia produce una mayor uniformidad en los tamaños de las NPs lo que facilita la formación de cristales coloidales. En nuestros sistemas sólo se observó coalescencia en el sistema polimerizado a 100 °C (DGEBA-DA) y no se observó en el sistema polimerizado a temperatura ambiente, en consonancia con la necesidad de una etapa de calentamiento para producir la desorción de los ligandos orgánicos estabilizantes de las NPs. Es interesante remarcar que para el sistema DGEBA-DA la distribución inicial de NPs de Au de 2 nm de diámetro promedio, fue reconvertida a una distribución con un diámetro promedio de partícula (presente en los cristales coloidales) de 5.24 nm. Existe una coincidencia notable entre los valores obtenidos produciendo la coalescencia en solución o en el curso de una polimerización. Probablemente, el tamaño de 5.2 nm para el núcleo de las NPs corresponda a un número de átomos de Au que permite lograr una partícula quasi-esférica relativamente estable.

Producida o no la coalescencia, en ambos sistemas se observa la formación de cristales coloidales por el ordenamiento de las NPs en redes cristalinas. El tipo de red producida depende del valor del siguiente parámetro:  $c = 2L/D_{\text{núcleo}}$ , donde L es el tamaño del ligando orgánico en conformación todo-trans (totalmente extendido) y  $D_{\text{núcleo}}$  es el diámetro del núcleo metálico [25]. Para cadenas de dodecilo el valor de L = 1.6 nm. Para las NPs presentes en el sistema DGEBA-DA, luego de la coalescencia, el valor de  $c = 0.61$ . Para las NPs presentes en el SSO, el valor de  $c = 1.6$ . Para bajos valores de  $c$  se espera la formación de una red hexagonal (hcp), en concordancia con lo observado experimentalmente. Al aumentar el valor de  $c$  la red hexagonal da paso a una red cúbica centrada en las caras (fcc) y luego a una red cúbica centrada en el cuerpo (bcc) [25]. La formación de la red bcc para el sistema de mayor valor de  $c$  está de acuerdo con esta tendencia.

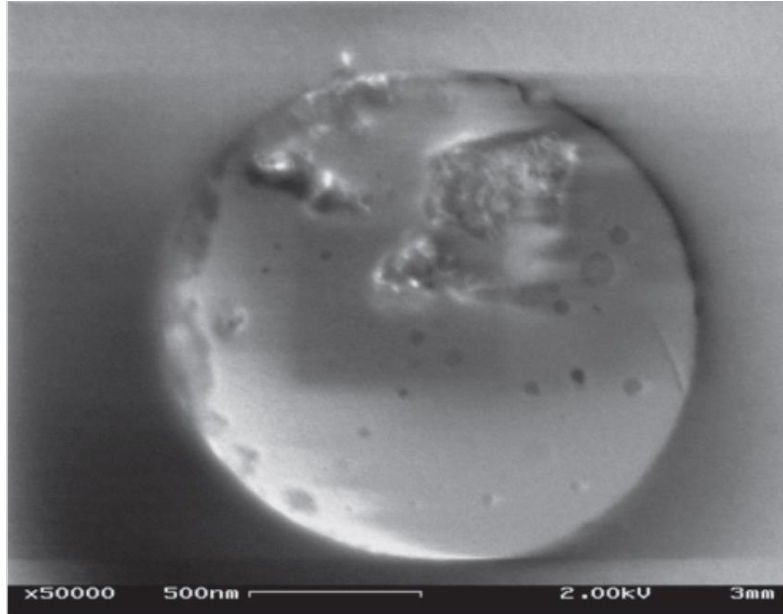


Fig. 13. Micropartícula de 1.5 μm de diámetro presente en la superficie del SSO conteniendo 0.7% p/p de NPs de Au, obtenido por evaporación lenta del solvente; en su interior se observa una aglomeración de cristales coloidales de unos 20-30 nm de diámetro.

Una gran fracción de los cristales coloidales formados migra hacia la interfaz aire-polímero, disminuyendo la energía libre del sistema. La cuantificación de la disminución de la energía libre está descrita por la siguiente ecuación [31]:

$$\Delta E = - (\pi r^2 / \gamma_{\text{aire-P}}) [\gamma_{\text{aire-P}} - (\gamma_{\text{CC-P}} - \gamma_{\text{aire-CC}})]^2 \quad (1)$$

En la ec. (1),  $\Delta E$  representa el cambio de energía libre del sistema,  $r$  es el radio de los cristales coloidales,  $\gamma$  representa la energía interfacial y los subíndices P y CC representan al polímero y al cristal coloidal, respectivamente. Obsérvese que la disminución de energía libre se incrementa con el cuadrado del radio del cristal coloidal.

El siguiente proceso es el agregado de los cristales coloidales que migraron hacia la interfaz, formando partículas compactas de tamaño micrométrico. El agregado de partículas coloidales sigue leyes universales que presentan 2 regímenes extremos [32]: agregación coloidal limitada por reacción (RLCA) y agregación coloidal limitada por difusión (DCLA). RLCA tiene lugar en presencia de una pequeña fuerza repulsiva entre las partículas coloidales, de modo que la velocidad de agregación está limitada por el tiempo necesario para que 2 partículas superen la barrera repulsiva por agitación térmica. DCLA ocurre en ausencia de fuerzas repulsivas entre las partículas que se agregan, de modo que la velocidad de agregación de 2 partículas está limitada por el tiempo necesario para que 2 partículas se encuentren por difusión. La estructura de los agregados formados en ambos regímenes es fractal. RLCA forma partículas compactas mientras que DCLA conduce a agregados abiertos [32].

En los sistemas analizados en este trabajo ocurren ambos tipos de agregación coloidal por un proceso en serie. Los cristales coloidales que migraron hacia la interfaz se aglomeran por un proceso RLCA conduciendo a micropartículas compactas recubiertas por el polímero. Estas micropartículas se aglomeran luego por un proceso DCLA conduciendo a las estructuras fractales abiertas con las que culmina el proceso de agregación jerárquica de las NPs de Au.

## Conclusiones

Se analizaron los procesos involucrados en el autoensamblado de NPs de Au para generar estructuras fractales en interfaces polímero-aire. La secuencia de procesos involucra: a) la separación de fases inducida por polimerización, autoasociación de cadenas dodecilo y evaporación del solvente (cuando la polimerización se lleva a cabo en solución); b) la eventual coalescencia de las NPs segregadas (cuando la polimerización se lleva a cabo a temperaturas altas); c) la cristalización de las NPs formando cristales coloidales de diámetros comprendidos entre las decenas y las centenas de nm; d) la migración de los cristales coloidales hacia la interfaz polímero-aire; e) la aglomeración de los cristales coloidales por un proceso RCLA, formando micropartículas compactas; f) la aglomeración de las micropartículas compactas formando estructuras fractales abiertas por un proceso DCLA (morfología final observada).

El control de algunas de las etapas descritas permitiría obtener morfologías deseadas para distintas aplicaciones (por ejemplo, percolación de la estructura fractal bidimensional para generar películas poliméricas antiestáticas). Un ejemplo de este control se ilustró cambiando la velocidad de evaporación del solvente en las películas basadas en el SSO. Para velocidad de evaporación lenta se obtuvo una baja concentración de micropartículas en la interfaz, con lo que el proceso terminó en la anteúltima etapa (RCLA). Para velocidad de evaporación rápida se observó una alta migración de cristales coloidales hacia la interfaz conduciendo a micropartículas de mayor tamaño y la formación de estructuras fractales abiertas por el mecanismo DCLA. La diferencia de comportamientos podría ser atribuida a diferencias en la conversión en la reacción de polimerización en el momento en que se produce la separación de fases (primera etapa del proceso). En el sistema de evaporación lenta del solvente, las NPs continúan en una solución estable hasta mayores avances en la reacción de polimerización. Cuando ocurre la separación de fases y se forman cristales coloidales, éstos encuentran un medio muy viscoso (por el mayor grado de conversión en la formación de la estructura polimérica) que dificulta la migración hacia la interfaz. De este modo, pueden determinarse las morfologías finales presentes en la interfaz controlando la velocidad de evaporación del solvente.

## Referencias

- [1] A. P. Alivisatos, *Science* 271, 933 (1996).
- [2] M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* 105, 3358 (2001).
- [3] L. M. Liz-Marzán & P. V. Kamat, Eds., *Nanoscale Materials*, Kluwer, Boston, 2003.
- [4] M. P. Pileni, Ed., *Nanocrystals Forming Mesoscopic Structures*, Wiley VCH, Weinheim, 2005.
- [5] R. Shenhar, T. B. Norsten & V. M. Rotello, *Adv. Mater.* 17, 657 (2005).
- [6] R. A. Vaia & J. F. Maguire, *Chem. Mater.* 19, 2736 (2007).
- [7] C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Shiang, S. E. Henrichs & J. R. Heath, *Science* 277, 1978 (1998).
- [8] G. R. Wang, L. Wang, Q. Rendeng, J. Wang, J. Luo & C. Zhong, *J. Mater. Chem.* 17, 457 (2007).
- [9] S. Srivastava, B. L. Frankamp & V. M. Rotello, *Chem. Mater.* 17, 487 (2005).
- [10] D. I. Uhlénhaut, P. Smith & W. Caseri, *Adv. Mater.* 18, 1653 (2006).
- [11] J. L. Dormann, D. Fiorani & E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.* 98, 283 (1997).
- [12] M. El-Hilo, K. O'Grady & R. W. Chantrell, *J. Magn. Magn. Mater.* 114, 295 (1992).

- [13] C. E. Hoppe, F. Rivadulla, J. Vidal-Vidal, M. A. López-Quintela & J. Rivas, J. Nanosci. Nanotech. 8, 2883 (2008).
- [14] C. E. Hoppe, F. Rivadulla, M. A. López-Quintela, M. C. Buján, J. Rivas, D. Serantes & D. Baldomir, J. Phys. Chem. C 112, 13099 (2008).
- [15] A. Wakabayashi, Y. Sasakawa, D. Dobashi, & T. Yamamoto, Langmuir 22, 9260 (2006).
- [16] I. A. Zucchi, C. E. Hoppe, M. J. Galante, R. J. J. Williams, M. A. López-Quintela, L. Matějka, M. Slouf & J. Pleštil, Macromolecules 41, 4895 (2008).
- [17] M. L. Gómez, C. E. Hoppe, I. A. Zucchi, R. J. J. Williams, M. I. Giannotti & M. A. López-Quintela, Langmuir 25, 1210 (2009).
- [18] F. Shi, Z. Wang & X. Zhang, Adv. Mater. 17, 1005 (2005).
- [19] G. A. Baker & D. S. Moore, Anal. Bioanal. Chem. 382, 1751 (2005).
- [20] R. J. J. Williams, B. A. Rozenberg & J. P. Pascault, Adv. Polym. Sci. 128, 95 (1997).
- [21] E. R. Soulé, J. Borrajo & R. J. J. Williams, Macromolecules 40, 8082 (2007).
- [22] H. E. Romeo, M. A. Fanovich, R. J. J. Williams, L. Matějka, J. Pleštil & J. Brus, Macromolecules 40, 1435 (2007).
- [23] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin & R. Whyman, Chem. Commun. 801 (1994).
- [24] S. S. Soni, G. Brotons, M. Belour, T. Narayanan & A. Gibaud, J. Phys. Chem. B 110, 15157 (2006).
- [25] R. L. Whetten, M. N. Shafigullin, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, I. Vezmar, M. M. Alvarez & A. Wilkinson, Acc. Chem Res. 32, 397 (1999).
- [26] M. M. Maye, W. Zheng, F. L. Leibowitz, N. K. Ly & C. J. Zhong, Langmuir 16, 490 (2000).
- [27] M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C. J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans & R. W. Murray, Langmuir 14, 17 (1998).
- [28] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar & R. L. Whetten, J. Phys. Chem. B 101, 3706 (1997).
- [29] I. Hussain, Z. Wang, A. I. Cooper & M. Brust, Langmuir 22, 2938 (2006).
- [30] M. M. Maye & C. J. Zhong, J. Mater. Chem. 10, 1895 (2000).
- [31] S. Dubinsky, A. Petukhova, I. Gourevich & E. Kumacheva, Chem. Commun. 46, 2578 (2010).
- [32] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein & P. Meakin, Nature 339, 360 (1989).

Manuscrito recibido el 25 de junio de 2010.

Acceptado el 10 de agosto de 2010.



**III**

**ENTREGA DE LOS PREMIOS  
"ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS  
EXACTAS,  
FÍSICAS Y NATURALES"**

**- AÑO 2010 -**

## APERTURA DEL ACTO DE ENTREGA DE PREMIOS DEL AÑO 2010

*Eduardo H. Charreau*

Presidente de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

En primer lugar deseo agradecer nuevamente la hospitalidad de la Academia Nacional de Medicina que desde hace 15 años nos brinda este magnífico auditorio para realizar uno de los actos más trascendentales de nuestra academia cumpliendo con el mandato estatutario que establece dentro de las acciones para propender al desarrollo y difusión de las ciencias exactas, físicas y naturales y de sus tecnologías, otorgar premios, becas y otros medios de estímulo a la investigación científica y tecnológica.

La Academia comenzó a otorgar premios a científicos destacados en el año 1926. Desde 1992 al 2005, bajo un nuevo régimen se otorgaron hasta tres distinciones por cada una de sus secciones, (Ciencias Químicas de la Tierra y Biológicas, Ingeniería, Matemática, Física y Astronomía). En el año 2006 la Academia instituyó los Premios Estímulo en las distintas especialidades que conforman sus secciones otorgados a investigadores de hasta 40 años con méritos demostrados y que desarrollen sus trabajos en el país.

Este año nuevamente la Academia tiene el honor de entregar los premios Estímulo y Consagración “Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales” que para esta última categoría correspondieron a las especialidades: Tecnología de Alimentos por la Sección Ingeniería, Astronomía por la Sección Matemática, Física y Astronomía y Ciencias de la Tierra por la Sección Ciencias Químicas de la Tierra y Biológicas y fueron patrocinados respectivamente por la Asociación Civil Danone para la Nutrición, la Salud y la Calidad de Vida, la Fundación para el Desarrollo Tecnológico y la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Agradecemos la presencia en este acto del Ing. Ricardo Weill, Director de Investigaciones y Desarrollo de Danone Argentina y del Dr Alberto Pignotti, Presidente de la Fundación para el Desarrollo Tecnológico.

La entrega de estos Premios, se realiza nuevamente en momentos de crecimiento del sector científico argentino, y como lo he mencionado en otras oportunidades, esta Academia aplaude la creación de un Ministerio de Ciencia y Tecnología como lo hizo cuando promovió el nacimiento del CONICET y apoyará sin restricciones, con la experiencia de sus miembros, al conjunto de objetivos nacionales que inteligentemente diseñados integren un sistema que conduzca al crecimiento del sector científico tecnológico y por ende al progreso de la Nación.

Es de esperar que el esfuerzo gubernamental de apoyar el desarrollo científico tecnológico nacional observado en los últimos años se siga consolidando y que los programas exitosos que la Academia esta llevando a cabo a nivel nacional e internacional a saber: mejoramiento e integración del aprendizaje de las ciencias, energía sustentable, agua para las Américas: desafíos y oportunidades, como así también que se continúe actualizando el apoyo al Instituto de Botánica Darwinion de doble dependencia con el CONICET.

Se ha ido constituyendo en costumbre aprovechar esta ocasión tan especial para divulgar actividades y agradecer a nuestros benefactores. Por cuanto deseo agradecer la donación por parte de la Ingeniera Mastronardi de tres nuevas becas “*In Libris Carpe Rosam*”, en homenaje a los hermanos Marcelo y Paulo Barroso Mastronardi, destinadas a estudiantes de la Universidad de Buenos Aires menores de 22 años que cursen las licenciaturas en Matemática y en Ciencias Biológicas y también nuevamente la beca Eduardo Gros para alumnos de Ciencias Químicas con fondos donados por la familia de este ex Presidente de la Academia.

Agradezco también, la generosidad de las Fundaciones Simmens y Fortabat por patrocinar actividades de la Academia y al Ministerio de Ciencia Tecnología e Innovación Productiva y a su Dirección

de Relaciones Internacionales por la ayuda recibida para solventar las actividades internacionales realizadas como así también la contribución otorgada para la puesta en valor del edificio de la Casa de las Academias, nuestra sede.

No puedo terminar los agradecimientos sin mencionar al CONICET principal sostenedor del IBODA nuestro Instituto de botánica y también por su apoyo para la realización de la reunión anual de los puntos focales del Programa de Aguas de la Red Interamericana de Academias de Ciencias.

Cabe mencionar que uno de los aspectos de mayor importancia para nuestra academia es el reconocimiento a la excelencia.

Para lograrlo una de nuestras finalidades es 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 Científica Nacional.

La Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales entrega hoy distinciones a un grupo selecto de científicos, acreedores del reconocimiento público por su dedicación a la creación intelectual, permitiendo de esta forma considerar el esfuerzo que no siempre se ha visto secundado con el reconocimiento adecuado.

Basta observar los nombres de las figuras distinguidas para asegurar que si hubo déficit material abundó sin embargo quienes contribuyeron con talento y acciones trascendentes. La valorización del recurso humano debiera ser prioritaria.

Es por eso que cuando Instituciones como la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, consustanciada con la historia misma de las Ciencias, con su evolución y progreso, otorga distinciones como las que hoy se entregan, premiando reconocimientos no buscados, la satisfacción y el halago que se puede sentir es rápidamente superado por el compromiso que ello impone para los beneficiarios. Enfatizo el término “distinciones no buscadas”, porque la presentación no admite la auto postulación y el prestigio que esta distinción ha alcanzado proviene de la rigurosa selección de los candidatos por jurados prestigiosos, que analizan las presentaciones realizadas por mas de un centenar de Instituciones.

La medalla de la Academia que acompaña a estos premios, lleva grabado su recientemente creado logotipo con alegorías varias que representan el estudio, la dedicación y el logro obtenido por los señores investigadores que reciban la distinción.

El globo terráqueo, un texto, el compás, un diploma y orlas de triunfo son a nuestro juicio, símbolos adecuados para el propósito encomendado pues hablan de la universalidad de la Ciencia como base intelectual del desarrollo, la imprescindible presencia del libro como factor de acompañamiento en el estudio y también las demás figuras que se refieren a la exactitud en los procesos y finalmente el éxito como consecuencia de la entrega en la tarea realizada.

Los Premios Estímulo conllevan año a año el nombre de algún académico, científico o tecnólogo de reconocido prestigio. Este año en conmemoración del bicentenario de la Patria, se seleccionaron figuras señeras de la colonia que iniciaron actividades conexas con nuestra Academia y a quienes se referirá seguidamente el Académico Baran.

Como surge de la denominación de estos premios la Academia espera que sirvan como estímulo para que continúen en la trayectoria brillante y talentosa que han sabido conquistar por su inteligencia y capacidad y sin duda también por su perseverancia, dedicación y sacrificio.

Nuestro cálido reconocimiento a los Doctores Vera Alejandra Alvarez, Gabriela de la Puente y Pedro Marcelo Julian por la Sección Ingeniería, Pedro Morin , Santiago Andres Grigera y Cesar Bertucci

por la Sección Matemática Física y Astronomía y Omar Azzaroni, Andrés Folguera Telichevsky y Hugo Hector Ortega por la Sección Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas

El Premio Consagración es el reconocimiento para aquellos cuya función fue ser maestros y consejeros de la vida y son merecedores del reconocimiento público también por sus contribuciones y personalidades gravitantes en el campo científico.

En esta oportunidad se otorgan en la Sección de Ingeniería a la Dra Ingeniera Noemí Elisabet Zaritzky, en la Sección de Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas al doctor Walter Vargas y en la Sección de Matemática, Física y Astronomía al doctor Igor Felix Mirabel.

Todos han ejercido sin renunciamentos el recurso de pensar, de interpretar la ciencia como un quehacer de la realidad social, de interesarse por las cosas y la comunidad haciendo volar el pensamiento.

El lauro que hoy reciben va más allá del pergamino que lo atestigua. Es el logro de una elección de vida. Es todo y sólo honra.

A todos los investigadores distinguidos mis sinceras felicitaciones y a los aquí presentes mi agradecimiento.

*Presentación realizada el 1 de diciembre de 2010.*

## HOMENAJE A ALGUNOS DE LOS PRECURSORES DE LAS CIENCIAS EN EL RÍO DE LA PLATA, EN EL AÑO DEL BICENTENARIO DE LA REVOLUCIÓN DE MAYO

*Enrique J. Baran*

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

Una de las misiones importantes de las Academias Nacionales es la de preservar y mantener vigentes a través de su accionar y de sus actividades los grandes momentos y hechos históricos relacionados a las disciplinas que ellas cultivan y representan en el ámbito de la Cultura nacional.

A lo largo de este año del Bicentenario de la Revolución de Mayo hemos reflexionado reiteradamente acerca del papel que han tenido las Ciencias Exactas y Naturales, así como sus aplicaciones tecnológicas en el desarrollo y consolidación de nuestra Patria.

Por estas razones, en la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales hemos pensado que una forma muy especial de adherir a este magno acontecimiento era la de evocar y recordar, aunque sea brevemente, a algunos de los hombres cuya obra y cuyo accionar se pueden relacionar al inicio de estas actividades entre nosotros. Consecuentemente, se decidió que este año nuestros Premios Estímulo llevaran los nombres de algunos de estos precursores.

Hacia la época en que se produjo la Revolución de Mayo, la situación de las Ciencias en el Río de la Plata era, de alguna manera, un reflejo del estado de las mismas, no sólo en España sino también en toda Europa. Pero el desarrollo y avance de las Ciencias en el Nuevo Mundo tuvo sus propias características y peculiaridades. España fue siempre muy generosa en la apertura de sus tierras y colonias de ultramar a todos los hombres del Mundo que quisieran establecerse en ellas. De forma tal que estas tierras fueron, ya desde principios del siglo XVI, un verdadero crisol de razas, lo que generó la simultánea existencia de una gran variedad de ideas y de experiencias que se mezclaron e intercambiaron y dieron lugar a corrientes de pensamiento y a estructuras mentales sumamente particulares y valiosas.

Esta realidad también explica por que en algunas actividades culturales, las colonias llegaron a superar a la misma Metrópoli. Y en particular, en lo que respecta al Río de la Plata, algunas disciplinas científicas adquirieron un desarrollo como jamás habían logrado en España. Así, por ejemplo, mientras que allí los observatorios astronómicos tenían escasa importancia, desde fines del siglo XVII y principios del XVIII alcanzaron aquí una pujanza y desarrollo que aún hoy nos asombran y un libro de astronomía, elaborado tras largos años de pacientes estudios y observaciones, por un jesuita criollo, logró a partir de 1744 un rápido e importante reconocimiento internacional.

Asimismo, tanto aquí como en otras regiones del Continente la labor de numerosos misioneros europeos, pertenecientes a diferentes órdenes religiosas, muchas veces con excelente formación universitaria, significó el inicio de numerosas y variadas actividades científicas y tecnológicas.

Y como una consecuencia directa de estos esfuerzos, las teorías y trabajos de Newton, Copérnico y Kepler, pero también los de Galvani, Volta y Lavoisier alcanzaron creciente difusión y se conocían y discutían en los ámbitos ilustrados de las colonias.

Por otro lado, el descubrimiento de un nuevo Continente tan vasto y amplio como éste abrió toda clase de novedosas e interesantes perspectivas. Por una parte se transformó en un terreno fértil para aventureros, que buscaban aquí tesoros y riquezas o, simplemente, venían al Nuevo Mundo sedientos de aventuras o de ansias de poder. Pero, por otro lado, se hizo también rápidamente evidente que este Nuevo Mundo contenía toda clase de novedosas especies de plantas, animales y minerales, además de pobladores con un muy variado grado de civilización, todo lo que despertó también el entusiasmo de muchas mentes preparadas e ilustradas, sedientas de saber y de conocer todo lo que este Nuevo Mundo encerraba y prometía.

Si miramos ahora nuevamente nuestro programa y el nombre de los Premios y comenzamos a indagar brevemente en la historia asociada a esos nombres veremos que la de muchos de ellos tiene diversos aspectos comunes. La gran mayoría fueron miembros de la Compañía de Jesús y actuaron en el Río de la Plata durante el siglo XVIII. Cuando en 1767, Carlos III decidió la expulsión de los jesuitas de las colonias americanas todos estos hombres debieron dejar las colonias y regresar a Europa. En los años subsiguientes, la gran mayoría de los expulsados se dedicó a ordenar y a clasificar sus escritos y memorias, originando una rápida y creciente difusión de informaciones, estudios y publicaciones vinculadas a nuestro Continente.

De todas maneras, y como habitualmente ocurre, encontramos también algunas excepciones interesantes a estas generalizaciones. Así, Álvaro Alonso Barba, desarrolló sus actividades durante la primera mitad del siglo XVII, Tadeo Haenke y Martin Jose de Altolaquirre no pertenecían a ninguna orden religiosa y el padre Buenaventura Suárez falleció antes de la expulsión de los jesuitas.

Por otro lado, muchos de estos hombres, no eran especialistas en una Ciencia o disciplina determinada en el sentido en el que estamos habituados actualmente sino que deben ser considerados como “naturalistas” en el más amplio sentido de la palabra. Es decir, científicos interesados en la Naturaleza como un conjunto y como un todo y que todavía alcanzaban a tener una visión global de ella y de las interrelaciones que podían establecerse entre todos los reinos naturales.

Miremos ahora un poco más de cerca quienes eran y con qué disciplinas y actividades estuvieron relacionados estos precursores y pioneros a los que hoy estamos homenajeando.

La figura de **Tomás Falkner** es singularmente importante para el desarrollo de la Ciencia y, en particular, para el de la Matemática en el Río de la Plata. Nació en un hogar calvinista de Manchester, en 1702. Estudió Medicina en Edimburgo y también se relacionó con Newton, de quien fue alumno y amigo, y a quien admiraba profundamente, transformándose en un infatigable propagandista de sus escritos y teorías. Al finalizar sus estudios, la Royal Society de Londres lo comisionó para que viajara al Río de la Plata para estudiar las características y propiedades medicinales de plantas americanas. Se empleó como médico a bordo de un navío negrero, llegando a Buenos Aires en 1730. Poco después cayó gravemente enfermo, trabando sólida amistad con un sacerdote jesuita que lo socorre y que posteriormente lo convence de abjurar del calvinismo e integrarse a la Compañía de Jesús. Realizó su noviciado en Córdoba, ordenándose en 1739 y ejerciendo continuamente la Medicina. También actuó activamente en el ámbito de la Universidad de Córdoba donde dio a conocer las ideas y teorías matemáticas más modernas de la época y probablemente haya ayudado también a fundamentar allí la importancia de la experimentación científica. Al terminar su preparación sacerdotal recorre como médico y misionero diversas regiones del

norte de nuestro país, trabando amistad con Gaspar Juárez, otro de nuestros homenajeados de hoy. Luego se le encomendó, conjuntamente con el jesuita español José Cardiel, intentar establecer reducciones al sur del Río Salado. Fruto de esta actividad fue la creación de la misión de Nuestra Señora del Pilar de Puelches, al NE de la Laguna de los Padres, en las cercanías de la actual ciudad de Mar del Plata, en 1747. Esta experiencia se inició muy auspiciosamente, ya que la misión creció rápidamente, pero fue de corta duración ya que seis años más tarde debió ser abandonada ante reiterados ataques de los pampas, quienes finalmente la destruyeron.

Finalizado este emprendimiento, Falkner volvió al norte, viajando por diversas regiones de Santa Fé, retornando luego otra vez a Córdoba donde, entre 1756 y hasta 1767, volvió a impartir cursos de Matemática en la Universidad. Asimismo, llegó a gozar de justa y merecida fama por sus conocimientos médicos y por su habilidad en el arte de curar.

Además, durante todos sus viajes, fue un activo y atento observador, recogiendo muestras de la flora y fauna autóctonas. Incluso, fue el primero en encontrar y describir los restos de un gliptodonte en las riberas del Paraná. Después de la expulsión de los jesuitas retornó a Inglaterra donde se incorporó a la Provincia inglesa de la Compañía, prestando servicios en ella hasta su muerte, acaecida en 1784. Ya en Inglaterra elaboró numerosos escritos sobre diversos aspectos de nuestra región aunque lamentablemente la mayor parte de ellos se perdieron, y sólo se los conoce a través de menciones de sus contemporáneos. Lo que se ha conservado es su *Descripción de la Patagonia y de las Partes Contiguas de la América del Sur*, que fue publicada en 1774 y que incluye también algunos estudios de plantas de otras regiones, por ejemplo de Santiago del Estero y Corrientes. Esta obra despertó un gran interés en toda Europa y fue traducida al alemán (1775) y al francés (1785), y constituye el primer intento de encarar una descripción detallada y metódica del vasto territorio pampeano-patagónico y de sus habitantes.

El jesuita santafesino **Buenaventura Suárez**, nacido en 1679 y descendiente directo de D. Juan de Garay por línea materna, es otra figura central en el desarrollo de la Matemática y la Astronomía del Nuevo Mundo. Se formó primeramente en su ciudad natal y luego en la Universidad de Córdoba y nunca salió del país. Este científico criollo, a pesar del ambiente limitado en que se formó y de las dificultades técnicas y prácticas que tuvo que superar, llegó a realizar observaciones y estudios que fueron justamente admirados en los más exigentes círculos científicos mundiales. En la reducción guaraníca de San Cosme y Damián, y a partir de 1706, construyó personalmente, y con la ayuda de los indios, el primer instrumental observacional que pudo utilizar para sus estudios de los satélites de Júpiter, la trayectoria de Venus y los anillos de Saturno. Aparte de instalar su observatorio, Suárez publicó una serie de Tablas Astronómicas, Anuarios y Calendarios, así como notas sobre sus observaciones astronómicas, algunos de los cuales fueron publicados en la imprenta de las misiones jesuíticas, que había empezado a funcionar a partir de 1700. El padre Suárez logró también mantener continuados contactos e intercambio de información con otros centros astronómicos alrededor del Mundo, donde sus estudios y observaciones eran altamente apreciados. Asimismo, fue también un apasionado difusor de los escritos newtonianos en la región.

Pero su obra fundamental fue el célebre *Lunario de un siglo*, que abarca los 101 años que van desde 1740 hasta 1841, una obra en la que se analizan las conjunciones y oposiciones de la luna con el sol, y se predicen eclipses de sol y de luna y otras anomalías celestes. Esta obra, que tuvo enorme impacto no sólo en América sino también en Europa, fue editada primeramente en 1744 y tuvo reediciones en 1748, 1751, 1759 y 1856, y dio al padre Suárez merecida fama y reconocimiento internacional, como consecuencia del cual sus

superiores consiguieron que se le proporcionara un instrumental más moderno y completo que fue traído de Inglaterra en 1745 y que pudo seguir utilizando hasta su muerte acaecida en 1750.

En relación al Premio en Física, hemos traído aquí el nombre de **Martín José de Altolaguirre** por una cuestión bastante peculiar. Nacido en Buenos Aires en 1736, llegó a ser un funcionario colonial muy importante, actuando en el Real Tribunal de Cuentas y fue un entusiasta de la modernización de los métodos de agricultura. Tenía un par de chacras en las afueras de la ciudad y dos quintas en la actual zona de Recoleta y en ellas se dedicaba a ensayar procesos de aclimatación de especies vegetales exóticas y se lo considera como el iniciador de los cultivos de lino y cáñamo en nuestra región. Incluso el Consulado, por iniciativa de Belgrano, dispuso en 1797 la siembra de varios lotes de lino en los terrenos de Altolaguirre para seguir desarrollando esta actividad.

En una de sus quintas, Altolaguirre tenía un pequeño laboratorio de química y una gran colección de aparatos para demostración y experimentación de física que su padre había traído de Europa. Había fundamentalmente instrumentos para experimentos ópticos y eléctricos cuya descripción llena más de treinta páginas e incluía más de 200 ítems. La existencia de un gabinete de esa magnitud en el Río de la Plata demuestra claramente que ya en los años previos a la Revolución de Mayo había aquí personas que se interesaban por las ciencias experimentales y que eran capaces de hacer importantes inversiones en ellas.

Luego de la muerte de su padre, Altolaguirre decidió vender esa colección y luego de largas y controvertidas discusiones la misma finalmente fue adquirida por el Colegio de Montserrat durante el año 1803. Los documentos que existen en torno a estas negociaciones son sumamente interesantes e ilustrativos ya que, por un lado muestran los conflictos que había en la Universidad de Córdoba entre los franciscanos (que habían quedado a cargo de la Universidad luego de la expulsión de los jesuitas) y el clero secular y, por otro, también ilustran los enfrentamientos entre opciones políticas y filosóficas vigentes en esos momentos de cambios sociales y culturales.

La industria metalúrgica en nuestra región fue, en general, bastante rudimentaria aunque alcanzó un sostenido desarrollo en el Alto Perú a partir del siglo XVII, especialmente alrededor de Potosí. Los procesos metalúrgicos fundamentales, así como los aspectos geológicos y mineralógicos básicos asociados a la explotación, procesamiento y obtención de metales eran bien conocidos en Europa a partir del clásico trabajo de Georg Agricola *De re Metallica*, publicado en 1556, del cual se supone que hubo, incluso, una edición española. Entre nosotros, el mejor exponente técnico de esta época lo constituye la obra *Arte de los Metales*, del padre **Álvaro Alonso Barba**, donde no sólo se reseñan los procesos utilizados localmente para la extracción y fundición de metales, sino también las características de los hornos empleados y de todas las herramientas y sistemas auxiliares utilizadas en estos procesos. Asimismo, contiene una importante cantidad de información sobre el procesamiento de oro, plata, cobre, plomo, estaño y antimonio y muchas de sus aleaciones. Este manual, impreso por primera vez en Madrid en 1640, alcanzó una gran difusión en Europa, donde aún durante el siglo siguiente fue traducido al francés (1730), alemán (1739) e inglés (1764), y con el correr del tiempo llegó a denominarse simplemente *Código Minero*, debido a la aceptación general que había alcanzado y a su prolongada influencia en las actividades extractivas y metalúrgicas durante más de dos siglos.

Fue gracias a los trabajos de Barba, que en el Alto Perú se logró implantar definitivamente el método conocido como *cazo y cocimiento* (amalgamación en caliente), y en los primeros años del siglo XVIII había miles de hornillos en las laderas del Cerro de Potosí y



zonas aledañas produciendo todos ellos, con muy pocos gastos, abundante cantidad de plata muy pura.

Los constructores que actuaron en la época colonial usualmente eran en forma simultánea, no sólo los constructores sino también los arquitectos e ingenieros de sus obras. En este sentido hubo dos nombres importantes en la Buenos Aires colonial, **Andrés Blanqui** y Juan Bautista Prímoli que si bien estuvieron juntos en muy pocas oportunidades, más de una obra iniciada o planeada por uno de ellos fue desarrollada o terminada por el otro. El padre Blanqui fue el constructor del Cabildo de Buenos Aires (cuyo diseño arquitectónico perteneció precisamente a Prímoli), de la Iglesia de San Francisco, de la Iglesia y Colegio de Belén (la actual Iglesia de San Telmo) y de la hermosa Catedral de Córdoba, iniciada también por Prímoli, y también participó de una de las reconstrucciones de la Catedral porteña.

Pero ahora lo estamos recordando fundamentalmente por otra de sus multifacéticas actividades, relacionadas con la elaboración de materiales de construcción. Ya que hacia mediados de 1720 el padre Blanqui dirigió la instalación y puesta en funcionamiento en la zona de La Calera, cercana a la ciudad de Córdoba, de un horno de cal para cubrir las necesidades de las obras que los jesuitas venían realizando en esa región y aprovechando los ricos y extensos depósitos de calizas de esa zona. Y, en los años posteriores, se ha documentado la existencia de hasta tres hornos de cal operando simultáneamente en ese mismo lugar.

Otra figura muy interesante es la del jesuita español **Ramón María Termeyer** (1737-1814) y que misionó entre los indios mocovíes, en la actual provincia de Santa Fé, en parte junto a otro importante misionero jesuita, el padre Florián Baucke. Existen algunos indicios de que el padre Termeyer hizo inicialmente diversos esfuerzos para introducir en la región el gusano de seda y posteriormente encaró entusiastamente el estudio de arañas santafesinas y chaqueñas, tema este que lo apasionó durante el resto de su vida, ya que siguió estudiando a las arañas también en Italia, país en el que se radicó luego de la expulsión de los jesuitas, y donde sus estudios entomológicos empezaron a ser muy apreciados. Pero aquí lo estamos recordando por otra actividad no menos interesantes como lo fueron sus experimentos y estudios de electricidad animal, encarados con las anguilas del Río Saladillo, un afluente del Paraná cercano a su misión. Este era un tema que había despertado un cierto interés en Europa y del que se ocuparon varios miembros de la Royal Society durante años, y un trabajo central sobre el tema fue publicado por Walsh en 1773. Y si bien Termeyer publicó los resultados de sus propias observaciones recién en 1781 en *Raccolta Ferrarese* dejó bien en claro que sus experiencias habían sido anteriores a las de Walsh. Y es realmente sorprendente que en estas apartadas regiones del Nuevo Mundo hubiese alguien que, gracias a su afición por los fenómenos naturales, y con muy pocos recursos estuviera realizando experiencias en un tema de indudable interés y actualidad. Entre 1806 y 1810 se publicó en Milán la obra científica completa de Termeyer en cinco volúmenes bajo el nombre de *Opusculi scientifici d'entomologia, di fisica e d'agricultura*. Y en esta obra ya se encuentran algunas discusiones y enfoques nuevos de sus experimentos eléctricos, ahora a la luz de los más recientes trabajos de Galvani y Volta.

Entre los jesuitas que se ocuparon de la flora del Nuevo Mundo, el nombre del santiaguense **Gaspar Juárez**, ocupa un lugar muy destacado. Entre otras cosas, parece haber sido el primero en aplicar la nomenclatura linneana en la clasificación de vegetales argentinos, también describió y cultivó personalmente numerosas plantas y otras especies autóctonas.

Después de la expulsión de los jesuitas se radicó en Roma, y en los últimos años del siglo XVIII, instaló un jardín con plantas americanas en las cercanías del Vaticano que fue conocido como *Orto Vaticano Yndico*. En ese jardín, Juárez no sólo reunió plantas americanas que ya existían en diversos lugares de Italia, sino que lo enriqueció con plantas traídas de América y con otras que cultivó a partir de semillas traídas de nuestro Continente. Juárez también trabajó en una vasta *Historia Natural del Río de la Plata* que no llegó a publicarse y cuyo paradero se ignora; en cambio a partir de 1788 publicó, junto a su amigo italiano, el historiador Filippo Gili, una serie de *Observaciones Fitológicas*, en la que se describen y analizan en detalle muchas de las plantas americanas que se habían podido cultivar en el huerto romano. El primer volumen apareció en 1788 y otros dos en los dos años subsiguientes, y se sabe que Juárez trabajaba en otros volúmenes adicionales. Estos trabajos son muy valiosos ya que ayudaron no sólo a la difusión de algunos aspectos salientes y novedosos de la flora rioplatense, sino que también contienen descripciones botánicas muy precisas, incluyendo las posibles aplicaciones de las plantas estudiadas y, en algunos casos, los productos que pueden obtenerse de ellas, por ejemplo aceites o esencias.

El padre **José Sánchez-Labrador** (1714?-1798) fue otro botánico destacado, pero en realidad fue un naturalista en el más amplio sentido de ese término ya que se interesó por todos los aspectos y fenómenos de la Naturaleza. Fue un viajero y observador incansable encontrando, incluso, una forma alternativa para llegar más rápidamente desde las misiones guaraníes a las de los indios chiquitos, acortando ese viaje en más de 800 leguas, atravesando el corazón de la selva chaqueña.

Luego de la expulsión de los jesuitas se radicó en Ravena, y en esa ciudad italiana escribió la mayor parte de su monumental obra, entre ellos los seis volúmenes del *Paraguay Natural*, cuyo primer tomo se editó en 1771. Esta obra constituye, al decir de Guillermo Furlong, el más poderoso proyecto luminoso levantado a la salida de la época colonial y a la entrada de la época independiente. Como los sabios de la Antigüedad, Sánchez-Labrador, describe, analiza y confronta todo lo que vio y aprendió en sus largos años de peregrinaje misionero y los seis tomos de la obra constituyen un compendio extraordinariamente completo de la Naturaleza rioplatense en todos sus aspectos.

La obra incluye una importante sección sobre las *Tierras, Aguas y Aires* de estas regiones del Nuevo Mundo. En ella se encuentran descripciones muy detalladas sobre las aguas de los ríos, sobre una enorme cantidad de piedras y minerales y sobre las propiedades y usos de los mismos.

Ahora hablaremos del último de nuestros homenajeados, **Tadeo Haenke**, quien nació en 1761 en un pequeño pueblo de Bohemia en el corazón del Imperio Austro-Húngaro. Estudió matemáticas y astronomía en Praga y luego medicina y botánica en Viena. En 1789, con solo 28 años, fue recomendado para integrar el plantel científico de la expedición de circunvalación del globo, organizada por Carlos III y puesta bajo el mando de Alejandro Malaspina. La misma se extendió entre 1789 y 1794 y fue una de los emprendimientos exploratorios más valiosos y brillantes de ese tiempo, constituyendo el antecedente inmediato y más importante del famoso viaje de Humboldt y Bonpland por nuestro Continente y además tuvo un impacto sumamente trascendente para nuestra región geográfica ya que incluyó exploraciones detalladas del río de la Plata, y de toda la costa patagónica, incluyendo las Islas Malvinas y otras Islas del Atlántico Sur.

Haenke participó activamente de toda la expedición y al regreso de la misma, al arribar al Callao, se decidió que Haenke hiciera el viaje de regreso por tierra hasta Buenos Aires, antes de retornar a España, a efectos de seguir coleccionado material de interés

científico a lo largo de su ruta. Viajando a lomo de mula o a caballo, llevando sus instrumentos y algunos víveres, y acompañado por el artillero Jerónimo de Arcángel que le ayudaba en las tareas de recolección y acondicionamiento, cruzó la cordillera hasta llegar a Huancavelica, donde visitó los famosos depósitos de mercurio. Por todo el camino realizó el análisis de aguas minerales y siguió colectando plantas y minerales. En una excursión lateral inclusive realizó la ascensión del volcán Misti, de 5800 m, empresa considerada como sumamente riesgosa en la época. Luego de diversas otras peripecias termina finalmente estableciéndose en Cochabamba.

Haenke ya no volvió a salir del Alto Perú, continuó enviando sus colecciones botánicas, zoológicas y mineralógicas a España y siguió recibiendo su paga como miembro de la expedición Malaspina por lo menos hasta 1810. En Cochabamba trabó estrecha amistad con el Gobernador Intendente, D. Francisco de Viedma, bajo cuya protección realizó una importante serie de tareas y actividades y a quien sirvió de asesor en temas sanitarios y médicos pero también en proyectos sociales y políticos. Para el Gobernador elaboró una importante serie de trabajos y estudios, entre otros “Introducción a la Historia Natural de la Provincia de Cochabamba” y “Los ríos navegables que fluyen al Marañón procedentes de las cordilleras del Alto y el Bajo Perú”. La primera de obras fue publicada parcialmente en el *Telégrafo Mercantil*, en 1801, y también fue reproducida en francés en el segundo volumen de los *Voyages dans l’Amérique Méridionale* de Félix de Azara, editada en Paris en 1809.

