ANALES

ISSN 2451-8182

ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

TOMO 67

BUENOS AIRES

2015

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

TOMO 67

BUENOS AIRES
2015

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, junio de 2016

Toda la correspondencia referente a estos "Anales" debe dirigirse a:
All enquires regarding this publication shold 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
E-mail Biblioteca: biblio@ancefn.org.ar
Sitio web: www.ancefn.org.ar

SUMARIO

I. HOMENAJES

- Homenaje al Ing. Arturo J. Bignoli, con motivo de cumplirse el cincuentenario de su incorporación a la Academia, por *R.A. Lopardo*..... 5
- Palabras de agradecimiento del Ing. *A.J. Bignoli*..... 7

II. INCORPORACIONES DE ACADÉMICOS

- Presentación del Dr. Nicolás Andruskiewitsch como Académico Correspondiente en Córdoba, por *J.E. Solomin* 11

III. ENTREGA DE LOS PREMIOS "ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES" - AÑO 2015

- Apertura del acto de entrega de premios, por *R.L.O. Cignoli*..... 14
- Premios ANCEFN-2015..... 16
- Transporte electrónico a través de moléculas. Trabajo presentado por *P.S. Cornaglia* con motivo de recibir el premio *Carlos Fainstein* en Física..... 18
- Procesos geohidrológicos y geoquímicos que condicionan la composición del agua subterránea en el humedal de Bahía Samborombón. Trabajo presentado por *E. Carol* con motivo de recibir el premio *Juan Carlos Turner* en Ciencias de la Tierra 26
- Propiedades fotosensibilizadoras de ß-carbolinas: daño al ADN en condiciones intra- y extra-celulares. Trabajo presentado por *F.M. Cabrerizo* con motivo de recibir el premio *Eduardo G. Gros* en Química..... 41
- Estudio de reacciones catalíticas en la interfase líquido- sólido por espectroscopía infrarroja operando. Trabajo presentado por *S.E. Collins* con motivo de recibir el premio en Ciencias de la Ingeniería..... 63

IV. COMUNICACIONES DE ACADÉMICOS

- Geografía en la Tabla Periódica de los Elementos, por *E.J. Baran*..... 97

V. ENSAYOS DE BECARIOS

- Becarios "*In Libris Carpe Rosam*" (2011-2015)..... 111

VI. INSTRUCCIONES PARA AUTORES

- Instrucciones para publicar en los ANALES de la ANCEFN..... 113

I

HOMENAJES

Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat., tomo 67 (2015): 5-6.

HOMENAJE AL Ing. ARTURO J. BIGNOLI CON MOTIVO DE CUMPLIRSE EL CINCUENTENARIO DE SU INCORPORACIÓN A LA ACADEMIA

Raúl A. Lopardo

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

Cuando el Presidente Cignoli me invitó a que efectuara una breve reseña de los méritos y antecedentes del Ingeniero Arturo Bignoli me sentí muy afortunado, pues a pesar de no haber sido su alumno, ya que había dejado su cátedra en la Universidad Nacional de La Plata antes de que yo cursara su materia, tuve la oportunidad de admirarlo a lo largo de toda mi actividad profesional y académica. Pero a poco de andar buceando en los logros y actividades excepcionales de Bignoli, pasé de sentirme afortunado a una situación de abrumado, ya que cualquier alternativa de enfrentar este desafío de resumir sólo los aspectos más salientes de tan notable personalidad, me llevaba a un tiempo incompatible con el razonablemente estipulado para este acto. En virtud de ello, trataré de ser lo más breve posible y reducir al mínimo los adjetivos calificativos, que por otra parte, superan mis posibilidades dentro del idioma de Cervantes.

Nacido el 21 de agosto de 1920 obtuvo en 1943 su diploma como Ingeniero Civil en la Universidad de Buenos Aires, con diploma de honor. A partir de ese momento, desarrolló una muy exitosa trayectoria en el campo docente, profesional, académico, de investigación y de gestión y dejó una pléyade de discípulos, que sumados a quienes dicen haberlo sido (tal vez para aumentar sus antecedentes) ya son legión a la fecha.

Desde 1944 a 1949 fue ayudante de curso y jefe de trabajos prácticos en la UBA, de 1949 a 1958 fue profesor titular por concurso en la Universidad Nacional de La Plata, regresando en 1960 a la UBA como profesor titular por concurso e iniciando su etapa en la Universidad Católica Argentina como profesor en 1963, luego Decano entre 1974 y 1984 y profesor emérito desde 1980. Fue Rector de la Universidad Austral de 1990 a 1993. También ha sido profesor en las Universidades Nacionales de Córdoba, Tucumán, Comahue, Rosario, Nordeste, Católica de Salta y de Córdoba y de la Universidad de Belgrano. Ha diseminado sus conocimientos por aulas de la Argentina y también de otros países, esto último desde 1990 a 2003. Así lo recibieron su entrañable Italia (en Bologna, Padova, Roma y L'Aquila), Brasil, Chile, Austria, Uruguay, España y Gran Bretaña.

Su labor profesional abarca contribuciones destacadas en obras de todo tipo a lo largo de su dilatada y exitosa carrera. Sólo mencionaré algunas de las que he tenido conocimiento directo: ingeniería civil de las centrales nucleares Atucha I y Atucha II, mercado central de Buenos Aires, Nave de Grandes Modelos del Instituto Nacional del Agua, complejo Zárate-Brazo Largo, elevador terminal de Puerto Nuevo, planta de Renault en Santa Isabel, complejo El Chocón Cerros Colorados, complejo hidroeléctrico Yacyretá, Central Termoeléctrica de Alto Valle, 17 puentes de la autopista La Plata-Buenos Aires, reparación de la Catedral de Buenos Aires, cálculo estructural de los conductos de alivio para los arroyos Maldonado, Vega y Medrano, estadio único de La Plata y conducto de margen izquierda del Riachuelo.

Tiene alrededor de 200 publicaciones, en las que sumó su visión original de la ingeniería con un particular estilo literario. Así es que obtuvo en 1972 el primer premio "Región Bonaerense y Pampeana de los Premios Nacionales a la Producción Científica y

Literaria" por el libro "Análisis estructural", en colaboración con el Ing. Máximo Fioravanti, repitiendo ese galardón en 1973 al considerarse ese texto también primer premio nacional en la especialidad Tecnología y Producción para el período 1968-1973. Repite ese Primer Premio Nacional a la Producción Científica y Literaria" en la especialidad Tecnología y Producción para el período 1984-1986, con su libro "Introducción al cálculo de confiabilidad de estructuras civiles". Su producción en libros y publicaciones posteriormente estuvo en general centrada en análisis estructural, seguridad de las construcciones, teoría de conjuntos borrosos, enseñanza de la ingeniería y ejercicio profesional.

El Ing. Bignoli es Socio Honorario de la Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, socio emérito de la Asociación Argentina del Hormigón Pretensado, Miembro de la Editorial International Board of Engineers Structures y fue Miembro del Directorio del Conicet en los años 1969 y 1989. Entre numerosas distinciones, recibió el premio Bunge y Born en Ingeniería en 1976, el Premio Konex de Ciencia y Tecnología en 1983, el premio Ingeniero Enrique Butty del Centro Argentino de Ingenieros en 1988, el Premio Fundación Alejandro E. Shaw en Ingeniería en 1990 y el Premio "La Ingeniería" del Centro Argentino de Ingenieros en 1996.

Como elemento distintivo, es menester recordar que la presente reunión está vinculada a la participación del Ingeniero Arturo Bignoli en el ámbito de las Academias Nacionales. Este comentario es obvio, ya que nuestro homenajeado cumple en el presente cincuenta años de miembro de esta Academia, a la que honró con su presencia y en la que contribuyó a su prestigio desde distintas funciones, integrando la Sección Ingeniería y diversas comisiones. El Ing. Bignoli ingresó como Académico Titular el 19 de junio de 1965, y tras muchos años de participación relevante, condujo esta Academia durante dos períodos como Presidente, desde 2002 a 2004. Se entregó siempre a esta actividad apasionadamente. Además, integró al mismo tiempo, y desde 1972, la Academia Nacional de Ingeniería, a la que dedicó un particular esfuerzo. Presidió esa Academia por una década (entre los años 2000 a 2010) y es actualmente su Presidente Honorario. También es Miembro Correspondiente de la Academia Nacional de Ciencias de Córdoba.

Podremos coincidir o no, pero es necesario reconocer que el Ingeniero Arturo Bignoli es fiel a una definición de Hardy Cross que cita muy habitualmente, acerca de que la Ingeniería es "el arte de tomar una serie de decisiones importantes, dado un conjunto de datos incompletos e inexactos, con el fin de obtener, para un cierto problema, aquella entre las posibles soluciones que funcione de manera más satisfactoria". En breve síntesis, Arturo Bignoli define a la Ingeniería como un arte asistido por la ciencia.

Pero de lo que sí estoy indudablemente seguro, es que Arturo Bignoli es un magnífico símbolo de la ingeniería argentina, es el ilustre decano de los académicos de ciencias y tecnologías y una personalidad estelar, con brillo propio, que ha mantenido su vigencia e intelecto intactos en esta Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales durante un intenso medio siglo. Gracias, Ingeniero Bignoli……

Homenaje realizado el 11 de diciembre de 2015.

Luego de estas palabras laudatorias, el Presidente de la ANCEFN hizo entrega al homenajeado de una plaqueta recordatoria.

Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat., tomo 67 (2015): 7-9.

PALABRAS DE AGRADECIMIENTO DEL ING. ARTURO J. BIGNOLI

Muchas gracias por este reconocimiento que hace que mi pensamiento vuele cincuenta años atrás, es decir a 1965, en que me incorporé a esta Academia, de la que llegué a ser presidente en 2002 – 2004.

Esta circunstancia es un hecho bastante raro; en efecto, no estoy concurriendo todo lo necesario para no tener que renunciar, porque me parece poco delicado que esta Academia tenga un ex presidente emérito.

Para que esto ocurra se requiere:

a) Qué el que recibe el reconocimiento sea longevo.
b) Qué haya sido designado Académico Titular a temprana edad, en relación a lo habitual en la época.

Quiero que la alegría que me produce este reconocimiento sea en memoria de mi primera esposa Betty y nuestro hijo mayor Arturo, ya fallecidos. Y a mis dos hijos Beatriz María y Santiago María, aquí presentes.

La dedico amorosamente, a mi segunda esposa Raqui, que no puede estar aquí por una molesta disminución de su memoria.

También quiero recordar a toda mi familia, representada por algunos aquí presentes. Especialmente a Agustina Hellers de seis años, quién me entregará la plaqueta que esta Academia me otorga.

En esta época -1965- la enseñanza de la Ingeniería Civil en la U.B.A. era y sigue siendo, cientificista y tal fue la que yo recibí. Esto determinó que mi vocación por la Ingeniería Estructural fuese anterior a mi graduación. Con este criterio cientificista tuve excelentes profesores como Julio Castiñeiras y Enrique Butty, respectivamente en Termodinámica y Teoría de la Elasticidad. El segundo -gloria de los Ingenieros en la Argentina - era mi profesor de Teoría de la Elasticidad cuando yo cursaba 4°año en 1941.

El jefe de trabajos prácticos en la cátedra de Butty era Carlos A. Treglia, y su ayudante de cátedra Jorge J. Basaldúa.

Con esa formación, con Basaldúa y la orientación de Treglia, escribimos trabajos que pienso fueron considerados por esta Academia para resolver mi incorporación a la misma en 1965.

En aquellos tiempos -1948- se creó en la U.B.A. la carrera de Radiotecnia y se llamó a concurso en la Universidad de La Plata. El ingeniero Arturo M. Guzmán -miembro de esta Academia- a quién conocí en la "Primera Conferencia del Hormigón y otras aplicaciones del cemento portland", me sugirió que me presentara a concurso en la Universidad de La Plata. Y con entusiasmo juvenil fui profesor interino en 1948 en que

tenía 28 años y luego titular -por concurso- desde 1949 hasta 1958 en que fui nombrado una segunda vez en la misma forma.

Renuncié de inmediato para permitir la entrada de ingenieros que no habían podido presentarse a concurso, como el ingeniero Enrique Villareal que fue miembro de esta Academia.

Luego me presenté en la U.B.A. a concurso en la cátedra que fue de Butty y luego de Treglia, de la que fui profesor titular desde 1960 hasta 1985, en que me negaron la designación de Emérito, por razones burocrático-políticas.

Concurrí u organicé numerosas reuniones Sudamericanas y Argentinas de Ingeniería Estructural, de las que resultaron invitaciones a que dictara cursos de postgrado en Italia, España y Reino Unido.

Están presentes en mi memoria los Académicos Julio A. Ricaldoni –uruguayo- y Francisco García Olano, con los que inicié mi concurrencia a la Jornadas Sudamericanas de Ingeniería Estructural. Que se siguen realizando bianualmente con fuerte crecimiento de concurrentes, que ya sobrepasan el medio millar.

Quiero recordar también al Ing. José Luis Delpini que –con su gran experiencia- me hizo conocer la importancia de la adquisición empírica de conocimientos. Cuando él falleció, ocupé su lugar en esta Academia en 1965.

En 1970 el C.A.I. resuelve encomendar a cuatro prestigiosos ingenieros civiles argentinos, que fundaran la Academia Argentina de Ingeniería, que luego se incorporó al régimen de las Academias Nacionales. Esos cuatro ingenieros eran Butty, Baglietto, Allende Posse y Migone.

La presidió el Ing. Naval (M.I.T.) Almirante Antonio Marín desde 1971 hasta su fallecimiento en 1999.

Luego, el conocimiento de ingenieros de América y la Unión Europea que concurrieron a las reuniones en los países sudamericanos, así como los premios que merecieron los trabajos publicados, determinaron que me invitaran a dictar cursos en la Unión Europea entre 1983 y 2005.

Les agradezco muchísimo que me hayan permitido recordar estos 50 años pasados entre periodos de dulce recuerdo y otros apenas agridulces, debido a épocas federales y otras unitarias de nuestra querida Argentina.

Presentación realizada el 11 de diciembre de 2015.

II

INCORPORACIONES DE ACADÉMICOS

Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat., tomo 67 (2015): 11-12.

PRESENTACIÓN DEL DR. NICOLÁS ANDRUSKIEWITSCH COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN CÓRDOBA

Jorge E. Solomin

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

La Academia me ha conferido el honor de presentar al Dr. Nicolás Andruskiewitsch, quien se incorpora hoy como Académico Correspondiente en la ciudad de Córdoba.

El Dr. Andruskiewitsch, reconocido internacionalmente como figura líder en el área de las Álgebras de Hopf, es Licenciado en Matemática por la UBA y Doctor por la UNC. Su director de tesis fue el Dr. Juan A. Tirao, también Académico Correspondiente en Córdoba de esta Academia.

Llevó a cabo estadías postdoctorales en la École Polytechnique de Palaisseau, en el Instituto Max Planck de Bonn y en la Universidad de Hamburgo.

Es Profesor Titular, Dedicación Exclusiva, de la UNC, Investigador Superior del CONICET, Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias en Córdoba, y vice director del CIEM.

Es miembro del Comité Editorial del *Journal of Algebra*, de los *Anales de la Universidad de Ferrara* y de la *Revista Colombiana de Matemática*.

Sus más de 80 trabajos de investigación, fueron publicados en revistas científicas de altísimo prestigio, como, por ejemplo, *Annals of Mathematics*, *Advances in Mathematics* y *Journal of Algebra*, y han sido profusamente citados.

Como muestra de la importancia de sus contribuciones, baste mencionar que el Dr. Andruskiewitsch dictó una de las conferencias invitadas en el ultimo congreso de la International Mathematical Union (Seúl, 2014). (Sólo tres matemáticos residentes en nuestro país han dictado este tipo de conferencias). Asimismo, fue distinguido con un doctorado HC por la Universidad Blais Pascal de Clairmont-Ferrand, es Profesor honorario de la Eurasian National University "L.N. Gumilev" de Kazajstán y recibió el Diploma al Mérito de la Fundación Konex en 2013.

Dirigió ocho tesis doctorales en la UNC, una en la UBA y una en la Universidad de la República, Montevideo. Se encuentra dirigiendo otras tres en la UNC y una en la Universidad de Porto Alegre.

Ha realizado visitas y dictado conferencias en el Max Planck Institut de Bonn, en el Technion Institute de Haifa, en la École Normal Superieure de Paris, en el IHES (Institute des Hautes Études Scientifiques, Francia), y en las Universidades de Zurich, de Basel, de Munich, de Leipzig, de Paris, de Texas, de Roma, de Duesseldorf, de Reims, de Padova y de Kazajstán.

Por otra parte, cabe destacar que su fuerte interés en promover la investigación matemática en nuestra región, lo llevó a dictar cursos avanzados en varios países latinoamericanos.

Damos, entonces, la bienvenida al Dr. Andruskiewitch, figura descollante de nuestra Ciencia.

Presentación realizada el 28 de agosto de 2015.

III

ENTREGA DE LOS PREMIOS
“ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES”

-AÑO 2015 –

Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat., tomo 67 (2015): 14-15.

APERTURA DEL ACTO DE ENTREGA DE PREMIOS DEL AÑO 2015

Roberto L.O. Cignoli

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

Me es grato darles la bienvenida a esta Sesión Pública de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales convocada para entregar los premios Consagración y Estímulo correspondientes al año 2015.

Como reza en sus Estatutos, la Academia es una persona jurídica pública, no estatal, sin fines de lucro, de carácter científico y cultural, con domicilio legal en la ciudad de Buenos Aires. Su finalidad es promover el desarrollo y difusión de las ciencias exactas, físicas y naturales y de sus aplicaciones tecnológicas, con el objeto de contribuir al progreso de la Nación.

Por ley tiene un máximo de 40 miembros titulares, que no perciben ningún tipo de remuneración y son elegidos por sus pares.

La Academia es miembro de IANAS, una red de academias de ciencias de las Américas, que tiene representantes desde Canadá hasta Argentina, Chile y Uruguay.

Muchas de nuestras actividades están ligadas a IANAS, como el programa de Educación en Ciencias y el Programa sobre la Cuestión del Agua. Este año se publicó el libro "Desafíos del agua urbana en las Américas" que contiene un capítulo relativo a la Argentina y está disponible en nuestra página en Internet. Previamente la Academia había publicado el libro "La cuestión del agua: Consideraciones sobre el estado de situación de los recursos hídricos de la Argentina."

También este año se publicó el volumen "Logros y errores en la ingeniería y la educación del ingeniero" ya disponible en Internet.

Requiere una especial mención el libro "Estado y perspectiva de las ciencias exactas, físicas y naturales en la Argentina" que presenta un estudio pormenorizado de la situación actual de las diferentes ramas de estas ciencias, que no existía desde los años 1970, cuando había sido encarado por la Sociedad Científica Argentina. Creemos que este estudio es un valioso instrumento para fijar cualquier política de desarrollo científico. Este estudio fue realizado en conjunto con la Academia Nacional de Ciencias en Córdoba y contó con el apoyo económico del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva, aunque el contenido es de exclusiva responsabilidad de ambas academias. La versión electrónica de este libro está también disponible en Internet.

Durante este año se continuó con el ciclo de "Cafés Científicos en el Tortoni" que habíamos iniciado el año pasado. El objetivo es que destacados científicos tengan "una charla de café" sobre temas de su especialidad frente a un público heterogéneo. Algunos de los temas considerados fueron "¿Es posible vencer el cáncer?", "¿Qué es la nanotecnología?", "Agujeros negros", "¿Qué hacer con el agua que dejamos correr?" "Energía nuclear y energías renovables". Estas reuniones son grabadas y al final del año editadas en un DVD y subidas a Internet. Están disponibles las correspondientes al año pasado.

Otra actividad importante de la Academia es la que nos convoca hoy: Premiar a aquellos científicos que se hayan destacado. Hay dos categorías de premios: Consagración y Estímulo.

Los primeros, para reconocer los logros de una vida dedicada a la ciencia. Este año corresponden a Ciencias de la Ingeniería, Física y Ciencias Biológicas.

Los segundos para estimular la prosecución de las carreras científicas de investigadores de no más de 40 años, que ya han demostrado su capacidad creadora.

Cada año estos Premios Estímulo llevan el nombre de algún destacado científico argentino ya fallecido, para que su vida y su obra sean recordadas por las actuales generaciones.

Presentación realizada el 4 de diciembre de 2015.

PREMIOS

"Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales"

- Año 2015 -

PREMIOS CONSAGRACIÓN "Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales"

Sección de Ingeniería: *Dr. Jaime Cerdá*
Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química-INTEC- Santa Fé.

Sección de Ciencias, Químicas, de la Tierra y Biológicas: *Dr. Pablo E. Penchaszadeh*
Museo Argentino de Ciencias Naturales Bernardino Rivadavia, Buenos Aires.

Sección de Matemática, Física y Astronomía: *Dr. Esteban Roulet*
Centro Atómico Bariloche, S.C. de Bariloche.

PREMIOS ESTÍMULO "Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales"

Sección de Ingeniería:

***Premio* en Ciencias de la Ingeniería:** *Dr. Sebastián Collins*
Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química-INTEC
[Investigador Independiente del CONICET; Profesor Adjunto, UNL, Santa Fé]

Sección de Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas:

***Premio Juan Hunziker* en Ciencias Biológicas:** *Dr. Lucas A. Garibaldi*
Universidad Nacional de Rio Negro (sede Andina) y Facultad de Agronomía-UBA.
[Investigador Adjunto del CONICET; Profesor Asociado UNRN, Profesor Adjunto, UBA]

***Premio Juan Carlos Turner* en Ciencias de la Tierra:** *Dra. Eleonora S. Carol*
Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de La Plata.
[Investigadora Adjunta del CONICET; Profesora Adjunta, UNLP]

***Premio Eduardo G. Gros* en Química:** *Dr. Franco M. Cabrerizo*
INTECH-Instituto Tecnológico de Chascomús
[Investigador Independiente del CONICET; Profesor Asociado, UNSAM]

Sección de Matemática, Física y Astronomía:

***Premio Rodolfo A. Ricabarra* en Matemática:** *Dra. Manuela Busaniche*
Instituto de Matemática Aplicada del Litoral-IMAL
[Investigadora Adjunta del CONICET; Profesora Adjunta UNL]

***Premio Carlos Fainstein* en Física:** *Dr. Pablo S. Cornaglia*
Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, S.C. de Bariloche
[Investigador Independiente del CONICET; Profesor Adjunto, UNCuyo, Bariloche]

Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat., tomo 67 (2015): 18-25.

TRANSPORTE ELECTRÓNICO A TRAVÉS DE MOLÉCULAS

Pablo S. Cornaglia

Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, 8400 San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.
E-mail: pablo.cornaglia@cab.cnea.gov.ar

Resumen

En los últimos años se han logrado construir dispositivos electrónicos en los que el elemento activo es un átomo o una molécula. El objetivo de estos desarrollos es obtener un reemplazante para los componentes basados en silicio que permita continuar con el ritmo exponencial de miniaturización y aumento de eficiencia logrado en la industria electrónica a lo largo de más de cuarenta años. El problema del transporte electrónico a través de átomos o moléculas es en esencia cuántico y presenta fenómenos de correlaciones electrónicas fuertes que lo hacen de interés fundamental pero que dificultan su tratamiento. Las herramientas teóricas desarrolladas para tratarlo han permitido develar interesantes comportamientos colectivos y se han utilizado de manera exitosa para el estudio de otros sistemas como los materiales cristalinos fuertemente correlacionados o átomos ultra-fríos en redes ópticas.

Palabras Clave: transporte electrónico; correlaciones fuertes; transistores moleculares

Abstract

Electronic transport through molecules. In recent years it became possible to build electronic devices in which the active element is a single atom or molecule. The aim of these developments is to obtain a replacement for silicon based devices that would allow pursuing the exponential rate of miniaturization and efficiency gain sustained by the electronic industry for over forty years. The problem of electron transport through atoms or molecules is of quantum nature and presents strong electronic correlations that make it of fundamental interest but also make its treatment difficult. The theoretical tools developed to treat it have revealed interesting collective behaviors and have been successfully used to study other strongly correlated systems such as crystalline materials or cold atoms in optical lattices.