Por otro lado, Haenke nunca dejó de aplicar sus conocimientos médicos, atendiendo a los enfermos de la región y transformándose a través de esta actividad en una figura muy apreciada y respetada. Durante una epidemia de viruela desatada en 1806 fue también el primero en aplicar la vacuna en el Alto Perú. Asimismo, puso a punto un método muy simple para transformar el nitrato de sodio de las salitreras de Tarapacá, próximas a Arequipa, en nitrato de potasio, una de las materias primas necesarias para la fabricación de pólvora. Estos trabajos significaron el inicio de la explotación y aprovechamiento de las salitreras de esa región y el método desarrollado por Haenke continuó utilizándose allí hasta mediados del siglo XIX. También encaró personalmente la fabricación de pólvora y se dice que durante las Invasiones Inglesas envió un cargamento de ella a Buenos Aires. Otros aspectos de la química aplicada que tuvieron interesante y duradero impacto en las economías regionales fueron sus trabajos sobre la conservación de lanas, cueros y otros productos de origen animal.

Asimismo, Haenke estudió con detalle y esmerada técnica las características fisico-químicas de muchos de los minerales que colectó durante sus viajes, y también mostró particular interés por la composición química de las aguas de nuestros ríos y arroyos. Muchos de estos estudios fueron publicados en el *Telégrafo Mercantil* y por lo tanto estos trabajos pueden considerarse como las primeras páginas de química científica moderna escritas y publicadas entre nosotros.

Su muerte sigue rodeada de un halo de misterio tanto en lo que hace a la fecha exacta, como al lugar y a las causas de la misma, aunque hay cierto consenso de que ocurrió en noviembre de 1816. Finalmente, resulta importante de mencionar que una gran parte de la revalorización moderna de la obra de Haenke entre nosotros se debe a los esfuerzos y trabajos de Paul Groussac (1848-1929) quien en 1900 realizó la publicación de sus trabajos más importantes en los *Anales de la Biblioteca Nacional*.

Y para terminar, espero sinceramente que este muy breve pero sentido homenaje a unos pocos de los numerosos pioneros e iniciadores de las actividades científicas en nuestra región, haya despertado también en este auditorio interés y admiración y nos incite a todos a seguir

hurgando y penetrando en este fascinante y todavía no totalmente explorado ámbito de la historia de nuestra Patria.

### ***Bibliografía consultada***

- E. J. Baran, Las Ciencias Exactas y Naturales; en: *En Torno a 1810*, Publicación de las Academias Nacionales en Homenaje al Bicentenario de la Revolución de Mayo, Abeledo-Perrot, Buenos Aires, 2010.
- P. T. Craddock, Agrícola, *De re Metallica: A landmark in the history of Metallurgy, Endeavour* **18**, 67 (1994).
- M. de Asúa, The experiments of Ramón M. Termeyer SJ on the Electric Eel in the River Plate Region (c. 1760) and other early accounts of *Electrophorus electricus*, *J. Hist. Neurosci.* **17**, 160 (2008).
- M. de Asúa, *La Ciencia de Mayo*, Buenos Aires, Fondo de Cultura Económica, 2010.
- L. H. Destéfani, La gran expedición española de Alejandro Malaspina (1789-1794), *Bol. Acad. Nac. Historia*, **62/63**, 185 (1989/90).
- T. Falkner, *Descripción de la Patagonia y de las Partes Contiguas de la América del Sur*, Ed. Taurus, Buenos Aires, 2004.
- G. F. Furlong, *Arquitectos Argentinos Durante la Dominación Hispánica*, Ed. Huarpes, Buenos Aires, 1946.
- G. F. Furlong, *Historia Social y Cultural del Río de la Plata, 1536-1810*. Vol. 3. Ciencia, TEA, Tipográfica Editora Argentina, Buenos Aires, 1969.
- G. F. Furlong, *Los Jesuitas y la Cultura Rioplatense*, Urta y Curbelo, Montevideo, 1933.
- G. F. Furlong, *Matemáticos Argentinos Durante la Dominación Hispánica*, Ed. Huarpes, Buenos Aires, 1946.
- G. F. Furlong, *Naturalistas Argentinos Durante la Dominación Hispánica*, Ed. Huarpes, Buenos Aires, 1948.
- J. Gicklhorn, Thaddäus Haenke als deutscher Chemiker und Pionier einer Nationalwirtschaft in Südamerika während 1789-1817, *Angew. Chem.* **52**, 257 (1939).
- H. Markstein, *Tadeo Haenke. El Conquistador Naturalista*, Los Amigos del Libro, Cochabamba, 1994.
- A. Ruiz-Moreno, *La Medicina en "El Paraguay Natural"*, Universidad Nacional de Tucumán, Tucumán, 1948.

*Conferencia dictada el 1 de diciembre de 2010, durante el acto de entrega de Premios ANCEFN-2010*

## PREMIOS

“Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales”

- Año 2010 -

### PREMIOS CONSAGRACIÓN “Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales”

**Sección de Ingeniería:** *Dra. Noemí E. Zaritzky*

Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos-CIDCA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, La Plata

**Sección de Ciencias, Químicas, de la Tierra y Biológicas:** *Dr. Walter M. Vargas*

Departamento de Meteorología, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, Buenos Aires

**Sección de Matemática, Física y Astronomía:** *Dr. Igor F. Mirabel*

Instituto de Astronomía y Física del Espacio-IAFE, Buenos Aires.

### PREMIOS ESTÍMULO “Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales” y homenaje, en el año del Bicentenario de la Revolución de Mayo, a algunos de los precursores de las Ciencias en el Río de La Plata

**Sección de Ingeniería:**

**Premio Álvaro Alonso Barba en Ingeniería de Materiales:** *Dra. Ing. Vera A. Álvarez*

INTEMA- Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata  
[Investigadora Adjunta del CONICET; Profesora Adjunta, UNMdP]

**Premio Andrés Blanqui en Ingeniería Química:** *Dra. Gabriela de la Puente*

INCAPE-Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe.  
[Investigadora Adjunta del CONICET; Jefe de Trabajos Prácticos, UNL]

**Premio Ramón Termeyer en Ingeniería Electrónica:** *Dr. Pedro M. Julián*

Departamento de Energía Eléctrica y Computadoras, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca  
[Investigador Independiente del CONICET; Profesor Asociado, UNS]

**Sección de Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas:**

**Premio Gaspar Juárez en Ciencias Biológicas:** *Dr. Hugo H. Ortega*

Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe  
[Investigador Adjunto del CONICET; Profesor Adjunto, UNL]

**Premio José Sánchez-Labrador en Ciencias de la Tierra:** *Dr. Andrés Folguera Telichevsky*

Departamento de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, Buenos Aires  
[Investigador Adjunto del CONICET; Profesor Adjunto, UBA]

**Premio Tadeo Haenke en Química:** *Dr. Omar Azzaroni*

INIFTA- Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata  
[Investigador Adjunto del CONICET]

**Sección de Matemática, Física y Astronomía:**

***Premio Tomas Falkner en Matemática: Dr. Pedro Morín***

Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe  
[Investigador Independiente de CONICET; Profesor Asociado, UNL]

***Premio Martín José de Altolaquirre en Física: Dr. Santiago A. Grigera***

IFLYSIB-Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata La Plata.  
[Investigador Independiente del CONICET; Profesor Adjunto, UNLP]

***Premio Buenaventura Suárez en Astronomía: Dr. César Bertucci***

Instituto de Astronomía y Física del Espacio- IAFE, Buenos Aires  
[Investigador Adjunto del CONICET; Jefe de Trabajos Prácticos, UBA]

## ALTERACIÓN DEL CICLO CELULAR Y DE LA EXPRESIÓN DE RECEPTORES ESTEROIDES EN EL OVARIO DE BOVINOS CON ENFERMEDAD QUISTICA OVARICA#

*Hugo H. Ortega*<sup>1, 2</sup>, *Natalia R. Salvetti*<sup>1, 2</sup>, *Florencia Rey*<sup>1, 2</sup>,  
*Claudio G. Barbeito*<sup>2, 3, 4</sup>, *Eduardo J. Gimeno*<sup>2, 4</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciencias Morfológicas – Facultad de Ciencias Veterinarias – Universidad Nacional del Litoral. E-mail: hhortega@fcv.unl.edu.ar (H.H. Ortega), <sup>2</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), <sup>3</sup>Cátedra de Histología y Embriología – Facultad de Ciencias Veterinarias – Universidad Nacional de la Plata, <sup>4</sup>Instituto de Patología – Facultad de Ciencias Veterinarias – Universidad Nacional de la Plata

### Resumen

**La enfermedad quística ovárica (cystic ovarian disease: COD)** es uno de los trastornos reproductivos más comunes en vacas lecheras y afecta entre el 6 y el 19% de las hembras en producción. El impacto económico de esta enfermedad está en relación directa con el intervalo parto-concepción y los costos asociados. El objetivo de esta revisión es discutir nuestros resultados y los de otros grupos de investigación, relacionados con las alteraciones en el balance proliferación celular/apoptosis y la expresión de receptores hormonales esteroideos en el ovario de animales afectados por esta enfermedad. Los folículos quísticos, presentan niveles de proliferación y de apoptosis disminuidos con respecto a los folículos sanos. Además, existe, en los ovarios de animales con quistes foliculares, una relación alterada en la expresión de los distintos subtipos de receptores de estrógenos (RE), así como en las diferentes isoformas del receptor de progesterona (RP). Los resultados de nuestro grupo y su discusión con los aportes de otros autores, nos permiten concluir que el balance proliferación/apoptosis se modifica en los animales enfermos, indicando alteraciones en la dinámica celular que permitirían la persistencia de los folículos quísticos. Además, los cambios en la expresión de receptores de hormonas esteroideas podrían ser una de las causas de las alteraciones celulares observadas en los ovarios de los animales con la enfermedad.

*Palabras clave:* Enfermedad quística ovárica; bovinos, proliferación, apoptosis, receptores hormonales.

### Abstract

**Alteration of cellular cycle and steroid receptors expression in the ovary of bovines with cystic ovarian disease.** Cystic ovarian disease (COD) is one of the most common reproductive disorders in dairy cows and affects 6-19% of cattle. The economic impact of this disease is directly related to the conception-birth interval and, the associated costs. The objective of this revision is to discuss our results and those obtained by other authors, related with the cell proliferation/apoptosis and steroid hormone receptor expression in the ovary of affected animals. Cystic follicles present decreased levels of proliferation and apoptosis compared to healthy follicles. Estrogen receptors have a disturbed relation between subtypes with respect to the ovaries of normal animals. Differences in the progesterone receptor isoforms are also described. Our results and their discussion with the contributions of other authors, allow us to conclude that the proliferation / apoptosis balance is altered in animals affected by the disease, indicating that although these follicles do not continue to grow, they are not destined for atresia. Also, the modifications in the steroid

hormone receptors expression could be one of the causes of the cellular alterations observed in the ovaries of the animals with the disease.

*Key words:* cystic ovarian disease, cow, proliferation, apoptosis, hormonal receptors.

## **Introducción**

La enfermedad quística ovárica (cystic ovarian disease: COD) es una de las causas de disminución de la fertilidad más frecuente en vacas lecheras y afecta entre el 6 y el 19% de las hembras vacunas en producción [1-3]. McNutt [4] fue uno de los primeros autores que denominó quistes a las estructuras foliculares persistentes de un diámetro mayor a 20 mm. En las décadas de 1940 y 1950, se publicaron numerosos trabajos acerca de distintos aspectos de esta enfermedad, incluyendo la morfología ovárica, las características clínicas y la epidemiología [5-7].

Si bien la COD ha sido ampliamente estudiada en relación a su diagnóstico y tratamiento [8-14], en la actualidad se desconoce el mecanismo que causa su desarrollo y los cambios que ocurren a nivel del eje hipotálamico-hipofisario-ovárico [15-19].

Aunque existen muchos factores involucrados en su patogenia, en esta revisión nos proponemos hacer hincapié en componentes intraováricos, más específicamente en las alteraciones en el ciclo celular y en la expresión de receptores de hormonas esteroides.

## **Definición**

La COD bovina se caracteriza por la presencia de estructuras foliculares de un diámetro mayor al ovulatorio, que permanecen en el tiempo, ocasionando trastornos en la funcionalidad ovárica. Los quistes son estructuras dinámicas, descriptos como folículos anovulatorios únicos o múltiples, localizados en uno o ambos ovarios, que tienen un diámetro mayor a 18 mm (mayor al diámetro ovulatorio para la raza), con una persistencia de más de 6 días, en ausencia de tejido luteal, sin tonicidad uterina y con interrupción de los ciclos estrales normales [3,20]. Sin embargo, esta definición clásica debe ser complementada con el concepto de que los quistes pueden regresar y ser reemplazados por otros; pueden atresarse o luteinizarse e inclusive puede producirse la ovulación en presencia de estas estructuras [3,20,21].

La incidencia de COD en vacas lecheras varía, por lo general, entre el 5 y el 10%, aunque puede llegar al 30%. El número de animales afectados depende del país, el establecimiento y el manejo de los animales [6,15,22,23].

## **Etiología y patogenia**

La patogenia de la COD es compleja y puede describirse como un trastorno plurifuncional de la ovulación, que tiene como base la predisposición hereditaria sumada a causas ambientales (estrés, manejo nutricional, enfermedades infecciosas, y manejo en general). Debido a la gran cantidad de factores involucrados en la formación de quistes ováricos, la causa primaria de la enfermedad aún no ha sido establecida claramente.

La hipótesis más aceptada en la actualidad es que el desarrollo de los quistes está asociado a un desequilibrio neuroendocrino a nivel del eje hipotálamo-hipofisario-gonadal.



En el desarrollo de la COD, luego de que uno o varios folículos de una onda de crecimiento folicular se desarrollan, se produce una falla en la ovulación provocando que el o los folículos dominantes superen el tamaño ovulatorio y se mantengan en el tiempo. Una causa probable podría ser el efecto que ejercen los estrógenos sobre la secreción de FSH. Inicialmente se produce una inhibición de la secreción de FSH cuando están los niveles estrógenicos son más elevados de lo normal. Pero luego de 3-5 días la hembra aparentemente se adapta a la concentración elevada de estrógenos y la concentración de FSH aumenta, estimulando el crecimiento de otros folículos, algunos de los cuales llegarían a alcanzar e incluso superar el tamaño ovulatorio.

Sobre la base de los conocimientos actuales del mecanismo de la ovulación y la respuesta a distintas terapéuticas hormonales, se puede afirmar que cualquier obstáculo en el proceso ovulatorio puede determinar la formación de quistes. En este sentido, las alteraciones en el eje hipotálamo-hipofisario-gonadal serían fundamentales en la etiopatogenia de la enfermedad [1,2,15,18,19,21,24-30], aunque la acción de componentes intraováricos serían fundamentales para poder explicar la persistencia folicular y la falta de respuesta a algunos tratamientos. Por lo tanto, es de vital importancia la comprensión de los posibles mecanismos involucrados.

### **Disfunción ovárica**

Aunque muchos estudios han caracterizado la dinámica del crecimiento folicular, la comprensión de los cambios celulares y moleculares que ocurren dentro del folículo ovárico antes de la falla ovulatoria aún es escasa. Los cambios celulares pueden presentarse como una producción aberrante de factores de crecimiento por las células de la granulosa [31-33] mediante alteraciones en las proteínas que componen el citoesqueleto celular, ya sea en cantidad o tipo de proteínas [34,35] o por la secreción inapropiada de proteínas de la matriz extracelular [34]. Entre las proteínas de la matriz extracelular, la vitronectina y la fibronectina podrían tener un rol importante y su producción parecería estar influenciada por el tamaño del folículo [36]. Estudios previos llevaron a suponer que las alteraciones en la expresión y cantidad de receptores, tanto de hormonas hipotálamo-hipofisarias como de hormonas esteroides, podrían estar relacionadas con el proceso de anovulación. Diversos resultados permiten sugerir que los cambios en la expresión de receptores de esteroides, particularmente los de progesterona y estrógenos, podrían estar involucrados [37-39]. Por otra parte, la expresión de los genes responsables de la regulación de la proliferación, la apoptosis y la diferenciación en las células que componen el folículo quístico podría encontrarse alterada como consecuencia del desbalance en la expresión de los receptores de hormonas esteroides y ser un componente involucrado en la persistencia folicular de los quistes [40-44].

### **Balance proliferación/apoptosis**

La regulación del ciclo celular dentro de cualquier célula es compleja, involucra el balance de diversas moléculas reguladoras y puede ser alterada por numerosas señales externas que actúan en múltiples pasos del ciclo. En el ovario, el estradiol, la FSH y la LH son señales esenciales para el crecimiento de los folículos preovulatorios y la subsiguiente diferenciación como cuerpos lúteos. Cada hormona actúa a través de receptores específicos y por vía de señales intracelulares determinadas. Dentro del contexto hormonal que regula la proliferación de las células ováricas, se debe tener en cuenta no sólo cuales son las hormonas que actúan sino también en qué concentraciones se encuentran.

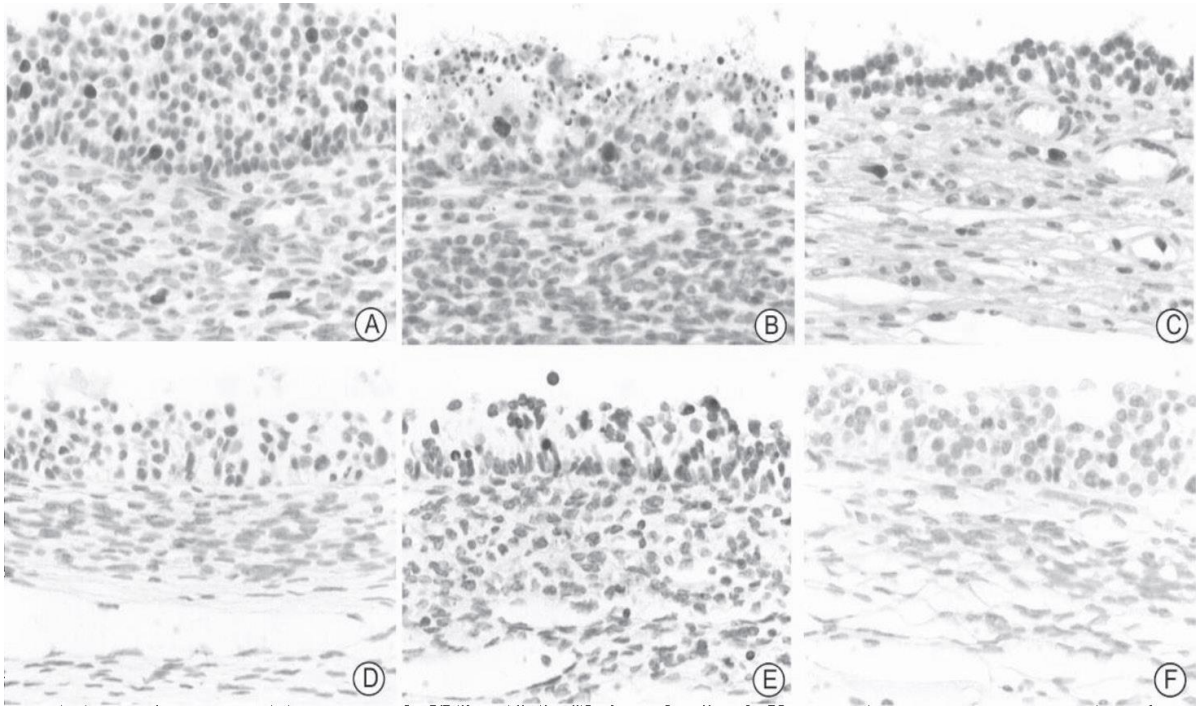


Fig. 1. Identificación de células en proliferación mediante la inmunomarcación para Ki-67 (A, B y C) y detección in situ de apoptosis (D, E y F) en la pared en un folículo terciario (A y D), folículo atrésico (B y E) y quístico (C y F).

Uno de los cambios que ocurren en la función de las células de la granulosa, es el súbito pasaje de una fase de intensa proliferación que caracteriza a los folículos preovulatorios hacia una fase no proliferativa y de diferenciación terminal de las células luteales [45].

En los folículos primordiales, el ovocito está rodeado por una capa de células foliculares que no se dividen por estar detenidas en la fase G<sub>0</sub> del ciclo celular. Los folículos primarios dejan ese estado quiescente e inician una fase de lento desarrollo en la cual las células de la granulosa ingresan plenamente en el ciclo celular aunque la proliferación es muy lenta al comienzo [46]. Sin embargo, cuando las células de la granulosa poco proliferativas de los folículos preantrales adquieren una mayor sensibilidad a la FSH y a la LH, y comienzan a producir estrógenos, la exposición a dichas hormonas produce un rápido incremento de la proliferación que resulta finalmente en la formación de los grandes folículos preovulatorios [47,48]. Por fuera de la membrana basal, las células de la teca también proliferan en respuesta a los estímulos de factores de crecimiento secretados por las células de la granulosa y de las gonadotropinas, diferenciándose en consecuencia, en teca interna y teca externa [49]. La diferenciación de las células de la teca interna es completamente dependiente de LH y de algunos factores de crecimiento como IGF-I [49]. La onda preovulatoria de LH induce cambios importantes tanto en la estructura como en la función de los folículos en crecimiento. La LH señala la terminación del desarrollo folicular induciendo a que las células de la granulosa salgan del ciclo celular [46,47] e inicien un programa de diferenciación terminal (luteinización) [50,51].

Recientemente hemos descripto que la proliferación celular, cuantificada mediante la inmunodetección de la proteína Ki-67, se encuentra disminuida tanto en la granulosa como en la teca de los folículos terciarios y quísticos de los animales con COD, tanto en la que se presenta de manera espontánea en las vacas en producción como en la inducida experimentalmente mediante la administración de ACTH [52]. Estas diferencias también

fueron observadas en bovinos por Isobe y Yoshimura [41,53] quienes encontraron un bajo índice de proliferación, medido por la expresión del antígeno nuclear de proliferación celular (PCNA), en todas las capas foliculares de quistes bovinos. Ellos observaron una intensa proliferación en la zona basal de la capa granulosa de los folículos terciarios normales, y una disminución en los folículos atrésicos y quísticos. Estos resultados coinciden con los hallados por nuestro grupo en modelos experimentales de COD en otras especies [44,54] (Figura 2). Por otra parte, Das et al. [55] describieron un aumento en la proliferación celular en los quistes en relación a los folículos dominantes en la enfermedad que se presenta en humanos. Los autores atribuyen este resultado contradictorio a un aumento en los niveles de andrógenos circulantes. Cabe destacar que en la COD bovina, como así también en la COD inducida en ratas mediante la exposición a luz permanente, los niveles de andrógenos (testosterona) no están aumentados así como tampoco lo están en los animales que presentan la enfermedad de manera espontánea [41]. Monniaux et al. [56] mostraron que los quistes jóvenes presentaban niveles elevados de testosterona que disminuían en los quistes de más tiempo, en cambio en estos últimos aumentaban los niveles de progesterona. Es importante señalar que los andrógenos producidos por las células de la teca tienen un rol regulador decisivo en la foliculogénesis ya que sirven como precursores para la producción de estrógenos en las células de la granulosa. Los estrógenos intensifican la respuesta de los folículos ováricos a la estimulación por las gonadotropinas e incrementan la proliferación en las células de la granulosa. Sin embargo, y como ocurre en la enfermedad que se presenta en humanos, el exceso de andrógenos perjudica la función folicular. Esta hormona inhibe los efectos de los estrógenos sobre el desarrollo folicular y la inducción de receptores para LH en las células de la granulosa mediada por FSH [57]. En el mismo sentido, observamos una elevada expresión de ARNm para ciclinas E y D1 en los folículos antrales normales en relación a los folículos quísticos espontáneos (Figura 3). En líneas de células tumorales, Zwijsen et al. [58] mostraron que la ciclina D1 intensifica la acción de los estrógenos a través de su unión al coactivador de la expresión de estrógenos, SRC-1. Robker y Richards [45] demostraron que las células de la granulosa de ratas expresan de manera normal ciclinas D2 y E mientras que la ciclina D1 y D3 son exclusivas de las células de la teca. Las ciclinas D y E están implicadas en la progresión del ciclo celular desde la fase G1 y su expresión está influenciada por hormonas esteroides, principalmente los estrógenos, así como también por las gonadotróficas. Se sabe que el 17  $\beta$ -estradiol es un poderoso mitógeno y que induce la expresión de ciclinas en útero, glándula mamaria y ovario [45]. El-Hefnawy y Zeleznik [48] determinaron que la FSH aumenta la expresión de ciclina D2 y PCNA en células de la granulosa de ratas. Sin embargo, es sabido que las células de la granulosa comienzan a proliferar incluso antes de que comiencen a influir las hormonas gonadotróficas llegando a altos grados de mitosis en ausencia total de dichas hormonas. Esto ha sido demostrado en trabajos en los cuales se midió la proliferación celular en ratas hipofisectomizadas [45]. No obstante, el desarrollo final previo a la ovulación es exclusivamente dependiente de gonadotropinas [46].

Existen diversos estudios que indican que la proliferación celular en la granulosa está regulada por hormonas como la FSH, los estrógenos y la insulina, así como por algunos factores de crecimiento (IGFs, FGF-2, EGF, VEGF). Se ha demostrado que el IGF-I se encuentra en concentraciones relativamente elevadas en los folículos en crecimiento y que posee acciones directas sobre la estimulación de la proliferación celular en la capa granulosa y en la inducción de la expresión de receptores para gonadotropinas en las células foliculares, principalmente de LHR. Estudios realizados en quistes ováricos bovinos (espontáneos e inducidos mediante la administración de ACTH) han mostrado una disminución en la concentración de IGF-I tanto en la capa de células de la granulosa como en el líquido folicular, lo que podría estar correlacionado con la baja proliferación encontrada en esta capa celular [32]. Sumado a esto, hemos encontrado que la presencia de algunas proteínas de unión tales como las cadherinas sería otro indicador de la baja proliferación en las células de la granulosa de los quistes (datos no publicados).

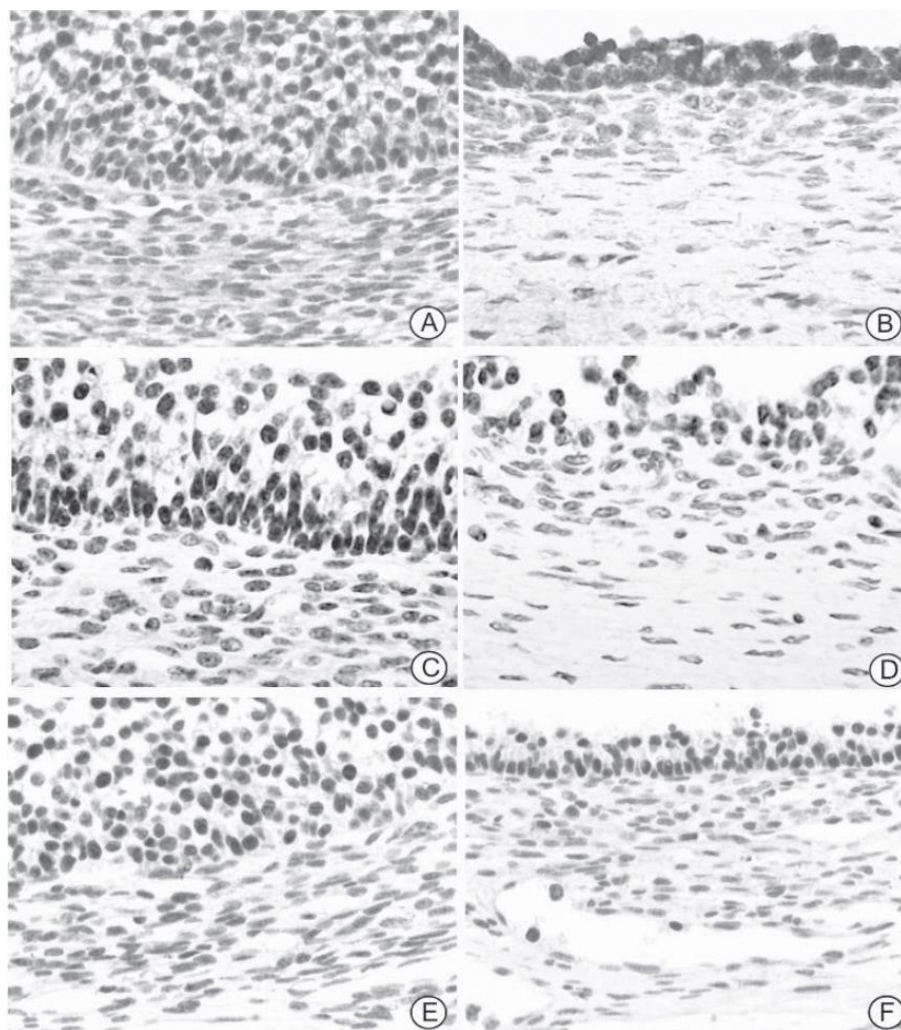


Fig. 2. Inmunomarcación para RE  $\alpha$  (A y B); RE  $\beta$  (C y D) y RP (E y F) en la pared en un folículo terciario (A, C y E) y de un folículo quístico (B, D y F).

Se sabe que es el balance entre las proteínas que actúan como pro/antiapoptóticas el que determina si una célula se dirige hacia la muerte o la supervivencia [59]. Como se detalló previamente, numerosas moléculas poseen este tipo de acción en las células ováricas, siendo las más importantes, dentro de la familia Bcl-2, las proapoptóticas: bax, bcl-xs, bad y las antiapoptóticas: bcl-2, bcl-w y bcl-xl. La respuesta a la activación de los estímulos inductores de muerte celular es la activación de la cascada de caspasas. Finalmente, la activación de la caspasa-3 conlleva a la célula a una muerte inminente. Recientemente hemos descrito que los niveles de expresión de la proteína antiapoptótica Bcl-2, en todas las capas foliculares, se encuentran más elevados en los folículos en crecimiento de los animales control y en los folículos en crecimiento y quísticos de los ovarios de los animales con la enfermedad, que en los folículos atrésicos de ambos grupos [52]. Por el contrario, las moléculas proapoptóticas Bax y Caspasa-3, así como las células apoptóticas detectadas in situ son más abundantes en los folículos atrésicos, tanto en la granulosa como en la teca interna (Figura 4). Isobe y Yoshimura [41,60], trabajando con quistes foliculares bovinos, hallaron que los folículos quísticos tardíos tenían, en las células granulosas, índices de apoptosis in situ menores que los folículos atrésicos y folículos quísticos tempranos. Además, dichos autores encontraron que las células de la teca interna de los folículos quísticos tardíos presentaban índices de apoptosis muy bajos, postulando que éste es uno de los motivos por los cuales estos folículos tardan en regresar y se produce su persistencia. En un trabajo previo realizado en ratas con COD inducida mediante la exposición a luz permanente, encontramos resultados similares a los observados en bovinos, con bajos niveles de proliferación y apoptosis en los quistes [44]. En otro modelo experimental, Anderson y Lee [61] encontraron, en ratas tratadas con dehidroepiandrosterona (DHEA),

que la capa de células de la granulosa presentaba apoptosis in situ, principalmente en la zona correspondiente al antro folicular, y en menor proporción en la zona basal de los quistes foliculares. En esta última zona, las células permanecieron en el tiempo y cambiaron de fenotipo, pasando de ser células mesenquimales a epiteliales (esta transición se corroboró por el cambio de proteína de filamentos intermedios desde vimentina hacia citoqueratinas). Por otra parte, Shirwalkar et al., [62], utilizando otro modelo en ratas en el cual se administró valerato de estradiol para inducir quistes foliculares, encontraron un aumento en los niveles de apoptosis en la medida que pasaba el tiempo (máximo: 4 semanas). Vale considerar que en estos modelos, en los cuales se utilizan hormonas esteroides (andrógenos y estrógenos) para la inducción de quistes, pueden existir interferencias propias de las hormonas utilizadas y son métodos que no reproducen totalmente lo que ocurre en las enfermedades espontáneas (ya sean en la enfermedad poliquística ovárica (PCOD) que se presenta en humanos como en la COD bovina).

Das et al. [55], trabajando con muestras obtenidas de mujeres con PCOD encontraron una alta expresión de ARNm y proteína para los factores antiapoptóticos IAPc-2 y Bcl-xL y menor expresión para Bax y caspasa-3 en las células de la granulosa de quistes ováricos. Numerosas investigaciones han propuesto un rol importante de diversas hormonas y factores de crecimiento como elementos de supervivencia de las células para suprimir la apoptosis. Estos incluyen: EGF, NGF, factores estimulantes de colonia, eritropoyetina, IGF-I, FGF-2, activina, TGF $\alpha$ , y las gonadotropinas. Se ha encontrado que suprimiendo la onda preovulatoria de gonadotropinas se induce la atresia folicular en el término de 48 h y que además, administrando esas gonadotropinas de manera exógena, pueden rescatarse los folículos de la atresia temprana. Se ha demostrado además, que las gonadotropinas afectan la maquinaria apoptótica suprimiendo la expresión de factores proapoptóticos e induciendo la expresión de proteínas antiapoptóticas [63,64]. Por ejemplo, el tratamiento con FSH de ratas hipofisectomizadas disminuye el grado de apoptosis y fragmentación del ADN en los folículos ováricos. Del mismo modo, el tratamiento temprano con FSH o LH en folículos preovulatorios in vitro previene el comienzo de la apoptosis espontánea, subrayando el rol de las gonadotropinas como un factor de supervivencia [59]. Por otra parte, Yacobi et al. [65] mostraron que, si bien la administración de gonadotropinas (principalmente LH) disminuye la apoptosis en las células de la granulosa en cultivo de folículos preovulatorios, incrementa la apoptosis de las células teco/intersticiales a través de la activación de la caspasa-3. Tilly [63] demostró que la inhibición de la apoptosis en las células de la granulosa y la atresia folicular mediada por el tratamiento con gonadotropinas puede estar asociada a la habilidad de estas hormonas de reducir las cantidades de Bax presentes en las células de la granulosa manteniendo los niveles de expresión de Bcl-2 y Bcl-xL. Además, los niveles de ARNm para Bcl-xS se reducen luego de la administración de gonadotropinas y este efecto podría contribuir a un cambio en el balance entre los inductores y supresores de la muerte celular programada [63,66]. En bovinos con COD, los niveles de gonadotropinas se mantienen constantes a lo largo del tiempo, sin la onda preovulatoria de gonadotropinas (la cual fue inhibida por la ACTH); lo que podría indicar que estas hormonas pueden contribuir a la supervivencia de los folículos que se transformarán en quísticos.

Las hormonas esteroides actúan tanto como supresoras como estimuladoras de la apoptosis en diferentes poblaciones celulares [59,67]. El tratamiento con estrógenos incrementa el índice mitótico de las células de la granulosa y el desarrollo folicular. En contraste, los andrógenos, disminuyen el peso de los ovarios en ratas hipofisectomizadas tratadas con estrógenos y causan el deterioro de los folículos incrementando el número de células con picnosis. Los andrógenos no aromatizables, tales como la DHEA, no solo inhiben la actividad de la aromataza y estimulan la producción de progesterona en las células de la granulosa, sino que además inducen la atresia en los folículos preantrales y antrales. Los folículos atrésicos presentan una proporción de andrógenos incrementada con respecto a los estrógenos en el líquido folicular. La disminución en la producción de estrógenos en algunas

especies resulta en la concomitante acumulación de andrógenos en el líquido folicular, sugiriendo un posible rol de los andrógenos en la progresión del proceso de atresia. Esta evidencia lleva a pensar que los esteroides ováricos están involucrados en el proceso de iniciación de la atresia. La progesterona es otro de los factores que tiene acciones antiapoptóticas en células de la granulosa luteinizadas humanas y de roedores [65] y se encontraron niveles bajos de progesterona en el líquido folicular de los folículos quísticos bovinos en relación a los folículos antrales. Esto sugiere que la progesterona tal vez no sea un factor importante en la supervivencia celular en los quistes.

### **Expresión de receptores de hormonas esteroides**

Los esteroides sexuales juegan un papel importante en el desarrollo y diferenciación de los órganos reproductivos y en el mantenimiento de la fertilidad. A través de sus receptores nucleares, estas hormonas regulan eventos transcripcionales [68]. Es sabido que la expresión de los receptores de estrógenos y progesterona es inducida por las gonadotropinas y cambia de acuerdo a los niveles hormonales a lo largo del ciclo estral [13,69,70]. Las vacas con COD presentan de manera característica alteraciones en la frecuencia y pulsos de LH con respecto a aquellas que presentan ciclos estrales normales [19]. Si bien los niveles de estas hormonas no están aumentados en los modelos experimentales que hemos usado [32,52], es probable que los niveles constantes y no pulsátiles o cíclicos de gonadotropinas influyan sobre la expresión de los receptores hormonales en el ovario, como así también a nivel del eje hipotálamo-hipofisario [71].

En los animales con COD, hemos hallado que los folículos quísticos espontáneos, obtenidos de material a campo, presentan una elevación considerable de los niveles del receptor de estrógenos  $\alpha$  (RE $\alpha$ ) en la granulosa y teca, mientras que el receptor de estrógenos  $\beta$  (RE $\beta$ ) disminuye en ambas capas [38]. Con nuestros resultados también confirmamos que cambios similares ocurren en animales con la enfermedad inducida experimentalmente. Algunos estudios llevados a cabo en distintas especies, incluyendo seres humanos y en modelos experimentales en roedores, han descripto que los ovarios de individuos con COD presentan diferencias en la expresión de la proteína y el ARNm de los receptores de estrógenos con respecto a individuos con ovarios sanos [37-39,72]. Odore et al. [37] mostraron una notable reducción en la concentración total de receptores de estrógenos en los quistes foliculares bovinos con respecto a los folículos dominantes de animales normales. Sin embargo estos autores no discriminaron entre los distintos subtipos de receptores de estrógenos, así como en la localización de los mismos. Por otro lado, Calder et al. [73] no hallaron diferencias en la expresión del ARNm del RE $\beta$  en los folículos quísticos de hembras bovinas con respecto a los folículos dominantes, utilizando la técnica de hibridización in situ, lo cual coincide con nuestros resultados (38,44). Jakimiuk et al. [72] encontraron variaciones en la expresión de las dos isoformas del RE en las capas foliculares de los quistes en relación con los folículos del mismo tamaño en mujeres con PCOD y normales respectivamente. Dichos autores hallaron una disminución tanto del ARNm como de las proteínas de RE $\beta$  en las células de la granulosa y de la teca interna en los folículos derivados de individuos con PCOD en comparación con los folículos del mismo tamaño de mujeres sanas. En cuanto al RE $\alpha$ , la única diferencia encontrada por estos autores fue un marcado incremento en la expresión proteica en las células de la teca interna proveniente de los ovarios quísticos.

Es sabido que las gonadotropinas [74] y los estrógenos [75] regulan negativamente la expresión del RE $\beta$  en las células de la granulosa y ambos receptores de estrógenos muestran una tendencia hacia la regulación positiva en paralelo al aumento de los niveles de estrógenos en el líquido folicular, hecho que se correlaciona con la regulación positiva de los receptores de LH y de FSH [76,77].

Considerando las acciones de los estrógenos a nivel ovárico, estimulación de la proliferación y diferenciación celular durante la foliculogénesis, disminución de la apoptosis, estimulación de la secreción de factores de crecimiento, incremento de las uniones estrechas entre las células de la granulosa, aumento de la expresión de receptores para gonadotrofinas en el folículo, etc [70]; cualquier cambio en la expresión y concentración de los distintos subtipos de receptores de estrógenos puede llevar a modificaciones en el modo de acción de los estrógenos sobre sus células blanco. Si bien aún resta conocer claramente las consecuencias de estos cambios, se debe considerar que ambos subtipos poseen distinta afinidad por el 17- $\beta$ -estradiol y además es posible la formación de heterodímeros entre los dos tipos de RE. Bajo estas circunstancias, sería de esperar que pequeñas modificaciones en la relación RE $\alpha$ /RE $\beta$  interrumpieran la foliculogénesis normal llevando a alteraciones reproductivas tales como persistencia folicular y COD [71,78-80]. Así, los efectos del estradiol en estas condiciones pueden llevar a cambios en el balance proliferación/apoptosis [44,52,53,60], en las concentraciones de receptores para gonadotrofinas [73], en las acciones de las enzimas y en el metabolismo celular [73], etc.

Investigaciones recientes en ratones KO para RE revelaron que la presencia de ambos receptores es un prerrequisito para el funcionamiento apropiado del eje hipotálamo-hipofisario-ovárico y para una exitosa ovulación. Los ratones Knockout (KO) para el gen RE $\alpha$  (ratones RE $\alpha$ KO) exhiben un fenotipo similar al de la PCOD que se presenta en humanos, con niveles de LH aumentados, y ovarios caracterizados por la presencia de múltiples folículos quísticos y hemorrágicos sin evidencias de ovulación [81]. Si bien los ratones KO para el gen RE $\beta$  (RE $\beta$ KO) son fértiles, los ovarios de estos animales muestran signos morfológicos de desarrollo folicular anormal, y una capacidad ovulatoria reducida [81,82]. Quienes desarrollaron estos modelos demostraron también, que las acciones del estradiol a través del RE $\beta$  son vitales para la diferenciación celular de las células de la granulosa dependiente de FSH, y que en ausencia de este receptor, los folículos preovulatorios son deficientes en la organización celular, la actividad enzimática y las vías de señalización de receptores, principalmente receptores de LH [81-82]. Los cambios observados en los ratones KO, probablemente, no sólo se deban a la deficiencia de los receptores a nivel ovárico sino además a la ausencia de estos en otros niveles del eje hipotálamo-hipofisario con la consecuente disrupción en los mecanismos de retroalimentación.

Por otra parte, hemos hallado que la expresión de las diferentes isoformas del receptor de progesterona (RP) se encuentra afectada en los folículos quísticos en relación a los controles, con una marcada disminución en las isoformas RP-A2 y el RP-B con respecto a los folículos terciarios normales [38]. Se ha demostrado que el RP-A funciona como un inhibidor transcripcional de todos los receptores hormonales esteroides y como un facilitador de señales cruzadas dependientes de ligandos entre los caminos de señales de los receptores sexuales esteroides dentro de la célula. El RP-B aparece como un activador transcripcional de los genes de respuesta a la progesterona. De este modo, la relación RP-A/RP-B en células específicas define la respuesta fisiológica a la progesterona [83]. La información acerca de la isoforma RP-C es aún escasa. En la rata esta isoforma es predominantemente citoplasmática y no tiene actividad transcripcional por sí misma, pero puede hacer menos eficiente las capacidades transcripcionales de RP-B y RP-A [84]. Los cambios en la expresión relativa de las distintas isoformas podría de este modo afectar las actividades biológicas inducidas por la progesterona y resultar en cambios por la ausencia funcional de esta hormona sin modificar los niveles tisulares o séricos de la misma [85-87].

Si consideramos la regulación hormonal, la onda de LH actúa directamente para inducir la expresión de ARNm y proteína de RP en las células granulosas diferenciadas que expresan altos niveles de receptores de LH y aromatasa citocromo P450 [88]. Aparentemente, la progesterona producida por las células estimuladas que poseen los receptores, disminuye

las posibilidades de morir por apoptosis, actuando esta hormona como un factor de supervivencia de las células [89].

En ratones KO para el RP-A (RPAKO), la isoforma RP-B funciona de manera tejido-específica para mediar un subconjunto de funciones reproductivas de los RP. La ablación del RP-A no afecta la respuesta a la progesterona en la glándula mamaria ni en el timo pero resulta en severas anormalidades a nivel de la función uterina y ovárica. Los ovarios de los ratones RPAKO contienen gran cantidad de folículos anovulatorios maduros detenidos en un estadio similar de desarrollo, con un número reducido de ovocitos y con evidentes fallas en la ovulación. El estudio de ratones RPKO reveló la ausencia de ciertas enzimas metaloproteasas necesarias para la disolución del ápice de los folículos preovulatorios y, como consecuencia, la correcta expulsión de los ovocitos [90]. Por otro lado, la ausencia de RP-A en el útero de los ratones RPAKO incrementa la actividad proliferativa dependiente de progesterona a través del RP-B en el epitelio, lo que demuestra que el RP-A es necesario para inhibir la proliferación inducida por progesterona (a través del RP-B) y estrógenos en este tejido. Esta actividad inhibitoria no se detecta en la glándula mamaria en donde ambos receptores actúan como mediadores de la proliferación inducida por progesterona. En nuestros experimentos, los cambios observados en su expresión en animales con COD, podrían también explicar una menor proliferación en estos ovarios debido a la actividad inhibitoria ejercida por las diferentes isoformas [38].

## Conclusiones

Los resultados que hemos obtenido hasta ahora en nuestro grupo, y su discusión con los aportes de otros autores, nos permiten concluir que los procesos de proliferación y apoptosis se encuentran alterados en los ovarios de los animales con COD. Esta alteración se manifiesta por baja proliferación en las capas celulares de los folículos terciarios y quísticos; con un concomitante bajo índice de apoptosis. Esto indicaría que si bien estos folículos no siguen creciendo, tampoco están destinados a la atresia, por lo menos de manera temprana. Por otra parte, también hemos descrito que la expresión de REs presenta diferencias entre los folículos en crecimiento en animales sanos con respecto a los mismos en los ovarios de animales con COD. La expresión de RE $\alpha$  se mantuvo normal en los folículos en crecimiento y quísticos de los animales tratados y el RE $\beta$  presentó niveles inferiores a los encontrados en los animales normales. Esto indica cambios en la relación RE $\alpha$ /RE $\beta$  en los ovarios de los animales con la enfermedad. Dado que ambos receptores tienen distinta afinidad por el 17- $\beta$ -estradiol, mediando diferentes respuestas, esta podría ser una de las causas de las alteraciones celulares observadas en los ovarios de los animales con la enfermedad. Además se describen diferencias en la expresión de las isoformas del RP con un cambio en la relación de las isoformas expresadas en los animales afectados, probablemente asociado con las alteraciones en la proliferación y diferenciación celular.

Por último, estos cambios descritos a nivel ovárico corroboran nuestra hipótesis de que aunque la patogenia de esta enfermedad tiene un fuerte componente neuroendocrino, las alteraciones a nivel ovárico podrían jugar un papel importante en los procesos de formación de quistes y en la persistencia folicular.

## Agradecimientos

A la ANCFEN por el premio otorgado, que comparto con las más de 20 personas que forman nuestro grupo de trabajo, con quienes tratamos de demostrar día a día que lo importante no es ser los mejores si no poner lo mejor de nosotros en lo que hacemos.



A las autoridades y toda la Facultad de Ciencias Veterinarias (no docentes, docentes y alumnos) por darme la oportunidad de demostrar que la veterinaria iba mas allá de la clínica. A la UNL que me permitió formarme y posgraduarme y al CONICET y la ANPCYT que financian parte de nuestras actividades.

## **Referencias**

- [1] W.H. Eyestone & R.L. Ax, *Theriogenology* 22, 109 (1984).
- [2] H.A. Garverick, *J. Dairy Sci.* 80, 995 (1997).
- [3] W.J. Silvia, T.B. Hatler, A.M. Nugent, & L.F. Laranja Da Fonseca, *Domest. Anim. Endocrinol.* 23, 167 (2002).
- [4] G.W. McNutt, *J. Am. Vet. Med. Assoc.* 72, 286 (1927).
- [5] L.E. Casida, W.H. Mcshany & R.K. Meyer, *J. Anim. Sci.* 3, 273 (1944).
- [6] L.E. Casida & A.B. Chapman, *J. Dairy Sci.* 34, 1200 (1951).
- [7] J.N. Wiltbank, W.J. Tyler & L.E. Casida, *J. Dairy Sci.* 36, 1077 (1953).
- [8] A.S. Nanda, W.R. Ward & H. Dobson, *Reprod. Fertil. Dev.* 3, 709 (1991).
- [9] G. Opsomer, P. Mijten, M. Coryn & A. De Kruif. *Vet Quart* 18, 68 (1996).
- [10] C. Christopher & T.G. Devanathan, *Ind. Vet. J.* 3, 184 (1997).
- [11] S.K. Agarwal & U. Shankar, *Ind. Vet. J.* 75, 127 (1998).
- [12] S.P. Sharma, *Ind. Vet. J.* 75, 161 (1998).
- [13] M.D. Calder, B.E. Salfen, B. Bao, R.S. Youngquist & H.A. Garverick, *J. Anim. Sci.* 77, 3037 (1999).
- [14] R. Douthwaite & H. Dobson, *Vet. Rec.* 147, 355 (2000).
- [15] D.J. Kesler & H.A. Garverick, *J. Anim. Sci.* 55, 1147 (1982).
- [16] K. Yoshioka, S. Iwamura & H. Kamomae, *J. Vet. Med. Sci.* 60, 257 (1998).
- [17] C. Heuer, Y.H. Schukken & P. Dobbelaar, *J. Dairy Sci.* 82, 295 (1999).
- [18] A.Y. Ribadu, K. Nakada, Y. Tanaka, M. Moriyoshi, W.C. Zhang & T.J. Nakao, *Vet. Med. Sci.* 61, 979 (1999).
- [19] A.Y. Ribadu, K. Nakada, M. Moriyoshi, W.C. Zhang, Y. Tanaka & T. Nakao *Anim. Reprod. Sci.* 64, 21 (2000).
- [20] J.A. Bartolomé, W.W. Thatcher, P. Melendez, C.A. Risco & L.F. Archbald *JAVMA*, 227, 1409 (2005).
- [21] S.A. Hamilton, H.A. Garverick, D.H. Keisler, Z.Z. Xu, K. Loos, R.S. Youngquist & B.E. Salfen, *Biol. Reprod.* 53, 890 (1995).
- [22] H.M. Laporte, H. Hogeveen, Y.H. Schukken & J.P.T.M. Noordhuizen, *Livest. Prod. Sci.* 38, 191 (1994).
- [23] P. Fleischer, M. Metzner, M. Beyerbach, M. Hoedemaker & W. Klee, *J. Dairy Sci.* 84, 2025 (2001).
- [24] R.W. Liptrap & P.J. McNally, *Am. J. Vet. Res* 37, 369 (1976).
- [25] W.T. Bosu & Peter, A.T. *Theriogenology* 28, 725 (1987).
- [26] M.C. Lopez-Diaz & W.T.K. Bosu, *Theriogenology* 37, 1163 (1992).
- [27] V.C. Zulu & C. Penny, *J. Reprod. Physiol.* 44, 191 (1998).
- [28] H. Dobson, & R.F. Smith, *Anim. Reprod. Sci.* 60, 743 (2000).
- [29] A.T. Peter, *Reprod. Domest. Anim.* 39, 1 (2004).
- [30] T. Vanholder, G. Opsomer & A. De Kruif. *Reprod. Nutr. Develop.* 46, 105 (2006).
- [31] H.H. Ortega, P. Amable, N.R. Salvetti, B.E. Dallard, C. Baravalle, C.G. Barbeito & E.J. Gimeno, *Anat. Histol. Embryol.* 36, 94 (2007).
- [32] H.H. Ortega, M.M. Palomar, J.C. Acosta, N.R. Salvetti, B.E. Dallard, J.A Lorente, C.G. Barbeito & E.J. Gimeno, *Res. Vet. Sci.* 84, 419 (2008).
- [33] F. Rey, F.M. Rodríguez, N.R. Salvetti, M.M. Palomar, C.G. Barbeito & H.H. Ortega, *J Comp. Pathol.* 142, 193 (2009).
- [34] N.R. Salvetti, A.M. Canal, E.J. Gimeno & H.H. Ortega, *Braz. J. Morphol. Sci.* 20, 93 (2003).

- [35] H.H. Ortega, N.R. Salvetti, L.A. Müller, P. Amable, J.A Lorente, C.G. Barbeito & E.J. Gimeno, *J. Comp. Pathol.* 136, 222 (2007).
- [36] M.S. Perrone, A.T. Meter & E. K. Asem, *Assist. Reprod. Technol. Androl.* 7, 103 (1995).
- [37] R. Odore, G. Re, P. Badino, A. Donn, D. Vigo, B. Biolatti & C. Girardi, *Pharmacol. Res.* 39, 297 (1999).
- [38] N.R. Salvetti, L.A. Muller, J.C. Acosta, J.E. Gimeno & H.H. Ortega, *Vet. Pathol.* 44, 373 (2007).
- [39] N.R. Salvetti, C. Baravalle, G.A. Mira, E.J. Gimeno, B.E. Dallard, F. Rey & H.H. Ortega, *Reprod. Domest. Anim.* 44, 805 (2009).
- [40] N.R. Salvetti, E.J. Gimeno, J.A. Lorente & H.H. Ortega, *Cells Tissues Organs* 178, 117 (2004).
- [41] N. Isobe, & Y. Yoshimura, *J. Reprod. Dev.* 53, 1119 (2007).
- [42] A.T. Peter & N. Dhanasekaran, *Reprod. Domest. Anim.* 38, 209 (2003).
- [43] H.H. Ortega, M.L. Stangaferro, N.R. Salvetti, D. Arcangelo & M.M. Palomar, *Medicina (Supl III)* 67, 185 (2007).
- [44] N.R. Salvetti, C.G. Panzani, E.J. Gimeno, L.G. Neme, N.S. Alfaro & H.H. Ortega, *Reprod. Biol. Endocrinol.* 7, 68 (2009).
- [45] R.L. Robker & J.S. Richards, *Mol. Endocrinol.* 12, 924 (1998).
- [46] A.N. Hirshfield, *Int. Rev. Cytol.* 124, 43 (1991).
- [47] M.C. Rao, A.R. Jr. Midgley & J.S. Richards, *Cell* 14, 71 (1978).
- [48] T. El-Hefnawy & A.J. Zeleznik, *Endocrinology* 142, 4357 (2001).
- [49] A.J. Duleba, R.Z. Spaczynski, D.L. Olive & H.R. Behrman, *Biol. Reprod.* 56, 891 (1997).
- [50] J.S. Richards, L. Hedin & L. Caston, *Endocrinology* 118, 1660 (1986).
- [51] J.S. Richards, *Endocr. Rev.* 15, 725 (1994).
- [52] N.R. Salvetti, M.L. Stangaferro, M.M. Palomar, N.A. Alfaro, F. Rey, E.J. Gimeno & H.H. Ortega, *Anim. Reprod. Sci.* 122, 98 (2010).
- [53] N. Isobe & Y. Yoshimura, *Theriogenology* 53, 897 (2000).
- [54] C. Baravalle, N.R. Salvetti, G.A. Mira, N. Pezzone & H.H. Ortega, *Arch. Med. Res.* 37, 830 (2006).
- [55] M. Das, O. Djahanbakhch, B. Hacıhanefioglu, E. Saridogan, M. Ikram, L. Ghali & M. Raveendran, *A. Storey, J Clin. Endocr. Metab.* 93, 881 (2008).
- [56] D. Monniaux, N. di Clemente, J.L. Touzè & C. Belville, C. Rico, *Biol. Reprod.* 79, 387 (2008).
- [57] R. Farookhi, *Endocrinology* 106, 1216 (1980).
- [58] R.M.L. Zwijzen, R.S. Buckle, E.M. Hijmans, C.J.M. Loomans & R. Bernards, *Genes Dev.* 12, 3488 (1998).
- [59] A.J. Hsueh, H. Billig & A. Tsafiriri, *Endocr. Rev.* 15, 707 (1994).
- [60] N. Isobe & Y. Yoshimura, *Theriogenology* 54, 1159 (2000).
- [61] E. Anderson & G.Y. Lee, *Tissue Cell* 29, 171 (1997).
- [62] H. Shirwalkar, N. Deepak, D.N. Modi & A. Maitra, *Mol. Cell. Endocrinol.* 272, 22 (2007).
- [63] J.L. Tilly, *Rev. Reprod.* 1, 162 (1996).
- [64] R. Robles, X.J. Tao, A.M. Trbovich, D.V. Maravel, R. Nahum, G.I. Perez, K.I. Tilly & J.L. Tilly, *Endocrinology* 140, 2641 (1999).
- [65] K. Yacobi, A. Wojtowicz, A. Tsafiriri & A. Gross, *Endocrinology* 145, 1943 (2004).
- [66] A.L. Johnson, *Anim. Reprod. Sci.* 78, 185 (2003).
- [67] H. Billig, I. Furuta & A.J. Hsueh, *Endocrinology* 133, 2204 (1993).
- [68] M. Beato, & J. Klug, *Hum. Reprod. Update.* 6, 225 (2000).
- [69] D.L. Cook, C.A. Smith, J.R. Parfet, R.S. Youngquist, E.M. Brownny & H.A. Garverick, *J. Reprod. Fertil.* 90, 37 (1990). *Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat., tomo 62 (2010): 39-48.* - 48 -

- [70] C.S. Rosenfeld, J.S. Wagner, R.M. Roberts & D.B. Lubahn, *Reproduction* 122, 215 (2001).
- [71] R. Taft, N. Ahmad & E.K. Inskeep *J. Anim. Sci.* 74, 2985 (1996).
- [72] A.J. Jakimiuk, S.R. Weitsman, H.W. Yen, M. Bogusiewicz & D.A. Magoffin, *J. Clin. Endocrinol. Metab.* 87, 5532 (2002).
- [73] M.D. Calder, M. Manikkam, B.E. Salfen, R.S. Youngquist, D.B. Lubahn, W.R. Lamberson & H.A. Garverick, *Biol. Reprod.* 65, 471 (2001).
- [74] M. Byers, G.G. Kuiper, J.A. & O.K. Park-Sarge, *Mol. Endocrinol.* 11, 172 (1997).
- [75] S.C. Sharma, J.W. Clemens, M.D. Pisarska & J.S. Richards, *Endocrinology* 140, 4320 (1999).
- [76] B. Berisha, D. Schams, M. Kosmann, W. Amselgruber & R. Einspanier, *J. Endocrinol.* 167, 371 (2000).
- [77] B. Berisha, M. Pfaffl & D. Schams, *Endocrine* 17, 207 (2002).
- [78] S. Mosselman, J. Polman & R. Dijkema, *FEBS Lett.* 392, 49 (1996).
- [79] K. Pettersson, K. Grandien, G.G. Kuiper & J.A. Gustafsson, *Mol. Endocrinol.* 11, 1486 (1997).
- [80] H.H. Ortega, N.R. Salvetti & V. Padmanabhan, *Reproduction* 137, 865 (2009).
- [81] J.F. Couse, M.M. Yates, R. Sanford, A. Nyska, J.H. Nilson & K.S. Korach, *Endocrinology* 145, 4693 (2004).
- [82] J.M. Emmen, J.F. Couse, S.A. Elmore, M.M. Yates, G.E. & K.S. Korach, *Endocrinology* 146, 2817 (2005).
- [83] D.X. Wen, Y.F. Xu, D.E. Mais, M.E. Goldman & D.P. McDonnell, *Mol. Cell. Biol.* 14, 8356 (1994).
- [84] T.F. Ogle, *Steroids* 67, 1 (2002).
- [85] X. Fang, S. Wong & B.F. Mitchell, *Am. J. Physiol. Endocrinol. Metab.* 283, E1167 (2002).
- [86] D. Schams, S. Kohlenberg, W. Amselgruber, B. Berisha, M.W. Pfaffl & F. Sinowatz, *J. Endocrinol.* 177, 305 (2003).
- [87] S. Goldman, A. Weiss, I. Almalah & E. Shalev, *Mol. Hum. Reprod.* 11, 29 (2005).
- [88] U. Natraj & J.S. Richards, *Endocrinology* 133, 761 (1993).
- [89] E.C. Svensson, E. Markstrom, M. Andersson & H. Billig, *Biol. Reprod.* 63, 1457 (2000).
- [90] B. Mulac-Jericevic & O.M. Conneely, *Reproduction* 128, 139 (2004).

*Manuscrito recibido el 8 de febrero de 2011.*

*Aceptado 6 de abril de 2011.*

**LAS EXPANSIONES DEL ARCO VOLCÁNICO EN LOS ÚLTIMOS 100 MILLONES DE AÑOS COMO FACTOR CONDICIONANTE DE LOS PROCESOS DE CONSTRUCCIÓN OROGÉNICA EN LOS ANDES DEL SUR**

*Andrés Folguera y Victor A. Ramos*

Laboratorio de Tectónica Andina del Instituto de Estudios Andinos Don Pablo Groeber (UBA-CONICET)  
E-mail: andresfolguera2@yahoo.com.ar

**Resumen**

Los Andes del sur han sido construidos a través del acortamiento que sufriera la litósfera durante estadios discretos en los últimos 100 Ma. La primer fase de acortamiento ocurrió en el Cretácico superior al tiempo de desarrollo de dos áreas de expansión del magmatismo de arco, potencialmente ligadas a episodios de subducción somera, de 200 y 800 km de amplitud latitudinal respectivamente. Estas zonas progresaron hacia áreas más reducidas de expansión del magmatismo de arco en el Eoceno, cuando probablemente las losas subducidas casi anhidras se siguieron somerizando provocando un pulso de levantamiento andino en el antepaís. Segmentos localizados de estas zonas de subducción subhorizontales cretácicas superiores podrían haberse verticalizado prematuramente dando lugar a pulsos magmáticos de intraplaca en el Paleoceno. Durante el Oligoceno superior todas las zonas de subducción subhorizontales previas han colapsado, generándose procesos de inyección astenosférica a nivel de gran parte del retroarco de los Andes del sur. De igual manera la extensión avanza desde el antepaís hacia los sectores internos del orógeno. Durante un prolongado período de tiempo quedarán inhibidos los procesos de alzamiento orogénico en la región hasta el Mioceno superior cuando tres nuevas zonas de subducción subhorizontal de más de 400 km de amplitud se desarrollan, evidenciadas por expansiones del arco, contemporáneas a la reconstrucción de los Andes. Nuevamente estas áreas son reactivadas extensionalmente hacia 5 Ma probablemente en el marco del empinamiento de las zonas de subducción someras desarrolladas en el Mioceno, conviviendo con procesos de inyección astenosférica a nivel del retroarco. Mientras que parte de estas zonas de subducción someras pueden ser explicadas por el hundimiento en la trinchera, de litósfera oceánica joven cercana a una dorsal centrooceánica en proceso de colisión, en particular aquellas contemporáneas a la colisión de las dorsales de Aluk/Farallones y de Chile, otros mecanismos asociados a otras zonas son menos claros. La alternancia de zonas de subducción someras y su posterior empinamiento en los últimos 100 Ma en los Andes del sur permiten explicar el desarrollo espacial y temporal de los principales flujos magmáticos en el arco y retroarco, así como la formación de sistemas Precordilleranos al este de la cadena andina.

*Palabras clave:* Ascenso de montañas, secuencias sinorogénicas, magmatismo de arco y subducción subhorizontal

**Abstract**

**Arc expansions in the last 100 My as a conditioning factor of orogenic processes in the Southern Andes.** The southern Andes have been built through the stacking of crustal sheets in discrete periods during the last 100 My. The first important shortening took place in Late Cretaceous at the time of eastward arc

expansions potentially linked to two areas of subducted slab shallowings of 200 and 800 km wide respectively. These shallowings have progressed to two smaller flat slabs in Eocene times, where rather anhydrous subducted slabs generated a discontinuous arc emplaced in the foreland area at the time of mountain building. Discrete segments of the former Late Cretaceous slab shallowings would have fallen down at this time producing early slab steepening settings where within plate products and extensional basins developed such as in the southern Chubut province. Then Late Oligocene times coincide with the final steepening of the broad Late Cretaceous to Eocene shallow subduction zone with the emplacement of voluminous volcanic plateaux in central Patagonia and extensional basins in the hinterland zone. Lately a long quiescence period was interrupted by the development of three Miocene shallow subduction settings more than 400 km long each, evidenced by arc expansions and associated with Andean construction. Most of these areas were extensionally reactivated in the last 5 Ma at the time of retraction and steepening of formerly shallow subduction zones, being associated with voluminous mantle derived materials and shallow asthenospheric injection. While some of these shallow subduction configurations could be explained by subduction of highly buoyant oceanic lithosphere related to seismic ridges, in particular those of the Aluk/Farallones and Chilean ridges, other mechanisms remain more speculative. The alternation of shallow subduction zones and their steepening in the last 100 My in the southern Andes explain location and timing of main magmatic fluxes in the arc and retroarc areas, as well as the presence of coeval foreland mountain systems east of the Main Andes.

*Keywords:* Mountain uplift, synorogenic sequences, arc magmatism, slab shallowing.

## **Introducción**

Desde los estudios pioneros de [1], existe conciencia acerca de que la construcción orogénica en los Andes del sur no ha sido un proceso continuo, sino que ha actuado en fases discretas, en particular, en el Cretácico superior, el Eoceno superior y el Mioceno superior.

Las principales discordancias angulares reconocidas, hoy desmembradas en sucesivas láminas superpuestas por corrimientos que conforman la faja plegada y corrida andina, fueron producidas en estos estadios mencionados, lo cual demuestra la existencia de largos períodos de ausencia de construcción orogénica durante los últimos 100 My. El hecho de que estas fases de construcción hayan constituido intervalos discretos que afectaron áreas restringidas de los Andes y en particular hayan coincidido con comportamientos “anómalos” del arco volcánico, ha sido escasamente discutido.

Los modelos de elevación digitales muestran que los Andes del sur son altamente variables en amplitud (Figura 1). Esta variabilidad se expresa en función de la existencia o no de sistemas montañosos precordilleranos, en particular de norte a sur el bloque de San Rafael, la Precordillera Neuquina, la Precordillera de Chubut, los Bernárdides y el macizo del Deseado occidental (Figura 1). Estos sistemas montañosos se han desarrollado diacrónicamente al este de los Andes Principales. Mientras que el bloque de San Rafael constituye un cordón Precordillerano en el sur de Mendoza, cuyo alzamiento ha sido determinado en Mioceno superior [2], la Precordillera Neuquina, la Precordillera de Chubut, los Bernárdides y el sector occidental del Macizo del Deseado habrían sido exhumados en forma previa en el Cretácico superior para luego reactivarse contraccionalmente en el Mioceno superior [3, 4, 5, 6, 7, 8].

Este trabajo describe la forma en la cual los Andes entre los 35° y los 54°S han crecido lateralmente a través del tiempo, invirtiendo sistemas de *rifts* y deformando prismas



Fig. 1. Principales rasgos tectónicos actuales en los Andes Centrales Australes y Patagónico Septentrionales. Note la presencia de sistemas montañosos ubicados al este de la zona de máximas alturas próxima al límite occidental de la placa Sudamericana. La presencia de estos sistemas precordilleranos produce grandes variaciones en amplitud del orógeno andino a estas latitudes. La línea gruesa blanca marca el límite oriental de la cordillera Principal.

sedimentarios alojados en el área de antepaís, durante tiempos específicos, conllevando a una morfología ampliamente variable según la latitud. Adicionalmente discute la distribución de rocas ígneas contemporáneas al proceso de crecimiento andino, particularmente sobre aquellas localizadas en la vertiente oriental andina. El objetivo principal es determinar un mecanismo común que pueda explicar la ocurrencia de fases contraccionales en los Andes del sur y su alternancia con períodos de relajamiento extensional, como función de las geometrías de subducción variables que pudieron alternarse en el tiempo.

Diversas propuestas entre las que se encuentran la de [9] (ver [10] por una revisión), han discutido la influencia decisiva que juega el desarrollo de zonas de subducción horizontal y subhorizontal en el crecimiento de fajas plegadas y corridas que experimentan bruscas ampliaciones laterales en el orden de los cientos de kilómetros. De la síntesis mencionada surge que la mayor parte del margen continental Sudamericano ha experimentado al menos alguna vez un episodio de subducción somero en los últimos 40 millones de años [9, 11, entre otros). Los Andes del sur han quedado fuera de este análisis debido a la ausencia parcial de propuestas equivalentes, con la remarcable excepción de las hipótesis expresadas en [12 y 13], que analizan la factibilidad de dos somerizaciones, una en el Eoceno superior y otra en el Cretácico superior respectivamente. Este trabajo explora estas hipótesis iniciales en el contexto del conocimiento actualizado acerca de la orogénesis en los Andes del sur.

## **Geología meso-cenozoica de los Andes Centrales Australes y Patagónico Septentrionales (35°-43°S)**

Esta área se caracteriza por la presencia de un arco volcánico alojado en cercanías al área de divisoria de aguas, hacia la vertiente chilena andina (Figura 2) [14]. El basamento de los volcanes cuaternarios que constituyen el arco actual está formado por rocas magmáticas jurásicas a miocenas [15], que son predominantemente oligocenas a miocenas al norte de los 38°S, mientras que son cretácicas superiores y hasta miocenas al sur de esta latitud (Figura 3). Estas rocas magmáticas mesozoicas a neógenas constituyen una asociación calcoalcalina [16] con términos plutónicos que pasan a volcánicos sobre la vertiente oriental de los Andes a medida que la exhumación ha sido gradualmente menor [17, 18]. En general los intrusivos cretácicos, que constituyen los términos más voluminosos del magmatismo andino a estas latitudes, se alojan sobre la zona axial andina (Figura 2). Sin embargo, existen dos fajas de esta edad a más jóvenes hasta eocenas superiores que se han expandido sobre la vertiente oriental andina, a los 36°-38°S y al sur de los 41°S respectivamente (Figura 2) [12, 19, 20, 21, 22, 23).

El basamento de los volcanes del actual arco al norte de los 38°S, como fuera mencionado, está formado por depósitos volcanoclásticos oligocenos superiores a miocenos inferiores pertenecientes a las cuencas de Abanico y Cura Mallín (Figura 2), cuyo origen propuesto ha sido extensional [24-32]. Contemporáneos a estas acumulaciones, hacia el sur de los 38°S, se han emplazado en la región costanera pacífica basaltos poco diferenciados [33] y sobre la vertiente oriental andina basandesitas de la faja del Maitén [12, 20, 21].

A lo largo de estas cuencas terciarias andinas, plutones miocenos superiores se han emplazado [34]. Hacia el este intrusivos contemporáneos y sus equivalentes volcánicos se han esparcido sobre la vertiente oriental andina, particularmente en torno a los 36°30' S unos 500 km respecto de la trinchera oceánica y a los 42°S unos 300 km (Figura 2) [11, 35, 36, 37, 38].

Sobre el área de antepaís se desarrollan a estas latitudes grandes plateaus volcánicos, Particularmente entre los 34°30' y los 38°S un conjunto de lavas máficas e ignimbritas subordinadas se acumularon en dos períodos discretos conformando la Provincia efusiva de la Payenia. El más joven de estos estadios ocurrió a partir del Plioceno superior, mientras que las volcanitas que forman su basamento fueron eruptadas entre el Oligoceno superior y el Mioceno inferior (Figura 2) [11, 31, 39, 40]. Ambas secciones volcánicas poseen impronta de intraplaca [32, 41]. Hacia el sur se desarrolla el plateau de Somuncura entre los 40° y los 43°30' S, otro plateau volcánico de composición máfica, ligado en estudios previos a la acción de un punto caliente de corta duración [11]. Estos plateaus volcánicos descriptos se asientan sobre secuencias sedimentarias de edad cretácica superior hasta neógena, alojadas en el área de antepaís (Figura 2). Particularmente entre los 36° y los 40°S, parcialmente cubierta por las volcanitas de la Payenia, se desarrolla la cuenca del Grupo Neuquén, cuya base fuera recientemente datada en 97 Ma [42]. A partir de la datación de zircones detríticos, esta cuenca se ha determinado posee una alimentación parcial del área andina, ausente en los términos de las secuencias directamente infrayacentes [42]. Este hecho es indicativo de que su origen es sinorogénico respecto de las fases de alzamiento iniciales de los Andes. Hacia el sur de los 41°S, una cuenca parcialmente contemporánea a la anterior es la cuenca del Grupo Chubut, también ligada a un origen sinorogénico [43]. Finalmente la región del antepaís es parcialmente cubierta por amplias cuencas sinorogénicas de edad neógena entre los 34° y los 40°S, cuyos detritos tienen una clara procedencia del área andina (Figura 2) [38, 44-46].

## Geología meso-cenozoica de los Andes Patagónicos Meridionales (43°-52°S)

En el segmento andino localizado entre los 43° y los 52°S, uno de los rasgos más prominentes es el batolito patagónico con casi 200 km de ancho. Esta gran masa batolítica se

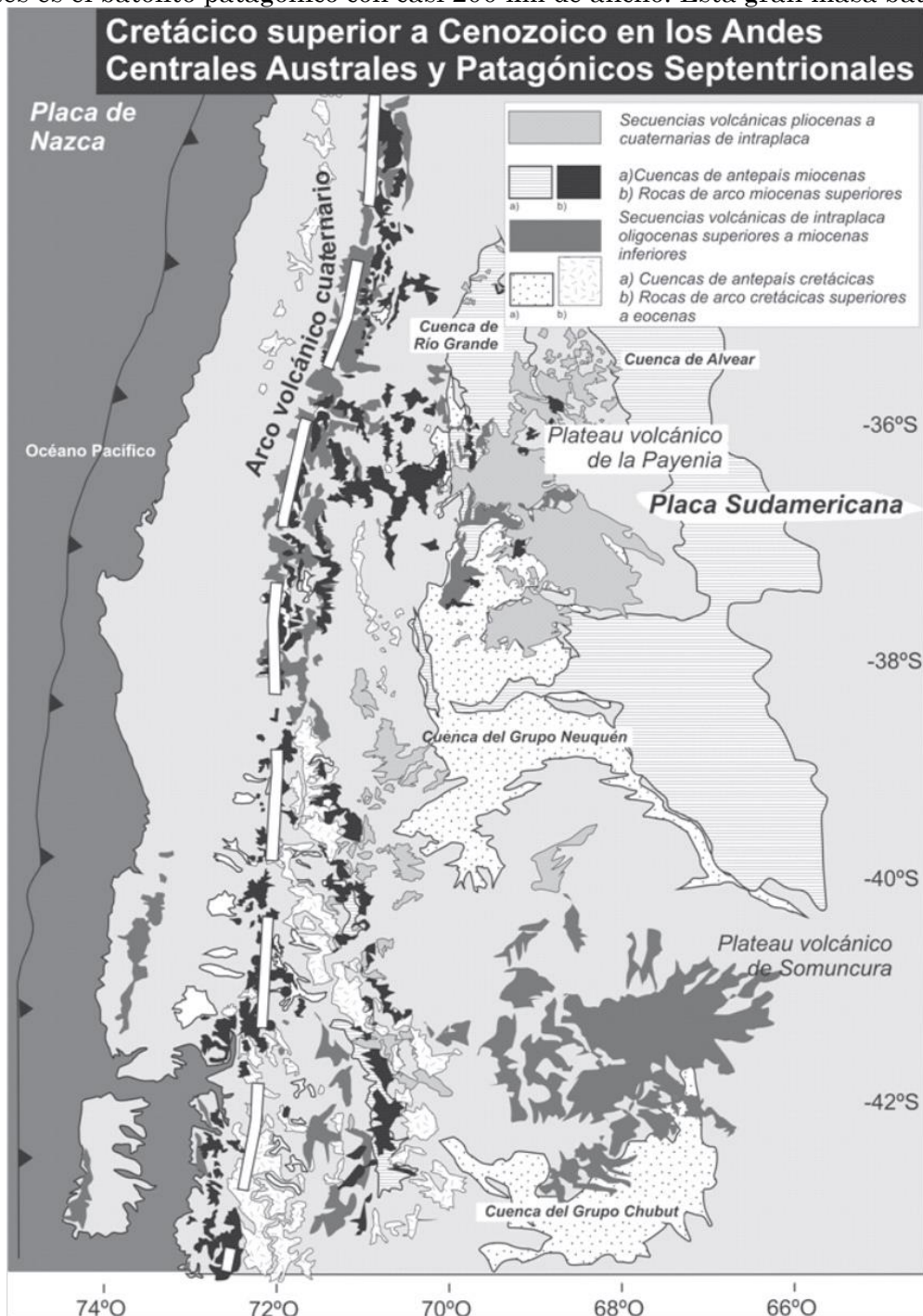


Fig. 2. Principales rasgos de los Andes Centrales Australes y Patagónicos Septentrionales. Note el desarrollo oriental anómalo de secuencias de arco cretácicas a eocenas y miocenas superiores respecto del arco volcánico cuaternario. Note también el desarrollo de grandes plateaus volcánicos de intraplaca.

compone de cuerpos con edades jurásicas superiores a neógenas, al igual que en el segmento norte anteriormente analizado, pero con un desarrollo areal mucho más importante (Figura 3). El arco volcánico actual se emplaza sobre estas rocas con la excepción del segmento comprendido entre los 44° y los 47°S que se ubica parcialmente sobre las secuencias



correspondientes a la cuenca de Traiguén (Figura 3), de composición volcánica y sedimentaria con una edad oligoceno superior a miocena inferior, cuya génesis ha sido ligada a procesos extensionales [47, 48]. Hacia el este se desarrollan sobre el área de antepaís grandes plateaus volcánicos contemporáneos a esta cuenca, tales como la Meseta Cuadrada, la Meseta de Kankel y Meseta Buenos Aires (Figura 3) [18, 49]. Esta última ha sido asociada a la formación de una

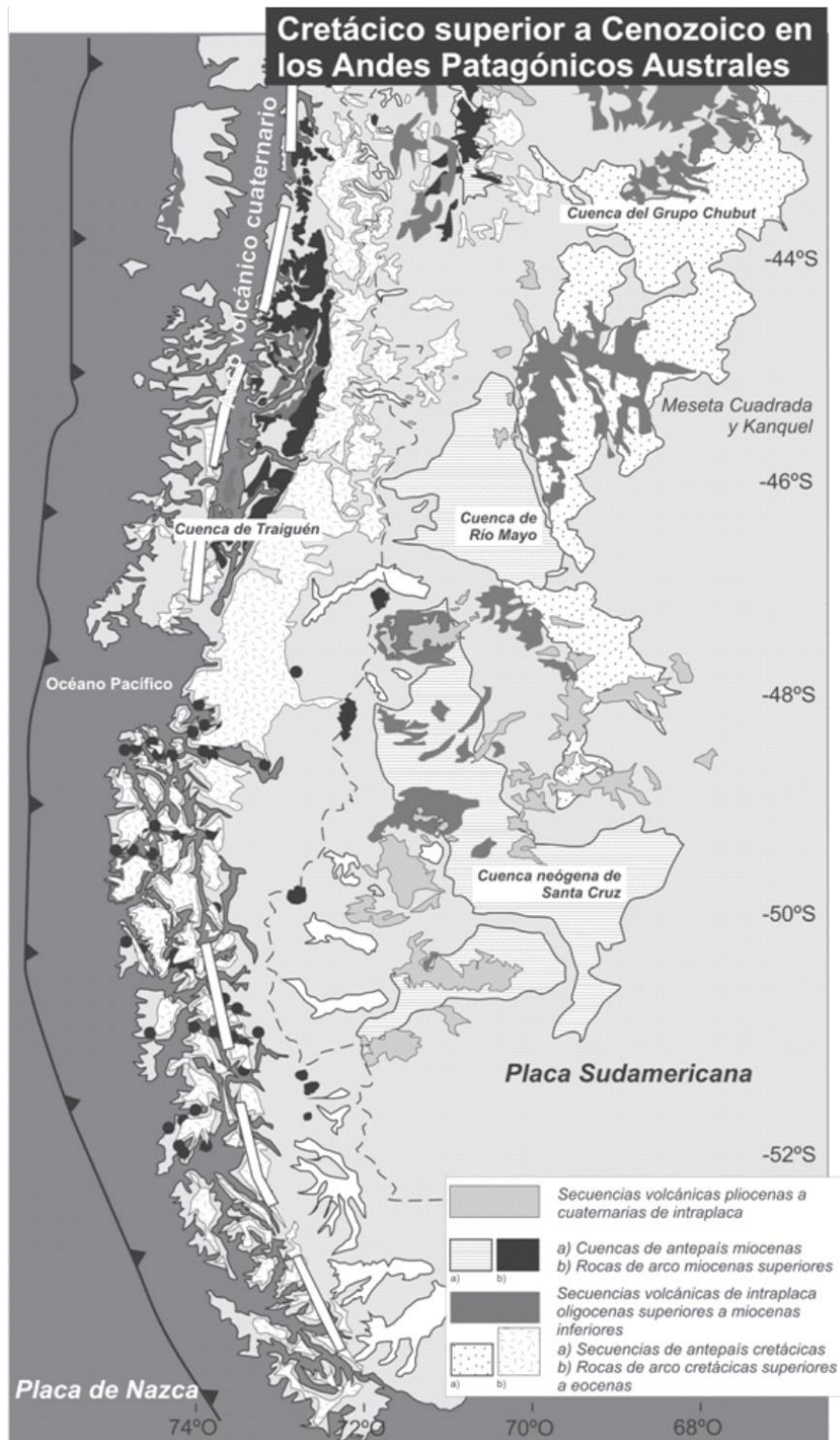


Fig. 3. Principales rasgos de los Andes Patagónicos Australes. Note las expansiones anómalas sobre la vertiente oriental andina de rocas con afinidad de arco de edad cretácica superior al norte de los 48°S y miocena superior hacia el sur. En forma equivalente al sector norte analizado se desarrollan grandes plateaus máficos en el área de antepaís.

ventana astenosférica al sur de los 46°S debido a la subducción de la dorsal sísmica de Chile que separa las placas Antártica y de Nazca (Figura 1) [50] en los últimos 14 millones de años. Estos plateaus volcánicos miocenos se encuentran al sur de los 46°S parcialmente superpuestos a plateaus volcánicos máficos de edad Eocena que conforman una faja discontinua de afloramientos entre los 47° y los 50°S (Figura 3) [18].

Como se ha mencionado, los cuerpos intrusivos neógenos están emplazados en el área andina preferentemente a través de este sector. Sin embargo al sur de los 47°S una serie de cuerpos miocenos superiores han alcanzado la zona extraandina (Figura 3). Éstos pertenecen a una zona de expansión del magmatismo neógeno que había sido identificada por [16] y cuya naturaleza ha sido determinada como de arco [51]. [52] han propuesto que la misma estaría relacionada a un episodio de somerización de la placa de Nazca en forma previa a la colisión del punto triple entre esta placa, la de Nazca y la Sudamericana. Más recientemente [53] han planteado la posibilidad sin embargo que dicha expansión pudiera relacionarse con erosión tectónica de la zona de antearco a estas latitudes.

Entre los 47° y los 52°S se desarrolla en el área de antepaís un amplio plateau volcánico cuaternario disectado por la acción glaciaria y fluvial (Figura 3). Estas secuencias volcánicas se emplazan sobre secuencias sedimentarias correspondientes al Grupo Chubut (ver sección anterior) y miocenas superiores pertenecientes a la cuenca de Santa Cruz, ambas asociadas a sedimentación sinorogénica durante las fases de alzamiento andino en la región [7, 51].

### **La evolución cretácica superior a eocena de los Andes de sur**

Entre los 40° y los 48°S las secuencias e intrusivos cretácicos tardíos describen en planta una faja curvada hacia el este. Los productos orientales corresponden a secuencias volcánicas del Grupo Divisadero, una secuencia calcoalcalina relacionada con la actividad de un arco volcánico (Figura 4) [18, 54]. [55] demostraron a través de la datación sistemática de productos magmáticos que componen el batolito patagónico a estas latitudes, que el mismo creció lateralmente a través de la migración de la actividad magmática hacia el este desde los 140 Ma, alcanzando la vertiente oriental andina actual hacia los 100 Ma. El Grupo Divisadero constituye los términos volcánicos coetáneos a aquella actividad magmática más oriental (Figura 4). Estas secuencias han sido incorporadas en la faja plegada y corrida andina en forma previa a los 90 Ma [48, 56, 57], constituyendo los sectores más internos de la zona de deformación cretácica superior. Esta faja de deformación se habría expandido fuertemente hacia el este, en donde sistemas extensionales jurásicos fueron invertidos conformando los Bernárdides, un sistema precordillerano asociado a la cordillera Patagónica tal como fuera indicado en la Introducción (Figura 4) [5]. Esta faja de deformación oriental se ha producido con anterioridad a los 80 Ma hecho evidenciado por la discordancia angular que separa las secuencias cretácicas superiores de las secuencias volcánicas de la Formación tres Picos Prieto del Cretácico más alto (Figura 4) [58, 59]. Una vez deformado el antepaís con el consecuente desarrollo de los Bernárdides la transgresión atlántica maastrichtiana a daniana que cubriera amplias secciones de la plataforma patagónica, encontró en éstos una barrera infranqueable hacia el oeste [60, 61].

Entre los 36° y los 39°S se identifica una situación equivalente a la descrita, en la cual una faja de intrusivos y volcanitas cretácicas superiores se han desarrollado en la vertiente oriental de los Andes (Figura 4) [23, 62]. En forma equivalente a la expansión antes mencionada, estas rocas constituyen la posición más oriental de un tren de migración que

comienza en la depresión central chilena a estas latitudes en donde se alojan intrusivos cretácico superiores con afinidad de arco (Figura 4) [63]. Durante la migración de la actividad magmática hacia el este, en la vertiente occidental de los Andes a estas latitudes se desarrolló un *gap* en la actividad del arco [64]. Esta actividad magmática permaneció en el antepaís hasta el Eoceno superior, fecha a partir de la cual retrocedió extinguiéndose en la vertiente oriental andina [11, 62, 65].