Keywords: electronic transport; strongly correlated systems; molecular transistors

Dispositivos electrónicos y ley de Moore

La tecnología de componentes electrónicos basados en silicio satisface desde hace más de cuarenta años la ley de Moore. Esto se debe a la demanda continua de miniaturización que ha llevado a los transistores Metal-Óxido-Semiconductor, el bloque fundamental de los microprocesadores, a tener tamaños de compuerta inferiores a $16nm$. Existe sin embargo

consenso en que los límites físicos de esa tecnología se van a alcanzar en una década o dos al llegar a la escala de $5nm$. Esto explica la intensa actividad actual en la investigación de nuevos paradigmas tecnológicos y nuevos materiales que es comúnmente llamada nanotecnología.

Uno de los logros recientes más importantes de la nanotecnología es la construcción de componentes electrónicos que tienen como elemento activo moléculas o átomos. En estos dispositivos de dimensiones verdaderamente nanoscópicas, el comportamiento electrónico difiere de manera cualitativa del de sistemas macroscópicos y no puede ser deducido a través de una simple ley de escala del comportamiento de estos últimos. El confinamiento electrónico, las interacciones y el acoplamiento de los electrones a las vibraciones moleculares dan lugar a fenómenos complejos de correlaciones electrónicas fuertes y a una rica variedad de fenómenos físicos.

Los transistores moleculares son candidatos a convertirse en el bloque fundamental de la electrónica del futuro y también ofrecen oportunidades para el estudio de alternativas a la electrónica convencional, que utilicen por ejemplo el grado de libertad de espín de los electrones. Es necesario entonces comprender los fenómenos de interferencia y correlación que dominan la física de estos sistemas y determinar el rol de las diferentes interacciones para poder identificar los dispositivos más susceptibles de ser utilizados en aplicaciones.

Los modelos y los métodos que se utilizan para analizar transistores moleculares pueden ser aplicados al estudio de sistemas macroscópicos fuertemente correlacionados utilizando la teoría de campo medio dinámico. El conocimiento adquirido y las herramientas desarrolladas para el estudio de los primeros facilitan la resolución y la interpretación de resultados para los segundos. En particular, un entendimiento acabado de las propiedades termoeléctricas de moléculas podría servir como ruta para el desarrollo de materiales termoeléctricos más eficientes.

Moléculas artificiales y de las otras

En la interfaz entre los semiconductores GaAs y AlGaAs es posible generar un gas bidimensional de electrones con muy alta movilidad, lo que ha permitido observar efectos cuánticos de correlaciones fuertes como el efecto Hall cuántico fraccionario [1,2].

Utilizando potenciales de compuerta en dichas heteroestructuras semiconductoras es posible confinar a los electrones en regiones de tamaño comparable a su longitud de onda. Esto produce sistemas con propiedades similares a las observadas en elementos atómicos como un espectro discreto de niveles y correlaciones electrónicas fuertes. Dichas regiones con electrones se han denominado átomos artificiales o más frecuentemente puntos cuánticos por su carácter cero-dimensional [3]. La gran ventaja de estos átomos artificiales, respecto a los reales, es que es posible diseñar y controlar sus propiedades. Al conectar diferentes puntos cuánticos entre sí se generan moléculas artificiales y es posible medir el transporte electrónico a través de las mismas si se las conecta electrodos metálicos [4].

Otro avance significativo en el estudio de las propiedades de transporte de sistemas nanoscópicos es la generación de las llamadas j*unturas de ruptura*. En estas se estira un hilo metálico suavemente hasta que se rompe y luego se acercan las dos partes del hilo hasta que queda una separación de unos pocos Å entre ellas. Colocando una solución de moléculas en la separación es posible lograr que una de ellas forme un puente entre ambas partes del hilo. De

esta manera se accede a las propiedades eléctricas y termoeléctricas de la molécula [5]. De forma alternativa, dichas mediciones se pueden realizar mediante la utilización de microscopios de efecto túnel para moléculas en superficies metálicas [6].

Tanto para los puntos cuánticos como para las junturas de ruptura, un tercer electrodo metálico acoplado electrostáticamente permite controlar el estado de carga a través de un voltaje de compuerta. Es posible entonces modificar las propiedades de transporte del sistema como se hace en los transistores convencionales, generando de esa manera un *transistor molecular*, aunque el mecanismo de funcionamiento suele ser muy distinto. En particular, las propiedades de transporte de los transistores moleculares están dominadas por las correlaciones electrónicas. Se ha observado el llamado *bloqueo de Coulomb* en la conductancia de puntos cuánticos [7] y de moléculas acopladas débilmente a electrodos [8, 9], en los que la interacción coulombiana entre los electrones domina las propiedades de transporte. Se ha medido un aumento de la conductancia a baja temperatura en el valle entre picos de bloqueo de Coulomb tanto en puntos cuánticos [10] como en transistores moleculares con estados de carga y espín bien definidos [8,11-13]. Dicho aumento se debe al desarrollo del efecto Kondo, un paradigma de fenómeno no explicable mediante teoría de perturbaciones, que está asociado a correlaciones fuertes.

En la ingeniería electrónica convencional se generan los circuitos integrando diferentes componentes. En los dispositivos nanoscópicos las correlaciones producen en algunos casos efectos no aditivos entre los componentes y es necesario entonces describir los circuitos de manera global [14, 15].

Una propiedad importante de las moléculas es que en general se deforman cuando se les agregan o quitan electrones. Mientras que en sistemas convencionales las energías asociadas con el movimiento atómico son mucho más bajas que las energías electrónicas típicas, esto no es necesariamente cierto en dispositivos moleculares. Ha sido demostrado que las energías de carga de moléculas pueden ser considerablemente reducidas debido al apantallamiento producido por los electrodos [9]. Estas pueden disminuir de unos pocos eV, para una molécula aislada, a algunas centenas de meV y pasar a ser del mismo orden de magnitud que las energías típicas de vibración. Cuando estas escalas son comparables, emergen comportamientos nuevos e interesantes, como fue observado en el espectro de efecto túnel inelástico de electrones para moléculas pequeñas en superficies [16], en transistores moleculares [17] y en puntos cuánticos suspendidos [18]. Experimentos recientes muestran asimismo anomalías en el comportamiento del efecto Kondo como función de voltaje de compuerta [19] que pueden explicarse por la presencia de un acoplamiento electrón-vibración fuerte.

Una alternativa interesante en los dispositivos moleculares es que es posible cambiar la naturaleza de los electrodos. Acoplando las moléculas a cables superconductores [20, 21] o ferromagnéticos [22], se abren nuevas posibilidades para el control de los estados moleculares y de la corriente a través de los mismos.

Problemas de impureza cuántica y métodos de resolución

Uno de los fenómenos de correlaciones fuertes más conocidos es el llamado efecto Kondo [23]. Este fue observado por primera vez en el transporte electrónico a través de metales con impurezas magnéticas en los años 30 y escapó por más de 40 años una descripción completa. En el problema original de Kondo [23] se tiene una impureza magnética con espín ½ que se acopla antiferromagnéticamente a un gas de electrones. Por debajo de una temperatura característica de Kondo, las propiedades del sistema están dominadas por la formación un

singlete de muchos cuerpos entre el espín ½ de la impureza y los electrones del gas. La dificultad del problema reside en que no es posible obtener el estado fundamental a partir de un cálculo que trate al acoplamiento en teoría de perturbaciones [24]. La solución del mismo se logró utilizando técnicas de renormalización numérica desarrolladas por K. G. Wilson en los años 70 [25, 26].

El problema original de Kondo forma parte de una familia de problemas, llamados de *impureza cuántica*, en los que se tiene una región reducida con interacciones fuertes acoplada a uno o más gases de fermiones o bosones. Aunque el grupo de renormalización numérica de Wilson permite tratar problemas genéricos de impureza cuántica con una precisión determinada y sin aproximaciones no controladas, se producen problemas serios de costo computacional en algunos casos. Esto ha hecho que el desarrollo de técnicas para la resolución de problemas de impureza cuántica siga siendo un campo muy activo de interés actual.

Fenómenos asociados al efecto Kondo y en general a problemas de impureza cuántica se observan en sistemas cristalinos extendidos y se han medido en sistemas de puntos cuánticos y dispositivos moleculares. Nozières de manera fenomenológica, basándose en resultados de Anderson [27], hizo notar para el problema de Kondo original que es posible describir las propiedades del sistema en términos de cuasipartículas de un líquido de Fermi con una masa renormalizada [28]. Fue Nozières mismo quien identificó diferentes manifestaciones del efecto Kondo como el sub- o sobreapantallado que dan lugar a comportamientos conocidos como de no-líquidos de Fermi [29]. Aunque se intuye la presencia de estos tipos exóticos de efecto Kondo en numerosos materiales, fue a partir del estudio de junturas moleculares que se logró analizar en detalle dicho comportamiento.

Los resultados de Nozières en conjunción con el teorema de Luttinger [30] permiten obtener resultados exactos en el límite de baja temperatura que sirven como referencia para los métodos numéricos o analíticos utilizados para resolver el problema. En particular permiten validar métodos y descartar soluciones basadas en aproximaciones no controladas [31-34].

En algunos casos, para obtener una idea intuitiva de la física detrás de un problema y limitar el costo computacional, es necesario recurrir a aproximaciones que dan lugar a soluciones analíticas o numéricas de fácil interpretación. Una familia de aproximaciones que se obtiene a partir de la utilización de bosones auxiliares ha sido recientemente extendida y reformulada para tratar problemas de impureza cuántica complejos, evitando dificultades debidas a la pérdida invariancia rotacional a nivel de campo medio. Esta aproximación de campo medio de bosones esclavos fue originalmente concebida para sistemas cristalinos [35], luego adaptada para resolver problemas de impureza cuántica [36] y validada en el contexto de la teoría de campo medio dinámico realizando comparaciones con métodos numéricamente exactos basados en el método de Monte Carlo cuántico y en el grupo de renormalización numérica [36,37].

Transporte eléctrico

En transistores moleculares, el acoplamiento a los grados de libertad de vibración de la molécula puede producir en algunos casos una modificación radical del comportamiento de la conductancia con el voltaje de compuerta. En particular es posible sintonizar el sistema a una región de parámetros donde la conductancia eléctrica a través de los mismos es muy

sensible al valor del voltaje de compuerta [31]. Los cálculos teóricos permiten comprender, entre otras cosas, el comportamiento anómalo de la temperatura característica de Kondo con el voltaje de compuerta [38] y la presencia de picos asociados a réplicas en las que el transporte se produce con la emisión o absorción de uno o más cuantos de vibración [31,38].

En junturas moleculares de ruptura es posible *estirar* la molécula separando los electrodos una vez que hay una molécula entre ellos. En experimentos con moléculas con un momento angular 1 [39], el estiramiento introduce una anisotropía magnética que produce una cambio en el estado fundamental del sistema y en sus propiedades de transporte.

En moléculas artificiales construidas a partir de puntos cuánticos se produce una variedad de comportamientos poco intuitivos [32,34,40,41] y es posible, ajustando la topología del acoplamiento entre moléculas, construir diferentes modelos de electrones correlacionados como el Kondo ferromagnético y el Kondo subapantallado para un espín arbitrario [41].

Poder termoeléctrico

El creciente interés en las propiedades termoeléctricas de los materiales y la búsqueda de altos coeficientes de Seebeck está motivado por la promesa de refrigeradores de estado sólido más eficientes y la conversión de calor residual en electricidad. El efecto Seebeck se refiere a la generación de una corriente (o una caída de potencial) a partir de un gradiente de temperatura aplicado a través de una muestra. El efecto Seebeck de espín indica la generación térmica de corrientes puras de espín. La reciente observación experimental del efecto Seebeck en diferentes nanoestructuras, en particular en junturas moleculares o puntos cuánticos, abrió nuevas rutas para estudiar estos fenómenos. Por un lado, la alta sensibilidad de estos sistemas a campos externos, su escalabilidad y la posibilidad de sintonizarlos, los hace candidatos para una variedad de aplicaciones tecnológicas. Por otro lado, la medición de los efectos termoeléctricos y termomagnéticos nos provee una herramienta poderosa para obtener información adicional sobre problemas fundamentales como el efecto Kondo donde la transferencia de energía está dominada por el espín.

A pesar de numerosos esfuerzos a lo largo de varias décadas, aún no se han logrado diseñar materiales termoeléctricos que puedan reemplazar en costo y eficiencia a los refrigeradores convencionales. Los mayores avances se han obtenido modificando la nanoestructura de materiales termoeléctricos conocidos. Una alternativa es intentar construir materiales termoeléctricos de alta eficiencia a partir de los componentes atómicos y para ello es necesario profundizar el conocimiento de las propiedades termoeléctricas de moléculas.

En moléculas de espín 1, la anisotropía magnética produce un aumento del coeficiente Seebeck de carga cuyo valor sólo depende de la interacción residual entre cuasipartículas en el régimen de líquido de Fermi a bajas temperaturas. En el régimen de Kondo subapantallado, la gran sensibilidad del sistema ante campos magnéticos externos hace posible obtener un valor alto para el coeficiente Seebeck de espín, aún para escalas de energía del campo magnético mucho menores a la temperatura de Kondo [42]. Efectos similares pueden ser obtenidos para junturas con moléculas de C_{60} donde el parámetro de control es la brecha entre las energías de los estados singlete y triplete de la molécula.

Para nanotubos de carbono la simetría quiral permite tener una degeneración 4 en el estado fundamental. En junturas con este tipo de nanotubos es posible generar un efecto

Kondo particular con simetría SU(4) que da lugar a un coeficiente alto de Seebeck de carga [43].

Espintrónica

El uso del grado de libertad de espín para operaciones de computación clásica o cuántica y para el almacenamiento y transmisión de información es lo que se llama usualmente espintrónica. Las principales ventajas de una electrónica basada en el espín son una reducción de la disipación y una mayor velocidad de operación. Un paso fundamental para el desarrollo de dispositivos basados en el espín es la capacidad de generar e inyectar corrientes de espín en sistemas semiconductores. Una posibilidad para inyectar corrientes parcialmente polarizadas es usar contactos ferromagnéticos. Otra posibilidad es generar directamente las corrientes de espín en el semiconductor aplicando campos magnéticos. Como se mencionó arriba, es posible generar corrientes de espín térmicamente en sistemas moleculares [42], pero también es posible polarizar magnéticamente la corriente con impurezas atómicas sobre materiales bidimensionales como el grafeno [44-45].

Sistemas cristalinos

En los últimos años se ha invertido el esfuerzo de una amplia comunidad científica en el desarrollo de métodos que permitan el tratamiento de materiales fuertemente correlacionados desde primeros principios. Los cálculos habituales basados en aproximaciones locales de la Teoría de Funcional Densidad, se topan con graves dificultades al intentar describir materiales con electrones d o f donde las correlaciones locales juegan un rol determinante para determinar las propiedades del sistema.

El desarrollo reciente de la de la teoría de campo medio dinámico para el tratamiento de sistemas macrosópicos con correlaciones locales fuertes, permite utilizar las técnicas numéricas y los conocimientos previamente desarrollados para el tratamiento de sistemas nanoscópicos. En particular han sido utilizados para el estudio del modelo de Hubbard bidimensional [36]. Se piensa que un entendimiento de este último puede dar información para resolver uno de los problemas abiertos más importantes de la física de materia condensada: la superconductividad de alta temperatura crítica. También han sido utilizados para el estudio de las propiedades de átomos ultrafríos en redes ópticas. Estos sistemas permiten generar modelos casi ideales que facilitan la comparación con los resultados teóricos y la comprensión de los fenómenos observados.

Conclusiones

Los problemas de impureza cuántica que surgieron originariamente en experimentos de transporte para oro con átomos de hierro diluidos en los años 30, continúan siendo estudiados en el contexto de sistemas nanoscópicos, sistemas cristalinos correlacionados e información cuántica. Al tratarse de problemas de muchos cuerpos ha sido necesario generar nuevas herramientas numéricas y analíticas para resolverlos que continúan siendo desarrolladas en la actualidad.

Aunque el estudio de transistores moleculares ha dado lugar a numerosos dispositivos de potencial interés para aplicaciones, hasta ahora no ha sido posible manipular

los dispositivos de manera adecuada como para lograr su utilización en aplicaciones comerciales. El conocimiento adquirido en el estudio de los mismos ha aportado, sin embargo, valiosa información para el estudio de materiales fuertemente correlacionados utilizando la teoría de campo medio dinámico.

Agradecimientos

Quiero agradecer a las personas que contribuyeron significativamente a mi formación profesional, en particular a Carlos Balseiro, Daniel Grempel y Antoine Georges. A toda la gente con la que he trabajado los últimos años. Al grupo de Teoría de la Materia Condensada de Bariloche. A las instituciones en las que me he formado y trabajado, en particular el Instituto Balseiro, la Comisión Nacional de Energía Atómica y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.
Por último, pero no menos importante, a mi familia. Especialmente a Montserrat mi mamá y a mi hermanos Soledad y Nicolás que me han acompañado y apoyado a lo largo de toda la vida; a Ana mi compañera y amor de mi vida y a Lorenzo y Piero que revolucionaron mi vida.

Referencias

[1] D. C. Tsui, H. L. Stormer, & A. C. Gossard, *Phys. Rev. Lett.* 48, 1559 (1982).
[2] R. B. Laughlin *Phys. Rev. Lett.* 50, 1395 (1983).
[3] A. P. Alivisatos, *Science* 271, 933 (1996).
[4] W. G. Van der Wiel, *Rev. Mod. Phys.* 75, 1 (2002).
[5] M. A. Reed, *et al.*, *Science* 278, 252 (1997).
[6] X. D. Cui *et al.*, *Science* 294, 571 (2001).
[7] D. L. Klein *et al.*, *Natur*e 389, 699 (1997).
[8] J. Park *et al.*, *Nature* 417, 722 (2002).
[9] S. Kubatkin *et al.*, *Nature* 425, 698 (2003).
[10] D. Goldhaber-Gordon *et al.*, *Nature* 391, 156 (1998).
[11] W. Lian *et al.*, *Nature* 417, 725 (2002).
[12] L. H. Yu & D. Natelson, *Nanoletters* 4(1), 79 (2004).
[13] L. H. Yu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 93, 266802 (2004).
[14] N. J, Craig *et al., Science* 304, 565 (2004); H.B. Heersche *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 96, 017205 (2006).
[15] G. Zarand *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 97 166802 (2006) ; P. Simon *et al.*, *Phys. Rev Lett* 94, 086602 (2005); M. G. Vavilov & L. I. Glazman, *Phys. Rev. Lett.* 94, 086805 (2005).
[16] W. Ho, *J. Chem. Phys*. 55, 11033 (2002).
[17] H. Park *et al.*, Nature 407 57 (2000); S. Sapmaz *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 96, 026801 (2006)
[18] E. M. Weig *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 92, 046804 (2004).
[19] L. H. Yu *et al.* Phys. Rev. Lett. 95, 256803 (2005).
[20] P. Jarillo-Herrero *et al.*, *Nature* 439, 7079 (2006); J. A. van Dam *et al.*, *Nature* 442, 667 (2006); M. R. Graeber *et al.*, *Phys. Rev. B* 74, 075427 (2006).
[21] J.-P. Cleuziou *et al.*, *Nature Nanotech.* 1, 53 (2006).
[22] A. N. Pasupathy *et al.*, *Science* 306, 86 (2004).
[23] J. Kondo, *Progr. Theor. Phys.* 32, 37 (1964).
[24] A. C. Hewson , *The Kondo problem to heavy fermions*, Cambridge

University Press, Cambridge 1997.
[25] K. G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.*, 47, 73 (1975).
[26] R. Bulla *et al.*, *Rev. Mod. Phys. 80*, 395 (2008).
[27] P. W. Anderson, *J. Phys. C: Solid State Physics* 3, 2436 (1970).
[28] P. Nozières, *J. Low Temp. Phys.* 17, 31 (1974).
[29] P. Nozières & A. Blandin, *J. Phys. France* 3, 193 (1980).
[30] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov & I. E. Dzyaloshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1963).
[31] P. S. Cornaglia, H. Ness & D. R. Grempel, Phys. Rev. Lett. 93, 147201 (2004).
[32] P. S. Cornaglia & D. R. Grempel, *Phys. Rev. B* 71, 075305 (2005).
[33] P. S. Cornaglia, D. R. Grempel & H. Ness, *Phys. Rev. B* 71, 075320 (2005).
[34] J. A. Andrade, P. S. Cornaglia & A. A. Aligia, *Phys. Rev. B* 89, 115110 (2014).
[35] F. Lechermann, *et al.*, *Physical Review B* 75, 155102 (2007).
[36] M. Ferrero, *et al., Phys. Rev. B* 80, 064501 (2009).
[37] K. Hallberg, *et al.*, *EPL (Europhysics Letters)* 112, 17001 (2015).
[38] P. S. Cornaglia, G. Usaj & C. A. Balseiro, *Physical Review B* 76, 241403(R) (2007).
[39] J. J. Parks *et al.*, *Science* 328, 1370 (2010).
[40] D. Y. Baines *et al.*, *Phys. Rev. B* 85, 195117 (2012).
[41] J. A. Andrade, D. J. García & P. S. Cornaglia, *Phys. Rev. B* 92, 165416 (2015).
[42] P. S. Cornaglia, G. Usaj & C. A. Balseiro, *Phys. Rev. B* 86, 041107(R) (2012).
[43] P. Roura-Bas, L. Tosi, A. A. Aligia & P. S. Cornaglia, *Phys. Rev. B* 86, 165106 (2012).
[44] J. O. Sofo *et al.*, *Phys. Rev. B* 83, 081411(R) (2011); *ibid.* 85, 115405 (2012).
[45] P. S. Cornaglia, G. Usaj & C. A. Balseiro, *Phys. Rev. Lett.* 102, 046801 (2009).
[46] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth & M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.*, 68, 13 (1996).

Manuscrito recibido el 29 de marzo de 2016.
Aceptado el 29 de abril de 2016.

Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat., tomo 67 (2015): 26-40.

PROCESOS GEOHIDROLÓGICOS Y GEOQUÍMICOS QUE CONDICIONAN LA COMPOSICIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA EN EL HUMEDAL DE BAHÍA SAMBOROMBÓN

Eleonora Carol

Centro de Investigaciones Geológicas. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CIG-CONICET), Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calle 64 y diag 113, La Plata (1900), Buenos Aires, Argentina.
E-mail: eleocarol@fcnym.unlp.edu.ar

Resumen

El agua subterránea en los humedales costeros se caracteriza por presentar grandes variaciones tanto espaciales como temporales en su funcionamiento hidrodinámico y contenido iónico. El humedal de Bahía Samborombón se desarrolla en una planicie costera en la cual se reconocen ambientes de antigua llanura de marea, cordones de conchilla, mantos arenosos y marisma. El objetivo del trabajo fue determinar los procesos geohidrológicos y geoquímicos que condicionan la composición del agua subterránea en los distintos ambientes del humedal. Para ello se definieron unidades hidrogeomorfológicas en las que se diseñó una red de monitoreo de agua subterránea somera y agua superficial para la medición de niveles y muestreo de agua (iones mayoritarios e isótopos ambientales). Los resultados obtenidos permitieron reconocer que la recarga de la lluvia, la influencia mareal, la disolución de $CO_{2(g)}$ y de carbonatos, el intercambio iónico, la disolución incongruente de plagioclasa y la oxidación de pirita son algunos de los procesos que condicionan la composición del agua subterránea del humedal. Los datos aportados permiten comprender mejor el funcionamiento de estos ecosistemas tan vulnerables así como también son de utilidad para generar pautas de manejo sustentable del recurso hídrico.