En forma equivalente al sector antes mencionado, la deformación contraccional cretácica tardía avanzó diferencialmente entre los 36° y los 39°S en forma coincidente con la zona de expansión magmática cretácica a eocena, conformando la Faja plegada y corrida del Agrío, un cordón precordillerano al este de la cordillera Principal (Figuras 1 y 4). El estudio de

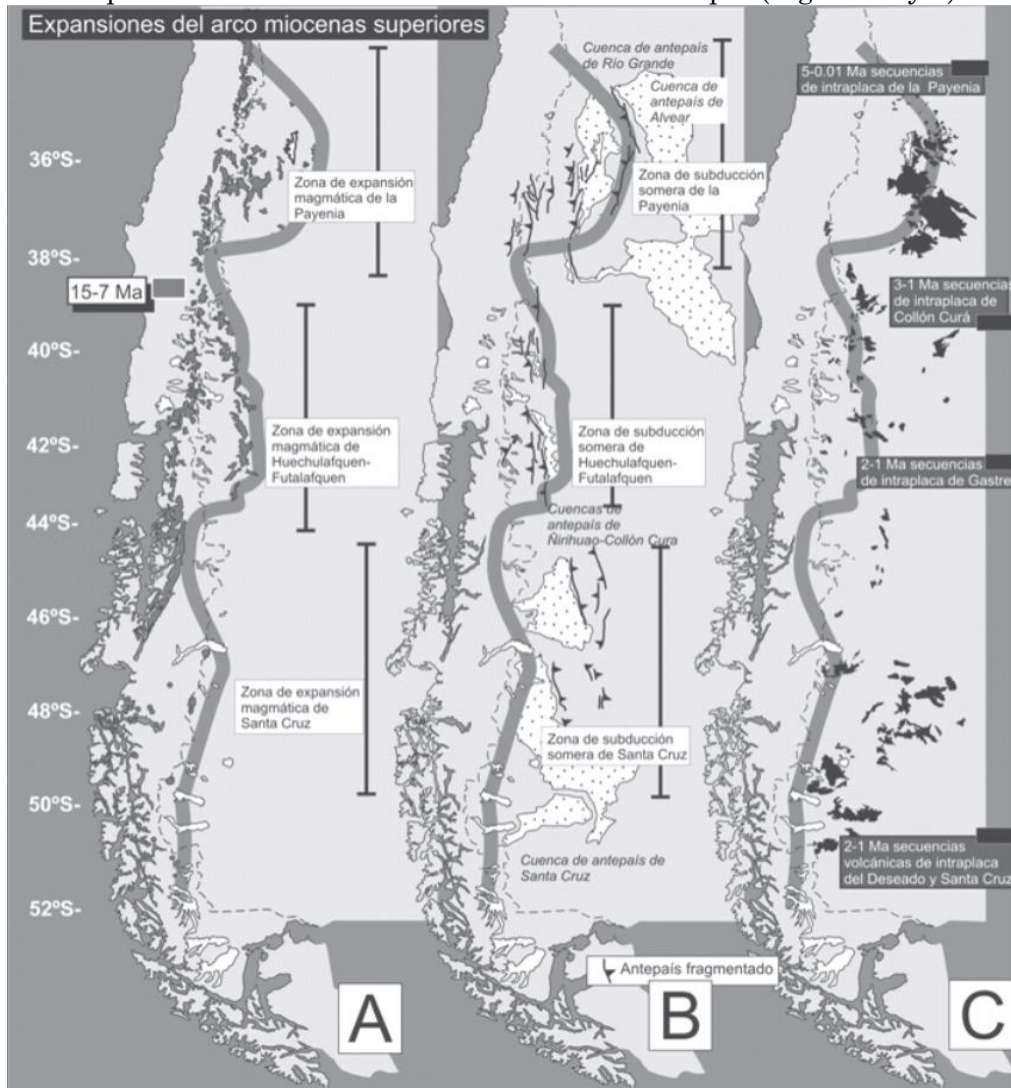


Fig. 4. A, B) Desarrollo de la faja plegada y corrida cretácica superior a eocena, batolito Patagónico oriental y propuesta de zonas de subducción someras: En el norte expansión magmática de Collipili asociada a la cuenca de antepaís de los Grupos Neuquén y Malargüe; hacia el sur la expansión magmática de Pilcaniyeu; y más hacia el sur la expansión magmática de Divisadero asociada a la cuenca de antepaís del Grupo Chubut. C) Las zonas que experimentaron expansiones del arco en el Cretácico superior-Eoceno son afectadas por extensos plateaus máficos en el área de antepaís desde el Cretácico más alto hacia el Oligoceno.

las trazas de fisión en secuencias mesozoicas del frente orogénico ha revelado una exhumación hacia los 90 Ma tiempo a partir del cual comenzaba a desarrollarse el tren de migración magmática hacia oriente [8].

Entre los 39° y los 42°S una tercer zona de expansión magmática cretácica superior a eocena se ha desarrollado (Figura 4) [12, 20, 21, 22, 66]. Los términos más orientales de dicha expansión pertenecen al cordón de Pilcaniyeu denominado así por [12, 20, 21]. Entre los 41° y los 43°30'S el cordón de Pilcaniyeu se sobrepone a la franja latitudinal cubierta por el Grupo Divisadero, mientras que hacia el sur la primer y más oriental faja desaparece (Figura 4). En su lugar lavas tholeíticas de la Formación Tres Picos Prieto datadas en 80 Ma se desarrollan en la región del antepaís [59]. Estas secuencias indican que al sur de los 43°30'S la actividad del arco hacia 80 Ma se extinguió en el área del antepaís, mientras que al norte de esta latitud fue continua hacia el Eoceno superior (Figura 4).

Al sur de los 43°30'S y hasta los 46°S entre el Cretácico más alto y el Eoceno un episodio de magmatismo máfico ocurrió cortando las estructuras contraccionales previamente creadas (Figura 4) [59, 67]. Estas secuencias se interdigitaban con secuencias marinas de procedencia atlántica que en el registro sísmico muestran un carácter sinextensional [68]. Este episodio volcánico derivó en la formación de cuencas sedimentarias interdigitadas con productos de intraplaca hacia el Oligoceno que ocuparon amplias regiones del retroarco [69, 70-73].

Finalmente, las dos proyecciones orientales del arco volcánico en el Cretácico superior que se instalan en el área de antepaís hasta el Eoceno coinciden con el desarrollo latitudinal de dos cuencas de antepaís en la región, la cuenca del Grupo Neuquén y la del Grupo Chubut (Figura 4). Mientras que la zona más septentrional aquí descrita se desarrolla entre los 90 y los 60 Ma siguiendo las edades de sus términos más occidentales y orientales [23, 43] y coincide con el desarrollo del Grupo Neuquén de menos de 97 Ma [42], la zona de expansión del arco meridional entre los 41° y los 48°S coincide con el del Grupo Chubut de edad Aptiana-Albiana [74].

### **La evolución tectónica oligocena a miocena temprana de los Andes del sur**

Después del ciclo de expansiones del arco cretácicas a eocenas sobre la región del antepaís, entre los 36° y los 39°S se concentró actividad máfica e ignimbrítica subordinada desde la región costanera pacífica hasta el frente orogénico (Figura 4). La actividad del arco había permanecido hasta los 44 Ma sobre la vertiente oriental andina [23, 65] cuando sufrió una repentina retracción hacia la zona de divisoria de aguas actual [11, 75]. Estas secuencias de antearco se encuentran interdigitadas con la cuenca de Cura Mallín desarrollada entre los 27 y 19 Ma y considerada una cuenca extensional a partir de estudios superficiales y sísmicos (Figura 4) [24, 25, 27, 28, 30]. A la altura de la Cordillera de la Costa en forma levemente previa hacia los 35 Ma, secuencias conformadas por el apilamiento de flujos máficos se interdigitaron con secuencias clásticas de antearco, al tiempo que el arco se retiraba de la región del antepaís (Figura 5) [33].

En esta área de antepaís entre los 27 y 23 Ma se desarrolló un plateau volcánico de 300 km de diámetro correspondiente a la Formación Palaoco considerada como formado por productos de intraplaca [11, 76].

La evolución tectónica del sector en el Oligoceno al Mioceno inferior entre los 42° y los 48°S muestra algunas similitudes respecto a la franja 36°-39°S así como ciertas diferencias. Las similitudes se observan en el sector 42°-43°30'S. Allí, al tiempo de retracción del magmatismo, a medida que la faja magmática de Pilcaniyeu era abandonada, la faja del Maitén se desarrollaba hacia el oeste en cercanías al frente de levantamiento andino (Figura

4) [12]. Contemporáneamente, el plateau volcánico de Somuncura comenzó a desarrollarse sobre el área de antepaís, mientras que el sector costanero Pacífico era parcialmente cubierto por flujos máficos equivalentes a los descritos hacia el norte (Figura 4) [33, 77].

Sin embargo, hacia el sur la situación es diferente. Entre los 43°30' y los 48°S no ha habido un avance hacia oriente de las secuencias de arco como se registra entre los 42° y los 43°30'S, en su lugar, cuerpos alcalinos han alcanzado el área de antepaís entre el Cretácico más alto y el Oligoceno [18, 50, 67, 78]. El clímax de actividad máfica en el antepaís a estas latitudes es alcanzado con la erupción de la Meseta Cuadrada y Kanquel que ocupan una faja longitudinal similar a la de la meseta de Somuncura hacia el norte (Figura 4) [41]. Estos productos volcánicos se han interdigitado con secuencias que muestran indicadores de sedimentación sinextensional [73, 76]. Al mismo tiempo, en la misma franja latitudinal (Figura 4) se han identificado secuencias sinextensionales en la parte interna de la faja plegada, correspondientes a los depocentros que conforman la cuenca de Traiguén [47, 48].

De esta manera el área de desarrollo de las secuencias volcánicas máficas desde el antearco hacia el antepaís, que han convivido con el desarrollo de depocentros extensionales en el Oligoceno superior al Mioceno inferior, coincide con las zonas de levantamiento orogénico que han afectado el área del antepaís en el Cretácico superior, en particular los Bernárdides entre los 42° y 48°S, el sector occidental del macizo del Deseado (Figura 4) [6, 58] y el sector coincidente con la Faja de Pilcaniyeu en donde se desarrolla una faja de retrocorrimientos posterior a las erupciones mesosilíceas eocenas y anterior a los flujos máficos oligocenos [4].

### **La evolución tectónica miocena superior de los Andes del sur**

Los Andes del sur registran abundante actividad de arco en la forma de cuerpos plutónicos en la zona de la cordillera Principal y secuencias volcánicas hacia el este sobre la vertiente oriental de la zona de máximos relieves (Figura 5) [16, 34, 51, 79]. Durante los últimos años ha habido diferentes propuestas acerca de la posibilidad de que expansiones orientales de esta actividad en los últimos 18 a 15 millones de años pudieran estar relacionadas con episodios de subducción somera. Entre éstas Kay et al. [11] proponen sobre bases químicas que el volcán Chachahuén, ubicado a los 38°S, unos 500 km de la trinchera, pudiera relacionarse con una posición excepcionalmente oriental del arco volcánico mioceno. Más recientemente Litvak et al. [37, 38] han extendido este análisis a otros centros volcánicos en la región demostrando que esta expansión del arco representa una franja de unos 400 km en dirección latitudinal entre los 34°30'-38°S (Figura 5). Los productos más proximales de esta expansión se encuentran en la cordillera Principal con una edad media de 17 Ma [78], mientras que los más distales alcanzaron el bloque de San Rafael (Figura 5) hacia los 14 Ma, residiendo en esta posición hasta los 4 Ma [37, 38]. El levantamiento orogénico de la cordillera Principal ocurrió al tiempo y latitudes de la expansión magmática entre los 15 y 8 Ma [78], mientras que el área del antepaís se fragmentó dando lugar al levantamiento del bloque de San Rafael. Una cuenca de antepaís, la cuenca de Río Grande (Figura 5), se desarrolló hacia el este del frente de levantamiento andino entre los 18 y 8 Ma [45], para ser luego canibalizada parcialmente por el frente orogénico entre 8 y 6 Ma [46], al tiempo de emplazamiento del arco en la región.

Hacia el sur entre los 40° y los 44°S, fenómenos similares al descrito se han registrado, aunque probablemente con menor intensidad (Figura 5). [79] describe un conjunto de granitoides con edades de 16 a 13 Ma emplazados sobre la vertiente oriental andina al este del arco volcánico actual representado por el volcán Tronador (Figura 5). Hacia el este productos volcánicos contemporáneos que van de basandesitas a ignimbritas han sido descritos (Figura 5) [36, 79]. La química de los productos mesosilíceos revela que se han

eruptado en un arco volcánico [79, 80]. Esta expansión del arco, en forma similar a aquella de la Payenia, coexiste con el levantamiento de montañas en la región y el desarrollo de una cuenca de antepaís representada por las Formaciones Ñirihuao y Collón Cura (Figura 5) que representan el lapso 21-13 Ma [82].

Un poco más hacia el sur, entre los 45° y 50°S, otra expansión oriental del arco ha sido recientemente descrita (Figura 5). [16] ya habían identificado una serie de frentes magmáticos calcoalcalinos correspondientes a las distintas posiciones que el arco había adoptado a estas latitudes a través del tiempo. Los miembros más jóvenes de este frente de expansión oriental se emplazan en la vertiente argentina de los Andes, con una zona de máxima expansión hacia los 47°S [52, 83, 84, 85]. Nuevamente este frente de migración del arco ha coexistido con el levantamiento del sector del antepaís, particularmente la reactivación neógena de los Bernárdides y sector occidental del Macizo del Deseado [7, 86], así como con el desarrollo de la cuenca de antepaís de la Formación Santa Cruz entre los 19 y 15 Ma [87].

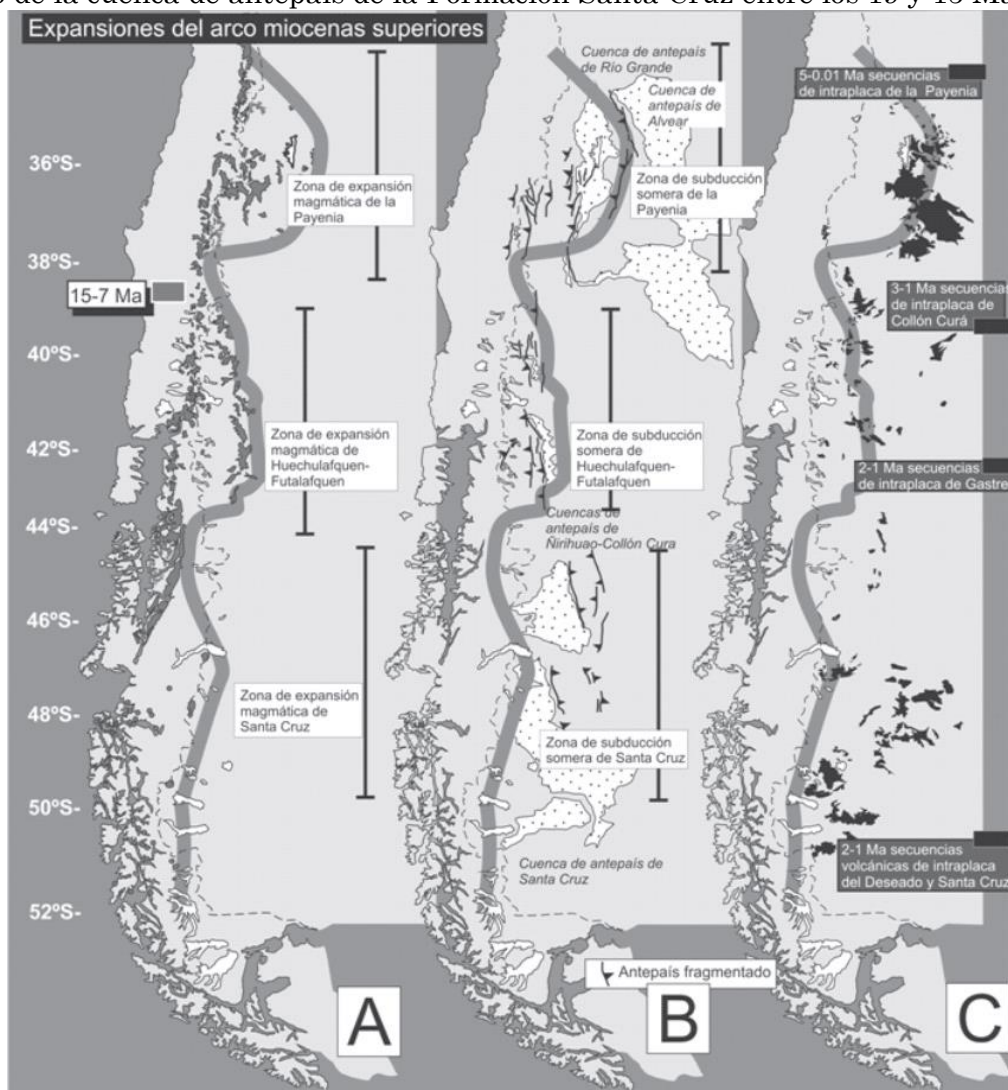


Fig. 5. A) Zonas de subducción someras en el Mioceno superior inferidas a partir de las rápidas expansiones orientales que sufrieron las secuencias con afinidad de arco. B) Cuencas de antepaís sincrónicas a las expansiones de la actividad del arco y desarrollo de deformación contraccional concomitante en el área de antepaís. C) Desarrollo de plateaus volcánicos en el área del antepaís durante el Plioceno al Cuaternario asociados a procesos extensionales registrados en la región.

### La evolución tectónica pliocena a cuaternaria de los Andes del sur

Con posterioridad al ciclo de expansiones del arco volcánico miocenas en los Andes del sur, el área de antepaís fue parcialmente cubierta por plateaus volcánicos de cientos de kilómetros de diámetro (Figura 5). De este conjunto, el plateau volcánico más importante en términos de superficie es el de la Payenia cuya edad se encuentra en un intervalo acotado entre 1.8 y 0.01 Ma (Figura 5) [88, 89]. Su desarrollo latitudinal coincide con la zona de expansión del arco mioceno a estas latitudes entre 34°30' y 38°S. La química de las rocas de la Payenia muestra que son derivados del manto sin intervención de la cuña astenosférica hacia su sector oriental [11, 39, 41, 89], pero que se enriquecen con una impronta del sistema subductivo hacia el oeste, coexistiendo con productos de fusión cortical [90, 91, 92]. Los datos radimétricos muestran que el magmatismo de intraplaca se inició a estas latitudes hacia los 1.8 Ma en el sector oriental y que progresivamente se retrajo hacia el oeste para llegar al frente de los Andes hacia 0.6 Ma [93]. Las tomografías sísmicas del sector muestran la inyección de astenósfera por debajo de la zona de erupciones máficas cuaternarias en la Payenia [94], mientras que en el sector más meridional de estas efusiones, los datos de sísmica pasiva muestran que la corteza inferior por debajo de las mismas se encuentra en proceso de atenuamiento [95]. Esta zona de atenuamiento cortical podría extenderse aun más hacia el sur a través del frente cordillerano hacia los 43°-44°S en coincidencia con la zona de erupciones máficas del retroarco, tal como los modelos gravimétricos sugieren [96]. En estas latitudes se ha descrito la segunda expansión oriental de las secuencias de arco miocenas registrada en los Andes del sur (Figura 5). Hacia el sur otra región de magmatismo máfico cuaternario a nivel del retroarco se encuentra entre los 46° y los 51°S, desde el frente cordillerano andino hacia el macizo del Deseado (Figura 5). Esta última zona de magmatismo cuaternario coincide con la amplitud latitudinal de la zona de expansión de magmatismo calcoalcalino descrita para la Provincia de Santa Cruz (Figura 5) [97].

## Discusión

A partir de esta descripción de eventos, resulta sugestivo que los principales eventos de construcción andina en los Andes del sur desde los 100 Ma han coexistido con expansiones orientales de secuencias e intrusivos con afinidad de arco, tanto en el Cretácico superior, como en el Eoceno superior, como en el Mioceno superior. Se ha visto que dos expansiones cretácicas superiores fueron propuestas, una siguiendo propuestas previas entre los 36° y 39°S y otra hacia el sur entre los 41° y los 48°S. Ambas han tenido su desarrollo máximo hacia el Eoceno superior, tiempo a partir del cual habrían experimentado una retracción asociada a un potencial empinamiento de las losas planas previas que justificarían la expansión. Hemos descrito también, que esta expansión eocena más austral habría experimentado una retracción temprana localizada que se habría asociado al emplazamiento de productos de intraplaca cretácicos superiores a eocenos superiores en un ambiente distensivo.

Se propone que estos procesos de expansión del arco podrían estar relacionados con somerizaciones de la losa subducida debido a que los mismos coexisten con fases de construcción de los Andes a las latitudes analizadas. De igual manera, las fases de retracción occidental del magmatismo de arco corresponderían a procesos de empinamiento de las losas someras previas en función de su coexistencia con fases de distensión cortical y magmatismo máfico asociado a nivel del retroarco.

Luego de esta serie de expansiones cretácicas superiores a eocenas superiores, el área del antepaís fue ocupada parcialmente a partir del Oligoceno superior por erupciones máficas que conformaron extensos plateaus, mientras que la zona interna orogénica hasta

pacífica costanera fue ocupada por secuencias máficas a mesosilíceas ligadas a estructuras extensionales.

Este ciclo que hemos descrito para el intervalo Cretácico superior-Oligoceno superior, de expansiones del magmatismo calcoalcalino, al tiempo de construcción orogénica en los Andes del sur, seguido de retracción del mismo, desarrollo de extensión y erupción de productos de intraplaca, se repite en el Mioceno superior con características similares. Tres áreas discretas han concentrado en el Mioceno superior expansiones de sus frentes del arco que han coexistido con el desarrollo areal de cuencas de antepaís, seguidos de episodios extensionales asociados a volcanismo máfico.

Los sistemas precordilleranos representados en la Figura 1, ubicados al este de la zona de máximo desarrollo andino fueron el producto de los procesos descritos. En particular, i) el bloque de San Rafael se ha levantado al tiempo de desarrollo de la zona de subducción subhorizontal de la Payenia; mientras que ii) la Precordillera de Neuquén se ha formado por procesos contraccionales coetáneos a la expansión cretácica superior del arco en la región; iii) los Bernárdides se alzaron inicialmente en el Cretácico superior al tiempo de la expansión del arco y luego se reactivaron en el Mioceno superior; y finalmente iv) el sector occidental del Macizo del Deseado se ha levantado durante la expansión cretácica superior del arco en la zona y reactivado durante la expansión del arco miocena. Donde no se han desarrollado procesos de expansión del

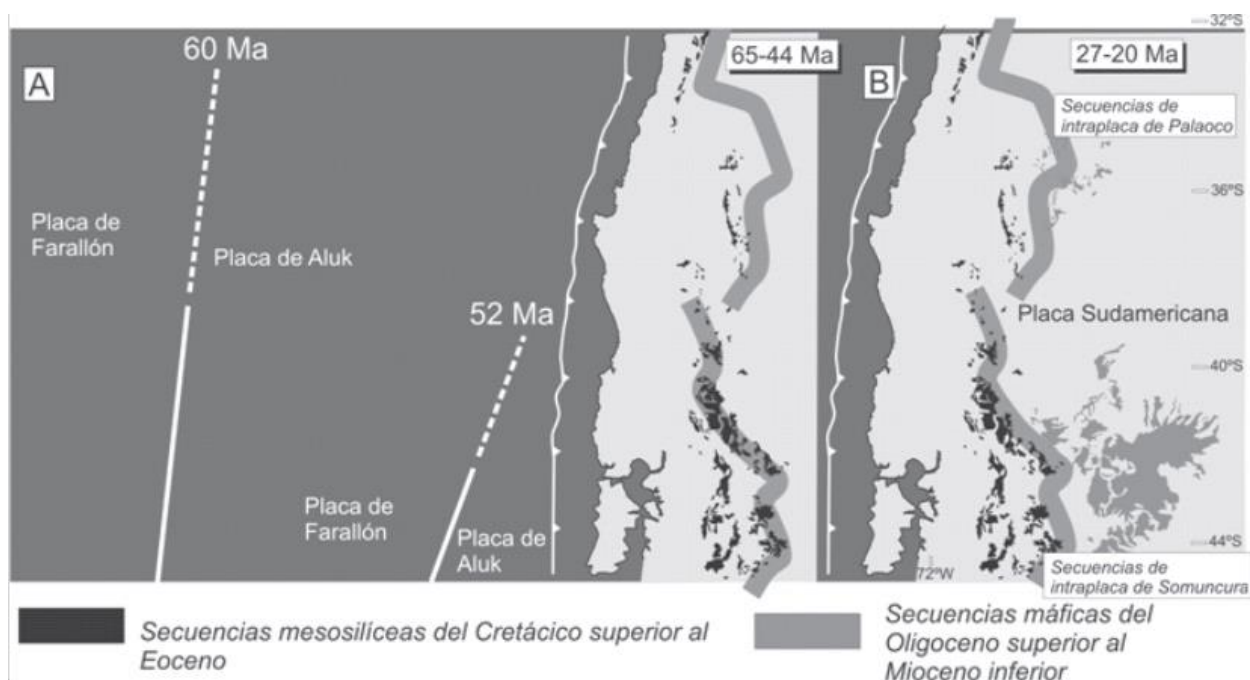


Fig. 6. Hipótesis que relaciona el desarrollo de zonas de subducción someras en los Andes del sur durante el Cretácico superior a Paleoceno con la llegada de corteza oceánica relativamente joven al margen subductivo a medida que la dorsal Aluk/Farallones colisionaba de norte a sur con el borde de placa Sudamericano. Nótese el desarrollo posterior de plateaus volcánicos en el área de antepaís en forma coincidente a las zonas de expansión del magmatismo de arco.



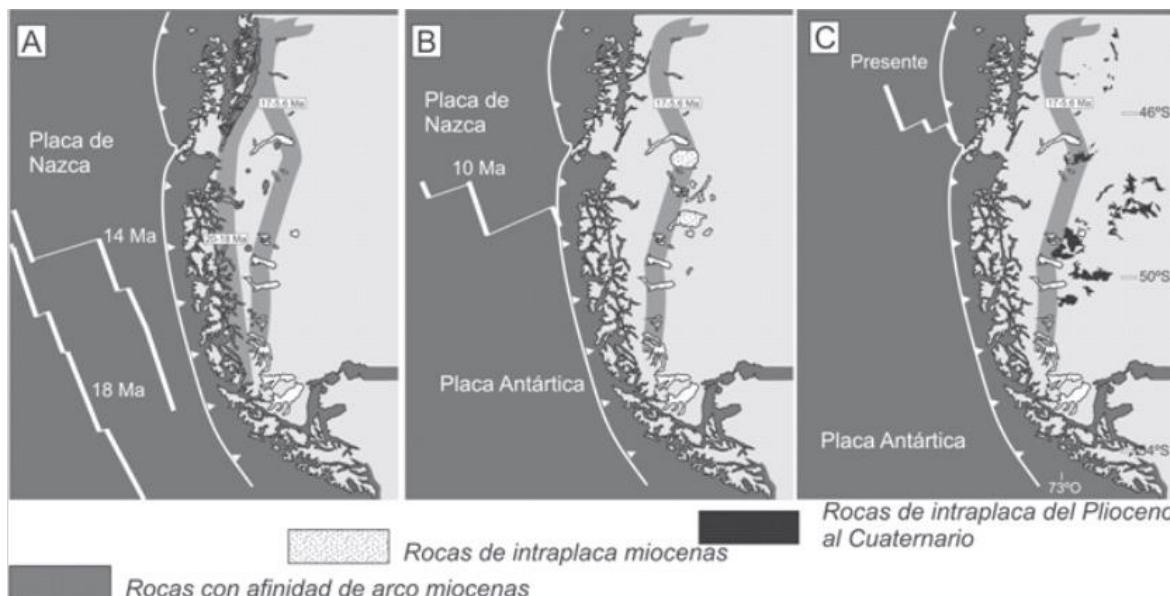


Fig. 7. A) Hipótesis que relaciona el desarrollo de una zona de subducción somera en los Andes del sur durante el Mioceno superior con la llegada de corteza oceánica relativamente joven al margen subductivo a medida que la dorsal de Chile colisionaba de sur a norte con el borde de placa Sudamericana. El episodio de máxima construcción orogénica a estas latitudes se desarrolló durante el intervalo de 14 a 15 Ma antes de la colisión de la dorsal. B) La apertura de una ventana astenosférica luego de la colisión de la dorsal se asoció a la profusión de productos de intraplaca en el área del antepaís durante finales del Mioceno. C) Posteriormente al barrido de la dorsal, y a medida que corteza oceánica progresivamente más antigua se subduce en el margen Sudamericano, el área de antepaís es cubierta por basaltos de intraplaca en el Cuaternario, probablemente en un escenario de empinamiento de la zona subductiva. Procesos extensionales han sido descritos para los productos de intraplaca de esta edad a la latitud de lago Buenos Aires. arco, no se han desarrollado sistemas precordilleranos. Las “Precordilleras” en los Andes del sur, parecen ser rasgos derivados del desarrollo de procesos de subducción subhorizontal.

Esta aparente ciclicidad o recurrencia en el desarrollo de zonas de subducción subhorizontal para un segmento dado puede ser explicada parcialmente utilizando las reconstrucciones paleotectónicas disponibles [98] han propuesto que hacia 52 Ma la dorsal que separaba las placas de Alud y Farallones habría interactuado con el borde occidental de la placa Sudamericana a los 42°S aproximadamente. Hacia el norte esta interacción no es clara, sin embargo se supone que esta dorsal habría barrido el margen de norte a sur (Figura 6). Según estas reconstrucciones a los 42 Ma la dorsal habría abandonado el extremo sur de Sudamérica [98]. Este proceso implica subducción de corteza oceánica bajo el margen sudamericano progresivamente más joven durante el lapso que va desde el Cretácico más alto hasta el Paleoceno, en el segmento en particular en donde se han desarrollado las expansiones del arco descritas para esos tiempos. Las zonas de subducción subhorizontal se podrían haber producido por este proceso, en el cual corteza oceánica con alta flotabilidad entró en la trinchera oceánica, al tiempo de acercamiento de la dorsal de Alud/Farallones. La directa interacción de esta dorsal a los 42°S y su posterior subducción se habrían asociado a corteza oceánica progresivamente más antigua que podría haber conllevado a un régimen de subducción progresivamente más empinado. Este estadio se habría asociado a erupciones máficas en el antepaís en un régimen distensivo desde el Paleoceno (Figura 6). En forma similar, la zona de subducción subhorizontal del Mioceno superior propuesta para la Provincia de Santa Cruz [52] podría haberse desarrollado ante la aproximación de la dorsal de Chile que separa las placas de Nazca y Sudamericana [98] (Figura 7).

## Agradecimientos

Este trabajo de síntesis es fruto de una interrelación sostenida por parte de los autores durante años con los siguientes colegas, a quienes se les agradece su mirada crítica permanente y su generosidad: Pancho Hervé, Constantino Mpodozis, Reynaldo Charrier, Emilio González Díaz, Pircio Godoy, José Antonio Naranjo, Thierry Sempere, Peter Cobbold, César Arriagada, Rubén Somoza, Olivier Galland, Daniel Melnick, Alfonso Encinas, Andrés Tassara, Michael Dungan, Nemesio Heredia, Marcelo Farías, Suzanne M. Kay, Daniel Sellés, Muriel Gerbault, Juan Pablo Radic, Luis Lara, Maximiliano Naipauer, Damien Dhont, Ben Brooks, Victor García, Carmen Dopico, Emilio Rojas Vera, Germán Bottesi, Mauro Spagnuolo, Darío Orts, Tomás Zapata, Gonzalo Zamora Valcarce.

## Referencias

- [1] P. Groeber, *Revista de La Asociación Geológica Argentina* **1**, 177, **2**, 141, **2**, 348 (1946).
- [2] E.F. González Díaz, *Revista de la Asociación Geológica Argentina* **19**, 151 (1964).
- [3] R. Ferello, *4º Jornadas Geológicas Argentinas, Buenos Aires*, Actas 1, 293, 1969.
- [4] B. Coira, F. Nullo, C. Proserpio & V.A. Ramos, *Revista de la Asociación Geológica Argentina* **30**, 361 (1975).
- [5] G.O. Peroni, A.G. Hegedus, J. Cerdan, L. Legarreta, M.A. Uliana & G. Laffitte, en *Petroleum Basins of South America*, Vol. 62. AAPG Memoir, A.J. Tankard, R. Suárez, H.J. Welsink (Editores), 1995.
- [6] J.F. Homoc & L.A. Constantini, *Bulletin American Association of Petroleum Geologists* **85**, 1795 (2001).
- [7] V.A. Ramos, *15º Congreso Geológico Argentino*, Vol. 1, 365, El Calafate, 2002.
- [8] G. Zamora Valcarce, T. Zapata, V.A. Ramos, F. Rodríguez & L. Bernardo, *Revista de la Asociación Geológica Argentina* **65**, 192 (2009).
- [9] D.E. James & S. Sacks, en *Geology and Mineral Deposits of Central Andes*, Vol. 7, 1, Skinner, B. et al. (Editores), Society of Economic Geology, Special Publication, London, 1999.
- [10] V.A. Ramos & A. Folguera, en *Ancient orogens and modern analogues*, Vol. 327, 31, B. Murphy, J. Keppie, A. Hynes (Editores), Geological Society of London, Special Publication, 2009
- [11] S.M. Kay, M. Burns & P. Copeland, en *Late Cretaceous to Recent magmatism and tectonism of the Southern Andean margin at the latitude of the Neuquen basin*, Special Paper 407, 19, S. Kay, & V. A. Ramos (Editores), Geological Society of America, 2006.
- [12] C. Rapela, L. Spalletti, J. Merodio & E. Aragón, *Journal of South American Earth Science* **1**, 75 (1988).
- [13] M. Suárez & R. De La Cruz, *Geological Magazine* **138**, 53 (2001).
- [14] C. Stern, *Revista Geológica de Chile* **16**, 145 (1989).
- [15] F. Hervé, R. Pankhurst, R. Drake, M. Beck & C. Mpodozis, *Earth and Planetary Science Letters* **120**, 375 (1993).
- [16] F. Hervé, R. Pankhurst, C. Fanning, M. Calderón & G. Yaxley, *Lithos* **97**, 373 (2007).
- [17] M. Haller & O. Lapido, *Revista de la Asociación Geológica Argentina* **35**, 230 (1980).
- [18] V.A. Ramos, H. Niemeyer, J. Skarmeta & J. Muñoz, *Earth Science Reviews* **18**, 411 (1982).
- [19] P. Groeber, *Revista de la Asociación Geológica Argentina* **9**, 39 (1954).
- [20] C. Rapela, L. Spalletti & C. Merodio, *Revista de la Asociación Geológica Argentina* **38**, 469 (1983).
- [21] C. Rapela, L. Spalletti, J. Merodio, & E. Aragón, en *Geología y Recursos Naturales de la Provincia de Río Negro*, 1 (8), 189. V. Ramos (Editor), Asociación Geológica Argentina, 1984.
- [22] E. González Díaz, *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, **34**, 113 (1979).

- [23] M.B. Francini, L. López Escobar, I. Shalamuk, & L. Meinert, *Journal of South American Earth Sciences* **16**, 399 (2003).
- [24] M. Vergara, L. López-Escobar & R. Hickey-Vargas, 8° Congreso Geológico Chileno, Antofagasta, Actas 2, 1570, 1997 a
- [25] M. Vergara, J. Moraga & M. Zentilli, 8° Congreso Geológico Chileno, Antofagasta, Actas 2, 1574, 1997 b
- [26] E. Godoy, G. Yañez, & E. Vera, *Tectonophysics* **306**, 217 (1999).
- [27] T. E. Jordan, W. M. Burns, R. Veiga, F. Pángaro, P. Copeland, S. Kelley & C. Mpodozis, *Tectonics* **20**, 308 (2001).
- [28] J. P. Radic, L. Rojas, A. Carpinelli & E. Zurita, 14° Congreso Geológico Argentino, Actas 3, 233, Calafate, 2002.
- [29] J. Radic, *Andean Geology* **37**, 220 (2010).
- [30] E. Rojas Vera, A. Folguera, G. Zamora Valcarce, M. Giménez, F. Ruiz, P. Martínez, G. Bottesi & V. A. Ramos, *Tectonophysics*, Doi: 10.1016/j.tecto.2010.06.019. 2010
- [31] R. Charrier, O. Baeza, S. Elgueta, J. Flynn, P. Gans, S. Kay, N. Muñoz, A. Wyss & E. Zurita, *Journal of South American Earth Sciences* **15**, 117 (2002).
- [32] M. Farías, D. Comte, R. Charrier, J. Martinod, C. David, A. Tassara & A. Fock, *Tectonics*, In Press (2011).
- [33] J. Muñoz, R. Troncoso, P. Duhart, , P. Crignola, - 59 - Andrés Folguera. Premio José Sánchez-Labrador en Cs. de la Tierra L.Farmer & C.R. Stern, *Revista Geológica de Chile* **27**, 177 (2000).
- [34] R. Spikings, M. Dungan, J. Foeken, A. Carter, L. Page & Y F. Stuart, *Journal of the Geological Society* **165**, 941 (2008).
- [35] M. Uliana, en *Relatorio de la Provincia de Neuquén*, 67, V. Ramos (Editor), 1978
- [36] M. Mazzoni & A. Benvenuto, 11° Congreso Geológico Argentino, Actas 1, 87, San Juan, 1990.
- [37] V. Litvak, A. Folguera & V. Ramos, 7° International Symposium on Andean Geodynamics, 289, Niza, 2008.
- [38] V. Litvak, A. Folguera & V. Ramos, 12° Congreso Geológico Chileno, Electronic Files, Santiago de Chile, 2009.
- [39] A. Bermúdez, D. Delpino, F. Frey & A. Saal, en *Geología y Recursos Naturales de Mendoza*, Relatorio 1, 161, V. Ramos (Editor), 1993.
- [40] S. M. Kay & P. Copeland, *Late Cretaceous to Recent magmatism and tectonism of the Southern Andean margin at the latitude of the Neuquen basin (36-39°S)*, Special Paper 407, 185, S. M. Kay, & V. A. Ramos (Editores), Geological Society of America, 2006
- [41] A. Bermúdez & D. Delpino, *Revista de la Asociación Geológica Argentina* **44**, 35 (1989).
- [42] M. Tunik, A. Folguera, M. Naipauer, M. Pimentel & V.A. Ramos, *Tectonophysics* **489**, 258 (2010).
- [43] M. Tunik, M. Vietto, J. Sciutto & E. Estrada, *Revista de la Asociación Geológica Argentina* **59**, 601 (2004).
- [44] M. Yrigoyen, *Ameghiniana* **31**, 125 (1994).
- [45] J. Silvestro, P. Kraemer, F. Achilli & W. Brinkworth, *Revista de la Asociación Geológica Argentina* **60**, 627 (2005).
- [46] J. Silvestro & M. Atencio, *Revista de la Asociación Geológica Argentina* **65**, 154 (2010).
- [47] F. Hervé, R.J. Pankhurst, R. Drake & M.E. Beck, *Journal of South American Earth Science* **8**, 33 (1995).
- [48] F. Hervé, F. Munizaga & J. Cembrano, 13° Congreso Geológico Argentino y 3° Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Actas 3, 413, Buenos Aires, 1996.
- [49] P.E. Baker, W.J. Rea, J. Skarmeta, R. Caminos & D.C. Rex, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, Special Paper **265**, 1, Geological Society of America, 1981
- [50] V.A. Ramos & S. Kay, *Tectonophysics* **205**, 261 (1992).

- [51] A. Sánchez, M. Saint-Blanquat, M. Polvé & F. Hervé, 12° *Congreso Geológico Chileno Santiago*, Actas S8\_026, Electronic Files, 2009.
- [52] F. Espinoza, D. Morata & Y.Lagabrielle, *Geosur, Abstracts*, 55, 2007.
- [53] C. Ramírez de Arellano, B. Putlitz, O. Müntener, M. Chiaradia, M. Ovtcharova, 18° *Congreso Geológico Argentino*, In Press, 2010.
- [54] J. Ploszkiewicz & V.A. Ramos, *Revista de la Asociación Geológica Argentina* **32**, 209 (1977).
- [55] R. Pankhurst, S. Weaver, F. Hervé & P. Larrondo, *Journal of the Geological Society of London*, 156, 673-694. 1999
- [56] M. Suárez & R.De La Cruz, *Journal of the Geological Society of London* **157**, 9951001 (2000).
- [57] A. Folguera & N. Iannizzotto, *Journal of South American Earth Sciences* **16**, 541 (2004).
- [58] E. Feruglio, *Descripción Geológica de la Patagonia*. Dirección General (Y.P.F. ) I, II and III, 1, 1-334, 2, 1-344, 3, 1-420, Buenos Aires, 1950
- [59] M. Franchi & R. Page, *Revista de la Asociación Geológica Argentina* **35**, 208 (1980).
- [60] H. Arbe, en *Geología y Recursos Naturales de Santa Cruz*, Relatorio 1 (8), 103, M. Haller (Editor), 2002.
- [61] B. Aguirre-Urreta, en *Geología y Recursos Naturales de Santa Cruz*, Relatorio 2 (6), 439, M. Haller (Editor), 2002.
- [62] E. Llambías & C. Rapela, *Revista de la Asociación Geológica Argentina* **44**, 224 (1989).
- [63] F. Munizaga, F. Huete, F. Hervé, 4° *Congreso Geológico Chileno*, Actas 3, 357, Antofagasta,1985.
- [64] R. Charrier, L. Pinto & M. Rodríguez, en *The geology of Chile*, 21, T. Moreno & W. Gibbons (Editores), The Geological Society, London, 2007.
- [65] G. Zamora Valcarce, T. Zapata, D. del Pino & A. Ansa, en *Evolution of an Andean margin: A tectonic and magmatic view from the Andes to the Neuquén basin (35°-39°S)*, Special Paper 407, 125, S.M. Kay & V.A. Ramos (Editores), Geological Society of America, 2006
- [66] M. Mazzoni, K.Kawashita, S. Harrison & E. Aragón, *Revista de la Asociación Geológica Argentina* **46**, 150 (1991).
- [67] N. Pezzutti & L.M. Villar, 7° *Congreso Geológico Argentino*, 2, 511 (1979).
- [68] L. Chelotti, *Boletín de Informaciones Petroleras*, 217, 63 (2004).
- [69] M. Mazzoni, *Revista de la Asociación Argentina de Sedimentología* **1**, 15 (1994).
- [70] R. Madden, E. Bellosi, A. Carlini, M. Heizler, J. Vilas, G. Re, R. Kay & M. Vucetich, 16° *Congreso Geológico Argentino*, 4, 411, 2005.
- [71] G. Re, R. Madden, M. Heizler, J. Vilas, M. Rodríguez, R. Kay & A. Carlini, 16° *Congreso Geológico Argentino*, 4, 387, 2005.
- [72] N. Foix., J. Paredes & R. Giacosa, *Sedimentary Geology* **205**, 67 (2008).
- [73] J. Paredes, F. Colombo, N. Foix, J. Allard, A. Nillni & M. Allo, *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis* **15**, 77 (2008).
- [74] M.G. Fitzgerald, R.M. Mitchum, M.A. Uliana & K.T. Biddle, *American Association of Petroleum Geologists* **74**, 879-920. 1990
- [75] M. Suárez & C. Emparán, *Journal of South American Earth Science* **8**, 17 (1995).
- [76] V.A. Ramos & M. Barbieri, *Revista de la Asociación Geológica Argentina* **43**, 210 (1989).
- [77] S. Mahlburg Kay, A. Ardolino, M. Gorrington & V.Ramos, *Journal of Petrology*, Doi: 10.1093 (2006).
- [78] L. Marshall, R. Butler, R. Drake & G. Curtis, *Science* **212**, 43 (1981).
- [79] E. González Díaz, *Earth Science Reviews***18**, 365 (1982).
- [80] G. Ré, S. Geuna & M. López Martínez, 9° *Congreso Geológico Chileno*, Actas 2, 62, Puerto Varas, 2000

- [81] M. Vattuone, & C. Latorre, 10° *Congreso Latinoamericano de Geología y 6° Congreso Nacional de Geología Económica*, Actas 2, 184, Buenos Aires, 1998 [82] R. Giacosa & N. Heredia, *Journal of South American Earth Sciences* **18**, 61 (2004).
- [83] M. Halpern, Academia Brasileira de Ciencias Anales **44**, 149, Rio de Janeiro, 1972.
- [84] F. Nullo, Servicio Geológico Nacional (inédito), Buenos Aires, escala 1:100,000, 1978.
- [85] V. Ramos, Servicio Geológico Nacional (inédito), Buenos Aires, escala 1:100,000, 1982.
- [86] V.A. Ramos, *Episodes*, **22**, 183.
- [87] L. Marshall & P. Salinas, *Revista Geológica de Chile* **17**, 57 (1990).
- [88] V.A. Ramos & A. Folguera, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, In Press (2010).
- [89] E. Llambías, G. Bertotto, C. Risso, I. Hernando,. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, In Press (2010).
- [90] W. Hildreth, R. Drake, E. Godoy & F. Munizaga, 6° *Congreso Geológico Chileno*, Actas, 62, 1991.
- [91] W. Hildreth, J. Fierstein, E. Godoy, R. Drake & B. Singer, *Revista Geológica de Chile* **26**, 275 (1999).
- [92] J. Varekamp, A. Hesse & C. Mandeville, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, doi: 10.1016/j.volgeores.2010.04.003 (2010).
- [93] A. Folguera, J.A. Naranjo, Y. Orihashi, H. Sumino, K. Nagao, E. Polanco & V.A. Ramos, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **186**, 169 (2009).
- [94] H. Gilbert, S. Beck & G. Zandt, *Geophysical Journal International*. **165** (1), 383, Doi: 10.1111/j.1365-246X.2006.02867.x (2006).
- [95] X. Yuan, G. Asch, K. Bataile, M. Bohm, H. Echtler, R. Kind, O. Onchen & I. Wölbern, en *Evolution of an Andean margin: A tectonic and magmatic view from the Andes to the Neuquén basin (35°-39°S)*, Special Paper 407, 61, S.M. Kay & V.A. Ramos (Editores), Geological Society of America, 2006.
- [96] M. Gimenez, P. Martínez, F. Ruiz, A. Introcaso, M. Haller, A. Rapalini, P. López de Luchi & F. Lince Klinger, 10° *International Congress of the Brazilian Geophysical Society*, Abstracts (2008).
- [97] Y. Lagabrielle, M. Suárez, E. Rossello, G. Herail, J. Martinod & M. Regnier, R. De La Cruz, *Tectonophysics* **385**, 211 (2004).
- [98] S. Cande & R. Leslie, *Journal Of Geophysical Research* **91 (B1)**, 471 (1986).

*Manuscrito recibido el 5 de abril de 2011.*

*Aceptado el 6 de mayo de 2011.*

## **NANOCOMPUESTOS CON PROPIEDADES FINALES OPTIMIZADAS A PARTIR DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LOS REFUERZOS Y/O LA TÉCNICA DE PROCESAMIENTO**

*Leandro Ludueña<sup>1</sup>, Analía Vázquez<sup>2</sup> y Vera Alvarez<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>INTEMA (COMP) - CONICET - Universidad Nacional de Mar del Plata, J.B. Justo 4302  
(7600) Mar del Plata, Argentina. e-mail: ludueña@fi.mdp.edu.ar, alvarezvera@fi.mdp.edu.ar

<sup>2</sup>INTECIN – CONICET – Universidad de Buenos Aires, Las Heras 2214  
(1127) Ciudad de Buenos Aires, Argentina. e-mail: anvazque@fi-uba.ar

### **Resumen**

En este trabajo se obtuvieron nanocompuestos de matriz polimérica biodegradable (policaprolactona: PCL) y nano-refuerzos (montmorillonita) con propiedades finales optimizadas a partir de tratamientos químicos de los refuerzos ó la modificación de la técnica de procesamiento. Las arcillas fueron caracterizadas mediante: ángulo de contacto y de absorción de agua (polaridad superficial y global), análisis termogravimétrico (TGA, estabilidad térmica de las arcillas y cantidad de modificador orgánico) y difracción de rayos X (DRX, espaciamento). Se obtuvieron films de PCL con diferentes arcillas y se caracterizaron por TGA, DRX, propiedades mecánicas, impacto y barrera. Se demostró que un 5% en peso de arcilla C20A conduce a una elevada efectividad en la mejora de la rigidez, la resistencia al impacto y las propiedades de barrera de la PCL. Luego, se estudió el efecto de modificar los parámetros de extrusión (temperatura, velocidad de rotación y tiempo de residencia) y la técnica de procesamiento (estirado, moldeo por inyección, moldeo por compresión) sobre la morfología y las propiedades finales. Se demostró que los parámetros de extrusión no tienen una influencia significativa sobre las propiedades finales, concluyendo que, en las condiciones de procesamiento estudiadas, el paso crítico para obtener un alto grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz es la optimización de la compatibilidad matriz/refuerzo. Por último, se demostró que utilizando determinadas técnicas de procesamiento es posible orientar a las partículas de arcilla preferencialmente en la dirección del flujo mejorando las propiedades mecánicas del nanocompuesto.

**Palabras clave:** nanocompuestos, modificación química, procesamiento, propiedades finales.

### **Abstract**

**Nanocomposites with final optimized properties from chemical modification of fillers and / or technical processing.** In this study, we obtained biodegradable polymer nanocomposites (polycaprolactone: PCL) and nano-reinforcements (montmorillonite) with optimized final properties from chemical treatment of the reinforcement or modification of the processing technique. The clays were characterized by: the contact angle and water absorption (surface polarity, and global), thermogravimetric analysis (TGA, thermal stability of clays and amount of organic modifier) and X-ray diffraction (XRD, spacing). PCL films were obtained with different clays and were characterized by TGA, XRD, mechanical properties, impact and barrier. It was demonstrated that 5% by weight of clay C20A leads to highly effective in improving the stiffness, impact resistance and barrier properties of the PCL. Then, we studied the effect of altering extrusion parameters (temperature, rotation speed and residence time) and the processing technique (drawing, injection molding, compression molding) on the morphology and final

properties. It was demonstrated that the extrusion parameters have no significant influence on the final properties, concluding that, in the processing conditions studied, the critical step to obtain a high degree of dispersion of reinforcement within the matrix is to optimize the compatibility matrix / reinforcement. Finally, it was shown that using certain processing techniques can guide the clay particles preferentially in the direction of flow to improve the mechanical properties of nanocomposite.

**Key words:** nanocomposites, chemical modification, processing technique, final properties.

## **Introducción**

Durante décadas, se han reforzado materiales poliméricos con el objetivo de aumentar varias propiedades como la resistencia mecánica, al calor y al impacto, o disminuir otras como conductividad eléctrica y permeabilidad a gases tales como el oxígeno y el vapor de agua, dependiendo de la aplicación. En la mayoría de los casos, la interacción en la superficie entre los dos componentes no es lo suficientemente intensa lo que hace que las propiedades mecánicas de los compuestos no sean las deseadas. Luego, las interfaces juegan un rol importante en las propiedades físicas y mecánicas de los compuestos [1-2]. Una buena adhesión a lo largo de la interface puede obtenerse a través de un mejor mojado del refuerzo por la matriz durante la fabricación y también mediante enlaces químicos entre ambos.

Por otra parte, los elementos de refuerzo macroscópicos contienen generalmente imperfecciones. La perfección estructural mejora si estos elementos se vuelven de menor tamaño: se espera que las propiedades últimas del refuerzo se alcancen si el tamaño de los mismos es del orden molecular o atómico.

El desarrollo de la tecnología de nanocompuestos de matriz polimérica con refuerzos inorgánicos ha recibido gran atención en los últimos diez años. La escala nanométrica es el rango entre las dimensiones micro y la escala molecular. La era de la nanotecnología polímero/arcilla comenzó con el trabajo de Toyota sobre la exfoliación de partículas de arcilla en nylon – 6 en los finales de la década del '80 y los comienzos de la década del '90 [3-5]. En este trabajo se demostró la significativa mejora de las propiedades del polímero en un amplio rango de propiedades con el agregado de partículas que poseen alto valor de longitud en función del espesor de escala nanométrica [5] o relación de aspecto.

Las arcillas son uno de los refuerzos más utilizados [6-9] pero es esencial que se intercalen o exfolien para que actúen como nanopartículas. Dentro de estos refuerzos, la utilización de la bentonita es interesante ya que, sumado a los factores ambientales y económicos, su abundancia natural, alta resistencia mecánica, y resistencia química, la hacen muy útil como refuerzos de materiales poliméricos. Este tipo de arcilla se caracteriza por una carga negativa moderada (conocida como capacidad de intercambio de cationes, CEC, y expresada en meq/100gr). El principal problema que presentan estas nanopartículas es que debido a sus cargas están en forma de agregados, para poder separarlas se debe aumentar el tamaño de las galerías y posteriormente se deben dispersar en el polímero que tiene alta viscosidad. Únicamente si se logra la exfoliación (pérdida total del orden de los estratos de arcilla) se alcanzarán las propiedades óptimas del material final.

Una de las metodologías usadas para exfoliar las nanopartículas de arcilla es la modificación química de las mismas mediante sales de amonio cuaternarias de distintos pesos moleculares que permiten el intercambio iónico del catión Na<sup>+</sup> (sodio) o Ca<sup>++</sup> (calcio) por este compuesto que presenta mayor peso molecular y logra un mayor espaciado entre las láminas de

arcilla. El tipo de alquilamonio depende de si el polímero es hidrofóbico o hidrofílico [5,10-12]. Luego de realizada la modificación química de las nanopartículas, éstas se deben mezclar y dispersar con el polímero mediante la aplicación de un esfuerzo de corte y elongación y de esta forma lograr la distribución de las partículas en el polímero [6-7, 13].

Como dijimos antes, las propiedades finales del nanocompuesto van a depender de la distribución y dispersión de estas nano cargas en la matriz polimérica que puede mejorarse o bien modificando al refuerzo o bien optimizando el procesamiento. Tanto las extrusoras de doble tornillo como los mezcladores intensivos presentan corte y flujo elongacional, por lo tanto mejoran la calidad de mezclado, y permiten una buena dispersión de los nanorefuerzos dentro de matrices termoplásticas. Sin embargo, el grado de dispersión alcanzado es función de las variables de procesamiento (tales como el tiempo de residencia o mezclado, la velocidad de rotación y el perfil de temperaturas empleado). Luego, las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y de barrera de los nanocompuestos son fuertemente dependientes del grado de dispersión de la arcilla en la matriz, el cuál puede estar gobernado por los dos fenómenos. Cuando la compatibilidad entre la matriz y el refuerzo es buena, los esfuerzos de corte durante el procesamiento pueden acelerar el proceso hasta la obtención de la morfología final pero la variación de las condiciones de procesamiento tiene un efecto despreciable con respecto al alto grado de compatibilidad entre los elementos del sistema. Por lo tanto es de esperar que las propiedades de los nanocompuestos no tengan variaciones importantes con la condiciones de procesamiento. Por otro lado, si el grado de compatibilidad es bajo, sí es necesario encontrar los parámetros de procesamiento óptimos para romper partículas aglomeradas de arcilla facilitando la intercalación del polímero y seguramente mejorando la dispersión del refuerzo.

Los objetivos principales de este trabajo fueron:

- Analizar el efecto del modificador de la arcilla sobre el comportamiento final (propiedades térmicas, mecánicas y al impacto, de barrera y biodegradabilidad) de nanocompuestos de PCL/montmorillonita y utilizar esta información a fin de determinar el mejor refuerzo para la PCL.
- Correlacionar el comportamiento de los nanocompuestos con las características (espaciamiento basal, hidrofiliidad y estabilidad térmica) de la arcilla.
- Estudiar el efecto de las condiciones de procesamiento (extrusión: temperatura, velocidad de rotación de los tornillos y tiempo de residencia) sobre la morfología y las propiedades térmicas de la PCL y los nanocompuestos.
- Determinar el efecto de diferentes técnicas de procesamiento (estirado, moldeo por inyección y moldeo por compresión) sobre la orientación de las plateletas de arcilla dentro de la matriz y sobre las propiedades finales del nanocompuesto.

## **Desarrollo experimental**

### *Materiales*

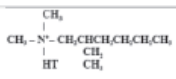

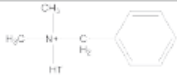


Se utilizó como matriz de los nanocompuestos Policaprolactona (PCL) de Mn=80000 suministrada por Aldrich, Milwaukee, USA. Los nanorefuerzos utilizados fueron arcillas comerciales (originales y modificadas) de Southern Clay Products Inc., USA. Las características de las arcillas utilizadas se muestran en la **Tabla I**.

### *Preparación de los nanocompuestos*

**Estudio de la compatibilidad PCL/arcilla.** La matriz y los nanocompuestos fueron preparados en una microextrusora de doble tornillo *DSM Xplore 5&15*. Se obtuvieron nanocompuestos de PCL con las diferencias arcillas utilizadas (Tabla I). Los parámetros de extrusión fueron los siguientes: velocidad de rotación de los tornillos 150 r.p.m, tiempo de residencia 1



Tabla I. Características de las arcillas utilizadas como nano-refuerzo de la PCL.

Arcilla	Modificador Orgánico	Concentración de MO * (meq/100gr arcilla)	Densidad (gr/cm <sup>3</sup> )	$d_{001}^{inicio}$ t (Å)
Montmorillonita (CNa+)	Ninguno	-----	2.86	11.7
Cloisite 25A (C25A)		95	1.87	18.6
Cloisite 30B (C30B)		90	1.98	18.5
Cloisite 10A (C10A)		125	1.90	19.2
Cloisite 93A (C93A)		90	1.88	23.6
Cloisite 20A (C20A)		95	1.77	24.2

\*MO=modificador orgánico; \*\* HT es una cola hidrogenada (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

minuto, perfil de temperaturas a lo largo de la camisa 60°C - 90°C - 120°C (Fig. 5.1b). Se seleccionaron estos parámetros en base a experiencias previas de trabajos con PCL. Con las mezclas obtenidas se prepararon placas de 150 mm × 200 mm × 0.5 mm de espesor por moldeo por compresión en una prensa hidráulica (5 minutos sin presión, 10 minutos con 50 kg/cm<sup>2</sup>, enfriamiento con agua hasta 25°C).

**Estudio de las Condiciones de Procesamiento.** Se utilizó la micro-extrusora de doble tornillo *DSM Xplore 5&15* las mezclas PCL/C20A con 5.1 ± 0.3% en peso de arcilla. La matriz y el nanocompuesto preparados por extrusión fueron nombrados PCL-EXT y PCL/C20A-EXT respectivamente (1 etapa de fusión). Luego, se prepararon films de 0.5mm de espesor por moldeo por compresión en las condiciones mencionadas anteriormente. La matriz y el nanocompuesto preparados por moldeo por compresión fueron nombrados PCL-COMP y PCL/C20A-COMP, respectivamente (2 etapas de fusión). Los distintos parámetros de extrusión utilizados se muestran en la **Tabla II**.

Se puede observar en la Tabla II que partiendo de una condición base (CB) se cambió por un lado el perfil de temperaturas de la camisa (CT1, CT2), luego la velocidad de rotación de los tornillos (CV1, CV2) y por último el tiempo de residencia (CR1, CR2).

**Estudio del Tipo de Procesamiento.** A partir de la condición base de extrusión (CB) se prepararon diferentes productos finales de nanocompuestos PCL/C20A con 5.1 ± 0.2% en peso de arcilla por medio de las técnicas que se detallan a continuación.

**Estirado:** Se prepararon films por estirado en un equipo DSM Film Device Xplore. Se colocó un cabezal rectangular de 19 mm x0.1 mm a la salida de la extrusora junto a un sistema de rodillos para el estirado de la muestra. El material que sale por el cabezal se enfría homogéneamente. Luego el mismo se hace pasar por un rodillo C que gira a velocidad controlada (200, 300 y 400 mm/min en nuestro caso) y determina el espesor, como así también, la severidad del flujo extensional presente en el proceso. Por último, se almacena el film en un segundo rodillo, el cuál registró un valor constante de torque de 34 N.mm para todas las velocidades de estirado

**Tabla II.** Nombres abreviados para los diferentes parámetros de extrusión utilizados

<b>Nombre</b>	<b>Tiempo de Residencia (min)</b>	<b>Perfil de Temperaturas (°C)</b>	<b>Velocidad de Rotación de los Tornillos (rpm)</b>
<b>CB</b>	2	(60;90;120)	100
<b>CT1</b>	2	(60;80;100)	100
<b>CT2</b>	2	(70;100;130)	100
<b>CV1</b>	2	(60;90;120)	50
<b>CV2</b>	2	(60;90;120)	150
<b>CR1</b>	3	(60;90;120)	100
<b>CR2</b>	4	(60;90;120)	100

**Tabla III.** Nombres para los materiales preparados con el sistema de estirado.

<b>Matriz</b>	<b>Nanocompuesto</b>	<b>Velocidad del Rodillo (mm/min)</b>
PCL-EST200	PCL/C20A-EST200	200
PCL-EST300	PCL/C20A-EST300	300
PCL-EST400	PCLC20A-EST400	400

estudiadas. Se obtuvieron films de  $0.1 \pm 0.05$ mm de espesor. Las muestras fueron nombradas como se muestra en la **Tabla III**.

**Moldeo por Inyección.** Se prepararon muestras por moldeo por inyección en un equipo Micro Injection Moulding Machine 10 cc Xplore. Por medio de un cabezal cilíndrico de 1.5 mm de diámetro colocado a la salida de la extrusora, se alimenta un reservorio calefaccionado (110°C) el cuál, una vez lleno de polímero fundido (Paso 1), es introducido dentro de la inyectora (Paso 2) y el polímero es inyectado dentro del molde (30°C) por medio del pistón de inyección. Una vez llenado el molde, se mantiene la presión constante para contrarrestar la contracción durante el enfriamiento y mantener la estabilidad dimensional de la pieza. La matriz y los nanocompuestos fueron nombrados como PCL-INY y PCL/C20A-INY.

**Moldeo por Compresión.** Se utilizó un mezclador intensivo tipo Brabender marca Haake Rheomix 600 para preparar mezclas (PCL/arcilla) mediante la técnica de intercalación en fundido. Se obtuvieron films de 0.5mm de espesor. Los nombres para la matriz y el nanocompuesto fueron PCL-CB-COMP y PCL/C20A-CB-COMP respectivamente, donde CB hace referencia a la condición base de extrusión.

## Caracterización

### Caracterización de las arcillas

**Medidas de ángulo de contacto.** Se prepararon, con una prensa, pastillas compactas de 10 mm de diámetro y 3 mm de espesor de cada arcilla. Antes de los ensayos, dichas pastillas se secaron en estufa a 105°C hasta alcanzar un peso constante. Sobre la superficie de éstas se depositaron gotas de etilenglicol ( $\gamma_d = 30.1$  and  $\gamma_p = 17.6$ ) y diiodometano ( $\gamma_d = 50.8$  and  $\gamma_p = 0$ ) ambas de Aldrich Co.. Los ángulos de contacto se midieron con un Goniómetro. Las dimensiones de las gotas se determinaron utilizando el software Image Pro-Plus. Todas las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente. A partir de estos resultados se pueden determinar las componentes polar ( $\gamma_p$ ) y dispersiva ( $\gamma_d$ ) de la tensión superficial (para cada arcilla) de la siguiente manera:

$$\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos\theta) = 2 \cdot [(\gamma_{LV}^d \cdot \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_{LV}^p \cdot \gamma_s^p)^{1/2}] \quad (1)$$

**Ensayos de absorción de agua.** Los ensayos se realizaron en un ambiente a 90% HR (simulado con una solución al 34% en peso de glicerina en agua). Antes de los ensayos, las muestras se secaron en estufa de vacío hasta alcanzar un peso constante. Se colocaron los polvos de cada arcilla en recipientes de peso conocido, se introdujo el conjunto dentro de la atmósfera controlada y se tomaron medidas de peso (recipiente+polvo) a tiempos prefijados. La absorción de agua a cada tiempo se calculó como:

$$M_t (\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \cdot 100 \quad (2)$$

**Análisis termogravimétrico (TGA).** Se realizó el análisis termogravimétrico de las arcillas a una velocidad de 10°C/min de 25°C a 1000°C en un Shimadzu TGA-50 en atmósfera de nitrógeno para evitar la termo-oxidación de las muestras. Se determinó la masa residual de arcilla a 900°C. Comparando los valores entre la arcilla sin modificar y las orgánicamente modificadas se puede analizar la cantidad de modificador en las mismas. Mediante la derivada de la curvas de masa residual porcentual en función de la temperatura (DTGA) se obtuvo el valor de temperatura para la cual la velocidad de degradación térmica del ión modificador es máxima.

Mediante esta técnica también se estudió la degradación térmica de las arcillas en condiciones isotérmicas a temperaturas cercanas a las utilizadas en la extrusión con PCL (120°C – 140°C – 160°C – 180°C) durante 30 minutos. Se utilizó la máxima velocidad de calentamiento permitida por el equipo para llegar hasta cada temperatura. En este caso los ensayos se realizaron en atmósfera de aire para simular de forma más real el ambiente durante el procesamiento.

**Difracción de Rayos X (DRX).** Este ensayo se realizó a temperatura ambiente en un difractómetro PW1710 equipado con un generador CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å). La tensión del generador fue de 45 kV y la corriente de 30 mA.

### Caracterización de los nanocompuestos

**Análisis termogravimétrico (TGA).** Se realizó el análisis termogravimétrico de las muestras en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 20 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min de 25°C a 1000°C. El equipo utilizado fue un Shimadzu TGA-50. El contenido de arcilla de cada compuesto fue determinado a partir de la masa del residuo a 1000°C, considerando la pérdida de masa de cada arcilla para las mismas condiciones (ambos, matriz y modificador orgánico se volatilizan a dicha temperatura).

**Microscopía electrónica de transmisión (TEM).** Las micrografías de TEM fueron tomadas en un equipo JEOL JEN 1220 operado a 100kV. Se cortaron secciones ultra-finas de las muestras

(~50nm) a -120°C utilizando un crio-ultra-microtoma Leica UCT equipado con una cuchilla de diamante.

**Propiedades mecánicas.** Se realizaron ensayos de tracción uniaxial en una máquina de ensayos universales INSTRON 4467 a temperatura ambiente y a una velocidad de travesa de 50 mm/min. Las muestras fueron preacondicionadas a 60% de humedad relativa. Para ello, antes de los ensayos, se secaron las mismas en una estufa de vacío a 40 °C durante 72 h (hasta peso constante) y se colocaron en un recipiente a 60% de humedad relativa. Dicha humedad se logró con una solución al 72% p/p de glicerina en agua. Cada probeta fue extraída del recipiente al momento del ensayo. A partir de las curvas experimentales se calcularon el módulo de Young, la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura.

**Impacto.** Los mismos materiales observados por TEM fueron sometidos a ensayos de impacto por caída de dardo. Se utilizaron muestras de 80 mm de diámetro y los ensayos se realizaron a 1m/seg. El equipo utilizado fue un Fractovis de Ceast. Se obtuvieron curvas de carga-desplazamiento a partir de las cuales se calculó la energía total para penetrar totalmente la muestra,  $E_{tot}$ , calculando el área total bajo las curvas. El desempeño de los nanocompuestos sometidos a la perforación por impacto fue también evaluado mediante el índice de ductilidad,  $ID$ , el cual se obtiene según la siguiente ecuación:

$$ID = \frac{E_{prop}}{E_{tot}} \quad (3)$$

donde  $E_{prop}$  es la energía requerida para la penetración completa del disco luego de la iniciación de fisura.

**Permeabilidad al vapor de agua.** Se realizaron ensayos de transmisión de vapor de agua a la matriz pura y a los materiales elegidos para el análisis por TEM, siguiendo las recomendaciones establecidas en la norma ASTM E96-00 utilizando el método desecante [(CaCl<sub>2</sub>)]. Los films fueron previamente acondicionados a 63% HR y 28°C hasta alcanzar las condiciones de equilibrio (2 días). Luego, se colocó cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>) en la cámara inferior de una copa de acrílico sellada por las muestras quedando un área de transferencia de 1.94 x 10<sup>-3</sup>m<sup>2</sup>. Inicialmente, las humedades relativas fueron de 0% y 63% para la cámara inferior y superior respectivamente. La diferencia de humedades relativas genera una gradiente de presión el cuál es la fuerza impulsora para la transmisión del vapor de agua. Se pesaron las copas (junto con la muestra, el CaCl<sub>2</sub> y el vapor transmitido en el tiempo transcurrido) cada 12 horas durante 10 días. Se graficó la masa del conjunto en función del tiempo para cada muestra y se calculó la pendiente del ajuste lineal de los puntos experimentales. Los valores de permeabilidad al vapor de agua fueron reportados como PVA y se calcularon como se muestra en la siguiente ecuación:

$$PVA = \frac{\Delta W}{\Delta t} \cdot e \cdot [A \cdot (p_2 - p_1)]^{-1} \quad (4)$$

donde  $DW/Dt$  es la pendiente calculada,  $e$  es el espesor de film,  $A$  es el área de transferencia y  $(p_2 - p_1)$  es la diferencia de presión de vapor a través del film calculada como el valor absoluto de HR multiplicado por la presión de vapor de agua a la temperatura de ensayo.

## Resultados y Discusión

### Caracterización de las arcillas

### Difracción de Rayos X

El espaciamiento interlamilar ( $d001$ ) de cada arcilla fue determinado a partir de ensayos de DRX. Los resultados se muestran en la **Tabla I**. Este parámetro es de importancia ya que se espera que a medida que  $d001$  aumente las cadenas poliméricas tengan mayor espacio para intercalarse, conduciendo a nanocompuestos con mayor grado de dispersión. Los valores más altos fueron los encontrados para las arcillas C93A y C20A.

### Medidas de Ángulo de Contacto

Teniendo en cuenta la importancia del grado de compatibilidad entre la matriz y la arcilla para optimizar el grado de dispersión del nanocompuesto, un factor importante para analizar es el grado de polaridad del refuerzo. Debido a que la matriz es hidrofóbica con un grado de polaridad muy bajo (cerca al 6% [14]), la interacción será mayor a medida que el grado de hidrofiliidad del refuerzo disminuya. En primer lugar se realizaron medidas de ángulo de contacto con diferentes solventes para analizar la polaridad superficial de las arcillas. Los resultados se muestran en la **Tabla IV**.

Los menores valores de polaridad superficial fueron los de las arcillas C10A y C20A. No se muestran los resultados para CNa+ ni C25A ya que no se pudieron obtener gotas estables de los diferentes solventes sobre la superficie de las pastillas de arcilla.

### Ensayos de Absorción de Agua

Además del análisis superficial del grado de polaridad, también se comparó el grado de hidrofiliidad de las arcillas mediante ensayos de absorción de humedad, los cuales nos brindan información del comportamiento global del material. En la **Figura 1** (a y b) se muestran los resultados de absorción de agua en función del tiempo y a las 24 horas.

Las arcillas C93A y 20A presentaron los menores valores de absorción de agua. Hasta este punto se determinó el espaciamiento basal de las arcillas y la compatibilidad química matriz/refuerzo, determinando que las arcillas C20A y C93A son las mejores candidatas para la preparación de nanocompuestos con matriz de PCL, teniendo en cuenta el carácter hidrofóbico de la matriz.

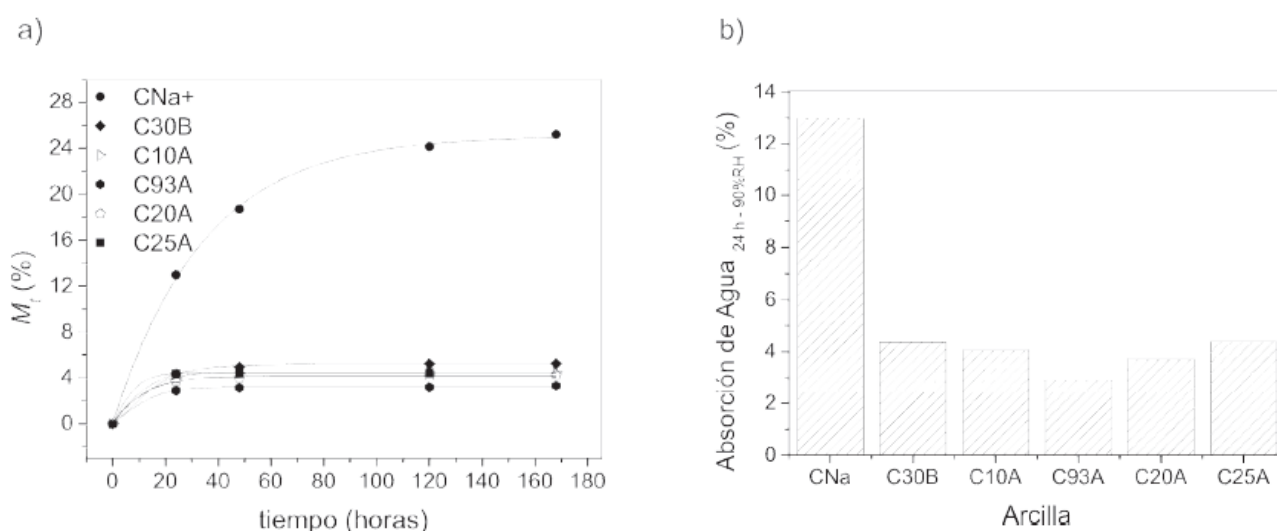


Fig. 1. Resultados de absorción de agua: (a) en función del tiempo; (b) a las 24 horas.

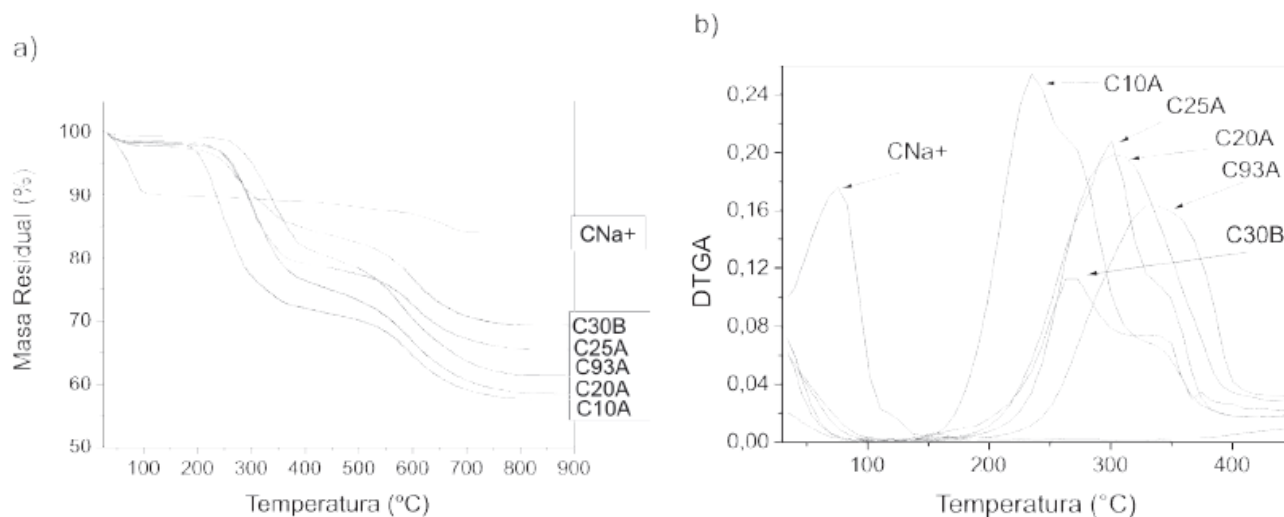


Fig. 2. Resultados del análisis termogravimétrico dinámico de las arcillas: (a) masa residual; (b) derivada DTGA; en función de la temperatura

### Análisis Termogravimétrico

Un efecto que puede ser determinante al preparar los nanocompuestos en una extrusora de doble tornillo (temperatura y esfuerzos de corte intensos) es la estabilidad térmica y mecánica de los modificadores orgánicos de las arcillas [15]. Este estudio se realizó mediante el análisis termogravimétrico de las muestras. En la **Figura 2** (a,b) se muestra la masa residual de las arcillas en función de la temperatura y el análisis de DTGA con los valores de velocidad máxima de degradación térmica de los cationes modificadores de arcilla (*Tpico*).

En la **Figura 2** se puede observar que la arcilla CNa+ es la que presenta la caída de masa residual más abrupta en el rango de 50°C-120°C debido a la evaporación del agua de la muestra, demostrando que este refuerzo es el que presenta mayor carácter hidrofílico (como fue demostrado también a partir de la **Figura 1**).

En la **Tabla V** se resumen los valores de: contenido de agua (calculados como la pérdida de masa a 120°C), contenido de modificador orgánico dentro de cada arcilla (calculado como la pérdida de masa a 900°C restando el contenido de agua correspondiente) y temperatura de máxima velocidad de degradación de los modificadores de las arcillas, *Tpico* (**Figura 2 b**).

Es esperable que los mayores valores de contenido de agua calculados por TGA se obtengan con las arcillas que fueron capaces de absorber más cantidad de esta. Para analizar esta hipótesis se estableció un ranking de absorción de agua y de contenido de agua por TGA y se vio que los límites fueron coherentes. La arcilla más hidrofílica (CNa+, sin modificar) presentó los mayores valores de absorción de agua y de contenido de agua (TGA), mientras que los menores valores de ambos ensayos se obtuvieron con la C93A.

En la **Tabla V** se puede observar un rango de temperaturas de degradación de los modificadores orgánicos entre 235 °C y 338 °C (extremos para C10A y C93A). En la misma tabla se muestra que la cantidad de catión modificador respecto a la masa total de arcilla es elevada (entre 28% y 41% en peso), por lo tanto, es de interés estudiar la posibilidad de degradación de los mismos durante el procesamiento, ya que si ocurre, este va a ser uno de los parámetros que determine las propiedades mecánicas finales del nanocompuesto. La temperatura de procesamiento impuesta en el equipo en nuestro caso no superó los 120°C, pero se sabe que los esfuerzos de corte en el mezclador, sumados a la alta viscosidad del polímero, provocan un aumento de la temperatura del fundido por disipación viscosa y los modificadores pueden haberse degradado en distintas proporciones, tanto térmica como mecánicamente, dependiendo de las características de

**Tabla V.** Resultados del análisis termogravimétrico dinámico (TGA, DTGA)

Arcilla	Cont. de Agua (%)	Cont. de Modificador (% en peso)	$T_{pico}$ (°C)
CNa+	9.9	----	----
C25A	1.4	33	300
C30B	2.2	28	268
C10A	1.6	41	235
C93A	0.6	38	338
C20A	1.8	40	304

cada uno. Aún así, se puede pensar que la degradación no es instantánea por lo que el polímero podría tener tiempo de intercalarse entre los estratos y este fenómeno afectaría más a las propiedades finales (nanocompuesto con menos cantidad de arcilla que la ingresada a la extrusora por la volatilización del modificador orgánico) que a la dispersión de la arcilla dentro de la matriz.

Teniendo en cuenta que los ensayos de TGA se realizan a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, resulta evidente la importancia de realizar ensayos isotérmicos a diferentes temperaturas para evaluar si es posible que ocurra la degradación del modificador orgánico a temperaturas cercanas a las de procesamiento (menores a las de la **Figura 2 b** pero teniendo en cuenta el tiempo de residencia en la extrusora). Luego de plantear esta hipótesis, se decidió realizar ensayos de TGA isotérmicos en el rango de 120°C a 180°C. En la **Figura 3 (a-c)** se muestra la pérdida de peso para cada arcilla al cabo de 3 y 30 minutos para los extremos del rango de temperatura analizado. La temperatura inicial de 120°C se seleccionó ya que se supuso, a partir de los ensayos dinámicos de TGA, que a esta temperatura se extrae la totalidad de agua de la muestra. Con el propósito de analizar sucesos relacionados sólo con los modificadores orgánicos, a los valores de pérdida de masa de los ensayos isotérmicos para cada arcilla, se le restó el valor correspondiente de contenido de agua de la **Tabla V**. Los tiempos se seleccionaron de esa manera ya que el primer valor corresponde a un tiempo de residencia acorde a la extrusora utilizada y el segundo es una condición extrema que nos permitiría observar diferencias significativas. En ningún caso se observó pérdida de masa a 3 y 30 minutos de permanencia a 120°C. Con este resultado se concluye que a dicha temperatura sólo se produce la extracción de agua. En el caso de CNa+ no se observó pérdida de peso en el rango de tiempos y temperaturas analizados debido a que no está modificada químicamente.

Por otro lado, analizando los resultados a 180°C para C10A, se observó que la pérdida de peso a 30 min fue 9 veces mayor que a 3 minutos lo cual se puede atribuir a la degradación térmica del modificador orgánico. La misma tendencia se obtuvo comparando los valores a 3 y 30 min de permanencia a 180°C para todas las arcillas modificadas, excepto para C20A. Al comparar las **Figuras 3** y la **Tabla V** se puede observar que las arcillas de mayores y menores valores de pérdida de masa a 30 minutos de permanencia a 180°C son las de menor y mayor estabilidad térmica, respectivamente.

Cabe destacarse la importancia de este resultado ya que 180°C es una temperatura que se encuentra 50°C por debajo de la menor temperatura de degradación calculada a partir de los ensayos dinámicos ( $T_{pico}$  de DTGA), y está dentro del rango de las temperaturas de procesamiento tanto de la PCL como de polímeros tradicionales y de ingeniería. Si bien 30 minutos es un valor que está por encima del tiempo de residencia al que generalmente se encuentra sometido un

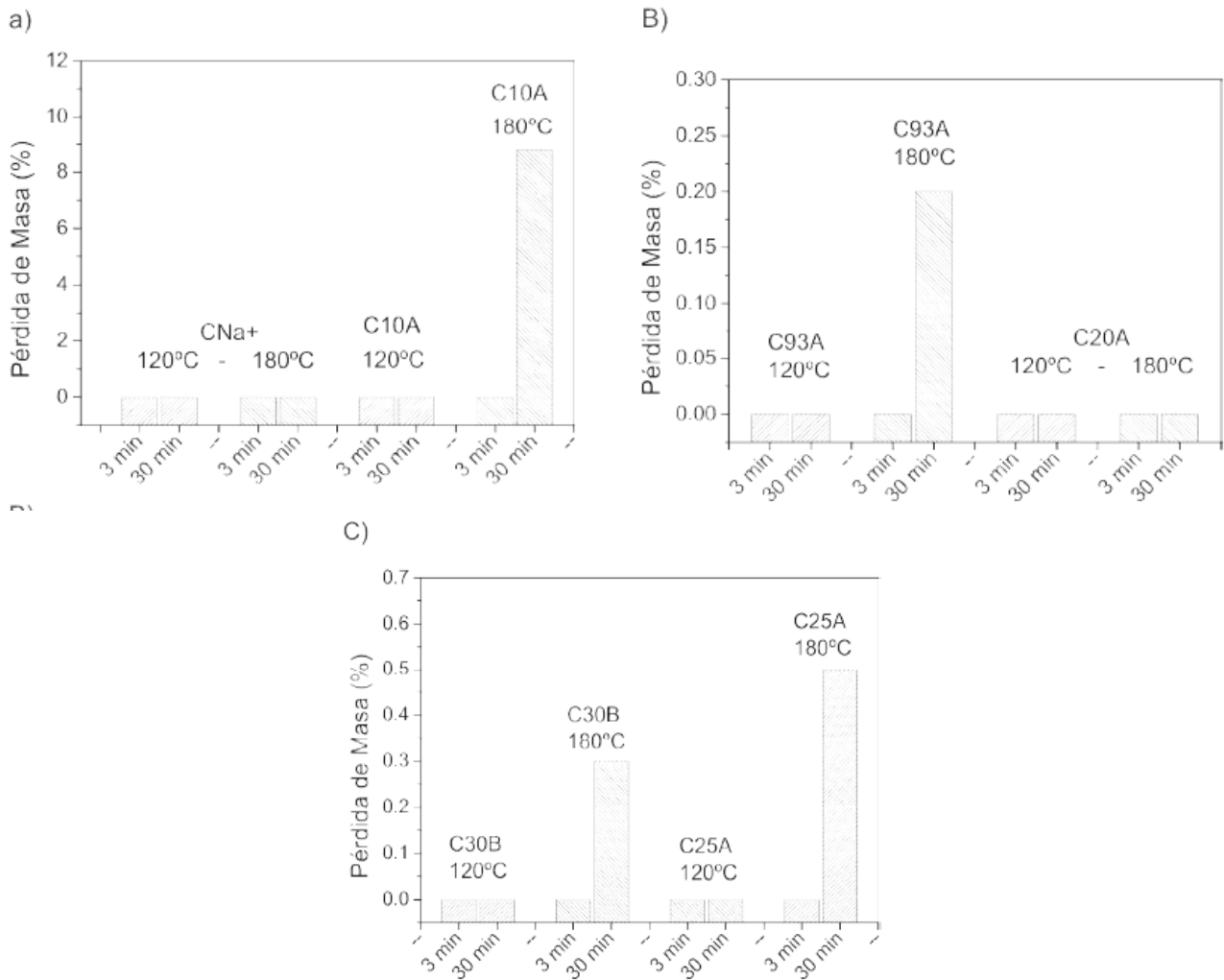


Fig. 3. Pérdida de masa a 120 y 180°C para 3 y 30 min: (a) CNa+ y C10A; (b) C93A y C20A; (c) C30B y C25A.

polímero dentro de una extrusora, no se debe olvidar que los ensayos de TGA isotérmicos no simulan esfuerzos de corte, los cuáles no sólo aumentan la temperatura del fundido por disipación viscosa, sino que también pueden degradar mecánicamente a los modificadores orgánicos, lo que puede llevar a la degradación de los mismos a temperaturas y tiempos considerablemente menores a los analizados. Esto puede conducir a un material con propiedades muy diferentes a las que se esperan cuando se optimiza la compatibilidad matriz/refuerzo. Actualmente se está estudiando cómo se podrían incorporar los esfuerzos de corte en los ensayos de degradación térmica.

### Caracterización de los Nanocompuestos

#### Análisis morfológico y Contenido de Arcilla en los Nanocompuestos

Las propiedades finales de los nanocompuestos están determinadas tanto por el contenido de refuerzo como por el grado de dispersión del mismo dentro de la matriz [16]. En la **Tabla VI** se muestra la cantidad de arcilla dentro de cada nanocompuesto (TGA) y el análisis morfológico de los mismos ( $d_{001final}$  y  $\Delta d_{001}$ , DRX). Analizando la tabla se puede observar que el contenido final de arcilla dentro de la matriz fue muy diferente entre los distintos nanocompuestos. El procedimiento para preparar las mezclas con la cantidad de refuerzo deseada se determinó luego de analizar experimentalmente que para obtener nanocompuestos con 5% en peso de arcilla se necesitaba incorporar a la tolva 6% en peso de refuerzo, ya que esa diferencia de 1% respecto a la masa total de mezcla se perdía por volatilización del polvo de arcilla en el trayecto hasta la tolva o por acumulación en la juntura tolva-camisa. Por esta razón se esperaban valores



en el rango de  $5.5 \pm 0.5\%$  en peso pero sólo los nanocompuestos con CNa+ y C20A caen dentro de estos límites. Como CNa+ es una arcilla sin modificar y C20A, junto con C93A, son las que presentaron la mayor estabilidad térmica del modificador orgánico, este resultado hace suponer que en los demás casos se produjo la degradación térmica y/o mecánica de los modificadores orgánicos. Esta observación se respalda con los resultados del nanocompuesto con C10A que presentó la menor cantidad en peso de refuerzo, siendo C10A la arcilla con mayor cantidad de modificador y cuyo modificador orgánico presentó la menor estabilidad térmica. Analizando los demás resultados de TGA de la **Tabla VI** se observó que los valores son coherentes con la estabilidad térmica y la concentración del modificador orgánico excepto para C93A. El ión modificador de la arcilla C93A, junto con el de la C20A, presentaron la mayor estabilidad térmica, pero analizando la estructura química de ambos iones (**Tabla I**) se puede observar que el ión de la C20A es más voluminoso por lo que podría presentar mayor resistencia mecánica frente a los esfuerzos de corte. Cabe destacarse que este estudio debe ser realizado para cada sistema polímero/arcilla-modificada que se prepare mediante técnicas donde la temperatura y los esfuerzos de corte estén presentes ya que la mejora de la compatibilidad matriz/refuerzo podría no conducir a los resultados esperados. El análisis morfológico de cada arcilla dentro de la matriz comenzó con la determinación de valor del espaciamiento basal final ( $d_{001}^{final}$ ) y del aumento del espaciamiento basal del refuerzo ( $\Delta d_{001}$ ). Los valores se pueden observar en la **Tabla VI**. Cabe recordarse que tanto el aumento de  $d_{001}^{final}$  como el de  $\Delta d_{001}$  serían indicadores de un mayor grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz.