Palabras clave: humedal costero; hidroquímica; unidades hidrogeomorfológicas.

Abstract

Geohydrological and geochemical processes conditioning groundwater composition in the Samborombón Bay wetland. Groundwater in coastal wetlands is characterized by the occurrence of large spatial and temporal variations in its hydrodynamic behaviour and ion content. The Samborombón Bay wetland extends over a coastal plain in which ancient tidal plain, shell ridge, sand sheet and marsh environments can be recognized. The objective of this work was to determine the geohydrological and geochemical processes conditioning groundwater composition in the different wetland environments. In order to do so, hydrogeomorphological units were defined and a shallow groundwater and surface water monitoring network was designed to measure the levels and for water sampling (major ions and environmental isotopes). The results obtained made it possible to recognize that rainfall recharge, tidal influence, $CO_{2(g)}$ and carbonate dissolution, ion exchange, incongruent dissolution of plagioclase and pyrite oxidation are some of the processes conditioning the composition of groundwater in the wetland. The

data obtained allow a better understanding of the behaviour of these highly vulnerable ecosystems, and are useful in order to develop sustainable management guidelines for the water resources.

Keywords: coastal wetland; hydrochemistry; hydrogeomorphological units.

Introducción

Los humedales costeros son ambientes geohidrológicos que se caracterizan por presentar grandes variaciones tanto espaciales como temporales en la dinámica y química del agua subterránea [1]. En ellos, los patrones y variaciones del flujo subterráneo son controlados por las fluctuaciones de la marea, el balance hídrico local (evapotranspiración-precipitación), la descarga de agua subterránea desde los sectores más continentales, la geometría y las propiedades hidráulicas de los sedimentos que los constituyen, así como también por su geomorfología [2, 3, 4, 5]. A su vez, los procesos geoquímicos que regulan la química del agua y las características ambientales de estos humedales tienen también una fuerte dependencia de dichas variables [6, 7].

El desarrollo socioeconómico de las áreas costeras hace que muchos humedales sean alterados por el hombre. Modificaciones hidrológicas ocasionadas por la acción antrópica tales como la construcción de rutas y terraplenes, la agricultura, las extracciones mineras, la instalación de industrias y urbanizaciones, han disminuido considerablemente la extensión de los humedales costeros en todo el mundo [8 - 15].

El sector litoral de Bahía Samborombón comprende una zona de humedales que se extiende 180 km a lo largo del estuario exterior del Río de la Plata. En este sector, las oscilaciones del nivel del mar durante el Holoceno, la carga sedimentaria del Río de la Plata y la deriva litoral han creado una vasta planicie costera que actualmente conforma al humedal (Fig. 1). Varias unidades geomorfológicas pueden distinguirse en la planicie costera la cual se forma sobre depósitos loessicos de edad Pleistocena [16]. En las partes más continentales afloran sedimentos correspondientes a una antigua llanura de marea la cual presenta su mayor extensión en el sector sur donde limita con una espiga arenosa. Limitando la llanura de marea en el sector centro norte intercalan cordones de conchillas que se disponen paralelos a la actual línea de costa y constituyen geoformas positivas del relieve. Por su parte en el sector sur de la llanura de mareas se depositan sobre ella pequeños mantos arenosos. Ambientes de marisma se desarrollan actualmente en toda la zona costera los cuales cubren una franja cercana a 500 m en el sector norte que se ensancha hasta más de 15 km en el sector sur (Fig. 1).

El clima es templado húmedo con precipitaciones anuales medias cercanas a 1000 mm y donde la evapotranspiración real promedia los 800 mm. Los balances hídricos muestran excesos hídricos entre abril y octubre y déficit entre noviembre y marzo [17].

La planicie costera comprende las cuencas bajas de los ríos Samborombón y Salado que drenan una extensa región de llanura continental loéssica ubicada al oeste de la planicie costera. Ambos ríos desembocan en el Río de la Plata en la parte central de la bahía, estando el río Salado drenado por dos canales (canal 15 y canal Aliviador). En el sector sur del humedal, donde la planicie costera adquiere su mayor extensión, el drenaje de los excesos hídricos es evacuado a la bahía por el canal 2 y el canal El Palenque que desembocan en el río Ajó, el cual funciona como un gran canal de marea (Fig. 1).

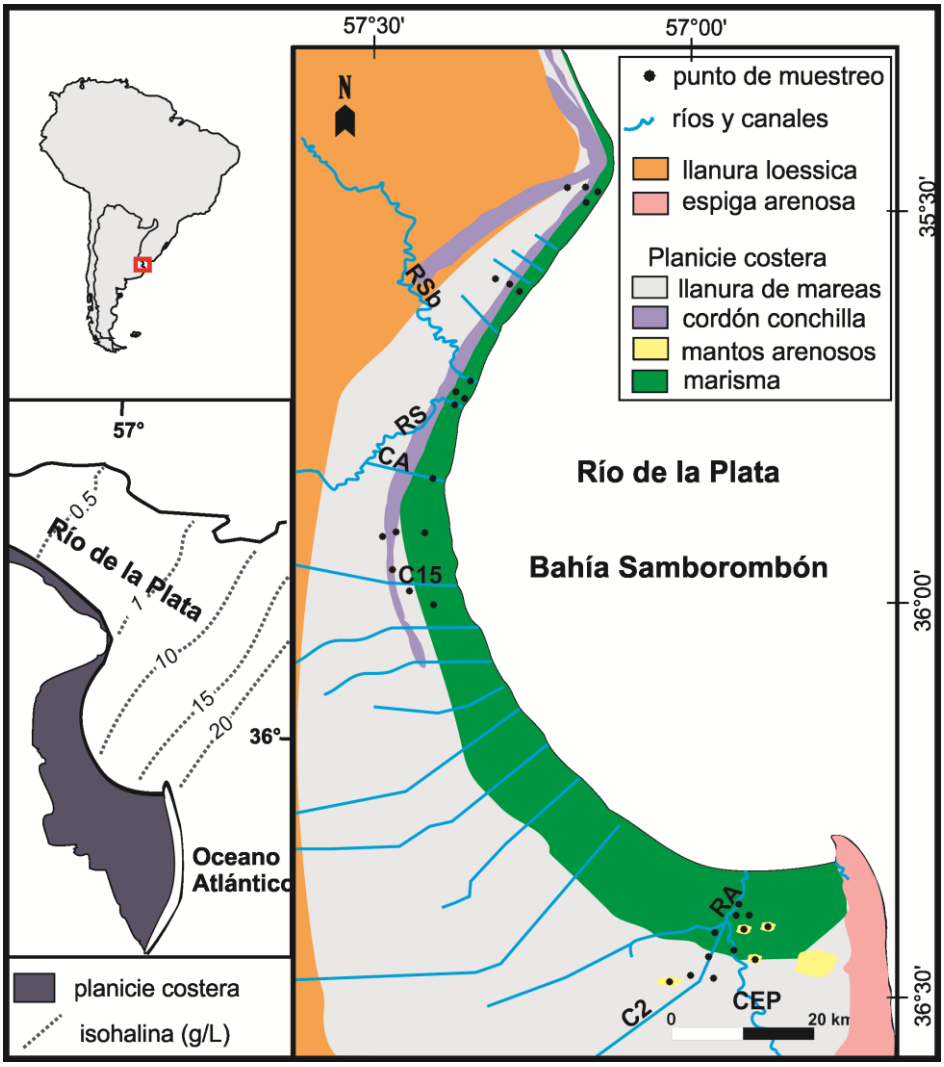


Figura 1. Ubicación del área de estudio y unidades geomorfológicas. Donde RSb: río Samborombón, RS: río Salado, CA: canal Aliviador, C15: canal 15, C2: canal 2, CEP: canal El Palenque y RA: río Ajó.

Por su parte, el Río de la Plata tiene un régimen micromareal semidiurno y recibe en el estuario exterior la influencia del agua marina que ingresa como cuña salina desde el océano. Esto ocasiona la existencia de un gradiente salino dentro del estuario (Fig. 1) registrándose las mayores salinidades (próximas a 20 g/L) en el extremo sur de la bahía, mientras que en el extremo norte el valor promedio es de 1 g/L [18].

Estas variaciones espaciales en la geología y geomorfología del litoral de la bahía sumadas a los cambios en el comportamiento mareal del Río de la Plata a lo largo del estuario exterior determinan que existan distintas características hidrológicas dentro del humedal. El propósito de este trabajo fue determinar los procesos geohidrológicos y geoquímicos que condicionan la composición del agua subterránea en los distintos ambientes del humedal de Bahía Samborombón.

Metodología

El área de estudio comprende a la planicie costera del Río de la Plata en el sector litoral de la Bahía Samborombón. En ella se efectuó un estudio de los principales ambientes geomorfológicos en base a imágenes satelitales, cartas topográficas y relevamientos geológicos con el fin de identificar unidades hidrogeomorfológicas. Posteriormente se diseñó una red de monitoreo de agua subterránea la cual consta de puntos de medición de niveles y muestreo de agua en las distintas unidades hidrogeomorfológicas. Los puntos de monitoreo corresponden a perforaciones de exploración someras (4 m de profundidad) efectuadas con barreno manual, las cuales cuentan con filtro continuo de PVC y prefiltro de grava silícea bien seleccionada. Dentro de la red de monitoreo también se definieron puntos de medición de nivel y muestreo de agua superficial en los principales ríos del área.

Durante la realización de las perforaciones se efectuaron muestreos de sedimento con el fin de determinar la composición mineralógica. Los sedimentos fueron examinados bajo lupa binocular y se seleccionaron las muestras para su determinación mineralógica a partir de difracción de rayos x (DRX) y su observación en microscopio electrónico de barrido (MEB). Las determinaciones de DRX se llevaron a cabo con un equipo Phillips X'pert Pro y las observaciones con MEB se efectuaron con un equipo JEOL, modelo JSM 6360 LV.

Las mediciones de niveles se realizaron con sondas manuales y con registradores continuos. Los muestreos de agua se efectuaron en marea baja seleccionándose sólo algunos sitios para el muestreo durante la pleamar. La conductividad eléctrica y pH se midieron en campo, mientras que en las muestras extraídas se determinaron iones mayoritarios (HCO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+) e isótopos ambientales ($\delta^{18}O$ y δ^2H). El muestreo, preservación y procedimientos analíticos se realizaron de acuerdo con los métodos estándares [19].

Las relaciones isotópicas, $\delta^{18}O$ y δ^2H, se midieron de acuerdo a [20, 21] utilizando un espectrómetro de masas Finnigan MAT Delta S. Los resultados se expresan como δ (‰) utilizando de referencia V-SNOW [22] siendo las incertidumbres analíticas de ± 0,2‰ para $\delta^{18}O$ y de ± 1‰ para δ^2H. La estimación de las variaciones isotópicas por evaporación fue efectuada según el modelo analítico definido por [23], el cual se basa en [24]. Para ello se consideró una concentración inicial igual a la media de la descarga subterránea en la planicie costera y un valor medio de humedad relativa de 0,80 [25].

Los datos de iones mayoritarios e isótopos ambientales de las muestras de agua superficial y subterránea fueron analizados conjuntamente con las característica geológicas y geomorfológicas para estudiar los procesos hidrogeoquímicos e hidrodinámicos del humedal. La composición del agua del estuario y del agua de mar también fueron consideradas para evaluar los procesos relacionados al flujo mareal.

Resultados

En función de las características geomorfológicas, litológicas, hidrodinámicas e hidroquímicas cuatro unidades hidrogeomorfológicas son reconocidas: llanura de marea, cordones de conchilla, mantos arenosos y marisma. A continuación se describen dichas características, así como también la de los principales cursos de agua superficial del humedal.

Llanura de marea

La llanura de marea se encuentra actualmente fuera del ciclo mareal y está compuesta por sedimentos limo arcillosos en los que intercalan capas más arenosas a veces con delgados niveles de conchilla. En ellos se reconocen granos de cuarzo, plagioclasa sódica, carbonatos (en concreciones, cementos y fragmentos de conchillas), arcillas de tipo caolinita, mortmorillonita y concreciones de hierro - manganeso.

El nivel freático se encuentra entre 4,5 y 3,5 m snm en los sectores más continentales y disminuye a 2,8 m snm hacia la bahía donde se produce la descarga del flujo subterráneo. Los antiguos canales de marea funcionan como zonas deprimidas donde el nivel freático aflora y también se acumula el agua de las lluvias. La densidad de los antiguos canales de marea aumenta considerablemente en el sector sur donde tienden a formar pequeños cuerpos de agua superficial principalmente en los periodos de excesos hídricos.

La composición del agua subterránea muestra variaciones espaciales en relación al contenido de iones mayoritarios. La llanura de marea del sector centro norte presenta salinidades entre 380 y 964 mg/L. El Na^+ es el catión dominante (hasta 12.09 meq/L) siendo escasas las concentraciones de Ca^{2+}, Mg^{2+} y K^+ las cuales tienen valores máximos de 0,75, 1,43 y 0,40 meq/L respectivamente. El anión dominante es el HCO_3^- (hasta 13.03 meq/L) seguido por Cl^- (hasta 3,97 meq/L) y SO_4^{2-} (hasta 1,44 meq/L) (Tabla I). En los gráficos de relaciones iónicas, las muestras de esta unidad son las que presentan mayores variaciones con valores de Na^+/Cl^- entre 2,55 y 13,56, Mg^{+2}/Cl^- entre 0,17 y 1,61 y Ca^{+2}/SO_4^{-2} entre 0,77 y 2,25 (Fig. 2). Se observan también leves excesos de Na^+ y deficiencias en Ca^{+2} y Mg^{+2} con valores próximos a la recta 1:1 (Fig. 3a).

En la llanura de marea del sector sur las salinidades son superiores alcanzando valores de 15010 mg/L. Los iones dominantes son Na^+ y Cl^- los cuales presentan contenidos medios de 144,19 y 156,22 meq/L respectivamente. Las concentraciones medias de los restantes iones mayoritarios son de 22,03 meq/L para SO_4^{2-}, 21,96 meq/L para Ca^{2+}, 19,00 meq/L para Mg^{2+}, 17,85 meq/L para HCO_3^- y 2,61 para K^+ (Tabla I). Las relaciones iónicas estudiadas tienen valores próximos a los del agua de mar (Fig. 2), registrándose leves excesos de Na^+ y deficiencias en Ca^{+2} y Mg^{+2} con valores próximos a la recta 1:1 (Fig. 3a).

Para el total de las muestras de la llanura de marea los contenidos isotópicos varían entre -4,5 y -6,6 para $\delta^{18}O$ y entre -20 y -42 para δ^2H, observándose una distribución en torno a la recta meteórica (Fig. 3b). En general se aprecia una tendencia al enriquecimiento isotópico sin aumento en el contenido en Cl^- (Fig. 3c).

Cordones de conchilla

Los cordones de conchilla son geoformas positivas que se disponen paralelos a la costa con anchos que varían entre 50 y 120 m. Los sedimentos que los componen son principalmente fragmentos de conchilla y arenas cuarzosas, reconociéndose también plagioclasas y concreciones de carbonatos. En algunos sectores intercalan niveles de arcillas de escaso espesor (menor a 0,7 m).

Tabla I. Estadísticos de datos químicos agua subterránea.

	STD mg/L	pH	HCO_3 meq/L	SO_4 meq/L	Cl meq/L	Ca meq/L	Mg meq/L	Na meq/L	K meq/L
llanura de mareas centro norte									
media	602	7,40	7,97	0,75	1,84	0,62	0,92	8,65	0,36
max	964	7,88	13,03	1,44	3,97	0,75	1,43	12,09	0,40
min	380	7,18	4,50	0,31	0,69	0,50	0,71	5,44	0,31
desvío	251	0,33	3,64	0,49	1,50	0,12	0,34	3,01	0,05
llanura de mareas sur									
media	14457	7,40	17,85	22,03	156,22	21,96	19,00	144,19	2,61
max	15010	7,50	21,09	26,44	158,22	23,95	19,99	149,20	2,92
min	13904	7,30	14,60	17,61	154,22	19,96	18,02	139,19	2,30
desvío	553	0,10	3,24	4,41	2,00	2,00	0,99	5,00	0,31
cordón conchilla									
media	257	7,48	4,79	0,75	0,89	0,58	1,26	4,28	0,31
max	343	7,76	6,65	2,04	1,58	0,90	2,88	5,79	0,60
min	209	7,37	2,97	0,19	0,50	0,30	0,39	1,48	0,20
desvío	53	0,16	1,46	0,68	0,37	0,27	0,94	1,57	0,16
mantos arenosos									
media	7984	7,42	10,79	16,97	81,87	28,06	11,60	67,12	3,87
max	20777	7,90	16,60	50,39	228,32	71,86	50,02	174,42	8,18
min	759	7,00	2,56	1,64	4,71	2,00	0,49	6,18	0,31
desvío	8162	0,35	4,56	22,65	91,71	30,10	19,63	66,54	3,08
marisma centro norte									
media	8844	7,16	10,55	40,89	192,87	4,33	13,51	222,75	3,42
max	23500	7,51	22,04	65,17	446,12	6,09	32,00	482,82	7,19
min	1360	6,90	3,82	8,37	23,72	1,40	1,88	28,16	0,80
desvío	7330	0,23	6,21	22,82	148,10	1,70	10,16	159,37	2,11
marisma sur									
media	21856	7,26	17,77	29,44	256,12	46,75	30,60	223,45	3,93
max	34760	7,80	24,80	67,69	424,60	95,81	52,98	364,29	6,01
min	4052	6,60	9,80	5,45	24,82	2,20	2,06	50,02	0,90
desvío	12085	0,47	5,47	23,67	157,73	43,00	19,61	127,63	1,94

La alta permeabilidad de los sedimentos favorece los procesos de infiltración del agua de lluvia, dando lugar a zonas de recarga preferencial. La morfología positiva de los cordones y la capacidad de almacenar el agua de las lluvias hacen que esta unidad hidrogeomorfológica forme lentes de agua dulce por sobre las unidades más salinas (llanura de marea y marisma). El nivel freático oscila entre 3,0 y 5,0 m snm y la superficie freática tiende a acompañar a la topografía del cordón siendo el flujo subterráneo desde las partes más elevadas hacia la llanura de marea o marisma adyacente.

El agua subterránea es de baja salinidad con valores medios de 257 mg/L. Los iones dominantes son el HCO_3^- (con valores medios de 4,79 meq/L), el Na^+ (con valores medios de 4,28 meq/L) y en menor proporción el Ca^{+2} (con valores medios de 1,26 meq/L), siendo la concentración media de los restantes iones mayoritarios inferiores a 1 meq/L (Tabla I). Al igual que en la llanura de mareas del sector centro norte, las muestras de los cordones de conchilla presentan un rango amplio en los valores de las relaciones iónicas. La relación Na^+/Cl^- varía entre 0,93 y 11,38, Mg^{+2}/Cl^- entre 0,49 y 2,72 y Ca^{+2}/SO_4^{-2} entre 0,44 y 2,56 (Fig. 2), observándose también leves excesos de Na^+ y deficiencias en Ca^{+2} y Mg^{+2} con valores próximos a la recta 1:1 (Fig. 3a).

Los contenidos isotópicos varían entre -5,0 y -5,8 para $\delta^{18}O$ y entre -24 y -35 para δ^2H, agrupándose las muestras próximas a la recta meteórica (Fig. 3b) presentando una tendencia al enriquecimiento isotópico sin aumento en el contenido en Cl^- (Fig. 3c).

Mantos arenosos

Los mantos arenosos son delgadas acumulaciones eólicas de escasa extensión areal (0,5 km^2 en promedio) compuestos por arenas finas principalmente de composición cuarzosa. El nivel freático se encuentra entre 2,5 y 3,0 m snm acompañando la superficie freática a la topográfica. Al igual que los cordones de conchilla constituyen zonas de recarga preferencial a partir de la infiltración del agua de lluvia, no obstante su escaso espesor hace que no constituyan una fuente de agua dulce. Esto se refleja en las salinidades, las cuales presentan valores entre 759 mg/L en los mantos de mayor espesor y 20777 mg/L en los más delgados. En todos los casos los iones dominantes son Cl^- y Na^+ con valores entre 4,71 y 228,32 meq/L y entre 6,18 y 174,42 meq/L respectivamente, ocurriendo el incremento en estos iones con una relación Na^+/Cl^- próxima a 1.La relación Mg^{+2}/Cl^- registra en todas las muestras valores próximos a 0,1, mientras que Ca^{+2}/SO_4^{-2} registra mayores variaciones con valores entre 1,18 y 3,20 (Fig. 2). De las muestras analizadas sólo una presenta leves excesos de Na^+ y deficiencias en Ca^{+2} y Mg^{+2} (Fig. 3a).

Los contenidos isotópicos varían entre -4,8 y -5,2 para $\delta^{18}O$ y entre -30 y -40 para δ^2H, agrupándose las muestras próximas a la recta meteórica (Fig. 3b). En el gráfico de $\delta^{18}O$ en función de Cl^- se observa que el aumento en Cl^- anteriormente descripto ocurre sin un enriquecimiento isotópico (Fig. 3c).

Marisma

La marisma se extiende a lo largo de la costa actual del Río de la Plata como una franja cuyo ancho varía de 0,5 km en el sector norte de la bahía, a 6 km en el centro y cerca de 15 km en el sector sur. Es un área topográficamente baja (menos de 1,5 m snm) que es inundada periódicamente por la marea. Está compuesta por sedimentos predominantemente limo arcillosos que presentan en sectores capas arenosas. Los componentes minerales de la fracción limo arenosa son cuarzo, plagioclasa básica y carbonato de calcio de origen orgánico (conchillas). Las arcillas suelen tener colores verdosos indicativos de condiciones reductoras en las que se ha determinado la presencia de pirita. La característica más distintiva de la marisma es la presencia de cangrejales los cuales dominan en la parte central y sur de la bahía.

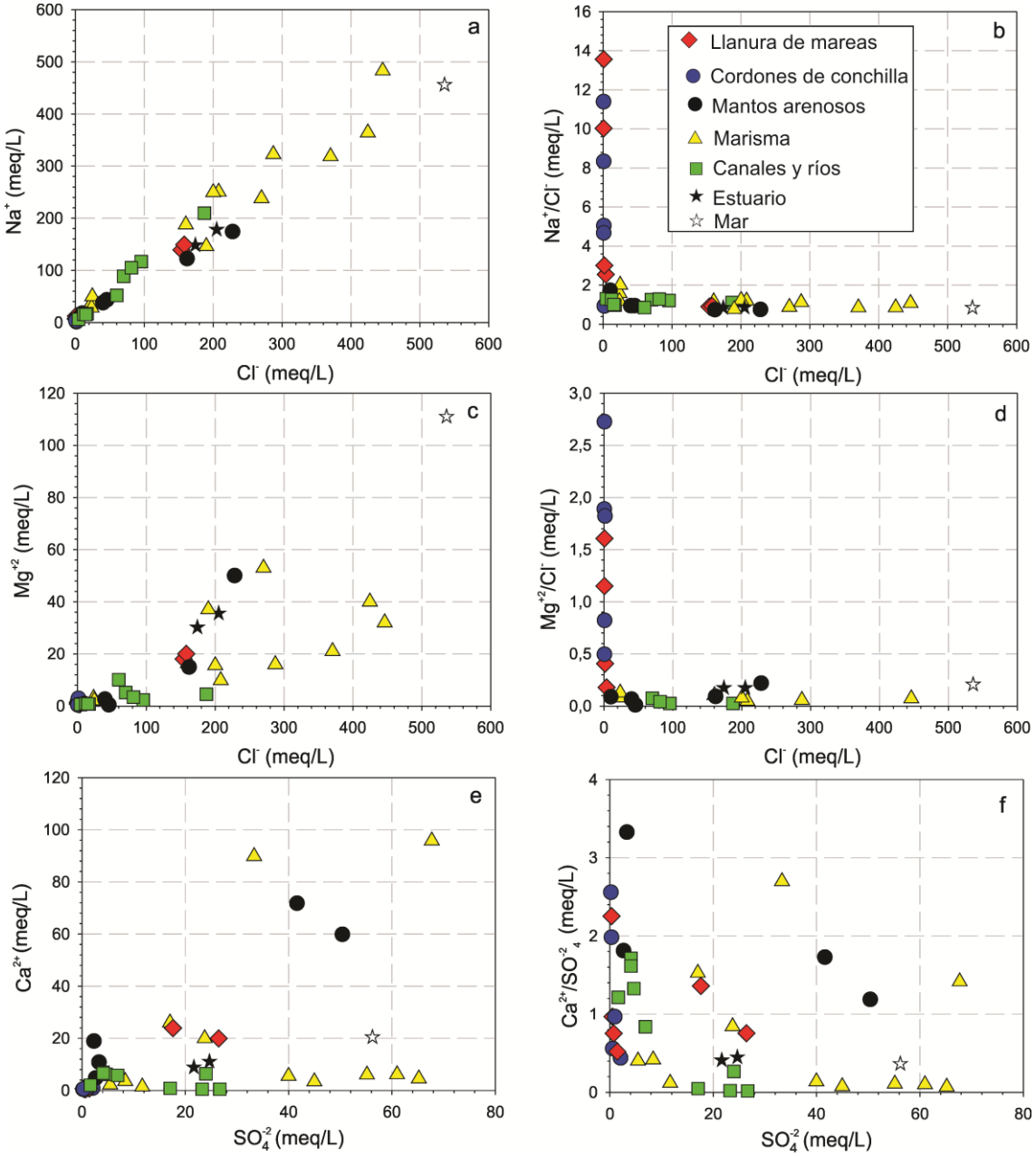


Figura 2. Relaciones iónicas.

El nivel freático se encuentra próximo a la superficie con un flujo regional hacia el estuario, sin embargo la inundación de la marisma por la marea ocasiona la infiltración del agua mareal y periódicamente el flujo subterráneo es modificado. En periodos de gran evaporación el agua mareal puede evaporarse totalmente y formar precipitados de yeso – anhidrita y halita en la superficie de los sedimentos.

El agua subterránea es salina con valores que aumentan desde el norte hacia el sur al igual que ocurre con la salinidad del estuario. En la marisma del sector centro norte, la salinidad varía entre 1360 y 23500 mg/L, mientras que en el sector sur lo hace entre 4053 y 34760 mg/L. En todos los casos los iones dominantes son Cl^- y Na^+ registrándose que el incremento en estos iones ocurre con una marcada tendencia hacia composiciones similares a

las del agua de mar y valores de Na^{+}/Cl^{-} próximos a 1. Una tendencia hacia composiciones marinas puede observarse también en la relación entre Mg^{+2} y Cl^{-} aunque menos marcada. Gran parte de las muestras presentan valores de Ca^{+2}/SO_4^{-2} inferiores a 1 alcanzando en algunos casos contenidos de SO_4^{-2} superiores a los del agua de mar (Fig. 2).

En relación a los isótopos estables, las muestras de la marisma registran valores entre -4,9 y -1,8 para $\delta^{18}O$ y entre -18 y -30 para $\delta^{2}H$, observándose que estas muestras se desvían de la recta meteórica y se ubican en torno a la recta de evaporación y/o mezcla con el agua de mar (Fig. 3b). Asimismo, se aprecia que el incremento en Cl^{-} anteriormente mencionado ocurre sin enriquecimiento isotópico (Fig. 3c).

Cursos superficiales

Los ríos Samborombón y Salado desembocan en la parte central de la bahía luego de drenar extensas áreas de llanura loessica. Las salinidades determinadas en marea baja son de 3701 mg/L para el río Samborombón, mientras que para el río Salado y principales canales de drenaje del mismo oscila entre 4770 y 6950 mg/L (Tabla II). Mediciones de campo obtenidas en marea alta muestran un aumento en la salinidad producto de la propagación de la marea del estuario en los cursos. En ambos ríos los iones dominantes son Cl^{-} y Na^{+} registrándose al igual que en la marisma un incremento en estos iones asociado a valores Na^{+}/Cl^{-} próximos a los del agua de mar. Valores similares a las del agua de mar también presentan las relaciones Mg^{+2}/Cl^{-} y Ca^{+2}/SO_4^{-2} (Fig. 2).

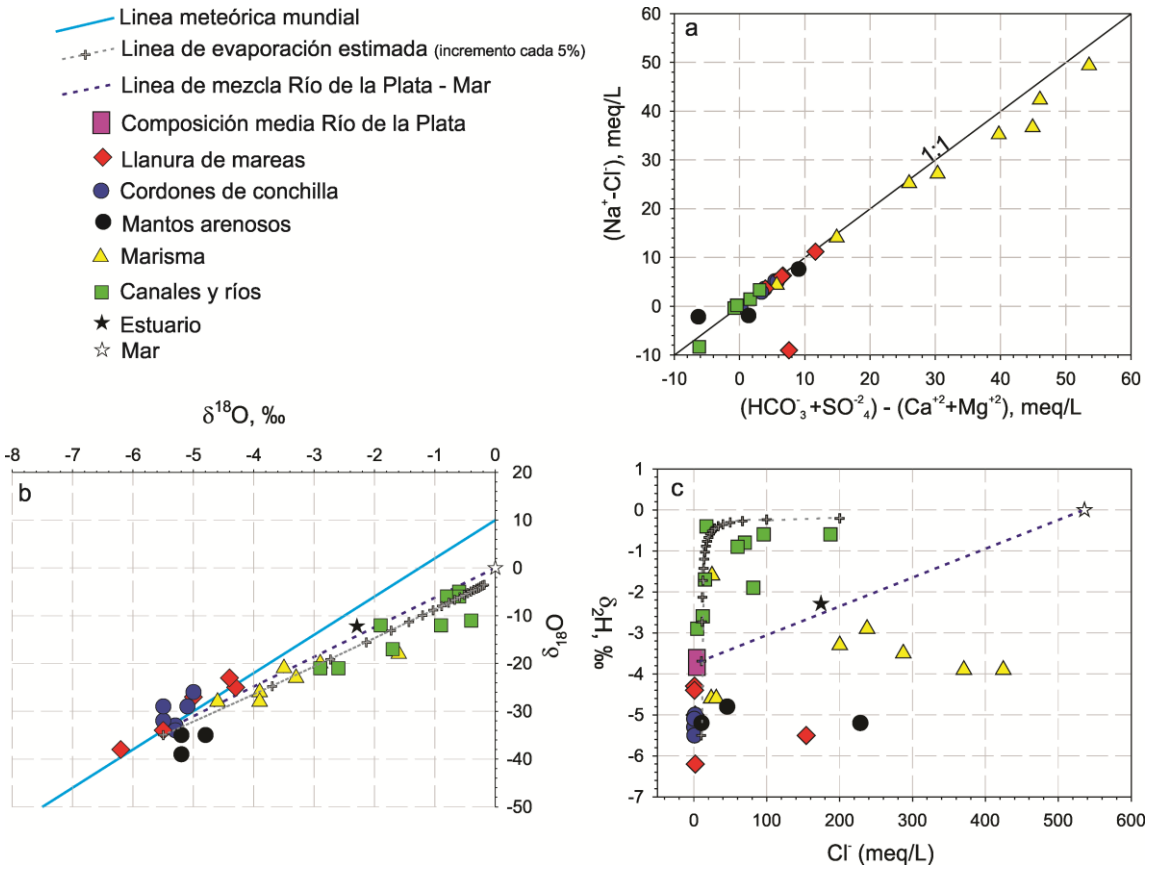


Figura 3. Relaciones iónicas e isotópicas.

El sector sur del humedal es drenado principalmente por el canal El Palenque que desemboca en el río Ajó, este último de carácter intermareal. Al río Ajó también desemboca el canal 2 que trae los excedentes hídricos de la llanura continental ubicada al suroeste del humedal. La desembocadura de ambos canales en el río es controlada por compuerta, que a su vez impiden el ingreso del flujo mareal desde el río hacia los canales.

El canal El Palenque en la zona próxima a su desembocadura en el río Ajó tiene agua con salinidades cercanas a 2000 mg/L donde dominan los iones Cl^- (17,24 meq/L) y Na^+ (16,88 meq/L) por sobre el resto de los iones mayoritarios. El canal 2 tiene normalmente agua dulce (menos de 1000 mg/L) aunque puede salinizarse levemente en el sector de compuertas. Los iones dominantes también son Cl^- y Na^+ sin embargo aquí las concentraciones son menores con valores entre 4,71 y 12,33 meq/L para Cl^- y entre 6,18 y 15,66 meq/L Na^+. El río Ajó tiene salinidades de 1864 mg/L en el sector próximo a la desembocadura de los canales que aumenta a 5316 mg/L en el tramo medio (Tabla II). No obstante mediciones realizadas en distintos periodos muestran que su salinidad es muy variable producto del flujo mareal que ingresa desde el estuario, manteniendo siempre un gradiente salino que aumenta hacia la bahía. En general las muestras de los canales en el sector de desembocadura en el río Ajó, así como el río Ajó tienen relaciones Na^+/Cl^- y Mg^{+2}/Cl^- similares a las del agua de mar, mientras que Ca^{+2}/SO_4^{-2} tiende a ser superior (Fig. 2).

Para el conjunto de muestras de agua superficial se registran valores de $\delta^{18}O$ entre -0,5 y -3 y de δ^2H entre -3 y -22 observándose que las mismas se alinean en torno a la recta de evaporación y/o mezcla con el agua de mar (Fig. 3b). En el gráfico de $\delta^{18}O$ en función de Cl^- las mayor parte de las muestras siguen la tendencia descripta por la curva de evaporación teórica desviándose en algunos casos levemente hacia la de mezcla con el agua de mar (Fig. 3c).

Discusión

Los resultados obtenidos permiten visualizar variaciones en la química del agua subterránea contenida en las distintas unidades hidrogeomorfológicas del humedal, lo que evidencia que distintos procesos ocurren en cada una de ellas.

Tabla II. Datos químicos de agua superficial.

	STD	pH	HCO_3^-	SO_4^{-2}	Cl^-	Ca^{+2}	Mg^{+2}	Na^+	K^+
superficial centro norte	mg/L		meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L
Río Samborombón	3710	7,85	9,31	17,07	70,10	0,80	5,20	88,69	1,70
Río Salado (canal 15)	6410	7,99	6,37	23,28	187,26	0,49	4,49	209,70	1,99
Río Salado (canal)	4770	7,96	7,84	23,99	95,66	6,39	2,30	116,79	1,90
Río Salado	6950	7,74	2,74	26,67	81,52	0,44	3,40	105,09	1,90
superficial sur									
canal 2	759	7,90	2,56	1,64	4,71	2,00	0,58	6,18	0,31
canal 2	1809	8,30	5,49	4,66	12,33	6,19	0,91	15,66	0,46
canal El Palenque	2046	7,60	2,93	4,08	17,24	6,99	0,82	16,88	0,74
Río Ajó	5316	7,70	2,82	6,91	60,08	5,79	10,12	51,76	1,48
Río Ajó	1864	7,70	2,92	4,08	15,32	6,59	0,82	15,49	0,69

En la llanura de marea y cordones de conchilla el contenido isotópico del agua subterránea con valores similares a los de la recta meteórica evidencia que el agua de la lluvia infiltra y recarga a estas unidades hidrogeomorfológicas. Si bien las relaciones iónicas son similares en estas unidades el contenido salino es variable (Fig. 2 y Tabla I) y esto se debe a distintos procesos que ocurren en la interacción entre el agua y los sedimentos.

En el sector centro norte de la llanura de mareas y cordones de conchilla dominan aguas bicarbonatadas sódicas. Su composición química puede explicarse por procesos de disolución de $CO_{2(g)}$ y de carbonatos, intercambio iónico y disolución incongruente de plagioclasa [25].

El agua de lluvia que infiltra disuelve el $CO_{2(g)}$ generando iones HCO_3^- y Ca^{+2} (ecuación 1).

$$H_2O + CO_{2(g)} + CaCO_3 \longleftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad (1)$$

Este proceso ocurre durante la infiltración en la zona no saturada o en los sectores más superficiales de la zona saturada producto de la interacción con el $CO_{2(g)}$ contenido en los poros del sedimento, el cual procede de la atmósfera y/o de la descomposición de la materia orgánica del suelo. El pH también es un factor que condiciona la disolución de carbonatos. El agua de lluvia con pH levemente ácido favorece la disolución mientras que en el agua subterránea el pH tiende a aumentar ocasionando la precipitación de carbonatos cuando se alcanzan valores cercanos a 8,2. No obstante los pH obtenidos en las muestras de agua fueron en todos los casos inferiores a 8 (Tabla I).

La dominancia de iones Na^+ en el agua puede explicarse por procesos de intercambio catiónico. Los excesos de Na^+ y deficiencias de Ca^{+2} y Mg^{+2} registradas en las muestras de agua subterránea de estas unidades hidrogeomorfológicas presentan una relación 1:1 (Fig. 3a), característica que evidencia el intercambio de iones Ca^{+2} y Mg^{+2} de la solución por iones Na^+ adsorbidos en la fracción arcillosa del sedimento según la ecuación 2 [26].

$$X-Na + Ca^{2+} \longleftrightarrow X-Ca + 2\,Na^+ \qquad (2)$$

En función de la mineralogía obtenida por DRX otro proceso que contribuiría con iones Na^+ al agua subterránea es la hidrólisis incongruente de plagioclasa básica [27] según las ecuaciones 3 y 4.

$$\underset{\text{Albita}}{2NaAlSi_3O_8} + 2CO_2 + 11H_2O \longleftrightarrow \underset{\text{Caolinita}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4} + 2Na^+ + 2HCO_3^- + 4H_4SiO_4 \qquad (3)$$

$$\underset{\text{Albita}}{2NaAlSi_3O_8} + Mg^{2+} + 4H_2O \longleftrightarrow \underset{\text{Montmorillonita}}{2Na_{0.5}Al_{1.5}Mg_{0.5}Si_4O_{10}(OH)_2} + 2Na^+ + 4H_4SiO_4 \qquad (4)$$

El agua subterránea de los cordones de conchilla presenta contenidos salinos inferiores a los de la llanura de mareas. Esto se debe a que en los cordones de conchilla el agua de lluvia puede infiltrar fácilmente debido a alta permeabilidad de sus sedimentos. Por otra

parte, la morfología de los cordones junto con la alta permeabilidad de los sedimentos hace que el flujo subterráneo sea más rápido respecto del de la llanura de marea y en consecuencia menor la interacción química entre el agua y los minerales del sedimento. En consecuencia es de esperar que el contenido iónico del agua subterránea (reflejado en los valores de salinidad) sea menor en los cordones de conchilla. En los datos presentados en este trabajo el contraste en salinidades es poco notorio. No obstante, muestreos efectuados en periodos de déficit, con poca recarga de las precipitaciones, la llanura de marea registra agua clorurada sódica con salinidades considerablemente mayores a las de los cordones [28].

En el sector sur la llanura de marea es más extensa que en el sector centro norte y el flujo subterráneo es muy lento debido al escaso gradiente hídrico (menor a 10^{-4}). Esto ocasiona una mayor interacción agua sedimento favoreciendo en el agua subterránea la adquisición de iones disueltos, lo que explica su composición clorurada sódica y elevada salinidad [29]. Asociados a este sector de la llanura de marea se encuentran los mantos arenosos que si bien conforman una unidad hidrogeomorfológica de permeabilidad media a alta donde el agua de lluvia infiltra y se acumula en forma de lente, su salinidad es generalmente elevada. Esto se debe a que son geoformas de reducida extensión y espesor, y entonces el agua dulce almacenada en ellos es escasa y tiende a salinizarse con el agua salina de la llanura de marea adyacente.

En la marisma los contenidos isotópicos y las relaciones iónicas Na^{+}/Cl^{-} y Mg^{+2}/Cl^{-} con tendencia hacia el agua de mar, evidencian que la química del agua está estrechamente relacionada a los flujos mareales. Durante la pleamar el agua del océano ingresa como cuña salina en el estuario exterior del Río de la Plata inundando periódicamente la marisma. Durante la inundación el agua mareal infiltra incorporándose al agua subterránea de la marisma. Si bien los sedimentos de la marisma son de media a baja permeabilidad, las madrigueras de los cangrejales (Fig. 4a) constituyen macroporos que facilitan la rápida infiltración del agua mareal [4]. Procesos de evaporación y de aporte de la descarga de agua subterránea desde la llanura de marea adyacente también participan en la química del agua subterránea de la marisma tal como se observa en la distribución de las muestras en el gráfico de $\delta^{2}H$ en función de $\delta^{18}O$ (Fig. 3b). La disolución de sales presentes en la superficie de los sedimentos aporta también iones al agua subterránea, proceso que queda demostrado por el aumento en la concentración de Cl^{-} sin enriquecimiento isotópico [30] registrado en las muestra de esta unidad hidrogeomorfológica (Fig. 3c). La precipitación de estas sales se produce cuando el agua mareal que inunda la marisma se acumula en superficie y es evaporada totalmente dando lugar a la precipitación de yeso-anhidrita y halita (Fig. 4 b y c, [31]). Las lluvias y los posteriores flujos mareales disuelven estas sales (ecuación 5 y 6) cuyos iones se incorporan al agua subterránea. Esta disolución explica el aumento en los contenidos de Cl^{-}, Na^{+}, SO_4^{-2} y Ca^{+2}, no obstante excesos de SO_4^{-2} se registran en el agua subterránea (Fig. 2g y h). Estos excesos en SO_4^{-2} se originan en la oxidación de la pirita sedimentaria (ecuación 7) presente en los sedimentos de la marisma [25].

$$NaCl + H_2O \longleftrightarrow Na^{+} + Cl^{-} \tag{5}$$

$$CaSO_4 + H_2O \longleftrightarrow SO_4^{-2} + Ca^{+2} \tag{6}$$

$$FeS_2 + 15/4O_2 + 7/2H_2O \longleftrightarrow Fe(OH)_3 + 2SO_4^{-2} + 4H^{+} \tag{7}$$

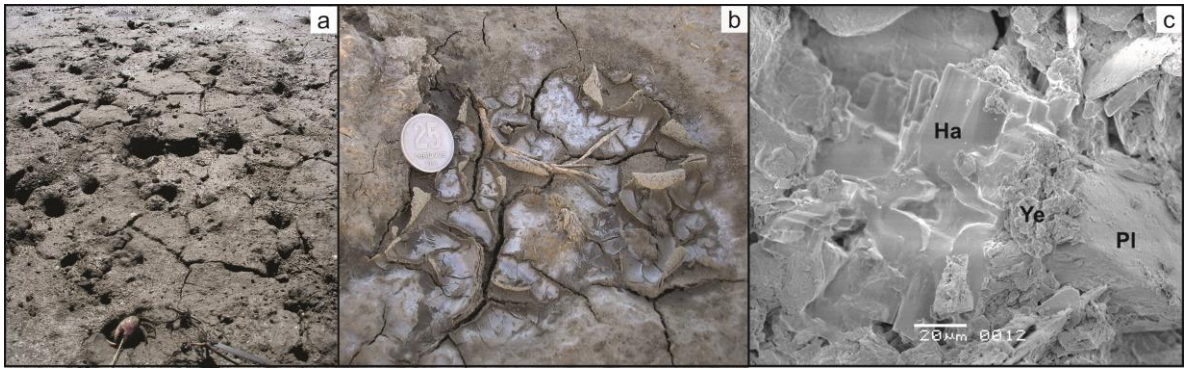


Figura 4. (a) fotografía de cangrejales, (b) precipitados salinos, (C) fotografía con MEB donde Ha es halita, Ye es yeso y Pl es plagioclasa.

Por último, el agua superficial también refleja la influencia mareal desde el estuario. Las relaciones iónicas Na^{+}/Cl^{-} y Mg^{+2}/Cl^{-} similares a las del mar y los contenidos isotópicos en torno a la recta de evaporación – mezcla del agua de mar (Fig. 2 y 3b) demuestran que en el sector de cuenca baja los cursos superficiales reciben el aporte del flujo mareal. Los flujos subterráneos también descargan en los cursos superficiales aportando agua que condiciona su composición química. A estos aportes se suma la evaporación del agua tal como se observa en la distribución de las muestras en el gráfico de $\delta^{18}O$ en función de Cl^{-} (Fig. 3c).

El conjunto de procesos descriptos en el presente trabajo son los principales que regulan la composición química del agua subterránea. No obstante y tal como se describió en la introducción los humedales costeros son ambientes que se caracterizan por su gran variación espacial y temporal. Un detalle de los cambios en estos procesos y de los otros procesos intervinientes se describe con mayor profundidad en otros trabajos [3, 4, 15, 17, 25, 28, 29, 31-36].

Conclusión

En función de las características geomorfológicas, geológicas e hidrológicas pueden reconocerse unidades hidrogeomorfológicas donde distintos procesos geohidrológicos y geoquímicos actúan. Entre ellos, la recarga de la lluvia, la influencia mareal, la disolución de $CO_{2(g)}$ y de carbonatos, el intercambio iónico, la disolución incongruente de plagioclasa y la oxidación de pirita son algunos de los procesos que condicionan la composición del agua subterránea del humedal.

La geoquímica del agua subterránea en humedales de Argentina es un tema aun poco desarrollado. Los datos aportados en este estudio y en los trabajos precedentes constituyen un avance en el conocimiento de estos ambientes y en la generación de bases de datos a utilizar en la gestión de pautas de manejo sustentable.

Agradecimientos

La autora del trabajo quiere agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y

Tecnológica (ANPCyT) por apoyar sus investigaciones mediante la adjudicación de diversos proyectos.

Referencias

[1] J.T. Anderson & C.A. Davis, Wetland *Techniques*, Springer, Dordrecht, 2013.
[2] F. Montalto, T. Steenhuis & J. Parlange, *J. Hydrol.* 316, 108 (2006).
[3] E. Carol, E. Kruse, J. Pousa & A. Roig, *Hydrogeol. J.* 17, 1727 (2009).
[4] E. Carol, E. Kruse & J. Pousa, *J. Hydrol.* 403, 234 (2011).
[5] M. Alvarez, E. Carol, M. Hernandez & P. Bouza, *J. South Amer. Earth Sci.* 62, 1 (2015).
[6] B. Ladouche & P. Weng, *J. Hydrol.* 314, 22 (2005).
[7] A.B. Moussa, K. Zouari & V. Marc, *Phys. Chem. Earth* 36, 167 (2011).
[8] J.W. Portnoy, *Environ. Manage.* 24, 111 (1999).
[9] J.M. Teal & M.P. Weinstein, *Ecol. Engin.* 18, 607 (2002).
[10] L.L. Weishar, J.M. Teal & R. Hinkle R. *Ecol. Engin.* 25, 231 (2005).
[11] P. Meire, T. Ysebaert, S. van Damme, E. van den Bergh, T. Maris & E. Struyf, *Hydrobiologia* 540, 1 (2005).
[12] O. Beauchard, S. Jacobs, T. Cox, T. Maris, D. Vrebos, A. van Braeckel & P. Meire, *Ecol. Engin.* 37, 1849 (2011).
[13] Z. Jia, W. Luo, J. Xie, Y. Pan, Y. Chen, S. Tang & W. Liu, *Agricult. Water Managem.* 100, 9 (2011).
[14] L.B. Huang, J. Bai, B. Chen, K.J. Zhang, C. Huang & P.P. Liu, *Ecol. Informat.* 10, 49 (2012).
[15] E. Carol, F. Braga, E. Kruse & L. Tosi, *Ecol. Engin.* 67, 223 (2014).
[16] E. Fucks, E. Schnack & M. Aguirre, *Rev. Asoc. Geol. Argent.* 67, 27 (2010).
[17] E. Carol, F. Braga, C. Da Lio, E. Kruse & L. Tosi, *Environm. Earth Sci.* 74, 5839 (2015).
[18] R. Guerrero, E. Acha, M. Framiñan & C. Lasta, *Continent. Shelf Res.* 17, 727 (1997).
[19] American Public Health Association. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Water Environment Federation, Washington, DC., 1998.
[20] M. Coleman, T. Sheperd, J. Durham, J. Rouse & F. Moore, *Anal. Chem.* 54, 993 (1982).
[21] H. Panarello & C. Paricia, *Rev. Asoc. Geol. Argent.* 34, 31(1984).
[22] R. Gonfiantini, *Nature.* 271 (1978).
[23] R. Gonfiantini, Environmental Isotopes in Lake Studies. En : *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (P. Fritz & J.C. Fontes, Editores), Elsevier, Amsterdam, pp. 13–168, 1986.
[24] H. Craig & L. Gordon, Deuterium and Oxygen Variations in the Ocean and the Marine Atmosphere. En: *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures* (E. Tongiorgi, Editor), CNR Lab. Geol. Nucl., Pisa, pp. 9–130, 1965.
[25] E. Carol, J. Mas Pla & E. Kruse, *Appl. Geochem.* 34, 152 (2013).
[26] E. Carol, E. Kruse, P. Laurencena, A. Rojo & M. Deluchi, *Environm. Earth Sci.* 65, 421 (2012).
[27] B. Kortatsi, *Environm. Geol.* 50, 299 (2006).
[28] E. Carol & E. Kruse, *J. South Amer. Earth Sci.* 37, 113 (2012).