En la **Figura 4** se muestran los patrones de DRX de los diferentes nanocompuestos estudiados.

Se puede observar que el nanocompuesto con C20A fue el único para el que desapareció el pico de difracción  $d_{001}$ , por lo que se puede asegurar que, si bien en este caso no es posible calcular el valor real de  $d_{001}^{final}$ , esta arcilla hubiese presentado el mayor valor de este parámetro. Por otro lado, se calculó cuál debería ser la posición  $2\theta$  del pico de difracción de C20A para el mayor valor de  $\Delta d_{001}$  obtenido, que corresponde al nanocompuesto con C30B. El resultado fue de  $2\theta = 2.1^\circ$  por lo cual el pico en el nanocompuesto con C20A podría haberse observado en la posición marcada con un punto rojo en la **Figura 4**. Esto demuestra que el valor de  $\Delta d_{001}$  fue aún mayor que el del nanocompuesto PCL/C30B y que la arcilla C20A presentó el mayor grado de dispersión dentro de la matriz.

**Tabla VI.** Resultados de los ensayos de TGA y DRX

Material PCL +	Cont. de arcilla, $W_p$ (fracción en peso)	Cont. de arcilla, $f_p$ (fracción en vol.)	$d_{001}^{final}$ (Å)	$\Delta d_{001}$ (%)*
CNa+	0.059	0.130	14.1	21
C25A	0.037	0.056	28.3	52
C30B	0.033	0.053	33.1	79
C10A	0.013	0.020	28.3	47
C93A	0.025	0.039	28.9	22
C20A	0.053	0.076	.....	.....

$$* \Delta d_{001} (\%) = \frac{d_{001}^{final} - d_{001}}{d_{001}} \cdot 100$$

Las propiedades finales del nanocompuesto dependerán tanto del grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz como así también de la concentración de arcilla dentro del nanocompuesto [13, 16, 17-19]. Como se dijo anteriormente, es posible que el proceso de intercalación del polímero no se vea influenciado por la degradación térmica del modificador orgánico debido a que este último proceso no es instantáneo. Como resultado final se obtendría un nanocompuesto con el grado de dispersión del refuerzo esperado (de acuerdo con la compatibilidad química entre los componentes) pero de concentración de arcilla menor que la incorporada a la mezcla.

Se pueden observar las mismas tendencias (excepto para C93A) al comparar la resistencia térmica del modificador orgánico y la concentración de arcilla final en el nanocompuesto con lo cual queda demostrado que la degradación del ión modificador durante el mezclado es un factor determinante de la cantidad de refuerzo final en el nanocompuesto.

Por otro lado, si bien todas las arcillas modificadas presentaron mayores valores de  $d_{001}$  final y  $\Delta d_{001}$  que la CNa+, al comparar la compatibilidad química matriz/refuerzo con el grado de dispersión de la arcilla dentro de la matriz, la C20A es la única que presentó un resultado coherente (a mayor compatibilidad química, mayor grado de dispersión de la arcilla en el nanocompuesto). Esto demuestra que la cinética degradación de los modificadores orgánicos y la cinética de interacción de estos con las cadenas de polímero, es tan influyente sobre el grado de dispersión final del refuerzo en la matriz como la compatibilidad entre los componentes.

A partir de estos resultados se concluye que por más que se inviertan esfuerzos en la compatibilización química entre los componentes si no se tiene en cuenta la resistencia térmica y mecánica de los modificadores orgánicos, tanto el grado de dispersión como la concentración del refuerzo dentro de la matriz podrían no ser los esperados.

Con este análisis, puede afirmarse que la arcilla C20A es la principal candidata para la preparación de nanocompuestos con PCL como matriz, tanto por la compatibilidad química con la PCL como así también por la resistencia térmica y mecánica del modificador orgánico.

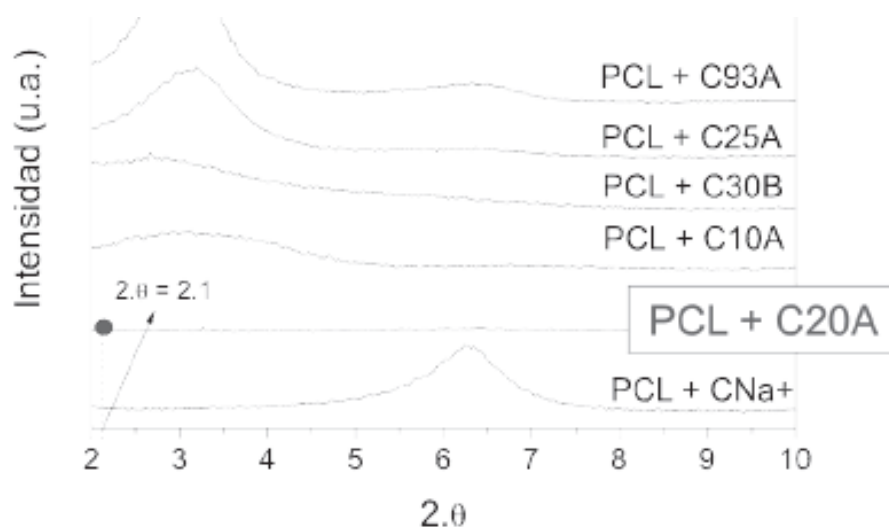


Fig. 4. Patrones de DRX de los nanocompuestos estudiados.

**Tabla VII.** Propiedades mecánicas para la PCL y sus nanocompuestos

Material PCL +	Cont. de arcilla, $W_p$ (fracción en peso)	Módulo de Young (MPa)	$E_{nc}/E_m^*$	Resistencia (MPa)	Elongación a la Rotura (%)
----		$233 \pm 7$	1.00	$15.0 \pm 0.3$	$1906 \pm 82$
<b>CNa+</b>	0.059	$306 \pm 8$	1.31	$15.8 \pm 1.3$	$1345 \pm 123$
<b>C25A</b>	0.037	$253 \pm 13$	1.09	$14.3 \pm 0.6$	$1553 \pm 119$
<b>C30B</b>	0.033	$303 \pm 28$	1.30	$14.0 \pm 0.2$	$1212 \pm 38$
<b>C10A</b>	0.013	$250 \pm 27$	1.07	$14.7 \pm 0.6$	$1274 \pm 134$
<b>C93A</b>	0.025	$250 \pm 26$	1.07	$14.6 \pm 0.4$	$1534 \pm 29$
<b>C20A</b>	0.053	$331 \pm 30$	1.42	$14.1 \pm 0.9$	$1430 \pm 5$

\*  $E_{nc}$  y  $E_m$  son los módulos de Young del nanocompuesto y de la matriz, respectivamente.

### Propiedades Mecánicas

Los resultados analizados anteriormente determinarán las propiedades finales del nanocompuesto. En un principio se estudiaron las propiedades mecánicas de los diferentes sistemas las cuales se resumen en la **Tabla VII**.

Como resultado general, se observó que todas las arcillas producen un incremento del módulo de Young respecto a la matriz pura, mientras que la resistencia permaneció casi constante y la elongación a la rotura disminuyó hasta un 36% en el mayor de los casos, pero aún así los valores de esta última propiedad siguen siendo elevados comparados con los de los polímeros tradicionales. Por otro lado, se puede observar que no existe una tendencia clara entre los valores de módulo de Young y el grado de dispersión de la arcilla dentro de la matriz, ya que, por ejemplo, uno de los mayores valores de módulo de Young se obtuvo con el nanocompuesto preparado con la arcilla sin modificar y de menor grado de dispersión en el nanocompuesto (CNa+). Estos resultados están estrictamente relacionados con las diferencias encontradas al analizar la cantidad de refuerzo dentro de cada nanocompuesto y con el hecho de que el módulo efectivo de la partícula de CNa+ es mayor que el de cualquier arcilla modificada. En la **Tabla VII** se puede observar que los nanocompuestos con CNa+ y C20A fueron los que presentaron la mayor cantidad de arcilla dentro de la matriz. Teniendo en cuenta que el nanocompuesto con CNa+ mostró el menor grado de dispersión, se deduce que comparando con la mayoría de las arcillas modificadas, la cantidad de refuerzo fue predominante para el incremento de la rigidez respecto al grado de dispersión alcanzado. Por otro lado, se puede observar de la **Tabla VII** que tampoco existe una tendencia de aumento de módulo de Young en función de la cantidad de refuerzo confirmando que las propiedades mecánicas dependen tanto del grado de dispersión como de la cantidad de refuerzo dentro de la matriz. Debido a esto, para evaluar experimentalmente la efectividad de cada arcilla sobre el aumento de la rigidez en nanocompuestos de matriz polimérica, es necesario expresar los valores de módulo de Young en función del cociente entre la fracción volumétrica del refuerzo y el parámetro que mejor represente el grado de dispersión de la arcilla dentro de la matriz. En la **Figura 5 (a-c)** se muestra el módulo de Young relativo para cada sistema PCL/arcilla en función de distintos cocientes:  $fp^*(e/d001inicial)$ ;  $fp^*(e/d001final)$ ;  $fp/\Delta d001$ ; siendo  $e = 1$  nm el espesor de una plateleta de arcilla y  $\Delta d001$  expresado en fracción.

Una mayor pendiente en la **Figura 5** se puede asociar a una mayor efectividad de la arcilla para la mejora de la rigidez de la matriz. En el caso de las Figuras 5 b y c se realizó una estimación conservativa de los valores de  $d001_{final}$  y  $\Delta d001$  para ubicar la posición de los puntos correspondientes al nanocompuesto con C20A (marcado en las figuras como “mínima pendiente”) en base al mayor valor de  $\Delta d001$  obtenido (79% para PCL/C30B), debido a que no se conocen los valores reales de  $d001_{final}$  y  $\Delta d001$  por la desaparición del pico de difracción. Arriba de cada figura se puede observar un ranking de grado de dispersión a partir del parámetro utilizado en cada eje de abscisas del mismo gráfico. La relación más coherente entre efectividad para el aumento del módulo de Young y grado de dispersión se obtiene al graficar  $Enc/Em$  en función de  $fp*(e/d001_{final})$ , por lo tanto, se puede concluir que el parámetro más representativo de la estructura de la arcilla dentro del nanocompuesto es el espaciamiento basal final.

Hasta este momento, se analizó la efectividad del refuerzo para la mejora de la rigidez de la matriz, pero más allá de este factor, obtener el mayor valor de módulo de Young posible es el principal objetivo. Por esta razón, al tener en cuenta el efecto del procesamiento (degradación de los modificadores orgánicos y disminución del contenido final de refuerzo), se demostró que es conveniente preparar nanocompuestos con arcilla sin modificar (CNa+) que con las modificadas C10A, C25A y C93A, más aún teniendo en cuenta los procesos adicionales que requiere la modificación química de las mismas. En el caso de la arcilla C20A, no sólo la resistencia térmica y mecánica del modificador orgánico, sino también el alto grado de dispersión alcanzado con esta arcilla, hacen que este refuerzo sea el más efectivo para el aumento de la rigidez de nanocompuestos con matriz de PCL preparados por procesos de extrusión. Cabe destacarse que la C30B presentó también una buena compatibilidad con la PCL, alto grado de dispersión en la matriz y condujo a un considerable incremento de la rigidez de la PCL aunque en menor medida que la C20A. Por esta razón los siguientes estudios fueron realizados sólo para la PCL y los nanocompuestos con C20A, C30B y CNa+, esta última utilizada como referencia.

### **Caracterización de los nanocompuestos de PCL con CNa+, C30B y C20A**

#### *Microscopía Electrónica de Transmisión*

Para complementar el análisis morfológico, se analizó con más detalle la estructura de las plateletas de arcilla a partir de micrografías de microscopía electrónica de transmisión, las cuales se pueden observar en la **Figura 6 (a-c)** para los nanocompuestos de PCL con CNa+, C30B y C20A.

Se observaron aglomerados (400-1000 nm) junto con regiones intercaladas para el caso de los nanocompuestos con CNa+, mientras que un mayor grado de intercalación en ausencia de aglomerados se obtuvo con los preparados con C30B y aún un mayor grado de dispersión mostraron los nanocompuestos con C20A. Estos resultados concuerdan con el análisis morfológico previo.

#### **Impacto**

El estudio de las propiedades al impacto es fundamental al tener en cuenta que la mayor parte de los polímeros semicristalinos (como el polietileno y el polipropileno) son dúctiles a bajas velocidades de deformación, pero a altas velocidades, como las que se desarrollan en los ensayos de impacto por caída de dardo, se comportan de forma frágil ya que al aumentar la velocidad de deformación la tensión de fluencia aumenta, promoviendo este modo de fractura [20]. Por estas razones, alta tenacidad en tracción, no significa necesariamente alta tenacidad al impacto [21]. Aumentando la cantidad de microrefuerzos rígidos se ha mejorado tanto la

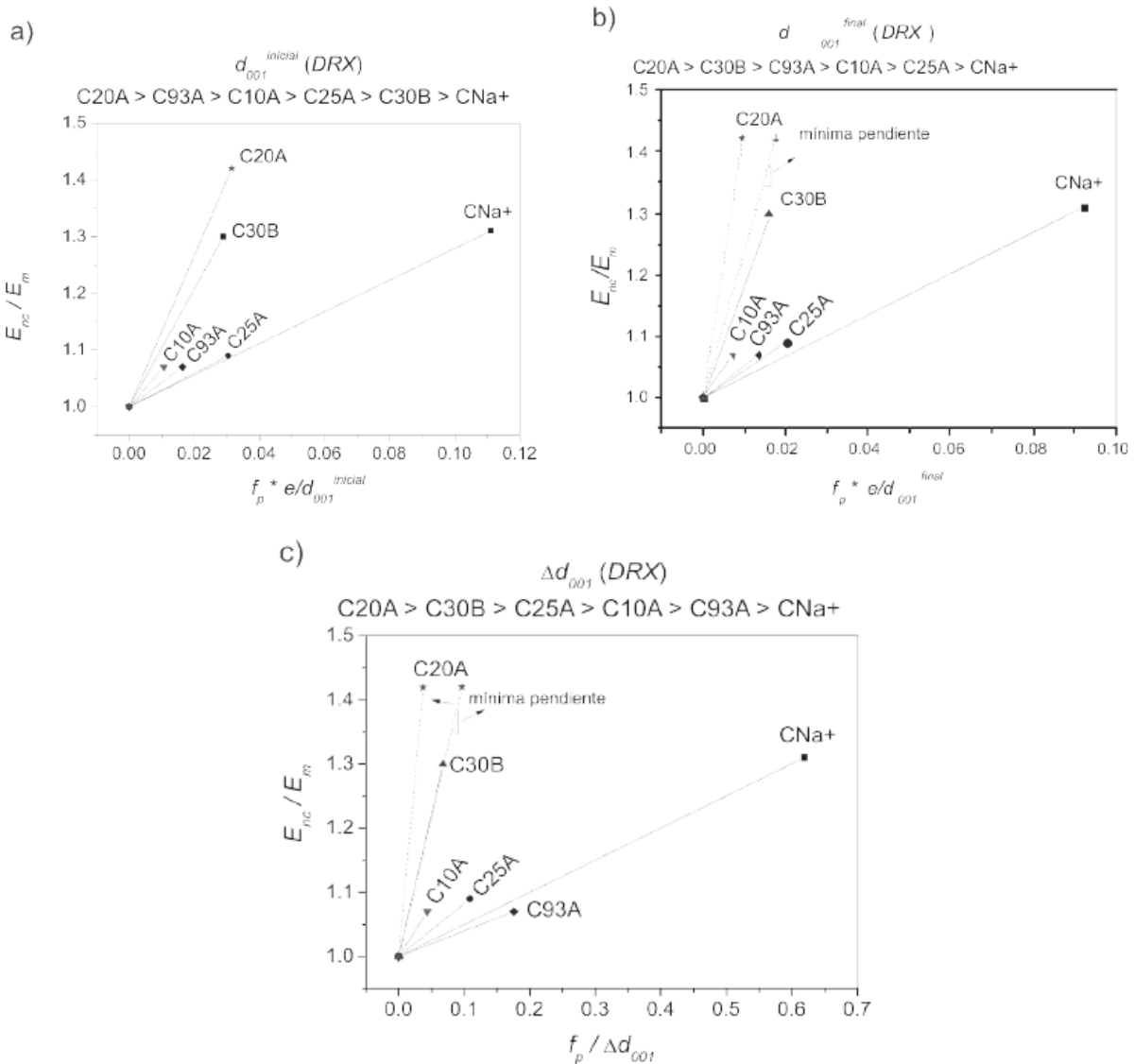


Fig. 5. Módulo de Young relativo para la PCL y sus nanocompuestos en función de: (a)  $f_p * (e/d_{001}^{inicial})$ ; (b)  $f_p * (e/d_{001}^{final})$ ; (c)  $f_p / \Delta d_{001}$ . - 73 - V. Alvarez. *Premio Alvaro Alonso Barba en Ing. de Materiales*

tenacidad al impacto como la rigidez de diferentes polímeros termoplásticos [29-32], mientras que la incorporación de microrefuerzos blandos mejora la tenacidad al impacto pero reduce el módulo de elasticidad de estos materiales [22].

La forma, el tamaño y el grado de dispersión de los refuerzos dentro de la matriz, determinan el área superficial específica en contacto con el polímero. Para una dada fracción volumétrica de refuerzo, el área superficial total de nanopartículas es mucho más grande que el de micropartículas. Por lo tanto, si se asume que todas las partículas se despegan de la matriz, los nanocompuestos absorberán más energía que los convencionales microcompuestos [23].

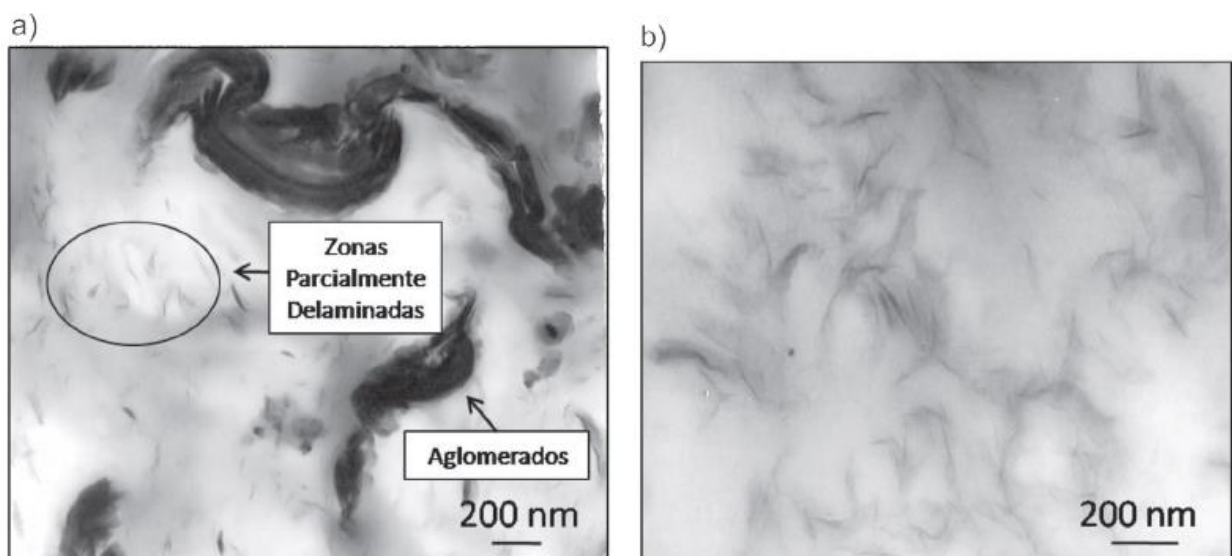
En la **Figura 7** se muestran las curvas de carga-desplazamiento obtenidas de los ensayos de impacto para la PCL y sus nanocompuestos con CNa+, C30B y C20A. Se puede observar que para todas las curvas la carga aumenta en función del desplazamiento hasta un punto máximo, el cuál delimita un área conocida como la energía necesaria para iniciar una

fisura. Luego de este punto, se observó (también para todas las curvas) que si bien la carga comienza a disminuir en función del desplazamiento, no lo hace en forma abrupta, demostrando que se absorbe energía durante la propagación de la fisura iniciada. El área luego del punto máximo se conoce como la energía requerida para propagar una fisura ( $E_{prop}$ ). Este tipo de comportamiento es típico de los polímeros que fallan de forma dúctil [24]. A partir de estas curvas se determinaron dos parámetros de importancia: el índice de ductilidad y la energía de fractura que se muestran en la **Tabla VIII**. Si bien el índice de ductilidad no presentó variaciones significativas entre los diferentes materiales analizados, la energía de fractura aumentó al incorporar todos los refuerzos analizados, lo cual sugiere que la arcilla provee mecanismos de daño más eficientes para la absorción de energía ante la fractura por impacto [23].

Los materiales analizados presentaron diferentes fracciones volumétricas y distintos grados de dispersión del refuerzo dentro de la matriz. En la **Figura 8 (a-c)** se muestran las curvas de energía de fractura en función de diferentes parámetros relacionados con la cantidad y el grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz para intentar analizar cuál de ellos, o si la combinación de ambos, es más determinante sobre la tendencia en los valores de tenacidad al impacto. El valor mínimo de  $d_{001}^{final}$  para el nanocompuesto con C20A se calculó en base al máximo valor de aumento de espaciamiento basal ( $\Delta d_{001}=79\%$ ) por ello la ubicación real de los puntos correspondientes a este nanocompuesto se ubicarán en forma paralela al eje de abscisas en la dirección marcada por las flechas de las Figuras 8 b y c.

En la **Figura 8 a** se puede observar que los valores de  $E_{tot}$  presentan un máximo en función del contenido de refuerzo, pero teniendo en cuenta a qué material corresponde cada punto, también se puede deducir que el grado de dispersión del refuerzo presenta la misma tendencia en función del contenido de arcilla, por lo tanto no se puede extraer una tendencia de aumento de la energía de fractura al analizar los resultados solo en función de la cantidad de arcilla.

Por otro lado, en la **Figura 8 c** se puede observar una tendencia clara de aumento  $E_{tot}$  en función de  $d_{001}^{final}$ , demostrando que el grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz es el parámetro predominante que determinó las propiedades al impacto del nanocompuesto para el rango de cantidad de refuerzo analizado.



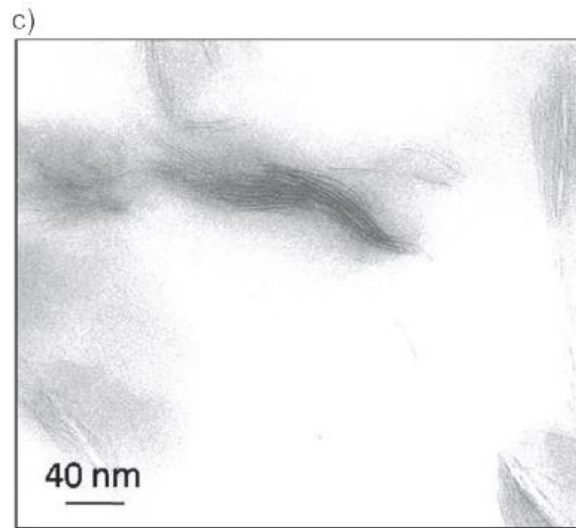


Fig. 6. Micrografías TEM de nanocompuestos de PCL con: (a) CNa+; (b) C30B; (c) C20A. - 75 –  
V. Alvarez. Premio Alvaro Alonso Barba en Ing. de Materiales

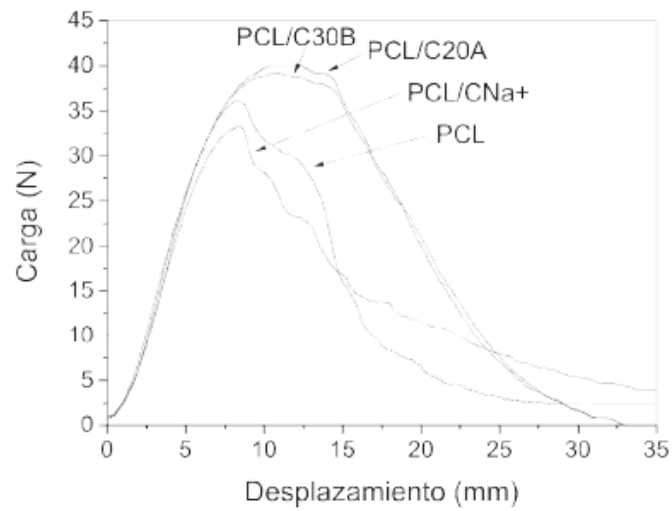
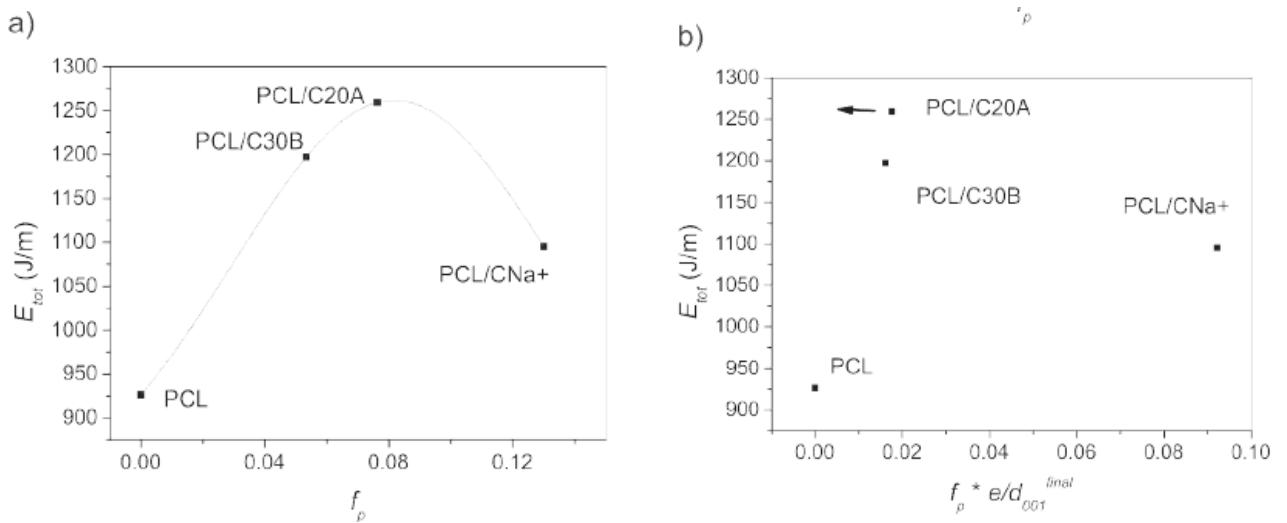


Fig.a 7. Curvas obtenidas en los ensayos de impacto por caída de dardo para la PCL y sus nanocompuestos con CNa+, C30B y C20A.



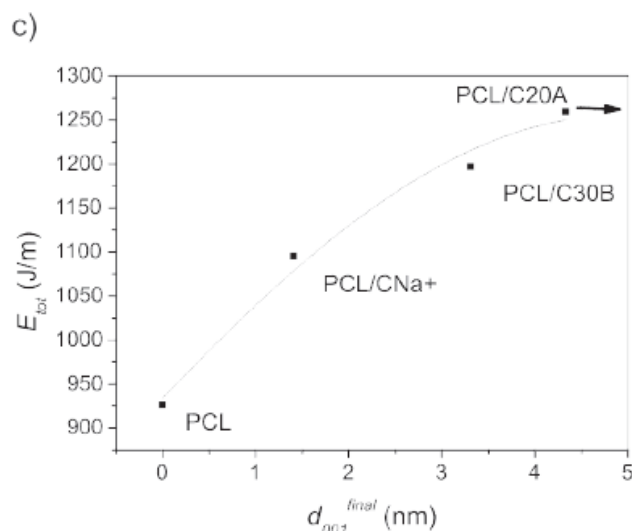


Figura 8. Energía de fractura al impacto en función de: (a) fp; (b)  $fp^*(e/d_{001}^{final})$ ; (c)  $d_{001}^{final}$ .

### Permeabilidad al Vapor de Agua

Los nanocompuestos de matriz polimérica reforzados con arcillas son efectivos para utilizarse como materiales de barrera para el envasado en la industria de alimentos donde la permeabilidad a los gases determina la aplicación particular del material [25-26]. Incorporando bajas cantidades de arcilla a la matriz (< 5% en peso) se han demostrado mejoras en las propiedades de barrera a gases para diferentes polímeros tales como poliimida [27-28], policaprolactona [29] y polivinilalcohol [30]. Un alto grado de dispersión de la arcilla en una matriz polimérica mejora en mayor medida las propiedades de barrera comparado con los convencionales microcompuestos [25-30].

En la **Tabla VIII** se incluyen los resultados de los ensayos de permeabilidad al vapor de agua de la PCL y sus nanocompuestos con CNa+, C30B y C20A. Se puede observar que la permeabilidad al vapor de agua disminuyó al incorporar las arcillas. Si bien la tendencia de esta disminución con el aumento del grado de dispersión más que con la cantidad de refuerzo parece clara, aún así se realizó el mismo análisis que para las propiedades al impacto graficando los valores de PVA en función de parámetros que tengan en cuenta el efecto el grado de dispersión y del contenido de refuerzo por separado y en simultáneo. Los resultados se muestran en la **Figura 9** (a-c).

En este caso, la dirección de la ubicación real de los puntos para el nanocompuesto con C20A también se marcó con una flecha en los gráficos y fueron calculados a partir del mismo criterio que para el análisis de las propiedades en impacto. Se puede observar que las tendencias son las mismas que para el análisis de las propiedades al impacto. Con estos resultados se deduce que la preparación de nanocompuestos Figura 8. Energía de fractura al impacto en función de: (a) fp; (b)  $fp^*(e/d_{001}^{final})$ ; (c)  $d_{001}^{final}$  con alto grado de dispersión del refuerzo en la matriz es predominante para la mejora de las propiedades de barrera frente a la incorporación de mayores cantidades del mismo (en el rango de contenido de refuerzo estudiado). Esto se debe a que en presencia de partículas impermeables a los gases, las propiedades de barrera dependen sólo del camino tortuoso que deben superar las moléculas de gas para atravesar el film polimérico permeable [31]. Un mayor grado de dispersión de las partículas produce un gran incremento en la tortuosidad del camino para la permeación de las moléculas gaseosas provocando una mayor efectividad en la disminución de la PVA que para



fracciones volumétricas de partícula mayores [32]. Es posible que exista una cantidad mínima de partículas con alto grado de dispersión por debajo de la cual comiencen a ser más efectivas un mayor número de partículas de menor grado de dispersión en la matriz, sin embargo, en los casos analizados en este capítulo el grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz fue el parámetro predominante.

**Estudio de las Condiciones de Procesamiento: Nanocompuestos PCL + 5% C20A**

*Extrusión, 1 Etapa de Fusión*

Se estudió el efecto de las condiciones de procesamiento sobre las propiedades térmicas de la PCL y de los nanocompuestos extrudados (antes de la preparación de los films, 1<sup>ra</sup> etapa de fusión) y se pudo ver que la variación de los parámetros de extrusión (en la ventana de procesamiento estudiada) no tiene un efecto notorio sobre el grado de cristalinidad ni sobre la temperatura de fusión tanto de la matriz como del nanocompuesto. Este resultado es esperable ya que las condiciones de enfriamiento no cambiaron entre las distintas muestras y tanto el grado de dispersión como la concentración del refuerzo dentro de la PCL no tienen una influencia significativa sobre estos parámetros.

**Moldeo por Compresión, 2 Etapas de Fusión**

Se pudo observar que la modificación de las condiciones de procesamiento no tiene efecto sobre los valores ni sobre la forma de las curvas de viscosidad en función de la velocidad de corte de los films de nanocompuestos preparados por moldeo por compresión.

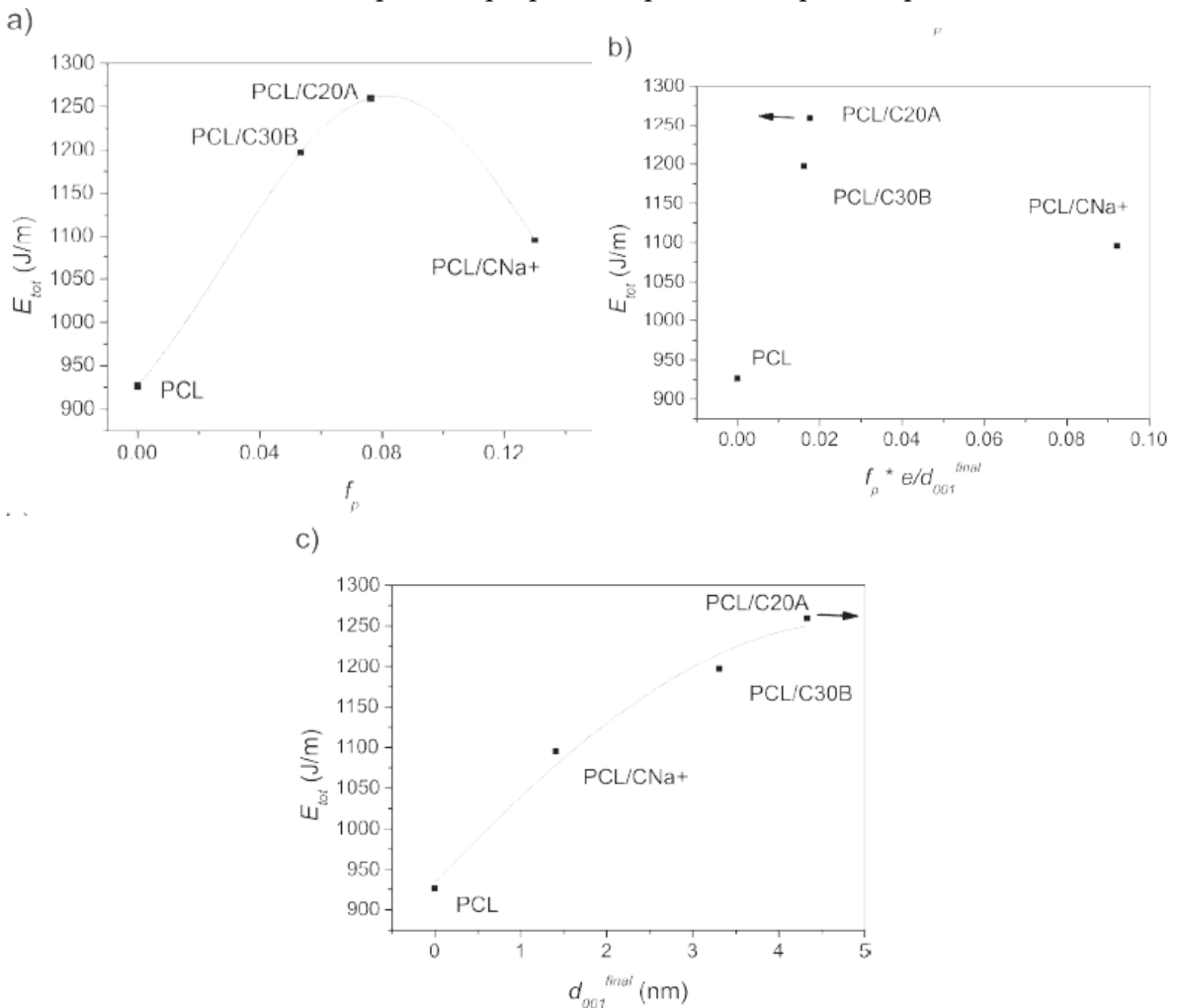


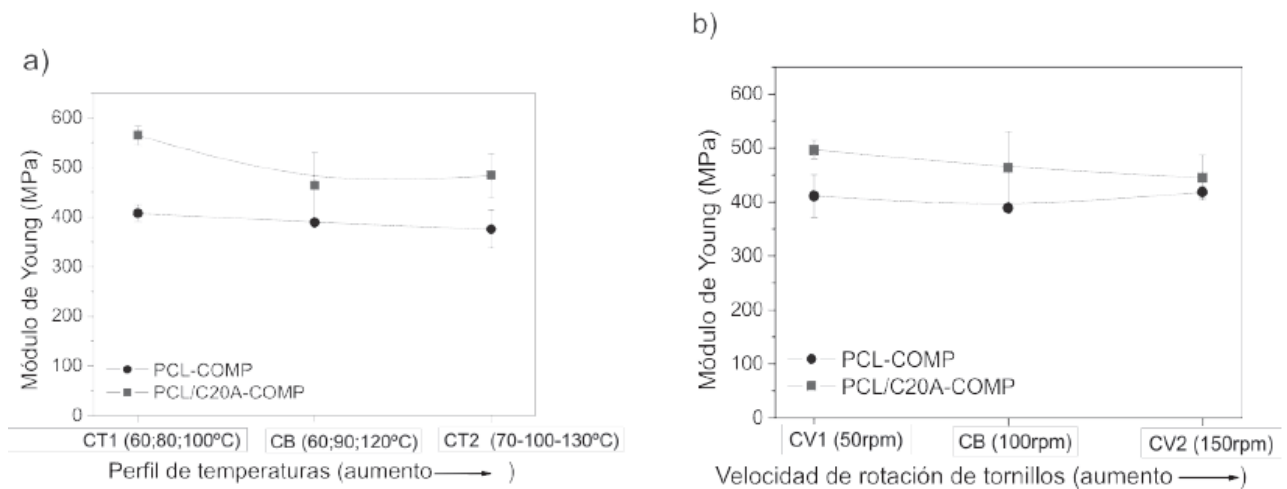
Fig. 9. Permeabilidad al vapor de agua en función de: (a)  $f_p$ ; (b)  $f_p * (e/d_{001}^{final})$ ; (c)  $d_{001}^{final}$ .

**Tabla VIII.** Resultados de los ensayos de impacto por caída de dardo y permeabilidad al vapor de agua para la PCL y sus nanocompuestos con CNa+, C30B y C20A

PCL +	$E_{tot}$ (J/m)	ID	PVA [gr/(s.m.Pa)]*10 <sup>-11</sup>
---	926	0.652	2.03 ± 0.10
CNa+	1095	0.706	1.79 ± 0.06
C30B	1197	0.644	1.30 ± 0.03
C20A	1259	0.653	1.21 ± 0.10

$T = 27.8^{\circ}\text{C}; HR = 66.4\%$

En la **Figura 10** (a-c) se muestra el efecto de las condiciones de extrusión sobre el módulo de Young para la PCL-COMP y el nanocompuesto PCL/C20A-COMP. Se puede observar que en todos los casos los valores de módulo de Young de los nanocompuestos fueron superiores a los de la matriz preparada en las mismas condiciones de extrusión. Por otro lado, teniendo en cuenta las barras de error de los gráficos, se puede concluir que el cambio de las condiciones de procesamiento no tiene un efecto significativo sobre los valores de módulo de Young tanto de la PCL como del nanocompuesto PCL/C20A, excepto para la condición de extrusión de menor temperatura (CT1). En este último caso se observó, solo para el nanocompuesto PCL/C20A-COMP, que el valor de módulo de Young es mayor al de todas las condiciones de extrusión ( $E=564\text{MPa}$ , el cual representa un aumento en el módulo de Young del 39% con respecto a la matriz preparada en las mismas condiciones). Una posible explicación a este resultado es que bajo estas condiciones de temperatura la viscosidad del polímero cumpla de forma más adecuada con los requisitos de ser lo suficientemente baja como para no inhibir el movimiento de las cadenas de polímero durante el proceso de intercalación y lo suficientemente elevada como para mejorar el mezclado (mejora de la distribución de las partículas). Se pudo ver que la variación de los parámetros de procesa miento tampoco tiene un efecto notorio sobre la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura tanto en el caso de la matriz como en el de los nanocompuestos.



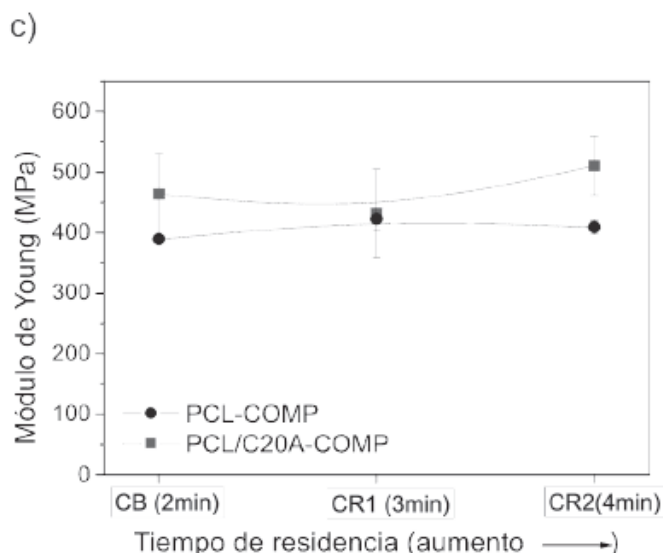


Fig. 10. Módulo de Young en función de: (a) perfil de temperaturas en la camisa; (b) velocidad de rotación de tornillos; (c) tiempo de residencia.

## Estudio del tipo de Procesamiento

### *Producción de Films por Estirado*

En la **Figura 11** se muestran los films de la matriz pura obtenidos a diferentes velocidades de estirado. En esta figura también se pueden observar dimensiones características de cada film (ancho y espesor, el último nombrado como *esp*). El nanocompuesto presentó el mismo comportamiento. El caudal volumétrico de polímero se mantuvo constante (estuvo determinado por las condiciones constantes de extrusión (CB)), por lo tanto el ancho y el espesor de los films fue disminuyendo en función de la velocidad de estirado. Se puede ver que para velocidades inferiores a 200 mm/min el flujo no se estabilizó y no fue posible obtener films planos ni homogéneos en el espesor ni en el ancho. Esto puede ser consecuencia de que las condiciones de enfriamiento no fueron las adecuadas debido al elevado espesor de los films al salir del cabezal de extrusión [33]. Por otro lado, a velocidades mayores de 400 mm/min, no sólo no se logró obtener films con buena estabilidad dimensional, sino que también se produjo, en algunas zonas, la falla del material debido a la severidad de la velocidad de estirado impuesta. Por estas razones, el rango de velocidades de estirado en el que se obtuvieron films de buena estabilidad dimensional no fue amplio (200-400 mm/min) y posiblemente esta sea la razón de que tanto las propiedades mecánicas como así también las térmicas no hayan presentado variaciones significativas.

Para los estudios posteriores se eligió la matriz y el nanocompuesto preparados a 300 mm/min, para el que se obtuvo la mayor diferencia entre los valores promedio de módulo de Young de la matriz y del nanocompuesto (75% de aumento).

### Comparación entre Estirado, Inyección y Moldeo por Compresión

Para producir los films por estirado, al salir de la extrusora el material debe ser enfriado por debajo de la temperatura de máxima velocidad de cristalización y por encima de la temperatura de transición vítrea para la estabilización del flujo y el control del espesor [33]. En estas condiciones y aplicando un esfuerzo de estirado mediante un sistema de rodillos, se ha

demostrado la alineación de las cadenas poliméricas producida por el flujo extensional desarrollado en la dirección de estirado [33].

En el caso de moldeo por inyección ciertas regiones del líquido también se ven sometidas a un flujo extensional, el cual produce la alineación de las cadenas poliméricas en las zonas cercanas a las paredes del moldeo. El grado de orientación de las cadenas es inferior al de los films producidos por estirado, ya que el centro de la muestra no experimenta dicho flujo extensional lo cual produce que las propiedades sean anisotrópicas [33]. En este caso, la orientación de las nanopartículas sería producida solamente en la superficie y en el centro estarían al azar.