[29] E. Carol, E. Kruse, & J. Mas Pla, *J. Hydrol.* 365, 335 (2009).
[30] W.G. Mook & J.J. De Vries, *Introduction—theory, methods, review. Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications*, IHP-V, Technical Documents in Hydrology, 39. (2000).
[31] E. Carol, M.P. Álvarez & G. Borzi, *Mar. Pollut. Bull.* (2016).
[32] E. Carol, E. Kruse & J. Pousa, *Environm. Geol.* 54, 95 (2008).
[33] E. Carol, E. Kruse & A. Roig, *Hydrol. Sci. J.* 55, 754 (2010).
[34] E.Carol, W. Dragani, E. Kruse & J. Pousa, *Continent. Shelf Res.* 49, 25 (2012).
[35] E. Carol, E. Kruse & E. Tavani, *J. South Amer. Earth Sci.* 34, 26 (2012).
[36] E. Carol, E. Kruse & M. Tejada, *J. Coast. Res.* 65, 1098 (2013).

Manuscrito recibido el 29 de marzo de 2016.
Aceptado el 29 de abril de 2016.

Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat., tomo 67 (2015): 41-62.

PROPIEDADES FOTOSENSIBILIZADORAS DE β-CARBOLINAS: DAÑO AL ADN EN CONDICIONES INTRA- Y EXTRA-CELULARES

Franco M. Cabrerizo [a,], M. Micaela Gonzalez [a], Mariana Vignoni [b], M. Paula Denofrio [a] y Rosa Erra-Balsells [c]*

[a] Instituto de Investigaciones Biotecnológicas - Instituto Tecnológico de Chascomús (IIB-INTECH), Universidad Nacional de San Martín (UNSAM) - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Intendente Marino Km 8.2, CC 164, (B7130IWA) Chascomús, Argentina.
Email: fcabrerizo@intech.gov.ar
[b] INIFTA –CONICET, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, calle 47 y 115 (1900) La Plata, Argentina.
[c] CIHIDECAR - CONICET, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pabellón 2, 3p, Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina.

Resumen

En este trabajo se presenta un análisis comparativo de la capacidad que muestran ciertas ß-carbolinas (ßCs) de inducir daño fotosensibilizado en el ADN. Para ello se realizó un análisis cinético y se caracterizaron los fotoproductos formados. Se compararon los perfiles de daño observados en condiciones extra- e intracelulares y se evaluó el potencial genotóxico de estos alcaloides sobre células eucariotas. Los datos aquí recopilados muestran que las ßCs actúan como fotosensibilizadores en células mamíferas.

Palabras clave: alcaloides; pirido-indoles; foto-oxidación; dímeros de pirimidina; fotosensibilización; especies reactivas del oxígeno.

Abstract

Photosensitizing properties of ß-carbolines: DNA damage in intra- and extra-cellular conditions. In this work, a comparative analysis of the capability of some ß-carbolines (ßCs) to induce damage on DNA upon UVA excitation is shown. A kinetic analysis was performed and the photoproducts generated were characterized. Damage profiles observed under extra- and intracellular conditions were compared and the genotoxic potential of these alkaloids on eukaryotic cells is also evaluated. Data indicate that ß-carbolines act as photosensitizers in mammalian cells.

Keywords: alkaloids; pyrido-indols; photo-oxidation; pyrimidine dimmers; photosensitization; reactive oxygen species.

1. Introducción

Las ß-carbolinas (ßCs) son un grupo de alcaloides cuya presencia ha sido confirmada en una gran diversidad de grupos de organismos filogenéticamente distantes entre sí, tales como: *Rhizaria*, *Alveolata* y *Amoebozoa*, grupos compuestos por organismos protistas, y *Stramenopiles* [1], que incluye organismos como diatomeas unicelulares y algas pardas

pluricelulares. Otros de los grupos de organismos donde se ha confirmado su presencia son *Opisthokonta* (clado de organismos que incluye a coanozoos, hongos y animales) [2-9], *Archaeplastida* (incluye a las algas verdes, rojas y plantas terrestres) [10-14], *Urochordata* (ascidias) [15,16] y *Arthropoda* (incluye insectos, arácnidos, etc.) [17,18].

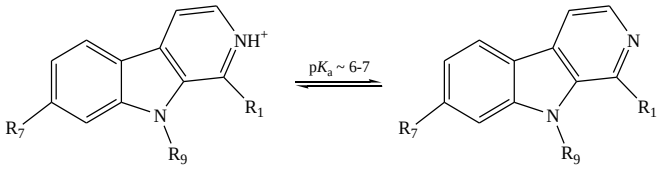
En humanos, la formación de ßCs endógenas está asociada con la condensación de Pictet-Spengler entre indolaminas (por ejemplo, serotonina) y acetaldehído derivado de la ingestión del alcohol [7,19]. La presencia de las ßCs aromáticas en mamíferos se debería a la oxidación de las 1,2,3,4-tetrahidro-ßCs (t-hßCs) por hemo-peroxidasas [20]. Consecuentemente, estos compuestos forman parte constitutiva de órganos, tejidos y fluidos corporales [2-6,8]. Por ejemplo, se describió en orina y leche materna humana la presencia de cantidades de t-hßCs entre 10 y 700 ng/ml. Además, experimentos realizados con lactantes, sugieren que una fracción de las t-hßCs halladas en orina es sintetizada posiblemente por bacterias intestinales [3]. Los niveles basales hallados en los distintos fluidos biológicos varían, considerablemente, dependiendo del tipo de dieta, características medioambientales y hábitos de consumo [4,8]. Así, las ßCs son, también, incorporadas de manera exógena a través de los alimentos y bebidas. Estos alcaloides también están presentes en el humo del cigarrillo y en comidas cocidas ricas en proteínas, lo que refleja su formación por pirólisis a partir del triptófano [21,22].

Dependiendo de su estructura química, las ßCs presentan diferentes funciones biológicas y/o acción bioquímica: antiespasmódicos, sedativos [23], inhibidores enzimáticos (monoamino oxidasa), anticonvulsivantes, ansiolíticos [24,25], antimicrobianos y, en particular, antiparasitarios [26].

Bajo irradiación con luz UVA o visible, algunas ßCs han demostrado ser fotoactivas. En plantas, las ßCs tendrían cierta participación en los mecanismos de defensa, mediados por acción fototóxica contra insectos, gusanos, bacterias, virus y otros agentes invasores [14,27]. Además, se demostró que la capacidad antimicrobiana de estas drogas se incrementa por acción de la radiación UVA (320-400 nm) [28,29]. Por otra parte, ciertos derivados inician procesos fotosensibilizados que causan daños al ADN y sus componentes [30,31]. Por ejemplo, bajo irradiación UVA, *nor*harmano (nHo) y harmano (Ho) pueden causar daño en los cromosomas de células eucariotas [32-34].

En los últimos años se han desarrollado numerosas investigaciones que documentan el envejecimiento y/o muerte celular junto con el desarrollo de tumores y otras patologías asociadas, inducido por la radiación UVA/visible (componente mayoritario de la radiación solar que alcanza la superficie terrestre). En este tipo de procesos, algunos compuestos intracelulares juegan un rol central actuando como fotosensibilizadores endógenos. La absorción de la radiación por parte del fotosensibilizador da lugar a la generación de especies reactivas del oxígeno (ERO), radicales libres u otros fotoproductos tóxicos originando, consecuentemente, daño celular oxidativo. Sin embargo, probablemente debido a la complejidad de los fotosensibilizadores endógenos (en relación a la estructura molecular, vías de formación, mecanismos de acción, etc.), se ha subestimado su importancia en el daño en el tejido vivo.

En este contexto, las ßCs y sus derivados deben ser consideradas como potenciales agentes endógenos y/o exógenos de generación de daño fotosensibilizado. En este trabajo se presentan los principales resultados obtenidos en relación al estudio y evaluación, *in vitro*, de la capacidad fotosensibilizadora de un pequeño grupo de derivados de ßCs (Esquema 1).



Especie protonada **(βCH⁺)** ***Especie Neutra*** **(βCN)**

Nombre (abreviatura)	R_1	R_2	R_7	R_9
*nor*Harmano (nHo)	-H	-H	-H	-H
9-Metil-*nor*Harmano (9-Me-nHo)	-H	-H	-H	0
Harmano (Ho)	0	-H	-H	-H
9-Metil-Harmano (9-Me-Ho)	0	-H	-H	0
Harmina (Ha)	0	-H	0	-H
9-Metil-Harmina (9-Me-Ha)	0	-H	0	0

Esquema 1. Estructura química de las ßCs investigadas en este trabajo. Se representa, además, el único equilibrio ácido-base que tiene lugar en solución acuosa, en el intervalo de pH comprendido entre 3 y 11.

2. Materiales y Métodos
2.1. General

2.1.1. β-Carbolinas. nHo, Ho y Ha (*Sigma-Aldrich*), con una pureza superior al 98 %, por lo cual se utilizaron sin posterior purificación. 9-Me-nHo y 9-Me-Ho sintetizados y purificados siguiendo los protocolos previamente publicados en la literatura [35].

2.1.2. ADN. Los estudios cinéticos de fotosensibilización se realizaron usando el plásmido *pGEM-3z*, de 2743 pares de bases (pb) (Lab. Promega). El plásmido se propagó en *Escherichia coli* JM109 y se purificó luego de 12 horas de crecimiento utilizando el *kit* comercial *Plasmid Maxi kit* (*Qiagen*). Luego de eliminar los lisados bacterianos por centrifugación, se colocó el sobrenadante en una columna de intercambio aniónico en la que el ADN plasmídico se une selectivamente en condiciones de bajo pH y baja salinidad. Se removió el ARN, proteínas, metabolitos y otras impurezas de bajo peso molecular por elución con un *buffer* de salinidad intermedia y, finalmente, se obtuvo el plásmido ultrapuro eluyendo con un *buffer* de alta salinidad. La remoción de sales y la concentración del ADN se realizaron por precipitación con isopropanol y posterior centrifugación. El grado de pureza del extracto de ADN se estimó a partir del cociente A_{260}/A_{280}. Para el ADN doble hebra en soluciones de alta pureza se espera una relación ≥ 1,8. Todos los extractos obtenidos en este trabajo arrojaron valores comprendidos entre 1,90 y 1,99, indicando la presencia de escaso contenido residual de proteínas.

En el caso del análisis de los fotoproductos, se utilizó el bacteriófago PM2, de 10000 pb, provisto por el Dr. Epe (Universidad de Mainz, Alemania).

2.1.3. Enzimas. Endonucleasa de restricción *EcoRI* (*Invitrogen*), SOD (*Sigma*), catalasa (*Sigma).* La formamidopirimidina ADN glicosilasa (proteína *Fpg*) [36] se aisló de *E. coli* (cepa

JM105) conteniendo el plásmido pFPG230. Las enzimas *Endonucleasa IV* y *T4 endonucleasa V* fueron parcialmente purificadas desde un superproductor inducible (cepa de *E. coli* 32480, que contiene el plásmido ptac-denV) provisto por L. Mullenders, Leiden. Todas las endonucleasas de reparación fueron testeadas sobre modificaciones de referencia (timina glicoles inducidos por OsO_4, sitios apurínicos formados en condiciones de bajo pH y dímeros de pirimidina obtenidos por irradiación con luz UV de 254 nm) utilizando las mismas condiciones aplicadas en los ensayos, para asegurar que las modificaciones correctas sean reconocidas y que no tengan lugar incisiones en lugares sin modificaciones [37].

2.1.4. Otros reactivos utilizados. Reactivos para buffers: Tris, Tris-HCl, ácido bórico, EDTA, glicerol, azul de bromofenol, fosfato monobásico de potasio (*Sigma)*, acetato de sodio, ácido acético, hidróxido de potasio (*Sigma-Aldrich*). Para el revelado de las electroforesis se utilizó bromuro de etidio (*Sigma*). En los estudios con secuestradores de Especies Reactivas de Oxígeno (EROs) se utilizaron alcohol furfurílico (*Riedel-de Haën*) e isoporpanol (*Merk*).

2.1.5. Ajuste de pH. Se ajustó el pH de las soluciones acuosas de ßCs mediante el agregado de microgotas de soluciones acuosas de NaOH o HCl, (de concentraciones entre 0,1 y 2,0 M). En los experimentos en los que se utilizó D_2O, los reactivos empleados fueron D_2O (> 99,9 %; *Sigma*), DCl (99,5 %; *Aldrich*) y NaOD (*Aldrich*) en D_2O. Las medidas de pH se realizaron con un pH-metro PHM22O (*Radiometer Copenhagen*) en combinación con un electrodo de pH *Accumet*. El cálculo de pD se realizó utilizando la ecuación pD = pH + 0,4 [38]. En todos los casos, la fuerza iónica fue ~10^{-3} M.

2.2. Fotosensibilización de ADN extracelular: análisis cinético

2.2.1. *Irradiación.* Se utilizó una lámpara *Rayonet* RPR 3500 A ($\lambda^{max}_{emisión}$ 350 ± 15 nm, *Southern N.E. Ultraviolet Co.*) (Sistema de irradiación I) [39]. Se irradiaron soluciones acuosas del fotosensibilizador y la molécula blanco (ADN plasmídico, de concentración 15,5 µg/ml) en presencia de aire y con agitación, en celdas de cuarzo de 0,4 cm de camino óptico a temperatura ambiente. Todos los experimentos se llevaron a cabo utilizando soluciones de fotosensibilizador de igual absorbancia a 350 nm (A = 0,3).

2.2.2. Análisis electroforético del clivaje fotosensibilizado del plásmido pGEM-3z. Luego de su exposición a la luz durante diferentes intervalos de tiempo, se tomaron 10 µl de muestra a los cuales se le agregaron 2 µl de *buffer* de carga (Tris 0,04 M, acetato 0,02 M, EDTA 1 mM, 0,25 % azul de bromofenol, 30 % glicerol, pH 7,2). Las muestras se analizaron mediante electroforesis en gel de agarosa al 0,8 %, en *buffer* TBE (Tris 0,05 M; ácido bórico 0,05 M; EDTA 1 mM). Las bandas de ADN se observaron a través de transiluminación UV (*Hoefer MacroVue UV-20*) con previa tinción de los geles con solución de bromuro de etidio (0,5 µg/ml). Los geles se fotografiaron con una cámara de fotos digital KD120 (*Kodak*) y la intensidad de las bandas se integró usando el software *Kodak Dig. Sci. 1D* (*Kodak*). Con el objeto de comparar diferentes calles del mismo o diferentes geles, se llevó a cabo un proceso de normalización. Brevemente, la intensidad de cada banda se dividió por la suma de las intensidades de todas las bandas presentes en la misma columna [40]. También se tuvo en cuenta la menor intercalación del bromuro de etidio en el ADN superenrollado, dividiendo la correspondiente intensidad por el factor 0,8 [41].

2.2.3. Análisis de la contribución de EROs en el fotoclivaje del ADN plasmídico.

Secuestro del $HO^{\bullet}$: se irradiaron soluciones mezclas de ßC y ADN plasmídico en presencia de isopropanol 50 mM, sustancia que presenta una alta reactividad con radicales hidroxilo, disminuyendo así su concentración durante el experimento. Los resultados del análisis electroforético se compararon con aquellos obtenidos en ausencia de este secuestrador.

Secuestro del $O_2^{\bullet-}$: en este caso, las irradiaciones se realizaron en presencia de 100 U/ml de la enzima Superóxido Dismutasa (SOD). Estos experimentos se realizaron en dos diferentes condiciones de pH: 4,8 y 10,0. Al igual que en el caso anterior, los resultados del análisis electroforético se compararon con aquellos obtenidos en ausencia de SOD.

Investigación de la presencia del $^1O_2$: para el estudio de la producción fotoinducida de ($^1O_2$) se llevaron a cabo dos estrategias: *(i)* Comparación de la fotólisis continua en H_2O y D_2O: Las soluciones de ßC y ADN plasmídico se prepararon en H_2O y D_2O. Pares de ambos tipos de soluciones se irradiaron en las mismas condiciones experimentales. Se evaluó el efecto de la presencia de D_2O comparando los resultados del análisis electroforético de las irradiaciones efectuadas en los dos medios. *(ii)* Irradiaciones en presencia de secuestradores de $^1O_2$: se utilizó como secuestrador el alcohol furfurílico (1 mM) el cual posee una alta reactividad con el $^1O_2$ [42]. Se compararon los resultados del análisis electroforético con aquellos obtenidos en ausencia de dicho secuestrador.

2.3. Fotosensibilización de ADN extracelular: caracterización de los fotoproductos

2.3.1. Irradiación. Se colocaron soluciones acuosas de pH controlado (10 mM KH_2PO_4, NaCl 50 mM, pH 7,4) de las diferentes ßCs y de ADN del bacteriófago PM2 (10 µg/ml) tanto en placas de 96 pocillos como en botellas de cultivo. Luego se irradiaron las muestras utilizando una lámpara Philips HPW 125W ($\lambda^{max}_{emisión}$ 365 ± 20 nm) durante 20 min (dosis de 30 kJ/m^2). Para evitar su calentamiento durante la irradiación, se colocaron las placas sobre un baño de agua-hielo. (Sistema de irradiación II).

2.3.2. Cuantificación de las modificaciones sensibles a endonucleasas fotoinducidas en PM2. Para este fin se usó el método de relajación de ADN descripto en la literatura [43]. Brevemente, la preparación de las muestras de ADN para la electroforesis se precedió de los siguientes pasos: *(i)* precipitación con una mezcla etanol/acetato de sodio, *(ii)* 30 min de incubación a –20 °C, *(iii)* 30 min de centrifugación a 14000 rpm a 4 °C, *(iv)* lavado con etanol, *(v)* 10 min de centrifugación a 14000 rpm y 4 °C y *(vi)* redisolución en *buffer* BE1 (20 mM Tris-HCl, pH 7,5, 100 mM NaCl, 1 mM EDTA).

Se incubó una alícuota de 0,2 µg del ADN modificado en 20 µl de *buffer* BE1, durante 30 min a 37 °C con 10 µl de *buffer* BE1 (para la determinación de cortes en una cadena, CSC) o con una de las siguientes endonucleasas de reparación: proteína *Fpg y endo. IV* (ambas 3 µg/ml en *buffer* BE1) y *T4 endo. V* (3 µg/ml en *buffer* BE15 (20 mM Tris-HCl, pH 7,5, 100 mM NaCl, 15 mM EDTA).

Las reacciones se detuvieron con 10 µl de *buffer* de frenado con 2 % de dodecil sulfato de sodio y las muestras se transfirieron a un gel de agarosa 0,8 % para realizar la electroforesis. El revelado de los geles y detección de las bandas de ADN se realizó usando un transiluminador UV (*BioRad Gel Doc 1000*) previa tinción de los geles con bromuro de etidio durante 20 min. Los geles se fotografiaron con una cámara digital KD120 (*Kodak*).

La fluorescencia correspondiente a las formas relajada (*Rel*) o superenrollada (*Se*) del ADN permitió calcular *(i)* el número de CSC, o bien, *(ii)* si la incubación con una endonucleasa de reparación precedió a la electroforesis, el número de CSC y modificaciones sensibles a endonucleasa (MSE). Dicho número se calculó mediante la ecuación:

$$CSC = -\ln [(1{,}43\ Se) / (1{,}43\ Se + Rel)] \quad (1)$$

donde CSC son los cortes en una simple cadena por molécula de bacteriofago (10^4 pb), *Se* y *Rel* son las intensidades de las formas superenrollada y relajada, respectivamente y 1,43 es el factor de corrección por la diferente intercalación del bromuro de etidio en la forma *Se* del PM2 con respecto a la forma *Rel*. Se asume una distribución de Poisson para los CSC. Para la obtención del perfil de daño, se corrigieron los datos teniendo en cuenta el número de modificaciones en ADN no tratado.

2.3.3. Rol de las EROs en el perfil de daño. En estos experimentos, las irradiaciones se llevaron a cabo en presencia de SOD (2 mg/ml) y catalasa (315 U/ml), en forma individual y conjunta, con el fin de investigar el rol de las especies H_2O_2 y $O_2^{\bullet-}$, y en D_2O para estudiar el rol del $^1O_2$ en el perfil de daño fotoinducido en el ADN. Luego de las irradiaciones, se llevó a cabo la determinación de CSC y modificaciones sensibles a *Fpg*, como se explicó en párrafos precedentes.

2.4. Fotosensibilización de ADN intracelular: ensayo de elución alcalina

Se irradiaron (sistema II) cultivos de células V79, en crecimiento exponencial, en medio *buffer* PBSCMF (137 mM NaCl, 2,7 mM KCl, 8,3 mM NaH_2PO_4, 1,5 mM KH_2PO_4, pH 7,4) en presencia de diferentes concentraciones de ßC. Luego de la irradiación se lavaron las células y se adicionó medio de cultivo. Para la cuantificación de las modificaciones en el ADN intracelular, se usó el método de elución alcalina modificado para el tratamiento combinado con endonucleasas descripto en la literatura [43,44]. Brevemente, se determinaron las modificaciones oxidativas a cada enzima de reparación (Tabla I) a partir de la incubación del ADN celular con cada endonucleasa inmediatamente después de la lisis celular. La cuantificación de CSC se realizó a partir de las muestras sin tratamiento enzimático. El número de modificaciones sensibles a las glicosilasas se obtuvo sustrayendo la cantidad total de CSC determinada en cada caso. Para la calibración del método se usó la pendiente de la curva de elución obtenida a partir de material genético proveniente de células irradiadas con rayos γ (6 Gy = 1 CSC/10^6 bp) [45]. El nivel basal de daño se descontó restando la pendiente de los controles (células no tratadas).

Tabla I. Reconocimiento de modificaciones en el ADN por enzimas de reparación.

Enzima de reparación	Modificaciones reconocidas en el ADN
Formamidopirimidina glicosilasa de *E. coli* (*Fpg*)	8-OxoG, FapyG, FapyA, sitios AP, 2,2,4-triaminooxazolona
T4 endonucleasa V (bacteriofágica) (*T4 endo. V*)	Dímeros de pirimidina, ciertos tipos de sitios AP
Endonucleasa IV de *E.coli* (*Endo. IV*)	Sitios AP

2.5. Ensayos de fototoxicidad

Se irradiaron (sistema II), durante 20 min, células V79 en presencia de diferentes concentraciones de ßC. Para cada concentración se prepararon dos botellas de cultivos independientes. Luego del tratamiento de irradiación, se lavaron las células y una de las botellas se trató, inmediatamente, con tripsina y se contaron (Beckman Coulter Counter Z2) las células, mientras que el conteo de células en la otra botella se realizó luego de 48 h de incubación (con medio fresco, libre de ßC). El factor de proliferación se calculó a partir del cociente entre el número de células contadas a las 48 h y el número de células contadas a tiempo 0.