En el caso de moldeo por compresión, el polímero no experimenta esfuerzos de corte ni flujo extensional intensos, por lo que no se produce la alineación preferencial de las cadenas de polímero [33]. También cabe destacarse que estas muestras fueron las únicas que se vieron sometidas a dos procesos de fusión (extrusión + moldeo por compresión), mientras que en los casos de estirado y moldeo por inyección el proceso fue continuo.

Una hipótesis se basa en que el mismo flujo extensional que produce la alineación de las cadenas poliméricas, también sea capaz de orientar los distintos arreglos de arcilla (zonas intercaladas y exfoliadas). La orientación de las partículas produciría el aumento del módulo de Young.

En la **Tabla IX** se incluyen las propiedades térmicas de la PCL y el nanocompuesto PCL/C20A preparados a partir de las diferentes técnicas de procesamiento.

Se puede observar que la temperatura de fusión de los distintos materiales no varió con el tipo de procesamiento ni al incorporar la arcilla, probablemente debido a que no hubo cambios en la morfología de los cristales [34]. El grado de cristalinidad entre la matriz y el nanocompuesto preparados mediante la misma técnica tampoco presentó variaciones significativas, excepto para los films obtenidos por estirado donde el grado de cristalinidad disminuyó levemente al incorporar el refuerzo. Por lado, al analizar el efecto del tipo de procesamiento, se puede observar que el grado de cristalinidad, tanto de la matriz pura como del nanocompuesto, disminuyó en el siguiente orden:  $X_{cr}$  Compresión >  $X_{cr}$  Estirado >  $X_{cr}$  Inyección. Este efecto se debe a las diferentes condiciones de enfriamiento.

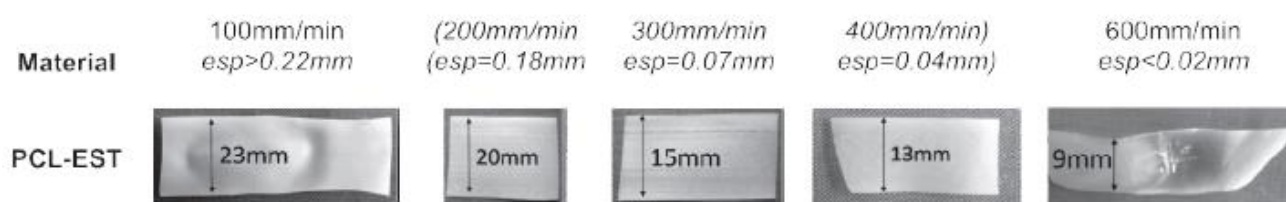


Fig. 11. Films de PCL pura obtenidos a diferentes velocidades de estirado.

**Tabla IX.** Propiedades térmicas de la PCL y su nanocompuesto con C20A preparados a partir de las distintas técnicas de procesamiento

Muestra	$X_w$ (%)	$T_f$ (°C)
PCL-CB-COMP	65	66
PCL-INY	52	68
PCL-EST300	57	68
PCL/C20A-CB-COMP	62	65
PCL/C20A-INY	51	68
PCL/C20A-EST300	52	66

Con el fin de analizar la morfología de los diferentes materiales y la existencia o no de la alineación de las partículas, se tomaron micrografías de TEM, que se pueden observar en la **Figura 12** (a-c) para los nanocompuestos preparados a partir de las diferentes técnicas de procesamiento.

La morfología de los nanocompuestos no cambió con el tipo de procesamiento, observando para todos los casos regiones intercaladas y exfoliadas de características similares. Teniendo en cuenta este resultado y las hipótesis planteadas acerca de los films preparados por moldeo por compresión (i. reaglomeración parcial de las partículas de arcilla; ii. optimización de la compatibilidad química matriz/refuerzo), se podría descartar la hipótesis de la reaglomeración parcial de las partículas, y se demuestra que la mejora de la compatibilidad química matriz/refuerzo fue determinante para la obtención de un alto grado de dispersión de la arcilla independientemente de la severidad de los esfuerzos de corte y del grado de mezclado que puedan generar las diferentes condiciones y tipos de procesamiento utilizados en este trabajo.

A partir de estas micrografías también se puede analizar si se produjo o no la alineación de las partículas de refuerzo. Tanto en el caso de estirado como en el de moldeo por inyección, se observó cierto grado de alineación de las partículas de arcilla, mientras que para los nanocompuestos preparados por moldeo por compresión la orientación fue al azar. No se conoce la ubicación de donde fueron tomadas las micrografías de moldeo por inyección, ya que si bien se informó claramente las zonas de interés de acuerdo al flujo del material en cada tipo de procesamiento, al recibir las micrografías el operario no informó las regiones de donde fueron tomadas. Aún así, al observar la alineación de las partículas en la **Figura 12 b** de moldeo por inyección, se supone que fueron tomadas en una zona cercana a la pared del molde y en dirección paralela al movimiento del frente de flujo del polímero, ya que, como se dijo previamente, en el centro de estas muestras se hubiese esperado una orientación al azar como en el caso de moldeo por compresión.

En la **Figura 13** se muestran las variaciones de las propiedades mecánicas del nanocompuesto respecto de la matriz pura preparados a partir de las distintas técnicas de procesamiento utilizadas, calculada como  $P(\%) = [(P_{nc} - P_m) / P_m] \cdot 100$ , donde  $P$  es la propiedad analizar y los subíndices  $nc$  y  $m$  hacen referencia al nanocompuesto y a la matriz pura, respectivamente.

Los valores de módulo de Young de la matriz pura están determinados principalmente por dos fenómenos: el grado de orientación de las cadenas y el grado de

crystalinidad del polímero [33]. Se demostró anteriormente que el grado de cristalinidad disminuyó en el mismo orden en que

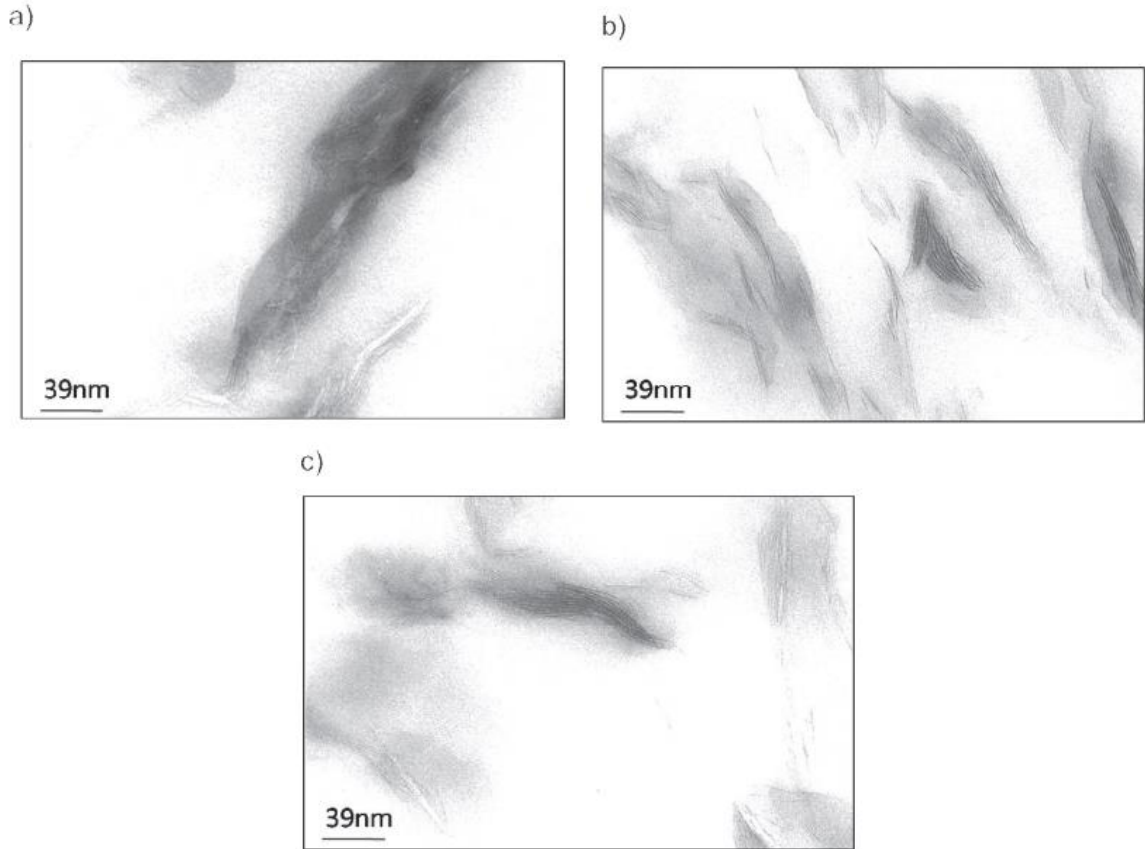


Fig. 12. Micrografías de TEM del nanocompuesto PCL/C20A: (a) Estirado; (b) Inyección; (c) Compresión.

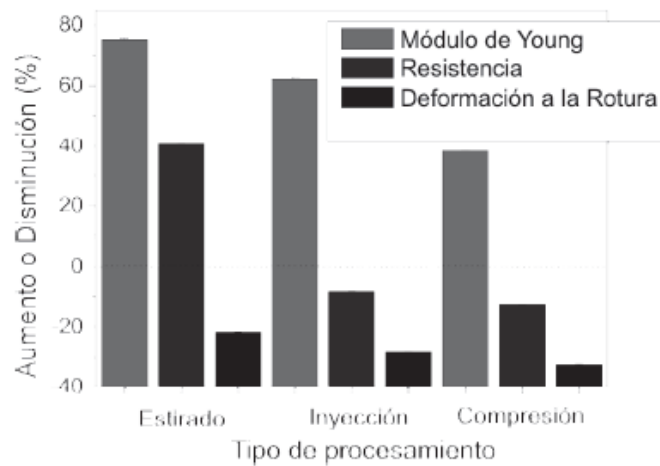


Fig. 13. Cambios porcentuales en las propiedades mecánicas del nanocompuesto respecto de la matriz pura en función del tipo de procesamiento.

se esperaba que la alineación de las cadenas poliméricas fuera mayor (compresión → inyección → estirado). El mismo orden se observó para la disminución de los valores de módulo de Young de la matriz pura (el mayor valor se obtuvo para moldeo por compresión), por lo que se deduce que el grado de cristalinidad de la matriz es más determinante sobre esta propiedad que el grado de orientación de las cadenas poliméricas para las condiciones de procesamiento utilizadas.

Analizando la resistencia a la tracción de la matriz pura, el grado de cristalinidad también parece ser determinante ya que los menores valores se obtuvieron para los films preparados por estirado.

No se observaron diferencias significativas en los valores de elongación a la rotura de la matriz pura.

En el caso de los nanocompuestos, se podría suponer que la presencia de nanopartículas con alto grado de dispersión dentro de la matriz y de elevada rigidez (180GPa frente a 0.5GPa, para la arcilla y la PCL respectivamente), hace despreciable el efecto de la alineación de las cadenas poliméricas y de las diferencias en el grado de cristalinidad de la matriz (teniendo en cuenta que estas últimas fueron poco significativas). Además, el grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz fue similar con todas las técnicas de preparación, por lo cual las variaciones en las propiedades mecánicas se pueden atribuir a la alineación de las partículas de arcilla.

El valor de módulo de Young de los nanocompuestos fue mayor siguiendo el mismo orden en que los valores de la matriz disminuyeron. Este resultado condujo a que la eficiencia del aumento de la rigidez sea considerablemente más elevada para la técnica de estirado, seguido por moldeo por inyección y por último, moldeo por compresión.

## Conclusiones

Se prepararon nanocompuestos de PCL con 6 diferentes arcillas para determinar cuál es el refuerzo más adecuado para optimizar las propiedades mecánicas, al impacto y de barrera de la matriz, utilizando el método de extrusión para la preparación de las mezclas.

Se demostró que la cinética de degradación de los modificadores orgánicos de las arcillas es tan determinante sobre el grado de dispersión final del refuerzo en la matriz como la compatibilidad arcilla/matriz. Debido a las altas concentraciones de modificador orgánico que tienen las arcillas, la degradación de los mismos determinó también la cantidad final de refuerzo en el nanocompuesto.

Como la cantidad y el grado de dispersión final del nanorefuerzo en la matriz determinan las propiedades finales del nanocompuesto, se estableció que la cinética de degradación de los modificadores puede ser un factor crítico.

Una vez caracterizada la morfología y la cantidad de refuerzo dentro de cada nanocompuesto, se estudiaron las propiedades mecánicas y de barrera de los diferentes materiales.

Se analizaron las propiedades mecánicas de los diferentes materiales concluyendo que estas son dependientes tanto de la cantidad de refuerzo en el nanocompuesto como así también de su grado de dispersión. Se observaron aumentos de hasta un 42% en el módulo de

Young respecto al valor de la matriz, sin provocar cambios significativos en la resistencia ni en la elongación a la rotura.

Por otro lado, los estudios y análisis realizados permitieron establecer que la energía total al impacto por caída de dardo y la permeabilidad al vapor de agua fueron dependientes del grado de dispersión más que de la cantidad de refuerzo en el nanocompuesto. En el caso del comportamiento al impacto, el refuerzo provee mecanismos de absorción de energía más eficientes que los correspondientes a los convencionales microcompuestos, mientras que al analizar la permeabilidad al vapor de agua, alto grado de dispersión del refuerzo en la matriz aumenta notablemente la tortuosidad del camino para el paso de las moléculas gaseosas disminuyendo la velocidad del proceso.

La arcilla C20A fue la que condujo al nanocompuesto con PCL de mejor compatibilidad química entre los componentes, de más alto grado de dispersión del refuerzo en la matriz y a una cantidad de refuerzo acorde a la ingresada en la extrusora debido a que los modificadores orgánicos presentaron la estabilidad térmica más elevada. Por estas razones, las propiedades finales del nanocompuesto fueron optimizadas con respecto a los otros refuerzos utilizados llegando a obtener un incremento del 42% del módulo de Young, con variaciones despreciables en el valor de resistencia a la tracción y con elevada elongación a la rotura.

Se analizó el efecto de las condiciones y del tipo de procesamiento sobre las propiedades térmicas y mecánicas de nanocompuestos PCL/arcilla. No se observaron diferencias en las propiedades térmicas y mecánicas de la matriz ni de los nanocompuestos al modificar los parámetros de extrusión debido a que no se observaron diferencias en el grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz.

El grado de cristalinidad de la matriz y de los nanocompuestos disminuyó en función de la severidad de las condiciones de enfriamiento impuesta por cada tipo de procesamiento utilizado.

El flujo extensional impuesto en los procesamientos de estirado y de moldeo por inyección mejoró la efectividad para la mejora de la rigidez de la matriz debido a la alineación de las partículas de arcilla, pero no modificó el grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz.

La principal conclusión de este trabajo es que las propiedades finales del nanocompuesto estuvieron determinadas por la compatibilidad química polímero/arcilla independientemente de las condiciones de extrusión utilizadas. El flujo extensional aporta también un efecto de orientación de las nanopartículas pero es menos importante que la compatibilidad química de la arcilla con el polímero.

## **Referencias**

- [1] Zhou, S.J., Curtin, W.A. Failure of fiber composites: A lattice green function model. *Acta Metallurgica et Materialia* 43 (8): 3093 (1995).
- [2] Lepoittevin B, Pantoustier N, Devalckenaere M, Alexandre M, Kubies D, Calberg C. *Macromolecules* 35:8385 (2002). Lepoittevin, B.; Devalckenaere, M.; Pantoustier, N.; Alexandre, M.; Kubies, D.; Calberg, C.; Jerome, R.; Dubois. Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties. *Polymer* 43: 4017 (2002).



- [3] Okada, A. US Patent 4,739,007 (1998).
- [4] Kawasumi, M. US Patent 4,810,734 (1989).
- [5] Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T. Synthesis Of nylon-6/clay hybrid. *Materials Researching* 8: 1179 (1993).
- [6] LeBaron, P.C., Wang Z., Pinnavaia, T.J. Polymer-layered 6. silicate nanocomposites: an overview, *Applied Clay Science* 15: 11 (1999).
- [7] Schmidt, G., Nakatani, A., Butler, P, Han, C. Small-Angle Neutron Scattering from Viscoelastic Polymer-Clay Solutions. *Macromolecules* 35: 4725 (2002).
- [8] Avella, M., Bondioli, F., Cannillo, V., Di Pace, E., Errico, M., Ferrari, A.M., Focher, B., Malinconico, M. Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-based nanocomposites: Influence of compatibilization on properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone)–silica nanocomposites. *Composites Science and Technology* 66: 886 (2006).
- [9] Chen B., Evans, J.R.G. Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-Clay Nanocomposites: Structure and Mechanical Properties. *Macromolecules* 39: 747 (2006).
- [10] Carrado, K. A. Synthetic Organo- and Polymer-Clays: Preparation, Characterization, and Materials Applications. *Applied Clay Science* 17: 1 (2000).
- [11] Kato, M., Usuki, A., Okada, A. Synthesis of Polypropylene Oligomer–Clay Intercalation Compounds. *Journal of Applied Polymer Science* 66: 1781 (1997).
- [12] Reichert, P. Poly(propylene)/Organoclay Nanocomposite Formation: Influence of Compatibilizer Functionality and Organoclay Modification. *Macromolecular Materials Engineering* 275: 8 (2000).
- [13] Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering* 28: 1-63 (2000).
- [14] Alvarez, V., I. Mondragón, and A. Vázquez, *Influence of chemical treatments on the Interfacial adhesion between sisal fibre and different biodegradable polymers*. *Composite Interfaces*, 2007. **14**(7-9): p. 605-616.
- [15] Su, S. and C.A. Wilkie, *The thermal degradation of nanocomposites that contain an oligomeric ammonium cation on the clay*. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. **83**(2): p. 347-362.
- [16] Ludueña, L.N., V.A. Alvarez, and A. Vazquez, *Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites*. *Materials Science and Engineering: A*, 2007. **460-461**: p. 121-129.
- [17] Ludueña, L.N., A. Vazquez, and V.A. Alvarez, *Crystallization of polycaprolactone-clay nano composites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008. **109**(5): p. 3148-3156[18] Lepoittevin, B., et al., *Poly([var epsilon]-caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties*. *Polymer*, 2002. **43**(14): p. 4017-4023.
- [19] Di, Y., et al., *Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2003. **41**(7): p. 670-678.
- [20] Tanniru, M. and R.D.K. Misra, *On enhanced impact strength of calcium carbonate -reinforced high-density polyethylene composites*. *Materials Science and Engineering: A*, 2005. **405**(1-2): p. 178-193.
- [21] Galeski, A., *Strength and toughness of crystalline polymer systems*. *Progress in Polymer Science*, 2003. **28**(12): p. 1643-1699.
- [22] Bartczak, Z., et al., *Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles*. *Polymer*, 1999. **40**(9): p. 2347-2365.
- [23] Sun, L., et al., *Energy absorption capability of nanocomposites: A review*. *Composites Science and Technology*, 2009. **69**(14): p. 2392-2409.
- [24] Nielsen L.E. and Landel R.F., *Stress-Strain Behaviour and Strength*, in *Mechanical properties of polymers and composites*. 1994, Marcel Dekker, Inc., New York. p. 307-315.

- [25] Giannelis, E.P., R. Krishnamoorti, and E. Manias. 1999. p. 108-147.
- [26] Lim, S.T., Hyun, Y.H., Choi, H.J., Jhon, M.S. Synthetic Biodegradable Aliphatic Polyester/Montmorillonite Nanocomposites. *Chemical Materials* 14: 1839 (2002).
- [27] Yano, K., A. Usuki, and A. Okada, *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1997. **35**(11): p. 2289-2294.
- [28] Yano, K., et al., *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1993. **31**(10): p. 2493-2498.
- [29] Giannelis, E.P., *Polymer Layered Silicate Nanocomposites*. *Advanced Materials*, 1996. **8**(1): p. 29-35.
- [30] Strawhecker, K.E. and E. Manias, *Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na<sup>+</sup> montmorillonite nanocomposites*. *Chemistry of Materials*, 2000. **12**(10): p. 2943-2949.
- [31] Bharadwaj, R.K., *Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites*. *Macromolecules*, 2001. **34**(26): p. 9189-9192.
- [32] Lu, C. and Y.W. Mai, *Permeability modelling of polymer-layered silicate nanocomposites*. *Composites Science and Technology*, 2007. **67**(14): p. 2895-2902.
- [33] Baird, D.G. and D.I. Collias, *Molding and Forming*, in *Polymer Processing: Principles and Design*, J.W.a. Sons, Editor. 1998, Wiley Interscience: Toronto. p. 346.
- [34] Pérez, C.J., et al., *Non-isothermal crystallization of MaterBi-Z/clay nanocomposites*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007. **88**(3): p. 825-832.

*Manuscrito recibido el 31 de marzo de 2011.*

*Aceptado el 25 de abril de 2011.*

**IV**

**COMUNICACIONES DE ACADÉMICOS**

## COMUNICACIÓN E INTERNET INALÁMBRICA

*Horacio C. Reggini*

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales  
Académico Titular de la Academia Nacional de Educación  
Académico Titular de la Academia Argentina de Letras  
Académico Titular de la Academia Argentina de Artes y Ciencias de la Comunicación

### Resumen

El trabajo comenta el desarrollo de las computadoras como máquinas de propósito múltiple, característica que las hacen singulares y únicas en el campo científico-técnico. En su evolución tienden a hacerse cada vez más diminutas ubicándose en objetos y artefactos de aplicaciones diversas, realizando tareas y funciones cada vez más inteligentes. Las telecomunicaciones modernas se efectúan principalmente a través del aire, independientemente de los cables e hilos antes requeridos, y el antiguo concepto del éter envolviendo a la tierra y el cielo es su medio y sostén. Los nómadas modernos que viajan con sus trabajos e ideas a cuestas, en comunicación continua con sus laboratorios y hogares, gracias a la ubicua Web, son un ejemplo de un mundo nuevo distinto. No obstante el progreso evidente, las omnipresentes comunicaciones requieren más meditación. Resulta útil recordar que los tambores de la jungla que propagaban mensajes eran escuchados a grandes distancias; las señales de humo practicadas en llanuras y desiertos eran también vistas en las lejanías. Ahora con las nuevas tecnologías los mensajes, informaciones y noticias son escuchados y mirados simultáneamente por doquier y sin retraso en todo el mundo pero, infortunadamente, se piensa y reflexiona poco. Por último, se recuerda a Guglielmo Marconi como el creador y empresario de las telecomunicaciones sin hilos, gracias a la utilización de las ondas electromagnéticas deducidas teóricamente en 1873 por el matemático y físico inglés James C. Maxwell, y más tarde en 1888, generadas y detectadas por el científico alemán Heinrich R. Hertz; este hecho científico-técnico notable revolucionó las comunicaciones y cambió la cultura y la sociedad del planeta entero.

*Palabras clave:* Comunicación inalámbrica; Computadoras; Nuevas tecnologías; G. Marconi

### Abstract

**Communication and wireless Internet.** This article refers to computers as multipurpose machines and unique tools, including the invention of the transistor at the Bell Telephone Labs in 1948. Computers will be so small that they will soon be hidden in all kind of objects and will perform intelligent work. Telecommunications are evolving to travel through the ether and not only along wires, and the ether is thus becoming the “substance and spirit of the world”. The globetrotters are a new kind of people found all over the planet and the concept of being always in the same place is becoming obsolete. Mobile telephones and laptops are quickly replacing fixed telephones. Ubiquitous modern telecommunication deserves and requires serious considerations and thoughts. Drums in the jungle propagated messages, which were heard by ears; smoke signals in the dessert transmitted messages, which were seen by eyes. Now, with the new technologies, messages are heard and seen at once but, unfortunately, too little goes to mind of people to be analyzed, interpreted and discussed. We must remember and thank Guglielmo Marconi as the genius and

developer of wireless telecommunications using electromagnetic waves, theoretically predicted by James C. Maxwell and first generated and experimented by Heinrich R. Hertz.

*Key words:* Wireless communication; Computers; New technologies; G. Marconi.

## Las máquinas multipropósitos

El célebre físico norteamericano Richard P. Feynman (1918-1988), Premio Nobel en 1965, se refirió, en su famoso libro *Surely You're Joking, Mr. Feynman! (¿Está usted de broma, Sr. Feynman?)*, a una “enfermedad” que sufrían casi todos los usuarios de computadoras: “Es una enfermedad muy seria que interfiere completamente con el trabajo que uno está haciendo. El problema con las computadoras reside en que uno juega con ellas. [...] Son tan maravillosas [...]”.

Transcurridos muchos años de su jocoso comentario, sus palabras nos mueven a otras reflexiones. La mayoría de nosotros –más aún los adolescentes y los niños– tenemos y utilizamos cotidianamente las computadoras, que nos dan gustos cuando cumplen con lo que queremos que hagan y también disgustos cuando nos fallan, pero la realidad es que ya no se puede vivir sin ellas. Ninguna actividad escapa a sus múltiples aplicaciones.

El presente se caracteriza por una profusa interactividad a través de esas máquinas: se conectan personas con personas, personas con objetos, objetos con objetos, etcétera. A esta década abrió paso la década de 1990, que vivió el auge de las telecomunicaciones unidas a las computadoras. Este período siguió a la década del 80, que fue sin duda la era de las computadoras personales. Creadas a fines de los setenta, esas máquinas pequeñas y poderosas comenzaron de inmediato a ganar la calle. Hasta entonces las computadoras eran enormes y patrimonio de las grandes empresas e instituciones. Instaladas en salas especiales con pisos elevados y aire acondicionado, eran gobernadas –a la manera de un barco– por jefes de computación que dirigían grupos subalternos de operadores, analistas, programadores y preparadores de datos.

Algunos no imaginaban entonces que las computadoras pasarían a manos del gran público, ya que era creencia común que únicamente podían ser manejadas por sofisticados expertos. Tal suposición provenía principalmente de considerar a las computadoras sólo como rápidas máquinas de calcular. Pero la esencia de las computadoras involucraba mucho más. Se trataba de una nueva clase de máquina con una fuente infinita de variaciones y con la capacidad de convertirse en cualquier máquina. Nunca antes de su invención hubo una idea similar. Hasta ese momento, cada máquina podía hacer solamente una cosa determinada, y si uno quería realizar algo, tenía que construir una máquina específica para ello.

Las computadoras personales y las *laptops* actuales, de reducido tamaño, de bajo costo y en poder de la gente, se colocaron por doquier, dando razón al punto de vista que sostiene que son las necesidades y apetencias del público las que hacen avanzar y se apropian de las innovaciones tecnológicas, y no a la inversa. La década de 1980 fue testigo, por ejemplo, de millones de personas que reemplazaron por una computadora a la conocida máquina de escribir. La dinámica de la escritura adquirió nuevo ritmo. La posibilidad de elegir a gusto el tipo, color y tamaño de letra y de los renglones agregó otros matices a la costumbre de escribir. Y lo que es más importante, hizo factible la modificación de un texto borrador inicial en un texto definitivo mediante sencillas operaciones de transformación.

Los negocios de toda índole –hasta los más reducidos– introdujeron máquinas en sus lugares, y las computadoras personales también ganaron espacio en muchos hogares. El año 1984 marcó un hito singular con la aparición de un modelo de máquina multimedial extremadamente simple de utilizar a través de iconos en la pantalla que se activaban mediante un puntero

controlado por el hoy difundido “mus”, “mouse” o “ratón”. Esa máquina mostró el camino que siguieron muchos diseñadores y fabricantes más tarde.

Es interesante señalar que el nacimiento de las gigantes computadoras de la primera hora fue casi coincidente con el advenimiento de la energía atómica desencadenada con la terrible explosión de Hiroshima en 1945. Sin embargo, las deslumbrantes profecías que se hilvanaron entonces referidas a la utilización de la energía atómica han quedado rezagadas comparadas con el crecimiento notable de los usos de las computadoras. Y fueron las denominadas computadoras personales de los años ochenta las que hicieron posible el abanico multidimensional y masivo de las aplicaciones actuales. Ellas fueron posibles, al mismo tiempo que el avance de las telecomunicaciones modernas, gracias al transistor desarrollado en los Bell Telephone Labs por los investigadores Walter H. Brattain, John Bardeen y William Shockley, en 1948.

En la nueva era de la conectividad que se avecina, es probable que no veamos más a esas máquinas sobre mesas, escritorios o mostradores. Seguramente serán mucho más diminutas e invisibles a nuestros ojos, y estarán escondidas e integradas en objetos y utensilios cotidianos que nos ofrecerán servicios cada día más inteligentes.

### **Las comunicaciones por el éter**

Según la mitología griega, el éter era una divinidad alegórica que personificaba la región superior del aire y las profundidades del cielo. Para otros filósofos antiguos representó, en cambio, “el alma del mundo”. Los físicos del siglo XIX discutieron largamente la existencia y la esencia del éter. Afirmaban que se trataba de una sustancia material más sutil que todos los cuerpos visibles, que se suponía existía en todos los espacios aparentemente vacíos. El horror a la nada era razón suficiente para imaginar un éter que llenase todo el espacio, cualesquiera fuesen las objeciones en contra.

En el mundo contemporáneo, las personas comunes ya no se preocupan por el medio sobre el cual transitan las ondas que llegan a sus radios, televisores o teléfonos celulares: sólo quieren que las transmisiones sean recibidas nítidas y sin interferencias. Ya que cada vez son más numerosas las aplicaciones y los usos de las telecomunicaciones inalámbricas, podríamos –de manera metafórica– aventurar coincidir con los pensadores del pasado, expresando que, en el presente, el éter es el “alma del mundo”.

### **Los nómadas modernos**

Ya está fuera de discusión el hecho de que la información y las comunicaciones han ido paulatinamente convirtiéndose en el eje alrededor del cual giran las principales fuerzas económicas y sociales. En el escenario actual, el papel de las comunicaciones por el éter parece estar incluido en todo: trabajo, educación, cultura, finanzas, política, salud, entretenimientos.

Estamos en la era de la movilidad, y el Internet inalámbrico, más conocido como Wi-Fi, es un servicio cada vez más común en los más diversos lugares. Se logra mediante la instalación de *access points* (puntos de acceso) ubicados en cantidad y de manera efectiva.

Tal es el predominio creciente de los teléfonos “sin hilos”, cuyo número sobrepasa a los teléfonos fijos alimentados “por hilos”.

Es interesante notar lo que el Diccionario de la Real Academia Española dice de *nomadismo*: “estado social de las épocas primitivas o de los pueblos poco civilizados, consistente en cambiar de lugar con frecuencia”. Y de *nómade* o *nómada* expresa: “aplicase a la familia o pueblo

que anda vagando sin domicilio fijo, y a la persona en quien concurren estas circunstancias”. El diccionario pareciera asignarle al término una cierta cualidad inferior, producto quizás de formas culturales pasadas. La realidad del momento nos muestra muchos *nómadas modernos* desplazándose a pie, en trenes, en automóviles o en aviones alrededor de todo el mundo, pero siempre en comunicación con sus hogares, oficinas, universidades o amigos, gracias a pequeños teléfonos o computadoras reducidas.

El concepto de nómada, que parecía relacionarse con las sociedades incivilizadas, hoy acompaña la evolución de la ciencia y la técnica; es como si ahora el sedentarismo se estuviera quedando en el tiempo...

La implementación práctica de la telefonía celular pudo realizarse efectivamente gracias a la aparición del transistor, el microprocesador y las modernas computadoras digitales.

### **Los aparatos ubicuos**

La característica esencial de la telefonía móvil consiste en el acceso del usuario, ya sea en movimiento o desde diversos lugares, a las redes de comunicación por medio de enlaces de ondas electromagnéticas, en lugar de hacerlo a través de hilos o cables. Nació como necesidad de suministrar comunicación a personas que se desplazaban en vehículos y nadie imaginó, en sus inicios, que sería empleada por personas que caminan por las calles como observamos actualmente por doquier.

Los primeros servicios de teléfonos móviles transportados en vehículos constaban de una sola *estación de base* —una antena central elevada— y operaban solamente con pocos canales o frecuencias de transmisión distintas. Esos sistemas, además de proveer servicio a un número reducido de clientes, eran costosos y adolecían además de dos inconvenientes técnicos: requerían, primero, de estaciones móviles de alta potencia —imposible de suministrar con equipos pequeños—, y segundo, de una cantidad elevada de canales en correspondencia con suscriptores numerosos, ya que ellos ocuparían una región extensa del espectro electromagnético. La necesidad de eliminar estas desventajas impulsó el desarrollo de la idea de la “telefonía celular”, que usa transmisores de baja potencia y reutiliza los canales de transmisión en zonas diferentes.

La telefonía *móvil celular* se basa en la transmisión radial entre los teléfonos portátiles de los usuarios y múltiples *estaciones de base* ubicadas en subáreas pequeñas o *celdas* contenidas en la región geográfica de servicio. Cada estación de base atiende sólo a los clientes que se encuentran en su zona de influencia o celda respectiva. La baja potencia de cada aparato permite que la misma frecuencia de transmisión, o canal, pueda ser utilizada sin causar interferencias en otras celdas no adyacentes. Las estaciones de base reciben con sus antenas las ondas provenientes de los teléfonos celulares que se hallan en su celda. Ellas se conectan a su vez con una central especial “altamente inteligente”, mediante vínculos de telecomunicaciones terrestres o radiales, lo que hace posible que un teléfono atendido en una celda pueda comunicarse con otro ubicado en otra celda. Esta central —que además provee la conexión con la red de la telefonía básica— controla el pasaje adecuado de la comunicación cuando un cliente con su teléfono cruza la frontera que separa una celda de otra.

El sistema celular subsana las desventajas propias de una única antena central. Primero, como el área cubierta por una celda es pequeña en comparación con el área total de servicio, la potencia de cada teléfono móvil puede ser mucho menor, y consecuentemente, también menor la batería necesaria y la potencia de radiación de las antenas. Y segundo, el empleo simultáneo de frecuencias iguales en distintas celdas de la región servida —excepto en celdas vecinas— da como resultado una economía en la utilización del espectro electromagnético.

Los teléfonos celulares, tanto los utilizados hasta ahora como los más nuevos, basan su funcionamiento en las radiaciones u ondas electromagnéticas que se propagan en todas direcciones a la velocidad de la luz. Para proteger la salud de la población, es práctica usual tratar de reducir al mínimo las irradiaciones respectivas, sin desconocer que el uso de toda tecnología implica cierto riesgo. Cabe aquí señalar que si la sociedad hubiera prohibido todas las tecnologías cuyo uso incorrecto pudiera haber desembocado en efectos peligrosos, todavía no habríamos superado la Edad de Piedra y el descubrimiento del fuego. Empero, es consenso de la comunidad científica internacional que la irradiación proveniente de las antenas de las estaciones de base es baja y no alcanza a producir daño alguno.

Las exposiciones prolongadas a ondas de frecuencias extremadamente altas, como las de los rayos X, en cambio, sí producen la ruptura de los enlaces químicos en los tejidos biológicos (efecto denominado “de ionización”) y por ello es peligroso exponerse a ellos (radiaciones ionizantes). Esto no es así con las frecuencias inferiores de los sistemas celulares (radiaciones no ionizantes). Existen recomendaciones internacionales de seguridad sobre la exposición de las personas a las ondas de radio producidas por las antenas. Con diseños adecuados e instalaciones correctamente realizadas, las antenas de las estaciones de base cumplen con las precauciones aconsejadas.

La telefonía celular es una de las realizaciones más exitosas y espectaculares de la técnica moderna y se ha convertido en una actividad de enorme y dinámica relevancia mundial.

### **La continua ansiedad por la comunicación**

Desde hace medio siglo, las tecnologías de la comunicación han adquirido impulso y preponderancia notables. Pero la ansiedad por comunicarse ha estado presente siempre en la historia y todos los pueblos han buscado el medio de dar a conocer su pensamiento a distancia. Numerosos registros gráficos y escritos, como también objetos físicos, permiten comprobar que, desde la antigüedad, las personas recurrieron a señales ópticas –banderas y antorchas–, acústicas –campanas y tambores– e incluso animales –palomas mensajeras– persiguiendo ese propósito.

### **El retumbo de los tambores**

En el barrio porteño de Montserrat, uno de los que comprenden el casco histórico de la ciudad, se halla abierto al público el Museo Etnográfico, organismo dependiente de la Universidad de Buenos Aires. El edificio, que ocupa el solar que en el siglo pasado correspondió al Hogar de los Niños Expósitos, posee una parte anterior donde se exhibe la muestra permanente y tienen lugar las exposiciones, y una posterior, que alberga la importante biblioteca científica con que cuenta la institución. Las dos áreas están divididas por un patio central cubierto de plantas y palmeras.

Escasamente iluminados por la luz natural que entra por las puertas que conducen al patio desde el ala anterior, dos “tambores de hendidura” montan guardia a cada lado de un oscuro pasillo. Mucho menos conocido que los “tambores de parche”, este tipo de tambor gigantesco y alargado se construía ahuecando el tronco de un árbol a partir de una hendidura longitudinal. Los indios guaraníes –que poblaron parte de las actuales provincias del nordeste argentino–, los “bocongos” –nativos del norte de Angola y del sur del Zaire– y algunas tribus del Amazonas venezolano recurrieron al retumbo de los tambores de hendidura –el telégrafo de la jungla– para poder comunicarse a través de la selva.



## Las señales luminosas

En otros lugares y épocas, las señales de humo o de fuego fueron práctica común para llevar mensajes a sitios distantes. Herodoto (484-425 a.C.) nos habla de los persas, que llevaban mensajes producidos por grandes hogueras encendidas de montaña en montaña a través del Asia.

Polibio (200-118 a.C.) describe cómo, alrededor del año 350 a.C., Eneas, héroe de la mitología griega, diseñó un código para establecer comunicaciones de larga distancia mediante señales de fuego. El invento constaba de dos recipientes de cerámica exactamente iguales y una plancha de corcho más angosta que la boca de las vasijas. Una varilla graduada con marcas claramente señaladas y distanciadas entre sí atravesaba al corcho por su centro en posición vertical. Cada una de esas marcas llevaba anotados hechos comunes que ocurrían en el transcurso de una guerra. Por ejemplo, en la primera marca, “el enemigo cruzó el río”; en la segunda, “infantería poderosa”; en la tercera, “infantería y caballería”; en la siguiente, “barcos”, etcétera, hasta completar todas las marcas. En ambas vasijas se taladraba un orificio de desagote del mismo tamaño. Como los dos recipientes eran iguales, los tiempos de desagote eran también iguales, a partir de iguales alturas del líquido contenido en cada uno de ellos. El sistema funcionaba de la manera siguiente:

Dos personas, separadas por una distancia que permitía ver las señales de fuego de antorchas, esperaban hasta cerciorarse de que ambas antorchas estaban encendidas, circunstancia que indicaba que estaban listos para establecer la comunicación. Previamente, ambas partes habían llenado las vasijas con agua. Para realizar la comunicación, el transmisor bajaba su antorcha, al mismo tiempo que dejaba que el agua comenzase a escurrir. El receptor, al ver que el emisor había bajado su antorcha, también abría al unísono el desagote de su vasija. La plancha de corcho del emisor comenzaba entonces a descender por el interior de la vasija hasta que llegaba a la marca con el mensaje que se quería comunicar. Simultáneamente, el emisor levantaba su antorcha para indicar que el receptor debía en ese momento leer el mensaje en la marca de su propia varilla. Esta forma de comunicación fue una de las utilizadas por las tropas romanas en el siglo II para enviar y recibir mensajes entre Sicilia, la costa tunecina y Cartago.

## Las nubes de humo

De Agamenón, otro héroe de la mitología griega cuyas aventuras se narran en la *Ilíada* de Homero, se cuenta que montó un sistema telegráfico entre Troya y Argos basado en señales de humo.

Tanto en América del Norte como en la Patagonia, las señales de humo fueron un medio frecuente para establecer la comunicación a distancia. A comienzos del siglo XIX, testimonios de viajeros ingleses por el Río de la Plata daban cuenta de que en la pampa, arrieros y carreteros, así como el ejército, utilizaban señales pirotécnicas para conectarse entre sí. Los soldados también recurrían a un sistema codificado de banderas en las campañas militares. Durante la expedición militar a Chile, a lo largo del cruce de la Cordillera de los Andes, el general Gregorio Las Heras disponía de un código de banderas cuya clave era sólo conocida por los altos oficiales del ejército patrio. Así pudo estar, a la distancia, en contacto con el general José de San Martín. Los gallardetes también anunciaban la llegada del correo; en el Buenos Aires de antaño, el color de la bandera izada sobre un mástil señalaba la procedencia de las noticias: el azul correspondía al arribo del correo de Montevideo; el punzó, al proveniente del paquebote inglés; el blanco hacía referencia a Santa Fe; el verde correspondía a Chile; el amarillo, al Perú; el celeste y blanco, al correo de la campaña.



Synchronous Telegraph, ca. 350 B.C.  
(Coll. Musée de la Poste, Paris)

Fig. 1. Señales luminosas en la Antigua Grecia (Musée de la Poste, Paris).

## Las palomas mensajeras

Los europeos recurrieron al auxilio de otra tecnología para sus asuntos privados: las palomas mensajeras. La agencia de noticias Havas difundía las noticias que aparecían en los matutinos de Bruselas, en los diarios de París del mediodía y en los vespertinos de Londres. Werner Siemens cuenta en su amena autobiografía que durante el tendido de una línea telegráfica entre Colonia y Bruselas, en 1849, conoció al contratista de los correos por palomas mensajeras entre esas dos ciudades. El útil y productivo negocio quedaría destruido por la instalación del telégrafo eléctrico. Ante las quejas de la esposa del empresario, Siemens aconsejó al matrimonio fundar en Londres una agencia telegráfica de transmisión de despachos. Los Reuter —así se llamaba aquel matrimonio— fundaron entonces la conocida agencia que lleva su nombre.

Hacia finales del siglo XVIII, en Francia, Claude Chappe (1764-1805) inventó un aparato mecánico-óptico que denominó “telégrafo” (*tele*, lejos; *grafo*, escribir), por considerar con razón que lo que estaba haciendo era escribir a la distancia. El aparato de Chappe consistía en un mástil en cuyo tope se hallaba acoplado un brazo transversal, a su vez articulado en sus extremos con otros dos más pequeños. Las tres piezas de este semáforo de señales podían conformar distintas figuras. Chappe eligió noventa y dos configuraciones geométricas, que trasladó a un manual de señales explicativo, cada una indicadora de una frase preestablecida. Este aparato fue utilizado con éxito durante la Revolución Francesa y en la campaña de Napoleón a Rusia.

## Entre el vértigo y el éxtasis

En el siglo XIX, las múltiples aplicaciones de la electricidad indudablemente lo cambiaron todo. El telégrafo de Morse derribó las barreras de espacio y tiempo, provocando grandes transformaciones que dieron comienzo a una era de avances en materia de telecomunicaciones. El pensamiento humano, viajando en aras de la electricidad, ha desembocado en las computadoras personales del presente y en los nuevos sistemas de comunicación que, combinando texto, audio, imagen y video, se están mimetizando cada vez más con el entorno cotidiano.

Nos rodean medios de toda índole: una televisión omnipresente, publicaciones por doquier y redes de computadoras que nos atrapan. Muchos percibimos la importancia y el papel transformador de la comunicación en la sociedad toda, pero también sentimos inquietud sincera por las modalidades de su aplicación. Esa dicotomía –entusiasmo inmenso y, al mismo tiempo, preocupación por la frecuencia de criterios inconvenientes de implementación– plantea una necesaria meditación acerca de la repercusión de las comunicaciones en los medios.

Curiosamente, en las selvas, donde se recurrió a los tambores para poder transmitir mensajes, se oía pero no se veía; en las mesetas y montañas, o en el desierto llano de la pampa, con pequeños desniveles y una vegetación de matas aisladas de baja altura, las señales de humo fueron una forma de comunicación: allí sí se veía, pero no se oía. Es de hacer notar que ahora, en el asfalto de la era de supermedios en que vivimos –con centenares de canales de televisión y redes de computadoras– se oye y se ve, pero, lamentablemente, se reflexiona poco. Ello no quita reconocer que es difícil saber mirar y que también es difícil saber escuchar.

La idea de un progreso sin reflexión que animó a muchos, y todavía anima a algunos, es –cuanto menos– peligrosa. “Nos damos mucha prisa para construir un telégrafo entre Maine y Texas; pero Maine y Texas, tal vez, no tienen nada importante que decirse”, expresaba el pensador norteamericano Henry David Thoreau (1817-1862) en *Walden o la vida en los bosques*. Su posición, demasiado extrema sin duda, lo llevó a considerar irrelevante toda noticia. Nadie le hizo caso, pero con su pregunta Thoreau hacía hincapié en el efecto psicológico y social del telégrafo y, en particular, en la posibilidad de transformar el carácter local y personal de la información en global e impersonal. Lo que el telégrafo hizo fue posibilitar un mundo de información descontextualizada, en donde las diferencias entre Maine y Texas se volvieron cada vez más irrelevantes. El telégrafo también llevó a la historia a un segundo plano y amplificó el instantáneo y simultáneo presente.

No está mal, de vez en cuando, poner en tela de juicio las ventajas de las tecnologías modernas; en particular de aquellas innovaciones que ponen a disposición de las personas recursos que no están en condiciones de utilizar convenientemente. Es de esperar que nos empeñemos en favorecer sus usos más humanos y activos, dejando de lado actitudes pasivas o poco meditadas, con la convicción de que resultarán más beneficiosas cuando se utilicen con interioridad y discernimiento.

Es interesante señalar la insistencia de Domingo F. Sarmiento, en su tiempo –cuando todavía no existían ni el transistor ni el microprocesador o las computadoras digitales–, en la promoción y la instalación de “los hilos”. He escrito en un libro [1] que Sarmiento tenía “la obsesión por los hilos”, al referirme a su empuje y fervor por “los hilos del telégrafo” y por “los hilos del alambrado”. Según su pensamiento, ambos poseían connotaciones similares y su desarrollo contribuiría a transformar el ambiente colonial anterior, creando uno nuevo de cualidades distintas. Los hilos del alambrado, para Sarmiento, eran en cierta forma equivalentes a los hilos del telégrafo, ya que establecían una diferencia entre “los que están afuera” y “los que están adentro”. La brecha, decía, era legal –la propiedad–, cultural –los conocimientos– y también tecnológica –la

comunicación—. Gracias a ambos “hilos” se alcanzaría una civilización justa anhelada y se derrotaría a la ignorancia y la barbarie.

### **La independencia del hilo**

El telégrafo eléctrico ideado por Samuel F. B. Morse —que transmitía palabras a partir de la codificación de las letras en puntos y rayas— fue uno de los más sensacionales inventos del siglo XIX, ya que hizo posible que la información pudiera transmitirse instantáneamente a larga distancia. Los hilos del telégrafo fueron así los precursores de la actual red de comunicaciones en la que nos vemos envueltos. Con la extensión de la malla telegráfica por medio de cables submarinos que conectaban a todos los continentes entre sí, cualquier habitante del planeta que contara con un aparato de telégrafo podía comunicarse con cualquier porción del globo donde hubiera otro telégrafo unido al primero por un hilo eléctrico. A donde no llegaba el hilo, no llegaba la palabra.

La circunstancia anterior se modificó al inicio del siglo XX, cuando comenzaron a desarrollarse los sistemas de comunicación por radio. Los tripulantes de los barcos fueron los primeros beneficiarios. Hasta los primeros años del siglo pasado, todo barco que se hacía a la mar quedaba totalmente aislado del mundo una vez que dejaba atrás la costa.

### **La era del éter**

La existencia de ondas electromagnéticas fue descubierta de manera teórica, en 1873, por el matemático y físico inglés James C. Maxwell. A partir de las ecuaciones que elaboró en su estudio de Cambridge, Maxwell demostró que cuando una corriente eléctrica oscila en un conductor, se producen ondas que viajan por el espacio a la velocidad de la luz. Maxwell no llegó a ver la confirmación práctica de su teoría. Ocho años después de su muerte, en 1888, el científico alemán Heinrich R. Hertz fue el primero en generar y detectar las ondas que estaban destinadas a revolucionar las comunicaciones y cambiar la cultura y la sociedad del planeta entero.

En diversos lugares comenzaron de inmediato a realizarse experiencias de transmisión de señales radioeléctricas. En 1895, Alexander S. Popoff (1859-1906) experimentó en Rusia la idea. Lo mismo hizo en la Argentina, en 1897, Tebaldo J. Ricaldoni, físico e ingeniero italiano, en colaboración con la entonces repartición estatal de telégrafos. En 1898, Ricaldoni construyó una estación radioeléctrica para la Marina Argentina en Dársena Norte, y en 1900 llevó a cabo comunicaciones, mediante radio, entre barcos a distancias de siete kilómetros, utilizando antenas de nueve metros. Valentín Balbín —de la primera promoción de ingenieros de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires, en 1870— nombrado en 1892 rector del Colegio Nacional de Buenos Aires, invitó a Ricaldoni a introducir la física experimental moderna de aquella época en el Colegio Nacional.

En 1904, la Compañía Transatlántica Alemana de Electricidad inauguró en Buenos Aires una estación radiotelegráfica con el objeto principal de establecer comunicación con los buques de la Compañía Hamburgo Americana cuando se aproximaban a las aguas territoriales argentinas.

Guglielmo Marconi fue el gran impulsor de la idea de utilizar las ondas electromagnéticas como medio para transmitir mensajes. Luego de diversos ensayos en Italia, viajó en 1896 a Gran Bretaña y allí instaló un sistema radioteleográfico que hizo posible la comunicación entre la Reina Victoria en palacio y el Príncipe de Gales a bordo del yate real. Rápidamente, el joven inventor ganó fama y espacio en los diarios.

Marconi logró un éxito notable al convertir sus experiencias de radiotelegrafía sin hilos en un negocio de alcance mundial. En marzo de 1899 concretó el primer enlace radioeléctrico entre dos estaciones ubicadas en Francia e Inglaterra. Al año siguiente fundó la Marconi International Marine Communication Co. Esta compañía proveyó por primera vez sistemas de comunicación para los barcos que navegaban en alta mar. La Marina Militar Italiana puso a disposición de Marconi el acorazado *Carlos Alberto*, con el que realizó campañas radiotelegráficas promocionando su invento. Por el éter comenzó a transmitirse el código Morse de puntos y rayas. Fue así como empezaron a producirse hechos singulares; por ejemplo, el explorador estadounidense Robert E. Peary pudo radiotelegrafiar “*I found the North Pole*” (“Encontré el Polo Norte”) cuando, el 6 de abril de 1909, llegó a su meta en el Ártico.

### “*Ti dobbiamo la vita*”

Mucho más dramática fue la experiencia vivida por el *Titanic*, el domingo 14 de abril de 1912. Esa fatídica noche, el “barco que ni Dios podría hundir” –tal cual rezaban las propagandas que invitaban a participar de la travesía inaugural– chocó con un témpano por su costado de estribor y se fue a pique en menos de dos horas, tal como ha sido espectacularmente mostrado en la película de James Cameron.

El sábado 13, el servicio de radiotelegrafía del *Titanic* se había descompuesto y no pudo ser arreglado hasta la mañana siguiente, por lo que se acumularon numerosos mensajes de los pasajeros para ser enviados. Apenas pasado el mediodía del domingo, el radiotelegrafista del barco, Jack Phillips, recibió un mensaje del *Baltic* –otro buque de la misma compañía White Star a la que pertenecía el *Titanic*– reportando la presencia de grandes cantidades de hielo en el área y solicitando a su vez la retransmisión de esa información a otros vapores. El mensaje llegó a las manos del Capitán Edward J. Smith, quien, no obstante ser avisado durante esa tarde por el *Caronia*, el *Amerika* y el *Californian* de la presencia de hielos, no dio orden de modificar el rumbo. A las nueve y media de esa noche oscura y sin luna, débilmente alumbrada por la escasa luz de las estrellas, Phillips –todavía ocupado con los mensajes pendientes de envío– recibió un nuevo alerta, esta vez del vapor *Mesaba*, informando acerca de un enorme témpano de hielo en la ruta del *Titanic*. Phillips, que ya había despachado unos cuantos avisos de peligro al puente de mando, simplemente respondió: “Recibido, gracias”. Un poco más tarde, el *Californian* –que navegaba por la zona– interrumpió una vez más el trabajo de Phillips, comunicando que estaba detenido y rodeado por el hielo. El operador del *Californian*, sin obtener respuesta, no insistió más y desconectó su aparato. Tras la Conferencia Naval de 1913, las autoridades de navegación dispusieron que todo barco que se hiciera a la mar debía mantener su aparato de radio permanentemente encendido, así como también que el número de botes salvavidas se correspondiera con el total de viajeros y tripulación.

Fue gracias al servicio de radiotelegrafía con que estaba equipado que el *Titanic* pudo pedir auxilio cuando a las 23:40 chocó inevitablemente con el témpano situado en latitud 43,65 norte y longitud 49,97 oeste. El *Californian* era el buque que se encontraba más próximo al *Titanic*, y de haber captado la petición radiotelegráfica de salvamento, hubiera contribuido a salvar más vidas. El *Carpathia* escuchó el S.O.S. radiotelegráfico (. . . \_ \_ \_ . . .) y acudió entonces al rescate de los naufragos. Cuando al día siguiente arribó a New York, Marconi se encontraba en el muelle y fue saludado por los sobrevivientes con la frase: “*Ti dobbiamo la vita*” (“Te debemos la vida”). La radiotelegrafía que él había inventado salvó 706 vidas.

El hundimiento del *Titanic* constituye uno de los más espectaculares y emblemáticos desastres tecnológicos de la historia. Cuando el trasatlántico chocó, junto con sus 270 metros de

largo y sus 46.000 toneladas de hierro y de lujo, se fueron al fondo del mar la arrogancia y la desmesura de toda una época. Pero en materia de telecomunicaciones, el *Titanic* representó un triunfo: los pulsos de Morse no necesitaron de un camino de hilos para transmitir el mensaje desesperado requiriendo ayuda. La transmisión de los puntos y de las rayas se hizo por el éter, a la manera de la moderna telefonía celular móvil.

### La novela de un visionario

*Erné. Leyenda kantabro-americana* es una novela que Florencio de Basaldúa, vasco argentino visionario, publicó en el año 1893 [2]. Ese original libro cuenta uno de los primeros relatos de ciencia ficción de nuestro país, donde el autor introduce elementos modernos, como el ascensor, con el que uno de los personajes, el sabio Jakinduna, y él mismo (protagonista de la historia) logran viajar hasta el fondo de la tierra. Allí encuentran un fuego en “las entrañas del planeta”. Luego llegan a un salón y ahí se establece una comunicación con las distintas partes del mundo, en una anticipación de la red Internet de nuestros días.

Al finalizar la reunión, Jakinduna le hace entrega de una cinta al protagonista para dar testimonio de lo acontecido, de la misma forma que hoy se entregaría un *cd* o *pendrive* con la información guardada. Sin duda, Basaldúa no puede dejar de lado su formación técnica, y aparece la prueba como elemento fundamental para testimoniar la verdad de los hechos. Basaldúa le pregunta a Jakinduna cómo es que sabe tanto, incluso los nombres de los sabios contemporáneos, si jamás los ha visto ni tiene siquiera un libro sobre ellos. Entonces, Jakinduna le revela un secreto: un aparato que conecta los pensamientos de todos los hombres a través del tiempo y el espacio.

### Internet a la Marconi

Entre nosotros, los trabajos y estudios del Ing. Teobaldo J. Ricaldoni contribuyeron a la fama popular que alcanzó la figura de Marconi. Se cuenta que en los primeros años del siglo pasado en el concurrido teatro *Maipo*, un cómico que entretenía al público en los intervalos de las divertidas revistas femeninas, en alusión o como propaganda de un restaurante vecino, decía que en él se podían comer exquisitas “chauchas a la Marconi”, refiriéndose a la chauchas allí cuidadosamente preparadas “sin hilos”.

De allí, se me ocurre decir que al servicio actual de Internet inalámbrico conocido como Wi-Fi –sigla inventada como una marca– podríamos denominarlo Internet a la Marconi.

### Referencias

- [1] H.C. Reggini, *Los caminos de la palabra. Las comunicaciones de Morse a Internet*, Galápagos, Buenos Aires, 1996, pág. 10.
- [2] H.C. Reggini, *Florencio de Basaldúa: Un vasco argentino*, Academia Nacional de Educación, Buenos Aires, 2008.

*Manuscrito presentado el 10 de junio 2010.  
Aceptado el 15 de julio de 2010.*

## CIENCIA, EDUCACIÓN Y PERIODISMO EN EL CONTEXTO DE LAS DEMOCRACIAS MODERNAS

*Jorge V. Crisci*

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

La humanidad se halla en el ojo de una temible tempestad. Al menos, ocho graves crisis la causan: la biodiversidad, la pobreza, la energía, las enfermedades emergentes, los alimentos, el agua, la economía mundial y el cambio climático. Todas ellas se potencian mutuamente y tienen un origen común: formas de producción y consumo no sustentables que destruyen el sistema que soporta la vida en nuestro planeta.

La ciencia y la tecnología son indispensables –aunque no suficientes– en la resolución de los problemas ambientales, económicos y sociales que produce la tempestad que azota a la humanidad. Por lo tanto, en sociedades democráticas es fundamental que el ciudadano tenga un cierto grado de conocimientos científicos y tecnológicos al que llamaremos “alfabetización científica”.

El objetivo de esta presentación será reflexionar muy brevemente sobre el encadenamiento que –a través de la alfabetización científica– existe entre la democracia, la educación, el periodismo y la ciencia y la tecnología.

### **Democracia y educación**

La democracia es una palabra con una historia errática, que comienza con los griegos y que incluye definiciones como las de Mussolini y Stalin que consideraban a sus gobiernos las mejores democracias posibles. Por ello, cuando hablamos de democracia debemos aclarar que nos referimos al concepto moderno de la misma, que incluye: gobierno constitucional, con sufragio universal, secreto y de igual valor y respeto por los derechos humanos. Este concepto moderno de democracia incluye también el de “ciudadano”. Ciudadano es el habitante de los estados democráticos modernos como sujeto de derechos políticos y que interviene, ejercitándolos, en el gobierno del país.

Las democracias modernas están fuertemente basadas en la educación del ciudadano que las constituye. Por ello, la democracia sin educación es un espejismo. Una sociedad democrática debe ofrecer iguales oportunidades educativas a todos sus ciudadanos. Ello implica la misma cantidad y calidad de enseñanza para todos.

En una sociedad democrática moderna y en una época delineada por la visión científica, el ciudadano tiene el derecho y la responsabilidad de acceder –dentro de la educación que recibe– a un cierto grado de conocimientos científicos y tecnológicos.

### **Alfabetización científica**

La palabra alfabetización puede llamar a confusión, pero actualmente se la utiliza en el sentido del educador brasileño Paulo Freire (1921-1997) cuando sostiene: “La alfabetización implica no sólo el leer y escribir, sino una comprensión crítica de la realidad social, política y económica en la que está el alfabetizado”.

El ciudadano alfabetizado científicamente:

- Ejercita sus derechos políticos en situaciones de vida que tengan que ver con la ciencia y la tecnología.
- Es consciente que la ciencia es una empresa humana con fortalezas y limitaciones.
- Comprende conceptos claves y principios de la ciencia.
- Usa el conocimiento científico y el modo científico de pensamiento para desenvolverse como individuo y como ciudadano.

Los educadores estadounidenses R. Bybee, H. McCrae y R. Laurie han publicado en el *Journal of Research in Science Teaching* (Vol. 46, N° 8, 2009) una definición de alfabetización científica que puede resumirse en el diagrama de flujo que se muestra en la **Fig. 1**.

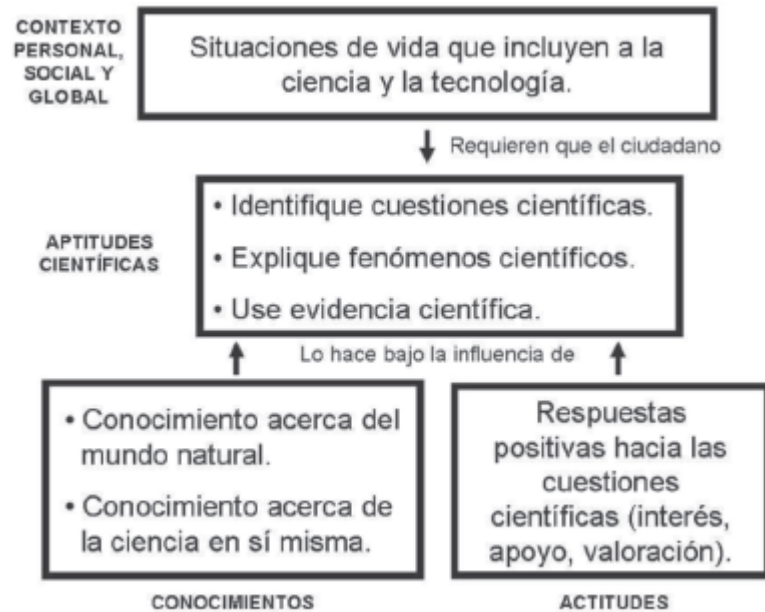


Fig. 1. Definición de alfabetización científica de acuerdo a R. Bybee, H. McCrae y R. Laurie (ver texto).

### Medios de comunicación como ambientes de aprendizaje

Los ambientes de aprendizaje tienen al menos dos funciones:

1. Establecen y mantienen los parámetros de pensamiento y aprendizaje dentro de una cultura.
2. Dan forma a las ideas, a las actitudes sociales y definen las capacidades y conocimientos que sostienen a una cultura.

La escuela es un claro ejemplo de ambiente de aprendizaje pues tiene un *currículum*, es decir, un plan de estudios con objetivos precisos en cuanto a conocimientos, habilidades, actitudes y valores.

Si definimos *currículum* como un sistema de conocimiento cuyo propósito es influir, enseñar, entrenar y cultivar la mente y el carácter de la gente, los medios de comunicación son también ambientes de aprendizaje.

Fuera de la escuela, la información sobre ciencia y tecnología que la gente recibe, llega a ella a través de los medios de comunicación, y en algunos casos únicamente a través de ellos. Sólo baste recordar, a manera de ejemplo, que cuando las generaciones nacidas en las décadas de 1950 y 1960 iban a la escuela, el ADN era inexistente como tema y que todo lo que estas generaciones sa-



ben actualmente sobre la “llave de la vida” llegó a ellas vía los medios de comunicación. Por lo tanto, la forma en que los medios de comunicación presenten los temas científicos y tecnológicos es una cuestión esencial para la alfabetización científica.

En este punto vale la pena recordar las palabras del educador y periodista armenio-estadounidense Ben Bagdikian (1920-) en su libro de 1984, ya clásico, “Monopolio de los Medios”: “Los medios de comunicación modernos tienen el poder de rodear a cada hombre con imágenes controladas y su influencia es superior a la de las escuelas, la religión, los padres y hasta el propio gobierno”. Estas palabras fueron dichas en un contexto crítico, pero son útiles para demostrar que los medios de comunicación están en condiciones de promover y fortalecer la alfabetización científica de la gente. Por ello, no sólo importa que los medios de comunicación presenten noticias o notas de divulgación relacionadas con la ciencia y la tecnología sino que lo hagan ejerciendo su condición de ambiente de aprendizaje, donde se promueva y fortalezca la alfabetización científica. En otras palabras, los medios de comunicación están capacitados para ejercer una influencia significativa en la alfabetización científica de los ciudadanos.

Por lo tanto, la pregunta esencial no es “¿está la ciencia presente en los medios de comunicación?”, sino “¿de qué manera la estructura o proceso con que los medios de comunicación presentan las noticias relacionadas con la ciencia y la tecnología fortalece la alfabetización científica de los ciudadanos?”

### **Responsabilidad del científico**

Hasta los científicos que llevan a cabo investigaciones básicas necesitan estar conscientes del impacto que ellas pueden tener sobre la sociedad. El desarrollo de la ingeniería genética, una rama que creció de investigaciones sobre enzimas bacterianas, y la construcción de la bomba atómica que nació de las investigaciones sobre el núcleo del átomo, son dos ejemplos de cómo áreas básicas de la ciencia han tenido enormes consecuencias sociales.

Por ello la comunidad científica debe asumir la responsabilidad de poner en conocimiento público las consecuencias sociales de sus investigaciones. Por otro lado, los científicos están llamados a contribuir a la comprensión y valoración de la ciencia por parte del público y para ello deben desarrollar caminos positivos de comunicación con la sociedad y, además, favorecer en ese sentido la apertura de sus instituciones a los medios de comunicación. En otras palabras, como parte de las responsabilidades sociales, los científicos deben desarrollar medios de comunicar la ciencia al público y apoyar la apertura de sus instituciones para que esto suceda.

Por otra parte, la ciencia y el periodismo comparten criterios básicos que de alguna manera deben contribuir a la comunicación entre científicos y periodistas. Estos criterios básicos son:

1. Visión escéptica de la realidad.
2. Las conclusiones requieren evidencias.
3. Todo está sujeto a posibles cuestionamientos.
4. Se utiliza la razón para descubrir mentiras, confusiones y abusos de la lógica.

### **Información – conocimiento – sabiduría: ¿sinónimos?**

No encuentro mejor manera de responder a esta pregunta que recordar la elocuencia melancólica del poeta anglo-estadounidense Thomas Stearns Eliot (1888-1965) cuando se preguntaba: “¿Dónde está la sabiduría que hemos perdido en conocimiento? ¿Dónde el conocimiento que hemos perdido en información?”.

Vivimos en una época que no sólo olvidó el lúcido pensamiento de Eliot, sino que cultiva además la sinonimia entre información, conocimiento y sabiduría.

El universo presenta ante nosotros lo que llamamos hechos, que son entidades o atributos del universo. Cuando registramos los hechos o hablamos acerca de ellos, esos hechos se transforman en información.

Cuando la información sobre un determinado grupo de hechos está organizada, tiene un contexto e intenta comprender los hechos, es conocimiento. Las distintas áreas de la actividad humana son sistemas de conocimiento en el sentido arriba mencionado. La botánica, la plomería, la zoología, el periodismo, la ingeniería, la mecánica, la filosofía, la literatura, la pintura, son todos ejemplos de sistemas de conocimiento.

Sabiduría es la habilidad de conocer y la voluntad de realizar la acción apropiada en una situación determinada. Inherente a la sabiduría encontramos un componente moral, ya que incluye la facultad de juzgar por la verdad, la bondad y la belleza y la de actuar por la igualdad, la libertad y la justicia. La sabiduría necesita siempre de más de un área de la actividad humana. Sin embargo, la erudición no es sinónimo de sabiduría, ya que la sabiduría implica una valoración diferencial de los conocimientos. Uno puede tener un gran conocimiento del mundo pero carecer absolutamente de sabiduría.

Que un científico en Escocia haya logrado clonar una oveja es mera información. ¿Cómo la clonación se lleva a cabo? ¿Qué fundamentos biológicos están detrás de ella? ¿Cuán lejos en el tiempo estamos de poder clonar un ser humano? Son preguntas que respondemos con el conocimiento (en este caso científico). ¿Qué conocimientos necesitamos para evaluar la clonación y sus consecuencias? ¿Qué políticas tienen que desarrollarse para controlar los experimentos de clonación? ¿Cuáles son los beneficios y perjuicios que la clonación trae consigo? Son algunas de las preguntas que sólo se responden con sabiduría y que exigen la participación de más de un área de conocimiento y la valoración diferencial de esas participaciones.

Nuestra época no necesita desarrollar aún más la ingeniería de la información, sino aprender a transformar la información en conocimiento, y éste en sabiduría.

## Conclusiones

¿Por qué alfabetizar científicamente? La respuesta es:

- Las democracias modernas demandan ciudadanos alfabetizados científicamente.
- Ayuda a desarrollar en el alfabetizado, el lenguaje, la lógica y la resolución de problemas.
- La ciencia y la tecnología son una parte significativa de la cultura humana.

Para finalizar podemos hacernos la pregunta que se hizo el educador estadounidense Neil Postman (1931-2003) en su ya célebre libro de 1985 *“Amusing ourselves to death: Public discourse in the age of show business”*: ¿Cómo evitar el quiebre del espíritu de una cultura?

Postman utiliza para responderla lo que él llama “la advertencia de Huxley” y compara dos libros que en el siglo XX intentaron ser proféticos respecto a cómo quebrar una cultura: “1984” del británico George Orwell (1903-1950) y “Un mundo feliz” del también británico Aldous Huxley (1894-1963).

Para Orwell el futuro se presentaba con las siguientes características:

- Tiranía.
- Ministerio de la verdad.

- La cultura es una prisión.
- El Gran Hermano nos vigila.

Para Huxley el futuro se presentaba con las siguientes características:

- La cultura es un entretenimiento.
- Lo público es un espectáculo de variedades.
- El pueblo es sólo una audiencia y se distrae con trivialidades.
- Lo importante se trivializa.

Postman sugiere que vivimos en el mundo feliz de Huxley y que no supimos entender la advertencia que el libro de Huxley nos anunciaba. Al decir de Postman “Lo malo del “mundo feliz” no es que la gente se ría en lugar de pensar, sino que ignoran de qué se ríen y desconocen las razones por las que dejaron de pensar”.

Para concluir, y a manera de epílogo, conviene recordar lo dicho por el escritor británico H.G. Wells (1866-1946): “La civilización es cada vez más una carrera entre la educación y la catástrofe”.

La catástrofe que menciona Wells incluye hoy día, la tempestad que azota la humanidad, el “mundo feliz” de Huxley y el riesgo del retorno a las tiranías “*orwellianas*” del pasado.

Alfabetizar científicamente al ciudadano es vital –aunque no suficiente– en el esfuerzo por evitar el triunfo de la catástrofe.

*Presentación realizada el 15 de octubre de 2010 en el marco del Seminario Interamericano de Periodismo y Comunicación Científica -MINCyT-OEA-*

V

**ENSAYOS DE BECARIOS**

## ENSAYOS DE BECARIOS

### 1. Becas “*In Libris Carpe Rosam*”

Por donación de Marcelo G. y Paulo D. Barroso Mastronardi desde 1999 esta Academia ofrece las becas “*In Libris Carpe Rosam*” en Matemática y Ciencias Biológicas, respectivamente. Estas becas están destinadas a estudiantes de la Universidad de Buenos Aires, menores de 22 años de edad, y con dedicación exclusiva a las dos áreas mencionadas.

Los beneficiarios de estas becas deben informar a la Academia acerca del avance de sus estudios y al finalizar la misma deben presentar un breve ensayo que refleje sus ideas y opiniones acerca de un acontecimiento nacional o internacional ocurrido en el lapso de la beca, que implique el cercenamiento de derechos humanos, discriminación de cualquier tipo, o que ponga trabas al progreso del conocimiento.

Estos ensayos pueden leerse en la página web de la Academia ([www.ancefn.org.ar](http://www.ancefn.org.ar)), entrando en el apartado de Becas y luego en la sección Becas “*In Libris Carpe Rosam*”.

A continuación se detallan los ensayos que han sido presentados entre 2006 y 2009, y que se encuentran disponibles en la página mencionada:

#### 2006

Matías Camporino: “*Deforestación y consecuencias*”  
Emanuel D. Rodríguez Cirone: “*25 Años de democracia*”  
Florencia Campetella Mayoral: “*¿La respuesta está en las plantas?*”

#### 2008

Magali P. Giaroli: “*Injusticia educativa*”  
Eugenia Grotz: “*Sobre libertad de expresión y desalojo de espacios culturales*”  
Tomás Ibarlucía: “*Vicisitudes de la secularización en un país desigual*”  
Maria Sol Ruiz: “*La importancia del recurso agua*”

#### 2009

Luciano G. Morosi: “*Problemas de vivienda, pobreza y exclusión en la Argentina del siglo XXI*”  
Pablo Blanc: “*El lugar de la soja en nuestro país*”

### 2. Becas “*Eduardo Gros*”

Por donación de la familia del Dr. Eduardo G. Gros, ex-Presidente de esta Academia, la ANCEFN ofrece las becas “*Eduardo G. Gros*” destinadas a estudiantes que cursen la Licenciatura en Química en cualquier Universidad Nacional, menores de 22 años al iniciar la misma.

Los beneficiarios de estas becas deben informar semestralmente a la Academia acerca del avance de sus estudios y también ellos al finalizar la misma deben presentar un breve ensayo que refleje sus ideas y opiniones acerca de un acontecimiento nacional o internacional ocurrido en el lapso de la beca, que implique el cercenamiento de derechos humanos, discriminación de cualquier tipo, o que ponga trabas al progreso del conocimiento.

Estos ensayos pueden leerse en la página web de la Academia ([www.ancefn.org.ar](http://www.ancefn.org.ar)), entrando en el apartado de Becas y luego en la sección Becas "*Eduardo Gros*".

A continuación se detallan los ensayos que han sido presentados entre 2008 y 2010, y que se encuentran disponibles en la página mencionada:

**2008**

Víctor M. Ferreira: "*Sangre y violencia: el sello de las guerras y el terrorismo.*

*El diálogo: medio para resolverlos*"

Nicolás S. González-Foutel: "*¿Pensar en la seguridad o la seguridad de pensar?*"

**2009**

- Magali Pasqualone: "*Integración para un mañana mejor*"



# **ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES**

Autoridades

Académicos Titulares

Académicos Honorarios

Académicos Eméritos

Académicos Correspondientes en el Exterior

Académicos Correspondientes Nacionales

Secciones

Comisiones

Administración

**AUTORIDADES**  
**Ejercicio 2010 – 2012**

**Presidente**

Dr. EDUARDO H. CHARREAU

**Vicepresidente**

Dr. ROBERTO L. O. CIGNOLI

**Secretario General**

Dr. ENRIQUE J. BARAN

**Secretario de Actas**

Dr. ALBERTO PIGNOTTI

**Tesorero**

Dr. VÍCTOR J. YOHAI

**Protesorero**

Ing. LUIS A. DE VEDIA

**Suplentes**

Dr. JORGE V. CRISCI  
Ing. HORACIO REGGINI



## ACADÉMICOS TITULARES

	Fecha de nombramiento
1. Ingeniero ARTURO J. BIGNOLI	19-06-1965
2. Doctor ALEJANDRO J. ARVIA	19-05-1973
3. Doctor HORACIO H. CAMACHO	19-05-1973
4. Doctor MARIO A.J. MARISCOTTI	25-04-1986
5. Ingeniero HORACIO C. REGGINI	28-08-1987
6. Doctor ALBERTO PIGNOTTI	27-05-1988
7. Doctor RODOLFO R. BRENNER	24-06-1988
8. Doctor HUNER FANCHIOTTI	28-06-1991
9. Doctor NORBERTO A. FAVA	29-11-1991
10. Doctor Ingeniero RAÚL A. LOPARDO	24-11-1995
11. Doctora MARIANA D. WEISSMANN	31-05-1996
12. Doctor ENRIQUE J. BARAN	31-05-1996
13. Doctor EDUARDO H. CHARREAU	31-05-1996
14. Doctor Ingeniero EDUARDO N. DVORKIN	31-05-1996
15. Doctor ROBERTO L.O. CIGNOLI	24-04-1998
16. Ingeniero EDUARDO NÚÑEZ	28-08-1998
17. Doctor VÍCTOR J. YOHAI	29-10-1999
18. Doctor JOSÉ R. GALVELE	29-06-2001
19. Doctor JORGE V. CRISCI	27-07-2001
20. Doctor ROBERTO P.J. PERAZZO	25-04-2003
21. Doctor ARMANDO J. PARODI	25-07-2003
22. Doctora NORMA E. SBARBATI de NUDELMAN	25-06-2004
23. Ingeniero BRUNO V. FERRARI BONO	29-10-2004
24. Doctor JORGE E. SOLOMIN	24-06-2005
25. Doctor GUSTAVO CORACH	29-07-2005
26. Doctor ALFREDO CALVELO	01-06-2007
27. Ingeniero HUMBERTO CIANCAGLINI	01-06-2007
28. Doctor CARLOS WASHINGTON RAPELA	01-06-2007
29. Doctor RICARDO GUILLERMO DURAN	31-08-2007
30. Doctor HÉCTOR VUCETICH	26-10-2007
31. Doctora MARTA ROSEN	25-04-2008
32. Doctor ROBERTO J. FERNÁNDEZ PRINI	27-06-2008
33. Doctor FRANCISCO DE LA CRUZ	24-10-2008
34. Doctor ROBERTO J.J. WILLIAMS	27-03-2009
35. Ingeniero CARLOS A. PRATO	27-03-2009
36. Ingeniero Luis DE VEDIA	29-05-2009

## ACADÉMICOS

### ACADÉMICOS HONORARIOS

Doctor **Daniel R. Bes** (La Lucila, Buenos Aires), Doctor **James W. Cronin** (Chicago, Illinois, Estados Unidos), Doctor **Richard Ernst** (Winterthur, Suiza), Doctor **Leon M. Lederman** (Batavia, Estados Unidos), Doctor **Pierre Louis Lions** (París, Francia), Doctor **Chintamani N.R. Rao** (Bangalore, India), Doctor **Frederick Sanger** (Cambridge, Inglaterra).

### ACADÉMICOS EMÉRITOS

Ingeniero **Félix J. Lilli\*** (La Plata, Buenos Aires), Doctor **Rosendo Pascual** (La Plata, Buenos Aires), Ingeniero **Luis F. Rocha** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires).

*\* Falleció el 17 de octubre de 2010.*

### ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES EN EL EXTERIOR

Doctor **Miguel Angel Alario y Franco** (Madrid, España) Doctor **Petar Alaupovic** (Oklahoma City, Oklahoma, Estados Unidos), Doctor **Jorge E. Allende** (Santiago, Chile), Doctor **Daniel Amati** (Trieste, Italia), Doctor **Eduardo J. Ansaldo** (Saskatoon, Saskatchewan, Canadá), Doctor **Agustín Arévalo Medina** (La Laguna, España), Doctor **Francisco E. Baralle** (Trieste, Italia), Doctor **Allen J. Bard** (Austin, Texas, Estados Unidos), Doctor **Klaus-Jürgen Bathe** (Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos), 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 **Kåre Bremer** (Estocolmo, Suecia), 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 **Michael Clegg** (Irvine, California, Estados Unidos), Doctor **Juan Alberto Costamagna** (Santiago, Chile), Doctor **John C. Crowell** (Santa Barbara, California, Estados Unidos), Doctor **Héctor R. Croxatto** (Santiago, Chile), Doctor Britton Chance (Philadelphia, Pennsylvania, Estados Unidos), **Doctor John W. Daly** (Bethesda, Maryland, Estados Unidos), Doctor **Ubiratán D'Ambrosio** (Campinas, Brasil), Doctora **Angela F. Danil de Namor** (Guildford, Surrey, Inglaterra), Doctor **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), Doctor **Rodolfo Gambini** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Francisco Giral** (México, México), Doctor **Eduardo D. Glandt** (Philadelphia, Pennsylvania, Estados Unidos), Doctor-Ingeniero **Rafael A. Guarga Ferro** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Cristián E. Gutiérrez** (Philadelphia, Estados Unidos), Doctor **Bernard L. Horecker** (Fort Myers, Florida, Estados Unidos), Doctor **Derek Horton** (Washington D.C., Estados Unidos), Doctor-Ingeniero **Gerhard H. Jirka** (Karlsruhe, Alemania), Doctor **Shyam L. Kalla** (Maracaibo, Venezuela), Doctora **Eugenia Kalnay** (College Park, Maryland, Estados Unidos), Doctor **Marcus Karel** (Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos), Doctor **Ephraim Katzir** (Tel-Aviv, Israel), Profesor-Doctor

**Dieter M. Kolb** (Ulm, Alemania), Doctor **Bernt Krebs** (Münster, Alemania), Doctor **Michio Kuriyagawa**, (Kyoto, Japón), Doctor **José Leite Lopes** (Río de Janeiro, Brasil), Profesor **Pierre Léna** (París, Francia), Doctor **Enrique P. Lessa** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Jorge Lewowicz** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Eduardo A. Lissi Gervaso** (Santiago, Chile), Ingeniero **Giovanni Lombardi** (Locarno, Suiza), Doctor **Emilio Lluís 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** (Firenze, Italia), Doctor **Eduardo L. Ortiz** (London, Inglaterra), Doctor **Norberto J. Palleroni** (Norths Caldwell, New Jersey, Estados Unidos), Doctor **Rafael Radi** (Montevideo, Uruguay), 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), Profesor-Doctor **Herbert W. Roesky** (Göttingen, Alemania), Doctor **Edmundo Rofman** (París, Francia), Doctor **Igor Saavedra** (Santiago, Chile), Doctor Ingeniero Agrónomo **Oswaldo E. Sala** (Providence, Estados Unidos) Doctor-Ingeniero **Juan Carlos Santamarina** (Atlanta, Georgia, Estados Unidos), 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 **José Luis Torrea Hernández** (Madrid, España), Doctor **Sergio Trasatti** (Milán, Italia), Ingeniero **Milton Vargas** (San Pablo, Brasil), Doctor **Luis Vargas Fernández** (Santiago, Chile), Doctor **Miguel Ángel Virasoro** (Roma, Italia), Doctor **Gerd E.G. Westermann** (Hamilton, Canadá), Profesor **Robin C. Whatley** (Aberystwyth, Gales), Profesor-Ingeniero **Walter Wittke** (Aachen, Alemania).

## ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES NACIONALES

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), Dr. **Hernán Cendra** (Bahía Blanca), Ingeniero **Roberto O. Cudmani** (S.M. de Tucumán), Doctor-Ingeniero **Rodolfo F. Danesi** (S.M. de Tucumán), Doctor **Diego de Mendoza** (Rosario, Santa Fe), Ingeniero **Luis D. Decanini** (Córdoba), Doctor **Pedro Depetris**, (Córdoba), Doctor **Ricardo N. Farías** (S.M. de Tucumán), Ingeniero **Alberto S.C. Fava** (La Plata), Ingeniero **Pedro Carlos O. Fernández** (Mendoza), Doctor **Félix E. Herrera** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires), Ingeniero **Luis J. Lima** (La Plata), Doctor **Arturo López Dávalos** (S.C. de Bariloche), Ingeniero **César J. Luisoni** (La Plata), Doctor **Hugo J.F. Maccioni** (Córdoba), Doctor **Roberto A. Macías** (Santa Fe), Doctor **Ezio Marchi** (San Luis), Doctor **Rafael Panzone** (Bahía Blanca), Doctor **Rubén D. Piacentini** (Rosario), 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 **Walter E. Triaca** (La Plata), Doctor **Rubén H. Vallejos** (Rosario), Doctora **Noemí Walsøe de Reca** (Ciudad de Buenos Aires), Doctor **Eduardo H. Zarantonello** (Mendoza).

## SECCIONES

### SECCIÓN DE MATEMÁTICA, FÍSICA Y ASTRONOMÍA

**Presidente:** Dr. Ricardo Durán

**Secretario:** Dr. Gustavo Corach

**Vocales:** Dr. Roberto L.O. Cignoli, Dr. Francisco de la Cruz, Dr. Huner Fanchiotti, Dr. Norberto Fava, Dr. Mario A.J. Mariscotti, Dr. Roberto P.J. Perazzo, Dr. Alberto Pignotti, Dr. Jorge E. Solomin, Dr. Héctor Vucetich, Dra. Mariana D. Weissmann, Dr. Víctor J. Yohai.

### SECCIÓN DE INGENIERÍA

**Presidente:** Dra. Marta Rosen

**Secretario:** Dr. Ing. Eduardo N. Dvorkin

**Vocales:** Ing. Arturo J. Bignoli, Dr. Alfredo Calvelo, Ing. Humberto Ciancaglini, Ing. Bruno V. Ferrari Bono, Dr. Ing. Raúl A. Lopardo, Ing. Eduardo Nuñez, Ing. Horacio C. Reggini, Ing. Luis De Vedia, Ing. Roberto Williams, Ing. Carlos Prato.

### 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. Horacio H. Camacho, Dr. Eduardo H. Charreau, Dr. Jorge V. Crisci, Dr. Roberto J. Fernández Prini, Dr. José R. Galvele, Dr. Armando J. Parodi, Dr. Carlos Washington Rapela, Dra. Norma E. Sbarbati de Nudelman.

### COMISIONES COMISIÓN DE BECAS Y PREMIOS

**Miembros:** Presidente: Mariana Weissmann.  
Doctores Alfredo Calvelo, Eduardo H. Charreau, Huner Fanchiotti

### COMISIÓN DE BIBLIOTECA Y PUBLICACIONES

**Miembros:** Presidente: Dr. Enrique Baran  
Doctores Horacio Reggini y Víctor Yohai

### COMISIÓN DE INTERPRETACIÓN Y REGLAMENTO

**Miembros:** Presidente: Ingeniero Eduardo Nuñez  
Doctores Norberto Fava, Roberto Fernández Prini

## **COMISIÓN DE SUPERVISIÓN DEL INSTITUTO DE BOTÁNICA DARWINION**

**Miembros:** Presidente: Dr. Eduardo Charreau  
Doctor Armando J. Parodi

## **COMISIÓN ESPECIAL PARA EL MEJORAMIENTO DE LA ENSEÑANZA DE LAS CIENCIAS**

**Miembros:** Presidente: Dra. Norma S. de Nudelman  
Doctores Norberto Fava, Dr. Roberto Fernández Prini, Dr. Ing. Raúl Lopardo, doctora N.  
Walsöe de Reca y asesor ad hoc Dr. Aníbal Di Salvo

## **COMISIÓN ESPECIAL DE ÉTICA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA**

**Presidente:** Doctor Daniel R. Bes (Académico Honorario).  
**Miembros:** Doctores Mario A. J. Mariscotti y Armando J. Parodi

## **COMISIÓN PROYECTOS TECNOLOGICOS**

**Presidente:** Dr. Eduardo Dvorkin  
**Energía y nuevas tecnologías:** Dr. Eduardo Dvorkin  
**Ciencias del Agua:** Dr. Ing. Raúl A. Lopardo  
**Cosmología:** Dr. Héctor Vucetich  
**Tecnología de Alimentos:** Dr. Alfredo Calvelo  
**Ingeniería en Materiales:** Dr. Roberto J. Williams  
**Mecánica Aplicada:** Dr. Carlos Prato

## **COMISIÓN DE RELACIONES INTER-INSTITUCIONALES**

**Miembros:** Presidente: Dra. Marta Rosen  
Doctores Eduardo Charreau, Mario A. J. Mariscotti y Armando Parodi.

## **COMISIÓN DE PRENSA**

**Miembros:** Presidente: Dr. Jorge Crisci  
Doctor Eduardo H. Charreau

## **COMISIÓN DE PORTAL Y PAGINA WEB**

**Miembros:** Presidente: Dr. Enrique Baran.  
Doctores Mariana Weissmann e Ingeniero Horacio Regini

## **COMISIÓN DE DE INFRAESTRUCTURA Y MANTENIMIENTO EDILICIO**

**Miembros:** Presidente: Dr. Eduardo H. Charreau  
Ingeniero Carlos Prato