2.6. Ensayo de micronúcleos

Se irradiaron (sistema II) células V79 en presencia y en ausencia de ßC en PBSCMF *buffer*. Las células se lavaron y se incubaron inmediatamente en medio de cultivo durante 24 h. Se fijaron ≈1 x 10^5 células en una porta objetos y se trataron con metanol durante 1 h a –20°C. Los preparados se tiñeron con bisbenzimida (Hoechst 33258; 1 µg/ml en PBSCMF, 60 s). Luego se examinó, por microscopía de fluorescencia, la presencia de micronúcleos sobre un total de 1000 células por cada experimento.

3. Resultados y discusión

En solución acuosa, en el intervalo de pH comprendido entre 4 y 11, las ßCs poseen un único equilibrio ácido-base con valores de pK_a comprendidos entre 7 y 8 (Esquema 1) [46-49]. Por lo tanto, en condiciones fisiológicas de pH (7,4) ambas especies ácido-base coexisten en solución. Recientemente, se demostró que cada especie ácido-base de las ßCs presenta, individualmente, un comportamiento fotofísico y fotoquímico diferente [50-53]. Consecuentemente, es lógico esperar que la capacidad fotosensibilizadora de estos alcaloides también presente una dependencia con el pH.

En este contexto, para evaluar esta propiedad fotoquímica de cada especie ácido-base de cada ßC se realizaron todos los experimentos en dos condiciones específicas de pH: 4,8 y 10,0, en las cuales predomina en más de un 99 % la especie protonada (ßCH^+) y la especie neutra (ßCN) del alcaloide, respectivamente. De manera complementaria, para evaluar el comportamiento fotodinámico de estos alcaloides en condiciones de pH fisiológico, se realizaron experimentos a pH 7,4.

3.1. Análisis cinético del clivaje fotosensibilizado del ADN

Para conocer el rol de cada una de estas formas en el clivaje fotosensibilizado del ADN, se irradiaron soluciones acuosas, equilibradas en aire, de las cinco ßCs estudiadas (nHo, Ho, Ha, 9-Me-nHo y 9-Me-Ho) en presencia del plásmido *pGEM-3z* en su forma superenrollada. Con fines comparativos, en todas las soluciones se igualaron las absorbancias (A = 0,3) en la longitud de onda de irradiación. Cada ßC estudiada presenta una marcada absorción de la radiación incidente (Fig. 1).

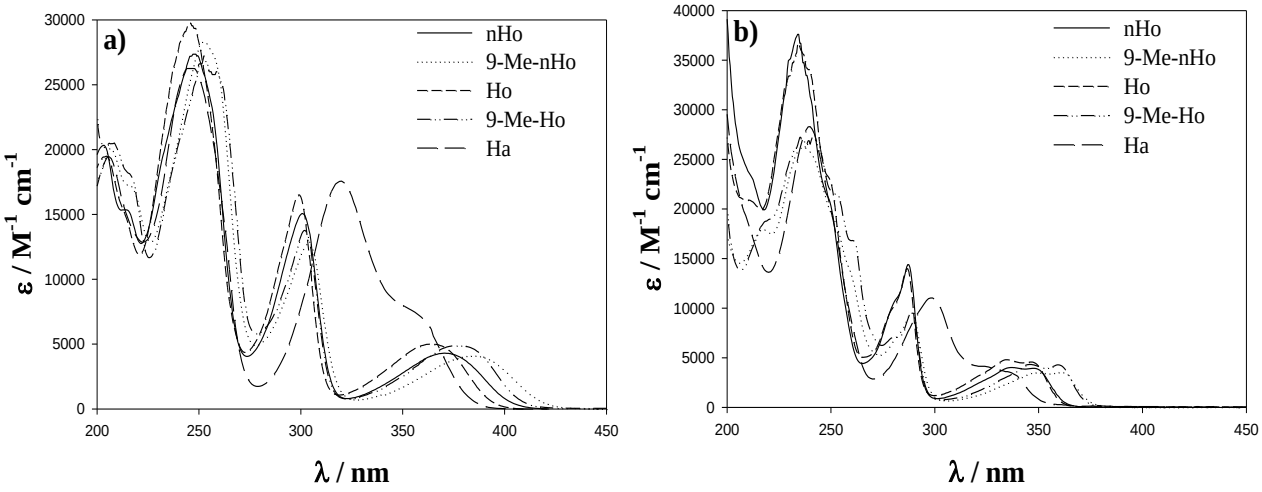


Figura 1. Espectro de absorción UV-visible de las ßCs estudiadas registrados en solución acuosa de pH: (a) 4,8 y (b) 10,0.

El procedimiento seguido para monitorear la cinética del fotoclivaje del ADN plasmídico se basa en que los diferentes topoisómeros del plásmido, es decir, las formas relajada (*Rel*), superenrollada (*Se*) y lineal (*Lin*), poseen diferente movilidad electroforética. La transformación de la forma *Se* en la forma *Rel* del ADN plasmídico ocurre cuando una de las cadenas del topoisómero superenrollado se corta dando lugar, luego, a la conversión espontánea en la forma relajada. Además, si la molécula de ADN circular sufriera un corte en cada una de sus hebras, en posiciones cercanas entre sí, podría transformarse en un plásmido lineal (modelo de Kishikawa [54]).

Experimentalmente, luego de exponer las soluciones mezclas de ßCs y ADN plasmídico durante diferentes intervalos de tiempo a la radiación UVA, se determinó la distribución de los diferentes topoisómeros mediante electroforesis en geles de agarosa (sección 2.2.2). Las reacciones térmicas entre las ßCs y el ADN se descartaron luego de realizar experimentos de control manteniendo los sistemas en la oscuridad. Estos ensayos se llevaron a cabo en diferentes condiciones de concentración, pH y tiempo. En otro conjunto de experimentos de control, se irradiaron soluciones de ADN, a un dado pH, en ausencia de ßCs. En ningún caso se observaron cambios por monitoreo electroforético luego de la irradiación, hecho que descarta los efectos directos de la radiación UVA sobre la molécula de ADN.

Como ejemplo, en la Fig. 2 se presenta la evolución de los diferentes topoisómeros del plásmido en función del tiempo de irradiación, monitoreada electroforéticamente, utilizando $nHoH^+$ como fotosensibilizador. En la última calle de esta corrida, puede observarse la banda correspondiente a la forma lineal del plásmido, obtenida por el tratamiento del mismo con la enzima de restricción *EcoRI*, a modo de control. La imagen correspondiente al gel de agarosa claramente muestra un sustancial decrecimiento en la concentración de la forma superenrollada del plásmido en función del tiempo de irradiación, así como también el incremento en la intensidad correspondiente al topoisómero relajado. Claramente, la forma *Se* del plásmido se convierte, exclusivamente, en la forma *Rel*. Es decir, en estas condiciones de irradiación, no se generan cortes próximos entre sí en cada hélice de la doble cadena, aún luego de tiempos de irradiación relativamente largos. Este comportamiento se observó en los casos de nHo, Ho y los 9-metil derivados, en ambas condiciones de pH. En estos casos, $-d[Se]/dt \approx d[Rel]/dt$, siguiendo el modelo de corte en una simple cadena (CSC) sugerido por

Kishikawa *et al.*[54]. Este modelo supone que el fotoclivaje ocurre esencialmente por ruptura en hebras sencillas distribuidas al azar.

Por su parte, HaH^+ mostró un comportamiento particular. En este caso, además de la presencia de la forma *Rel* del plásmido *pGEM-3z*, se observa la formación del topoisómero *Lin*, a tiempos de irradiación largos (Fig. 2(c)). Este hecho indica que HaH^+ también presenta un perfil de daño correspondiente al modelo de Kishikawa debido a que la aparición de los dos topoisómeros, *Rel* y *Lin*, es consecutiva. Asimismo, pone de manifiesto que la capacidad de daño de este alcaloide es claramente mayor a la de $nHoH^+$ (Figuras 2(a) y (b)). En términos cuantitativos, para un tiempo de irradiación determinado, por ejemplo 50 min, en el caso de $nHoH^+$ se observa un consumo de la forma *Se* de ~50%, mientras que HaH^+ induce una relajación de ~95%. Este hecho se analiza con mayor detalle a lo largo de las siguientes secciones.

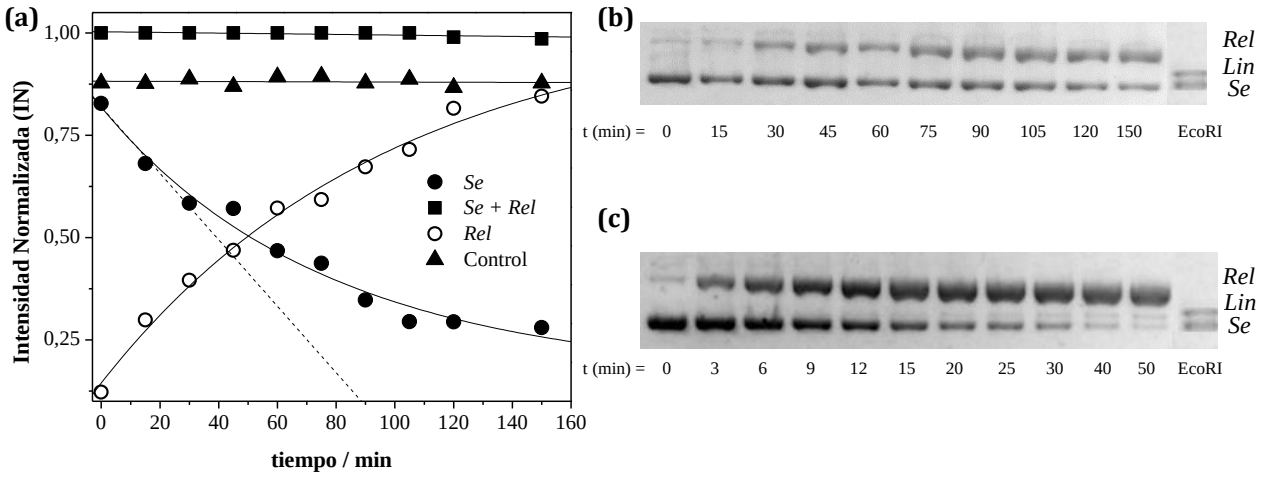


Figura 2. (a) Evolución de la Intensidad de fluorescencia Normalizada (IN) de las formas relajada (*Rel*) y superenrollada (*Se*) del plásmido *pGEM-3z* en función del tiempo de irradiación (λ_{exc} 350 nm), en presencia de $nHoH^+$ (pH 4,8). El control corresponde a la irradiación del plásmido en ausencia de fotosensibilizador. Recta punteada: Ajuste lineal que permite obtener la velocidad inicial de relajación del ADN superenrollado (d[*Se*]/dt). (b) y (c) Soluciones de *pGEM-3z* irradiadas en presencia de $nHoH^+$ y HaH^+, respectivamente.

3.2. Dependencia del foto-clivaje del ADN plasmídico con el pH

Para analizar en forma comparativa la capacidad fotosensibilizadora de las cinco ßCs en estudio, se utilizó como parámetro la velocidad inicial de relajación del ADN superenrollado (d[*Se*]/dt). La misma se calcula a partir de la pendiente del gráfico de la intensidad de fluorescencia normalizada (IN) de la banda correspondiente al topoisómero *Se* en función del tiempo de irradiación (línea punteada en la Fig. 2(a)). En la Fig. 3 se muestra la evolución de la IN de la forma *Se* en presencia de las diferentes ßCs, en ambas condiciones de pH, en función del tiempo de irradiación. Los correspondientes valores del parámetro d[*Se*]/dt se resumen en la Tabla II.

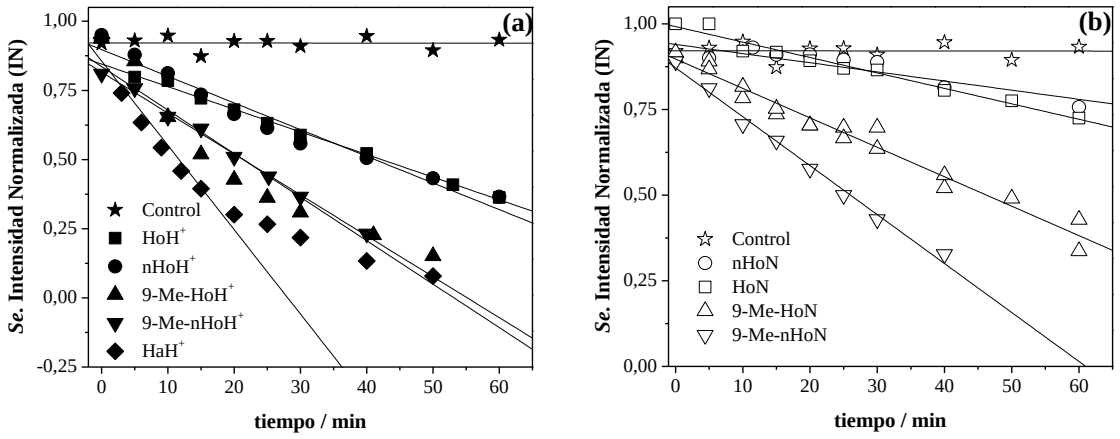


Figura 3. Evolución de la Intensidad de fluorescencia Normalizada (IN) correspondiente a la forma *Se* del plásmido *pGEM-3z* en función del tiempo de irradiación (λ_{exc} 350 nm), utilizando diferentes ßCs como fotosensibilizadores. Los experimentos fueron realizados a pH: (a) 4,8 (ßCH$^+$) y (b) 10,0 (ßCN).

Tabla II. Velocidad de relajación del ADN en soluciones acuosas de pH controlado y equilibradas en aire, irradiadas en presencia de diferentes fotosensibilizadores.

Entrada	Fotosensibilizador[a]	d[Se]/dt [b]	d[Se]/dt [b]
		/ IN min^{-1}	/ IN min^{-1}
		pH 4,8	pH 10,0
1	nHo	–8,2 ± 0,9 10^{-3}	–2,3 ± 0,5 10^{-3}
2	Ho	–8,1 ± 0,8 10^{-3}	–2,4 ± 0,8 10^{-3}
3	9-Me-Ho	–14 ± 1 10^{-3}	–8,6 ± 0,7 10^{-3}
4	9-Me-nHo	–15 ±1 10^{-3}	–14 ± 1 10^{-3}
5	Ha	–35 ± 4 10^{-3}	--c

[a] Irradiación con UVA.
[b] Valor promedio de d[*Se*]/dt obtenido a partir de un conjunto de tres experimentos independientes.
[c] Este experimento no se pudo realizar, en condiciones comparativas, debido a la baja solubilidad de Ha en agua a pH 10,0 (HaN).

Los resultados listados en la Tabla II muestran que la magnitud del daño producido en el ADN plasmídico, luego de la irradiación fotosensibilizada, es mayor cuando las irradiaciones se realizan en condiciones ácidas. Es decir, las formas protonadas, ßCH$^+$, son mejores fotosensibilizadores del ADN que las correspondientes formas neutras (ßCN). Esta tendencia puede ser explicada teniendo en cuenta el comportamiento del estado electrónico excitado de las ßCs en solución acuosa [50,51]. En este tipo de solventes, independientemente de la condición de pH, los principales procesos fotofísicos y fotoquímicos ocurren desde el primer estado electrónico excitado singlete de las formas protonadas ([^{1}ßCH$^+$]*). Por lo tanto, es lógico pensar que los procesos fotosensibilizados también tienen lugar a partir de la especie [^{1}ßCH$^+$]*.

El hecho de que la magnitud del daño fotoinducido sea menor en medio alcalino, concuerda con que en esta condición de pH sólo la fracción de la especie [^{1}ßCN]* que se protona es capaz de dar lugar al proceso fotosensibilizado [55,56].

3.3. Dependencia del foto-clivaje del ADN plasmídico con la estructura química del fotosensibilizador βCs

Los valores de d[*Se*]/dt listados en la Tabla II (entradas 1 a 5) indican que: *(i)* nHo y Ho son las βCs que muestran la menor capacidad de inducir daño fotosensibilizado, *(ii)* los derivados 9-metilados producen un efecto intermedio y *(iii)* Ha es la βC que presenta la mayor capacidad fotosensibilizadora. Estos resultados se pueden resumir indicando el orden creciente de reactividad observada como: nHo ~ Ho < 9-Me-nHo ~ 9-Me-Ho < Ha.

Las diferencias observadas podrían ser consecuencia de muchos factores, tales como: *(i)* la diferencia en la afinidad de unión entre cada βC y la molécula de ADN previamente descripta, *(ii)* una diferencia en la capacidad de producción de EROs bajo irradiación UVA por parte de cada βC, y/o *(iii)* la presencia de vías de reacción adicionales, tales como la formación de dímeros de pirimidina. Cada uno de estos factores se analizará en las secciones siguientes.

3.3.1. Relación entre interacción y daño

Los resultados obtenidos a partir de los estudios de interacción entre βCs y ADN, previamente publicados en la literatura [56], muestran que el patrón (definido en términos de la magnitud de las correspondientes constantes de afinidad, K_G) observado para estos cinco derivados es: $K_G^{nHo} \sim K_G^{Ho} < K_G^{Ha} < K_G^{9\text{-}Me\text{-}nHo} \sim K_G^{9\text{-}Me\text{-}Ho}$. La afinidad relativa de cada βC con la molécula de ADN permite explicar, de manera parcial, la capacidad fotosensibilizadora relativa de estos alcaloides. Concretamente, nHo y Ho son los que presentan menor afinidad al ADN y, consecuentemente, menor capacidad de daño. Sin embargo, este hecho no puede explicar por completo el orden de daño ni la magnitud relativa observados para Ha y los 9-metil derivados (*vide infra*).

3.3.2. Rol de las especies reactivas de oxígeno

Se ha demostrado que, aunque con una muy baja eficiencia, bajo irradiación UVA las βCs son capaces de producir diferentes EROs. En particular, las βCs estudiadas en este trabajo muestran valores de rendimientos cuánticos de producción de oxígeno singlete (Φ_Δ^{aire}) y producción de peróxido de hidrógeno (Φ_{H2O2}) de ~ 0,1-0,2 y ~ 10^{-3}, respectivamente [50,51,53]. No obstante, estas pequeñas cantidades de EROs podrían ser suficientes para producir el clivaje fotoinducido del ADN. Más aún, pensando en su posible confinamiento en un pequeño espacio delimitado, por ejemplo, por una membrana biológica. Por ello, se decidió investigar la posible participación de las EROs en el clivaje fotoinducido del plásmido, recurriendo para tal fin a la estrategia del uso de secuestradores selectivos. Teniendo en cuenta que los valores de rendimientos cuánticos de producción de EROs son similares para todas las βCs, se utilizó el nHo como βC modelo para realizar dichos estudios.

3.3.2.1. Rol del oxígeno singlete ($^1O_2$)

Para determinar qué rol cumple el $^1O_2$ en estas reacciones fotosensibilizadas, se llevaron a cabo dos conjuntos de experimentos: *(i)* comparación de la fotólisis en H_2O y D_2O y *(ii)* irradiaciones en presencia de alcohol furfurílico, un agente capaz de reaccionar selectivamente con esta ERO.

(i) Comparación de la fotólisis en H_2O y D_2O

Este estudio se realizó irradiando bajo idénticas condiciones soluciones de ADN y nHo ácidas y alcalinas, equilibradas en aire, tanto en H_2O como en D_2O. Los resultados del análisis electroforético, presentados en la Fig. 4, muestran que los valores de d[*Se*]/dt obtenidos para ambos sistemas fueron similares, dentro del error experimental. Los valores de d[*Se*]/dt obtenidos en la irradiación en D_2O fueron $-1{,}4 \pm 0{,}5\ 10^{-2}$ IN min^{-1} y $-2{,}3 \pm 0{,}5\ 10^{-3}$ IN min^{-1}, para medio ácido y alcalino, respectivamente.

Puede notarse que, en el caso de los experimentos desarrollados a pH 4,8, se observa un pequeño aumento en la velocidad de relajación del ADN con respecto al experimento realizado en H_2O. En este caso, el valor d[*Se*]/dt es 1,7 veces mayor (Tabla III, entradas 1 y 3). Teniendo en cuenta que este pequeño aumento está muy lejos del aumento de 16 veces esperado para los casos en los que el $^1O_2$ juega el papel principal en las fotorreacciones, estos resultados indican que esta especie reactiva, en ambas condiciones de pH, no está involucrada en la vía principal del fotoclivaje del ADN. Quizás esta ERO participe en una vía secundaria que se ve aumentada al usar D_2O como solvente.

(ii) Irradiaciones en presencia de secuestradores de $^1O_2$

Se llevaron a cabo irradiaciones del sistema ADN / nHo en presencia de alcohol furfurílico 1 mM. En ninguna de las dos condiciones de pH, la velocidad de relajación de ADN se modificó, tal como lo muestra la Fig. 4. Los valores de d[*Se*]/dt obtenidos para las irradiaciones en medio ácido y alcalino fueron, respectivamente, $-7{,}2 \pm 0{,}9\ 10^{-3}$ IN min^{-1} y $-2{,}0 \pm 0{,}5\ 10^{-3}$ IN min^{-1}. Estos resultados apoyan fuertemente aquéllos descriptos en los párrafos precedentes, confirmando que el $^1O_2$ presente en la mezcla de reacción no contribuye significativamente en el proceso de relajación del ADN.

Además, es importante resaltar dos puntos adicionales que soportan la hipótesis de que el $^1O_2$ no participa en el foto-clivaje del ADN. Por un lado, la eficiencia de producción de cada forma ácido-base de las ßCs es similar. Entonces, si el $^1O_2$ dominara la reacción el valor obtenido de d[*Se*]/dt a pH 10,0 debería ser similar al obtenido a pH 4,8. Contrariamente, la velocidad experimental de relajación observada a pH 10,0 es mucho menor que la encontrada a pH 4,8. Por otro lado, García-Zubiri *et al.* han comprobado para otro derivado de ßC su complejación con el ADN y, además, que ésta hace que el cruce intersistemas (CIS) sea menos eficiente y, por lo tanto, decrece la cantidad de $^1O_2$ generada por fotosensibilización [57]. Teniendo en cuenta estos hechos, las propiedades fotosensibilizadoras de las ßCs podrían involucrar otras rutas, además del ataque del $^1O_2$ al ADN.

3.3.2.2. Rol del anión superóxido ($O_2^{\bullet-}$)

Con el fin de averiguar cuál es el papel cumplido por el $O_2^{\bullet-}$ en la fotosensibilización del ADN plasmídico, se llevaron a cabo experimentos en presencia de SOD, que elimina el $O_2^{\bullet-}$ del medio transformándolo en H_2O y O_2. Entonces en su presencia, el fotoclivaje del ADN debería ser menor si el $O_2^{\bullet-}$ contribuyera significativamente al proceso. Los resultados obtenidos muestran que bajo ambas condiciones de pH, las velocidades de relajación observadas son similares con y sin SOD en el medio de reacción (Fig. 4). Los valores de d[*Se*]/dt obtenidos fueron $-7{,}7 \pm 0{,}9\ 10^{-3}$ IN min^{-1} y $-1{,}8 \pm 0{,}5\ 10^{-3}$ IN min^{-1} para las irradiaciones en medio ácido y alcalino, respectivamente. Este hecho sugiere que $O_2^{\bullet-}$ no participa en las principales vías de fotosensibilización estudiadas.

3.3.2.3. Rol del radical hidroxilo (HO•)

La participación de esta especie en los procesos fotosensibilizados estudiados también fue descartada. Los experimentos llevados a cabo en presencia de isopropanol no presentan diferencias significativas con aquellos llevados a cabo en ausencia de este secuestrador específico, como lo muestra la Fig. 4. Los valores de d[*Se*]/dt obtenidos en este caso fueron $-7{,}8 \pm 0{,}8\ 10^{-3}$ IN min^{-1} para las irradiaciones en medio ácido y $-1{,}4 \pm 0{,}5\ 10^{-3}$ IN min^{-1} para las realizadas en medio alcalino.

Los resultados presentados en los párrafos precedentes, indican que las EROs no participan en el clivaje fotosensibilizado del plásmido. La Tabla III resume todos los valores de d[*Se*]/dt obtenidos en las diferentes condiciones experimentales discutidas. Por otra parte, estos resultados tampoco permiten explicar aún la diferencia observada en el daño al ADN que inducen los diferentes alcaloides seleccionados como posibles fotosensibilizadores.

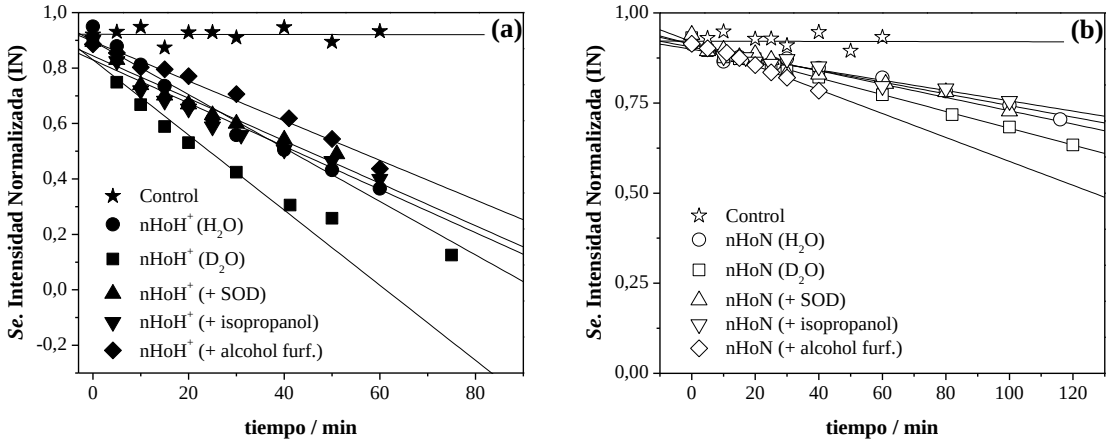


Figura 4. Evolución de la Intensidad de fluorescencia Normalizada (IN) correspondiente a la forma *Se* del plásmido *pGEM-3z* en función del tiempo de irradiación (λ_{exc} 350 nm). Los experimentos fueron realizados en soluciones acuosas del sistema nHo/ADN, equilibradas en aire, en presencia y ausencia de diferentes secuestradores de ERO. (a) pH 4,8 y (b) pH 10,0.

Tabla III. Velocidad de relajación del ADN superenrollado (d[*Se*]/dt) en presencia de nHo como fotosensibilizador, luego de la irradiación con luz UVA.

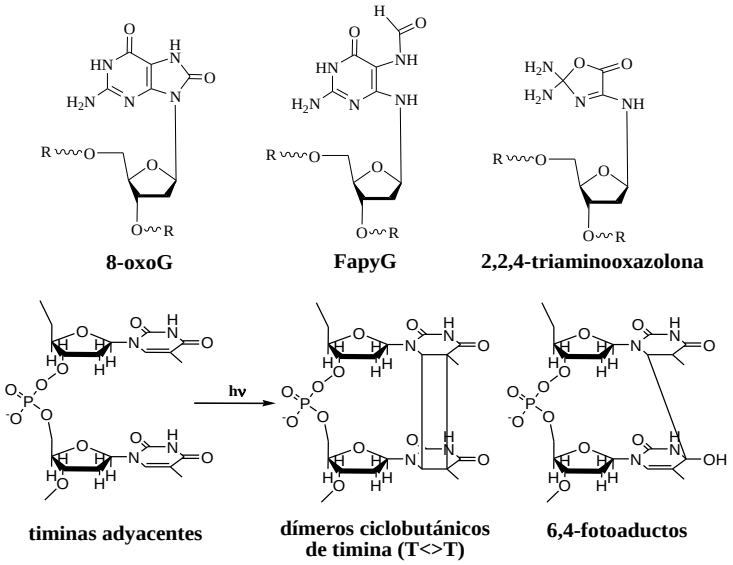
Entrada	Condiciones de reacción	d[Se]/dt /IN min^{-1} [a] pH 4,8	d[Se]/dt /IN min^{-1} [a] pH 10,0
1	nHo (H2O)	$-8{,}2 \pm 0{,}9\ 10^{-3}$	$-2{,}3 \pm 0{,}5\ 10^{-3}$
2	nHo + isopropanol (H2O)	$-7{,}8 \pm 0{,}9\ 10^{-3}$	$-1{,}4 \pm 0{,}5\ 10^{-3}$
3	nHo (D2O)	$-1{,}4 \pm 0{,}5\ 10^{-2}$	$-2{,}3 \pm 0{,}5\ 10^{-3}$
4	nHo + alcohol furfurílico (H2O)	$-7{,}2 \pm 0{,}9\ 10^{-3}$	$-2{,}0 \pm 0{,}5\ 10^{-3}$
5	nHo + SOD (H2O)	$-7{,}7 \pm 0{,}9\ 10^{-3}$	$-1{,}8 \pm 0{,}5\ 10^{-3}$

[a] Valores de d[*Se*]/dt promedio, obtenidos a partir de tres experimentos independientes.

3.4. Fotosensibilización de ADN extracelular: caracterización de los fotoproductos

En las sección anterior se demostró que las EROs no participan activamente en el fotoclivaje del plásmido sensibilizado por las ßCs y que tampoco la diferencia observada en la interacción de estos alcaloides con el ADN puede explicar totalmente el perfil o la tendencia de daño observada (nHo ~ Ho < 9-Me-nHo ~ 9-Me-Ho < Ha). En este contexto, la caracterización de los fotoproductos permite determinar si alguno de estos alcaloides en particular presenta vías de reacción química adicionales (formación de dímeros de pirimidina) que permitan explicar la diferencia en la capacidad fotosensibilizadora observada.

El daño en el ADN producido por fotosensibilizadores puede ser mediado por diferentes mecanismos, a partir de los cuales resultan diferentes tipos de fotoproductos. Se ha demostrado que la transferencia de energía desde el estado triplete de un fotosensibilizador hacia las bases pirimidínicas, llevan a la formación de dímeros de pirimidina [58,59]. Más frecuentemente se observan las oxidaciones fotosensibilizadas. Éstas pueden iniciarse directamente por estados excitados del fotosensibilizador (mecanismo Tipo I, es decir, vía transferencia de electrones o abstracción de hidrógeno fotoinducidas) o mediadas por las EROs, tales como el $^1O_2$ (mecanismo Tipo II) [60]. Ambos tipos de reacciones pueden conducir a la formación de varios fotoproductos del ADN, tales como 7,8-dihidro-8-oxoguanina (8-oxoG), formamidopirimidinas (debidas a la apertura del anillo purínico) y sitios apurínicos o apirimidínicos (sitios AP), entre otros (Esquema 2).



Esquema 2. Estructuras de los fotoproductos más representativos, producidos por el daño al ADN.

En esta sección, se presentarán evidencias de la naturaleza química (estructura) de los fotoproductos del ADN formados luego de su fotosensibilización por diferentes ßCs. Los espectros de absorción UV-visible y emisión fluorescente de las cinco ßCs estudiadas permiten estimar la energía relativa de los estados electrónicos excitados de las mismas. De acuerdo con este último hecho, estas cinco ßCs pueden ser divididas en dos grupos principales: *(i)* grupo I, compuesto por las ßCs con estados electrónicos excitados de baja energía (nHo, Ho y los correspondientes 9-metil derivados); *(ii)* grupo II, representado en nuestro estudio por Ha, la cual posee un estado excitado de mayor energía que las anteriores. Con esta diferenciación in mente, nHo y Ho, por un lado, y Ha, por el otro, estas tres ßCs fueron elegidas como moléculas

representativas de los grupos I y II respectivamente, para llevar a cabo los experimentos que se describen a continuación.

Estos experimentos se realizaron con ADN procedente del bacteriofago PM2 de *Pseudomonas*, el cual posee las mismas características que el ADN plasmídico utilizado en los experimentos cinéticos. Se trata de ADN circular de doble cadena, que puede existir en las formas topológicas lineal, relajada y superenrollada. En este caso se utilizó el sistema de irradiación II (λ_{exc} 365 nm). Los experimentos fueron realizados para las tres diferentes ßCs, en dos condiciones de pH: 5,0 y 7,4.

El monitoreo de la reacción de formación de los fotoproductos del ADN, se realizó también por electroforesis en geles de agarosa, pero con algunas modificaciones con respecto a los experimentos cinéticos antes descriptos. Luego de las irradiaciones, *(i)* las muestras se analizaron inmediatamente por electroforesis para determinar así CSC, o bien, *(ii)* las muestras se pre-incubaron con una serie de enzimas de reparación que reconocen diferentes tipos de daño en el ADN [61,62], para determinar las modificaciones sensibles a endonucleasas, MSE. Dichas enzimas, junto con las modificaciones reconocidas por ellas, se listan en la Tabla I.

3.4.1. Perfil del daño al ADN

El número de CSC y varios tipos de modificaciones estructurales sensibles a endonucleasas de reparación inducidas por las ßCs fotoexcitadas se presentan en la Fig. 5, en la forma de un perfil de daño. Este perfil puede servir como una especie de "huella digital" de las especies o mecanismos directamente responsables del daño [63].

Los resultados muestran que $nHoH^+$ y HoH^+ inducen un perfil de daño caracterizado por un número alto de modificaciones de bases sensibles a *Fpg*. En la Fig. 5(a), sólo se presentan, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para el $nHoH^+$. Los sitios de pérdidas de bases, los cuales son específicamente reconocidos por la endonucleasa IV y los CSC, son generados en una proporción mucho menor. Es importante destacar que en el caso de estas dos ßCs (nHo y Ho), no se produjeron fotodímeros de pirimidina, modificación que es reconocida, junto con ciertos tipos de pérdidas de bases, por la T4 endonucleasa V.

Por su parte, HaH^+ no solamente presenta un rendimiento relativo alto para la generación de CSC y sitios de pérdidas de bases (detectados por la endonucleasa IV), sino que también genera dímeros de pirimidina. La detección de estos dímeros no se hace de manera directa, sino que se hace a partir de la diferencia observada entre el tratamiento donde se agregan conjuntamente las enzimas T4 endonucleasa V y endonucleasa IV, con respecto al tratamiento realizado con la endonucleasa IV sola. Esto se debe a la falta de especificidad de estas enzimas. Tal como se mencionó, la enzima T4 endonucleasa V permite reconocer los sitios donde se forman los dímeros de pirimidina conjuntamente con aquéllos donde hubo ciertos tipos de pérdidas de bases (sitios AP), mientras que la enzima endonucleasa IV sólo permite reconocer sitios AP. Consecuentemente, si el tratamiento combinado con las dos enzimas produce un porcentaje de daño superior al observado en el tratamiento con endonucleasa IV, esto da cuenta entonces de la formación de dímeros de pirimidina, tal como se demuestra claramente en las Fig. 5(c) y (d).

El análisis cinético (Fig. 4) ya sugiere que la magnitud de daño en el ADN producido por HaH^+ es mucho mayor que aquélla observada en el caso de HoH^+ o de $nHoH^+$. Este hecho también se evidencia cuando se comparan los perfiles de daño producidos por HaH^+ y $nHoH^+$, cuando dichos fotosensibilizadores se encuentran en la misma condición de pH y presentan la misma absorbancia a la longitud de onda de excitación (Fig. 5(c) y (e)).

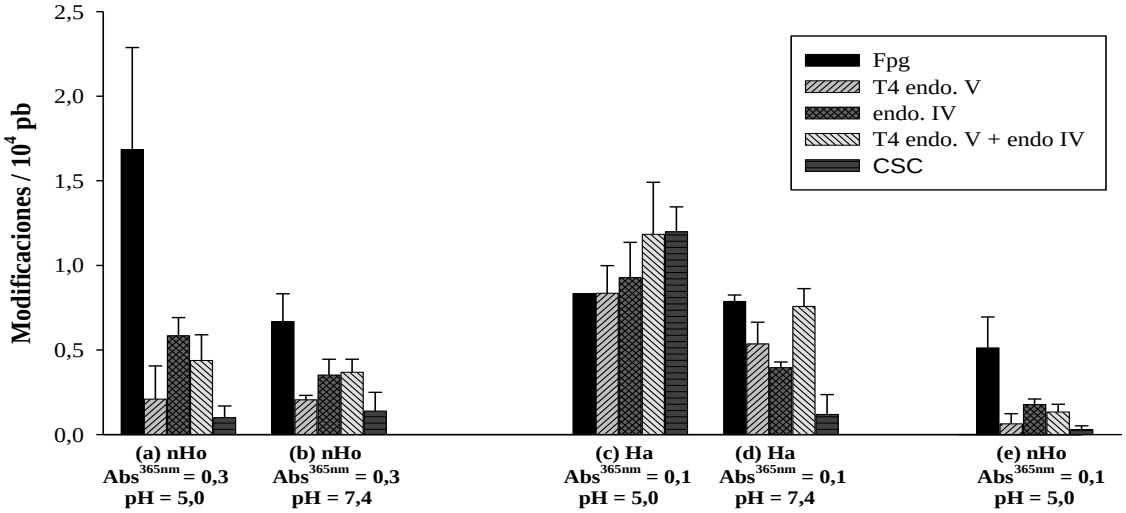


Figura 5. Perfiles de daño al ADN libre de células, producidos por fotosensibilización con nHo y Ha (λ_{exc} 365 nm). Las columnas indican el número de CSC y modificaciones sensibles a distintas endonucleasas. Los datos expuestos representan el promedio de 3-4 experimentos independientes (± D.S.).

3.4.2. Rol de las EROs en el perfil de daño

A partir del análisis cinético descripto en los párrafos precedentes, resultaba evidente que las EROs no cumplen un rol significativo en el mecanismo de daño al ADN. Sin embargo, esta conclusión está basada sólo en los resultados obtenidos de aquellos experimentos en los que se monitoreó la producción de CSC como marcador de daño al ADN. Con el objeto de complementar estos resultados, también fue evaluada la contribución de las diferentes EROs en el perfil de daño al ADN. En este sentido, se desarrollaron experimentos en presencia de superóxido dismutasa y en presencia de catalasa (enzima que cataliza la descomposición del H_2O_2 en O_2 y H_2O) en forma individual y conjunta a pH 7,4. También se realizaron medidas utilizando D_2O como solvente. En este caso, el pD del *buffer* fue ajustado a 7,4, siguiendo el procedimiento descripto en la literatura [64] y la pureza final de este isótopo fue mayor que 96 %. Estos experimentos permitieron investigar el efecto de H_2O_2, $O_2^{\bullet -}$ y $^1O_2$ en el perfil de daño del ADN. Luego de las irradiaciones, se detectaron electroforéticamente los CSC y las modificaciones sensibles a *Fpg*.

Los valores presentados en la Tabla IV demuestran que la participación de estas EROs en el caso de nHo, está excluida debido a la ausencia de influencia de la catalasa, la SOD y el D_2O. Sin embargo, en el caso de Ha, se observó una pequeña variación en los experimentos realizados en D_2O. La magnitud de las modificaciones sensibles a *Fpg* en D_2O fue dos veces mayor que en los experimentos control realizados en H_2O. El hallazgo de que el D_2O afecta principalmente la generación de los sitios sensibles a *Fpg*, pero no a los CSC, está de acuerdo con los resultados previos, indicando que el oxígeno singlete genera mayormente 8-

oxoG y relativamente pocos CSC. Este hecho también indicaría que los CSC y la 8-oxoG son generados, al menos en el caso de Ha, por diferentes mecanismos.

Tabla IV. Efectos de SOD, catalasa y D_2O como solvente en la generación fotosensibilizada de sitios sensibles a *Fpg* en el ADN por βCs a pH 7,4 y λ_{exc} 365 nm.

βC	Número relativo de modificaciones sensible a Fpg (%) en presencia de: [a,b]			
	SOD[c]	Catalasa[d]	SOD + Catalasa	D_2O
nHo	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^2$	$(1,1 \pm 0,4) \times 10^2$	$(1,2 \pm 0,4) \times 10^2$	$(0,8 \pm 0,3) \times 10^2$
Ha	$(1,3 \pm 0,6) \times 10^2$	$(1,2 \pm 0,5) \times 10^2$	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^2$	$(2,1 \pm 0,4) \times 10^2$

[a] Se define el 100 % como el número de sitios sensibles a *Fpg* observados en ausencia de un aditivo. [b] Los valores corresponden al promedio calculado a partir de tres experimentos independientes (± D.S.). [c] 2 mg/ml. [d] 315 U/ml.

3.4.3. Formación de dímeros de timina

Los dímeros de timina (T<>T) son los productos formados, con mayor frecuencia, luego de la absorción directa de radiación UV por parte del ADN. Estas lesiones son iniciadoras de procesos mutagénicos y carcinogénicos [62]. Este tipo de daño, además de ser generado por la absorción directa de radiación [65], también puede ser generado por ciertos fotosensibilizadores vía transferencia de energía triplete-triplete [66,67]. Claramente, la viabilidad de este proceso no está solamente vinculada a las energías relativas de los estados excitados triplete de los cromóforos donor y aceptor [68], sino que también depende de la eficiencia de formación del estado triplete (Φ_T) por parte del fotosensibilizador.

La energía del estado triplete (E_T) requerida para que un compuesto dado se convierta en un potencial fotosensibilizador del ADN vía formación de dímeros T<>T (es decir, el valor de E_T "funcional") debe ser mayor que 267 kJ/mol [67,68]. En este contexto, se puede evaluar si desde un punto de vista termodinámico, nHo, Ho y Ha son capaces de inducir la formación de T<>T en el ADN, por transferencia de energía de sus respectivos estados tripletes (T_1). Para cada caso, existe información en la literatura acerca de los valores de E_T de cada forma ácido-base de las βCs (Tabla V) [46,49]. La Tabla V muestra que las formas neutras de estos tres alcaloides y la forma protonada de Ha (HaH^+) poseen la energía de triplete requerida para la formación de T<>T. En este aspecto, se esperaría que la formación fotosensibilizada de T<>T ocurriera no sólo en el caso de Ha, sino también para los tres alcaloides en los experimentos llevados a cabo a pH 7,4, situación en la cual, aproximadamente el 50 % de las formas neutras de cada alcaloide está presente en la solución.

Sin embargo, los resultados presentados en la Fig. 5, claramente indican que Ha es la única βC que produce dímeros T<>T. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que en medio acuoso, la protonación de las βCs ocurre en ambos estados excitados (singlete y triplete), aún a pH neutro. Por lo tanto, la especie $[\beta CH^+]^*$ es predominante luego de la excitación, en todo el rango de pH estudiado en este trabajo. En esas condiciones experimentales si la especie predominante en el medio es la forma protonada queda claro que HaH^+ es la única especie del tipo βCH^+ cuyo estado triplete supera el umbral de energía de 267 kJ/mol (Tabla V, 274 kJ/mol).

Tabla V. Datos sobre el estado triplete de las formas neutra y protonada de nHo, Ho y Ha. λ_P es la longitud de onda correspondiente al máximo de fosforescencia (77 K) y E_T es la energía del triplete.

ßC	ßCH+		ßCN	
	λ_P / nm [a]	E_T / kJ mol^{-1}	λ_P / nm [a]	E_T / kJ mol^{-1}
nHo	458	261	410	292
Ho	460	260	404	296
Ha	437	274	396	302

[a] Datos extraídos de la referencia [69].

3.5. Fotosensibilización de ADN intracelular: ensayos de elución alcalina

Para evaluar la capacidad de daño de estos alcaloides sobre el material genético intracelular, se irradiaron células V79 con luz UVA en presencia de Ha. El daño fue caracterizado mediante el ensayo de elución alcalina combinado con el tratamiento enzimático por endonucleasas (Fig. 6). Con fines comparativos, la Fig. 6 muestra también el daño al ADN extracelular obtenido en el ensayo con PM2.

Claramente, en condiciones intracelulares, Ha induce un perfil de daño marcadamente diferente en comparación con el observado en los ensayos con ADN extracelular. Brevemente, Ha genera daño oxidativo en el ADN extracelular con rendimientos relativamente elevados, mientras que la formación de CSC y de dímeros de pirimidina es despreciable o nula. Cabe recordar que el espectro de daño al ADN extracelular inducido por Ha no sólo consiste en la formación de CSC y daño de tipo oxidativo, sino también da lugar a la formación de dímeros de pirimidina (sección 3.4). La ausencia de CSC observada en el ADN intracelular podría ser una consecuencia de la rápida reparación de este tipo de lesiones por parte de las células ($t_{1/2}$ < 5 min) que tendría lugar durante el período de tratamiento de las muestras previo al análisis del daño. Se puede apreciar, además, que el daño observado en condiciones intracelulares es ~5 veces menor al observado en el ADN extracelular. Muy probablemente, esto se deba a procesos de desactivación eficientes de los estados excitados de las ßCs inducidos por los múltiples componentes intracelulares.

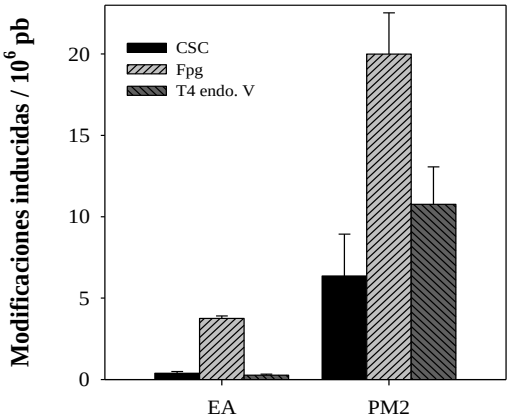


Figura 6. Comparación del daño al ADN intra- (E. A.) y extracelular (PM2), fotosensibilizado por Ha (10 µM) bajo irradiación UVA (365 nm; 30 kJ/m^2).

3.6. Toxicidad sobre células V79 y generación de micronúcleos fotoinducidos por βCs (UVA)

Basados en las observaciones presentadas en las secciones anteriores donde se evidencia la capacidad de producir daño fotosensibilizado de las βCs, se torna relevante evaluar todos los efectos que puedan tener estos compuestos sobre la estructura celular. En este contexto, se evaluó la capacidad fototóxica de las βCs sobre cultivos celulares V79, mediante ensayos de proliferación. Para tal fin, se expusieron a la radiación (UVA, durante 20 min) células V79 en presencia de cantidades crecientes de Ha. Los resultados presentados en la Fig. 7 muestran una clara relación dosis-respuesta: inhibición en la proliferación celular cuanto mayor es la concentración en estado estacionario del fotosensibilizador en su estado excitado. Por el contrario, no se observa inhibición alguna en la proliferación celular tanto en el tratamiento en ausencia de radiación UVA (símbolo vacío en la Fig. 7(a)) como en las células irradiadas en ausencia de βC (punto registrado a 0 μM de Ha).

De manera complementaria se evaluó la capacidad genotóxica de las βCs a través del ensayo de micronúcleos. Este tipo particular de modificaciones se originan como consecuencia de diferentes tipos de daño al ADN ocurridos durante el proceso de división celular (mitosis) y son indicadores muy sensibles de genotoxicidad [70]. En nuestro caso particular, se seleccionó Ha como ejemplo representativo de las βCs. Para cuantificar la generación de micronúcleos fotosensibilizada por Ha, se irradiaron células V79 en presencia de este alcaloide, siguiendo el procedimiento descripto en la sección 2.6. En los resultados mostrados en la Fig. 7, se observa una relación dosis-respuesta del número de micronúcleos generados luego del tratamiento. Estos resultados confirman el potencial genotóxico de las modificaciones al ADN fotoinducidas por βCs.

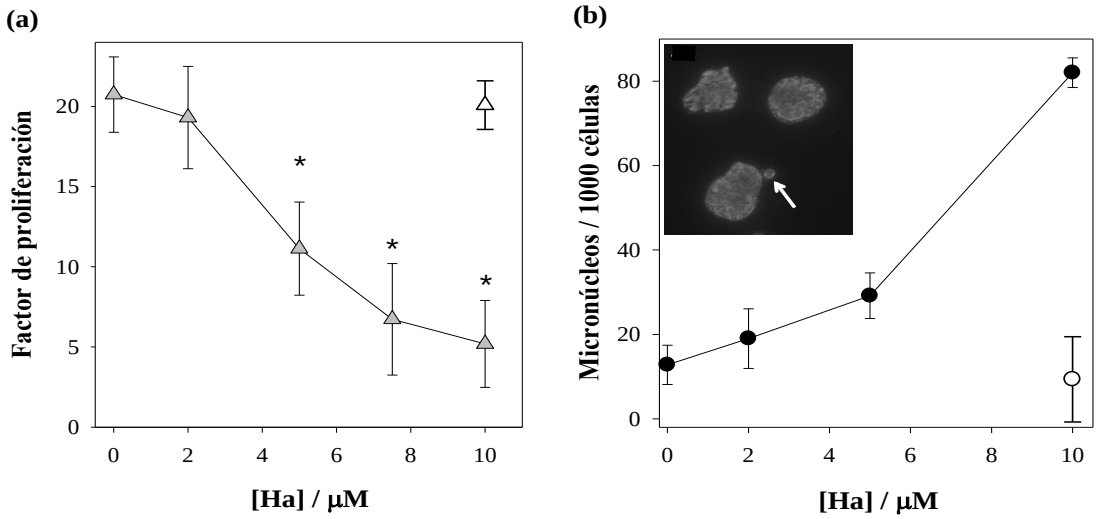


Figura 7. (a) Factor de proliferación de células V79 irradiadas en presencia de diferentes concentraciones de Ha. Sistema de irradiación II. Para cada compuesto se realizó el test ANOVA de un factor y, posteriormente, se aplicó el test de Dunnett para comparar cada tratamiento con su respectivo control. Los casos que muestran una diferencia significativa desde el punto de vista estadístico ($p < 0,05$) se indican con (*). (b) Número de micronúcleos generados por fotosensibilización de células V79 irradiadas con UVA en presencia de Ha.

Inserto: Sección de una imagen de microscopía fluorescente obtenida de una muestra de células V79 irradiadas en presencia de Ha. La flecha blanca señala un micronúcleo. En ambos casos, el símbolo vacío representa el resultado obtenido con células V79 expuestas a la máxima

concentración de Ha ensayada (10 μM), en ausencia de irradiación. Los datos representan el promedio de 3 experimentos independientes (± D.S.).

4. Conclusiones

Se demostró que las ßCs son capaces de inducir diversas modificaciones en el ADN extracelular: CSC, oxidaciones en las bases purínicas y pirimidínicas y, en ciertos casos, formación de dímeros de pirimidina. La especie mayormente responsable del daño observado es la forma protonada de cada alcaloide en su estado electrónico excitado (^{1}[ßCH$^+$]*), dando lugar a reacciones de tipo I (mediadas por reacciones de transferencia electrónica).

Se observó una fuerte dependencia de las velocidades de fotosensibilización del ADN y la distribución de fotoproductos tanto con el pH como con la naturaleza química de las ßCs. Hay tres factores que están directamente implicados en la magnitud del daño producido al ADN: *(i)* las diferentes propiedades fotofísicas de las ßCs, *(ii)* las diferencias en la capacidad de interacción/unión de cada ßC al ADN y *(iii)* la presencia de vías fotoquímicas adicionales, tales como foto-oxidaciones de bases y/o formación de dímeros de timina inducidas selectivamente por el fotosensibilizador.

Por otra parte, estos alcaloides también son capaces de inducir daño en el ADN intracelular, dando lugar a perfiles de daño diferenciales cuando se los compara con el daño observado en condiciones extracelulares. Más aún, muestran sobre cultivo celular eucariota una clara acción genotóxica y fototóxica. Consecuentemente, y dado que las ßCs forman parte constitutiva de numerosos organismos, incluido el ser humano, estos alcaloides deben ser considerados como potenciales agentes fotosensibilizadores endógenos.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a ANPCyT (PICT 2012-0423 y PICT 2012-00888), CONICET (PIP 00400), UBA (X0055BA) y MinCyT-DAAD (Programa de Coop. DA/11/15). FMC, MMG, MV, MPD y REB son miembros de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

Referencias

[1] L. K. Larsen, R. E. Moore & G. M. L. Patterson, *J. Nat. Prod.* 57, 419 (1994).
[2] J. Torreilles, M. C. Guerin & A. Previero, *Biochimie*, 67, 929 (1985).
[3] J. Adachi, Y. Mizoi, T. Naito, Y. Ogawa, Y. Uetani & I. Ninomiya, *J. Nutr.* 121, 646 (1991).
[4] U. Breyer-Pfaff, G. Wiatr, I. Stevens, H. J. Gaertner, G. Mundle & K. Mann, *Life Sci.* 58, 1425 (1996).
[5] S. Manabe, J. Yuan, T. Takahashi & R. C. Urban, Jr., *Exp. Eye Res.* 63, 179 (1996).
[6] K. Pari, C. S. Sundari, S. Chandani & D. Balasubramanian, *J. Biol. Chem.* 275, 2455 (2000).
[7] D. Fekkes, A. Tuiten, I. Bom & L. Pepplinkhuizen, *Neurosci. Lett.* 303, 145 (2001).
[8] R. Spijkerman, R. van den Eijnden, D. van de Mheen, I. Bongers & D. Fekkes, *Eur. Neuropsychopharm.* 12, 61 (2002).
[9] W. Pfau & K. Skog, *J. Chromatogr. B* 802, 115 (2004).

[10] B. Hemmateenejad, A. Abbaspour, H. Maghami, R. Miri & M. R. Panjehshahin, *Anal. Chim. Acta* 575, 290 (2006).
[11] T.-S. Kam, K.-M. Sim, T. Koyano & K. Komiyama, *Phytochemistry* 50, 75 (1999).
[12] M. Caprasse, C. Coune & L. Angenot, *J. Pharm. Belg*. 1983, 38.
[13] T.-S. Kam & K.-M. Sim, *Phytochemistry* 47, 145 (1998).
[14] K. R. Downum, *New Phytol*. 122, 401 (1992).
[15] M. A. Rashid, K. R. Gustafson & M. R. Boyd, *J. Nat. Prod*. 64, 1454 (2001).
[16] P. S. Kearns, J. C. Coll & J. A. Rideout, *J. Nat. Prod*. 58, 1075 (1995).
[17] S. J. Stachel, S. A. Stockwell & D. L. Van Vranken, *Chem. Biol*. 6, 531 (1999).
]18] M. S. Siderhurst, D. M. James, C. D. Rithner, D. L. Dick & L. B. Bjostad, *J. Econ. Entomol*. 98, 1669 (2005).
[19] E. D. Cox & J. M. Cook, *Chem. Rev*. 95, 1797 (1995).
[20] T. Herraiz & J. Galisteo, *Biochem. Bioph. Res. Comm*. 451, 42 (2014).
[21] G. A. Gross, R. J. Turesky, L. B. Fay, W. G. Stillwell, P. L. Skipper & S. R. Tannenbaum, *Carcinogenesis* 14, 2313 (1993).
[22] Y. Totsuka, H. Ushiyama, J. Ishihara, R. Sinha, S. Goto, T. Sugimura & K. Wakabayashi, *Cancer Lett*. 143, 139 (1999).
[23] B. Holmstedt & J. Lindgren, *Psychopharmacol. Bull*. 14, 16 (1967).
[24] F. Aricioglu & H. Altunbas, *Ann. N.Y. Acad. Sci*. 1009, 196 (2003).
[25] T. Herraiz, D. Gonzalez, C. Ancin-Azpilicueta, V. J. Aran & H. Guillen, *Food Chem. Toxicol*. 48, 839 (2010).
[26] M. L. Alomar, F. A. Rasse-Suriani, A. Ganuza, V. M. Coceres, F. M. Cabrerizo & S. O. Angel, *BMC Res. Notes* 6, 193 (2013).
[27] C. de Meester, *Mutat. Res*. 339, 139 (1995).
[28] J. B. Hudson, E. A. Graham & G. H. Towers, *Photochem. Photobiol*. 43, 21 (1986).
[29] J. B. Hudson, E. A. Graham, R. Fong, L. L. Hudson & G. H. Towers, *Photochem. Photobiol*. 44, 483 (1986).
[30] M. M. Gonzalez, F. A. O. Rasse-Suriani, C. A. Franca, R. Pis Diez, Y. Gholipour, H. Nonami, R. Erra-Balsells & F. M. Cabrerizo, *Org. Biomol. Chem*. 10, 9359 (2012).
[31] M. M. Gonzalez, M. P. Denofrio, F. S. Garcia Einschlag, C. A. Franca, R. Pis Diez, R. Erra-Balsells & F. M. Cabrerizo, *PhysChem. ChemPhys*. 16, 16547 (2014).
[32] C. C. Chang, M. Castellazzi, T. W. Glover & J. E. Trosko, *Cancer Res*. 38, 4527 (1978).
[33] T. Mori, A. Nakagawa, N. Kobayashi, M. W. Hashimoto, K. Wakabayashi, K. Shimoi & N. Kinae, *J. Radiat. Res*. 39, 21 (1998).
[34] M. Vignoni, R. Erra-Balsells, B. Epe & F. M. Cabrerizo, *J. Photochem. Photobiol. B* 132, 66 (2014).
[35] H. Nonami, M. Orcoyen, Y. Fukuyama, M. C. Biondic & R. Erra-Balsells, *An. Asoc. Quim. Argent*. 86, 81 (1998).
[36] S. Boiteux, T. R. O'Connor, F. Lederer, A. Gouyette & J. Laval, *J. Biol. Chem*. 265, 3916 (1990).
[37] E. Muller, S. Boiteux, R. P. Cunningham & B. Epe, *Nucleic Acids Res*.18, 5969 (1990).
[38] P. Salomaa, L. L. Schaleger & F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc*. 86, 1 (1964).
[39] S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem*. 79, 293 (2007).
[40] G. Colmenarejo, M. Bárcena, M. Carmen Gutiérrez-Alonso, F. Montero & G. Orellana, *FEBS Lett*. 374, 426 (1995).
[41] W. Bauer & J. Vinograd, *J. Mol. Biol*. 33, 141 (1968).
[42] R. Atkinson, En: *Active Oxygen in Chemistry* (C.S. Foote, J.S. Valentine, A. Greenberg & J.F. Liebman, Editores), Vol.2, p. 289, Chapman & Hall, London, 1995.

[43] B. Epe, J. Hegler & P. Lester, *Methods Enzymol.* 234, 122 (1994).
[44] M. Pflaum, O. Will & B. Epe, *Carcinogenesis* 18, 2225 (1997).
[45] K. W. Kohn, L. C. Erickson, R. A. G. Ewig & C. A. Friedman, *Biochemistry-US* 15, 4629 (1976).
[46] A. P. Varela, H. D. Burrows, P. Douglas & M. Da Graça Miguel, *J. Photochem. Photobiol. A* 146, 29 (2001).
[47] R. Sakurovs & K. P. Ghiggino, *J. Photochem.* 18, 1 (1982).
[48] O. S. Wolfbeis, E. Fürlinger & R. Wintersteiger, *Monatsh. Chem.* 113, 509 (1982).
[49] F. T. Vert, I. Z. Sanchez & A. O. Torrent, *J. Photochem.* 23, 355 (1983).
[50] M. M. Gonzalez, M. L. Salum, Y. Gholipour, F. M. Cabrerizo & R. Erra-Balsells, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8, 1139 (2009).
[51] M. M. Gonzalez, J. Arnbjerg, M. P. Denofrio, R. Erra-Balsells, P. R. Ogilby & F. M. Cabrerizo, *J. Phys. Chem. A* 113, 6648 (2009).
[52] F. M. Cabrerizo, J. Arnbjerg, M. P. Denofrio, R. Erra-Balsells & P. R. Ogilby, *ChemPhysChem.* 11, 796 (2010).
[53] F. A. O. Rasse-Suriani, M. Paula Denofrio, J. G. Yañuk, M. M. Gonzalez, E. Wolcan, M. Seifermann, R. Erra-Balsells & F. M. Cabrerizo, *PhysChem. Chem Phys.* 18, 886 (2016).
[54] H. Kishikawa, Y. P. Jiang, J. Goodisman & J. C. Dabrowiak, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 5434 (1991).
[55] M. M. Gonzalez, M. Pellon-Maison, M. A. Ales-Gandolfo, M. R. Gonzalez-Baró, R. Erra-Balsells & F. M. Cabrerizo, *Org. Biomol. Chem.* 8, 2543 (2010).
[56] M. M. Gonzalez, M. Vignoni, M. Pellon-Maison, M. A. Ales-Gandolfo, M. R. Gonzalez-Baro, R. Erra-Balsells, B. Epe & F. M. Cabrerizo, *Org Biomol. Chem.* 10, 1807 (2012).
[57] I. X. García-Zubiri, H. D. Burrows, J. Sérgio Seixas De Melo, J. Pina, M. Monteserín & M. J. Tapia, *Photochem. Photobiol.* 83, 1455 (2007).
[58] J. Cadet, E. Sage & T. Douki, *Mutat. Res.* 571, 3 (2005).
[59] P. D. Wood & R. W. Redmond, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 4256 (1996).
[60] C. S. Foote, *Photochem. Photobiol.* 54, 659 (1991).
[61] S. Boiteux & M. Guillet, *DNA Repair* 3, 1 (2004).
[62] V. Duarte, D. Gasparutto, M. Jaquinod & J. Cadet, *Nucleic Acids Res.* 28, 1555 (2000).
[63] B. Epe, *Rev. Physiol. Bioch.* 127, 223 (1995).
[64] P. A. Srere, G. W. Kosicki & R. Lumry, *Biochim. Biophys. Acta* 50, 184 (1961).
[65] J. L. Ravanat, T. Douki & J. Cadet, *J. Photochem. Photobiol. B* 63, 88 (2001).
[66] T. Delatour, T. Douki, C. D'Ham & J. Cadet, *J. Photochem. Photobiol. B* 44, 191 (1998).
[67] V. Lhiaubet-Vallet, M. C. Cuquerella, J. V. Castell, F. Bosca & M. A. Miranda, *J. Phys. Chem. B* 111, 7409 (2007).
[68] F. Bosca, V. Lhiaubet-Vallet, M. C. Cuquerella, J. V. Castell & M. A. Miranda, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 6318 (2006).
[69] O. I. Tarzi, A. Ponce, F. M. Cabrerizo, S. M. Bonesi & R. Erra-Balsells, *ARKIVOC* 12, 295 (2005).
[70] M. Fenech, *Mutat Res-Fund. Mol.* 455, 81 (2000).

Manuscrito recibido el 28 de marzo de 2016
Aceptado el 29 de abril de 2016

Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat., tomo 67 (2015): 63-95.

ESTUDIO DE REACCIONES CATALITICAS EN LA INTERFASE LIQUIDO-SÓLIDO POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA OPERANDO

Alejo Aguirre, Claudio Berli y Sebastián E. Collins *

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), Universidad Nacional del Litoral (UNL)-Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas(CONICET),
Güemes 3450, S3000GLN Santa Fé, Argentina.
E-mail: scollins@santafe-conicet.gov.ar

Resumen

La espectroscopia infrarroja en modo de reflexión total atenuada (ATR-IR) es una herramienta poderosa para investigar mecanismos de reacción en sistemas líquido(reactivo)/sólido(catalizador). Normalmente, los catalizadores se depositan sobre un elemento reflexión interna (IRE) como película o capas de polvo, y son expuestos a los reactivos en fase líquida. Para obtener información cuantitativa sobre velocidades de reacción, se deben evaluar los aspectos de ingeniería química de una celda de ATR de flujo pasante. En particular, el transporte de masa dentro de la celda se debe caracterizar. Se presenta aquí un análisis de la transferencia de masa desde la solución hacia la superficie del cristal de ATR donde se deposita el catalizador. Se desarrollaron criterios para determinar los parámetros cinéticos bajo control químico sobre la base de los número adimensionales de Péclet (Pe), Damköhler (Da) y Biot (Bi) para una película no porosa; y número de Sherwood (Sh) y módulo de Thiele (ϕ_{cl}) para una capa de catalizador poroso. Se utilizó una película delgada de Pt depositado sobre un IRE de ZnSe por deposición física de vapor y una capa de catalizador poroso de Pt/Al_2O_3, para estudiar la adsorción y oxidación de monóxido de carbono en fase acuosa. Los datos experimentales de la evolución de la señal a 2048 cm^{-1} de CO adsorbido sobre platino se ajustaron utilizando un modelo microcinético para obtener constantes de reacción. Los resultados reportados aquí sirven como una guía práctica para determinar los límites de operación de una celda ATR para estudios in situ y operando.

Palabras clave: reflexión total atenuada; espectroscopia infrarroja; micro-reactor; catálisis heterogénea; transporte de masa; reacción superficial; fluidodinámica; adsorción y oxidación de CO sobre platino.

Abstract

Study of catalytic reactions in the liquid-solid interface by operand infrared spectroscopy. Attenuated total reflection infrared (ATR-IR) spectroscopy is a powerful tool to investigate reaction pathways in liquid(reactive)/solid(catalyst) systems. Catalysts are commonly deposited on an internal reflection elements (IRE) as layers of powders or as films (e.g. metal film), and they are exposed to the liquid phase reactants. To obtain quantitative information of intrinsic reaction rates, the chemical engineering aspects of an ATR flow-through cell must be evaluated. Particularly, mass transport in the ATR cell has to be characterized. We present here an analysis of the mass transfer from the flowing solution to the surface of the ATR crystal, where the catalyst is deposited. Criteria to determine kinetic parameters under chemical control were developed on the base of non-

dimensional Péclet (*Pe*), Damköhler (Da), Biot (*Bi*) numbers for a non-porous film; and Sherwood (*Sh*) number, and Thiele modulus (ϕ_{cl}) for a porous layer of catalyst. A Pt thin film deposited on a ZnSe IRE by vapor deposition and a layer of Pt/Al_2O_3 porous catalyst were used to study the adsorption and oxidation of preadsorbed carbon monoxide on aqueous phase. Experimental data of the evolution of the linearly adsorbed CO (2048 cm^{-1}) were fitted using a microkinetic model to obtain reaction constants. Results reported here serve as a practical guide to determine the operational limits of an ATR cell for in situ and operand studies.

Keywords: Attenuated total reflection; infrared spectroscopy; micro-reactor; heterogeneous catalysis; mass transport; surface reaction; fluid-dynamics; adsorption and oxidation of CO over platinum.

Introducción

La catálisis es una tecnología indispensable para el desarrollo de la economía y la sociedad moderna. Cerca del 90 por ciento de los procesos químicos actuales son operados con catalizadores [0]. Las aplicaciones de los procesos catalíticos van desde el refinado de petróleo y la síntesis de todo tipo de sustancias químicas (incluyendo medicamentos, polímeros y fertilizantes), hasta la protección del medio ambiente y la producción de energías alternativas.

La catálisis heterogénea es un área interdisciplinar que demanda la cooperación de científicos de diferentes disciplinas. Está basada en física y química del estado sólido, química e ingeniería de materiales, química teórica, cinética y mecanismos de reacción, e ingeniería de reacciones. Los procesos catalíticos son fenómenos complejos, los cuales deben ser optimizados para mejorar la productividad del sistema. El paso inicial y decisivo para llevar a cabo un proceso catalítico consiste en desarrollar un catalizador apropiado para la reacción de interés, para luego, elegir el tipo de reactor y optimizar las condiciones de operación. La forma convencional de encontrar un nuevo catalizador y de mejorar su desempeño consiste en general en ensayos de "prueba y error" (por ejemplo, probar entre los metales de transición disponibles, luego seleccionar un soporte adecuado y promotores, finalmente ajustar las condiciones de trabajo). No obstante, la tendencia actual consiste en aproximarse a un diseño y optimización racional, haciendo uso de los recientes avances instrumentales y teóricos [0-0]. Para lograr este significativo avance conceptual se deben -necesariamente- comprender los procesos fundamentales que ocurren en el sistema químico. Es decir, se deben identificar y caracterizar las especies químicas intermediarias involucradas en las reacciones, hallar relaciones entre la estructura de los sitios activos y la reactividad y finalmente postular un mecanismo de reacción que permita tener control predictivo del sistema.

El estado de los materiales catalíticos y el seguimiento de las especies químicas se puede llevar a cabo mediante la utilización de técnicas espectroscópicas adecuadas [0]. Durante las últimas décadas se han realizado avances significativos en el entendimiento de las reacciones superficiales a partir del surgimiento de un nuevo campo de estudio que se conoce como *Espectroscopias Operando* [0]. El término *operando*, acuñado por Bañares en el año 2005 proviene del griego "trabajando" y se emplea para extender el concepto de espectroscopias in situ, ampliamente utilizadas en estudios cinéticos clásicos, a su empleo bajo condiciones reales de reacción determinando simultáneamente la actividad y selectividad mediante mediciones en línea. En otros palabras el objetivo de las espectroscopias operando consiste en "mirar dentro del reactor" en condiciones reales de proceso. En los últimos 15 años ha habido una rápida difusión de esta metodología para estudiar una amplia variedad de

sistemas catalíticos aplicando técnicas de espectroscopia infrarrojo (IR), UV-visible, Mössbauer, absorción de rayos X (EXAFS, XANES), difracción de rayos X (XRD), resonancia magnética nuclear y electrónica (NMR y EPR), entre otras.

Los procesos catalíticos en la interfase líquido/sólido son altamente importantes para un gran número de procesos químicos y bioquímicos. Los estudios espectroscópicos empleando métodos in situ y operando en presencia de solventes son esenciales para postular mecanismos de reacción y obtener datos cinéticos [0]. Esto se debe a que en presencia del solvente el mecanismo de reacción no necesariamente es el mismo que el que se pueda observar en fase gas con técnicas espectroscópicas in situ tradicionales. Por lo tanto, monitorear las reacciones catalíticas bajo condiciones realistas de reacción y con capacidad de resolución temporal es crítico para comprender las relaciones estructura-reactividad y, como consecuencia, para el desarrollo racional y la optimización de nuevos y eficientes materiales catalíticos.

En particular, el agua es el solvente más importante. Como fuera recientemente resaltado en una revisión de Shi *et al.* [0], el monitoreo de procesos en la interfase agua/catalizador comprende un gran desafío experimental. Aun así, en los últimos años se han alcanzado importantes avances empleando técnicas espectroscópicas vibracionales, de absorción de rayos-X y resonancia nuclear [0-0].

La espectroscopia infrarroja (IR) en modo de Reflexión Total Atenuada (ATR) es una técnica apropiada para investigar mecanismos de reacción en sistemas líquido/sólido, debido a que posibilita la detección de especies adsorbidas sobre un catalizador en condiciones reales de reacción [0]. Sin embargo, las celdas de ATR para realizar investigaciones de reacciones catalíticas heterogéneas en fase líquida se encuentran aún poco desarrollados, posiblemente como consecuencia de los problemas de diseño y análisis cuantitativos que existen cuando se trabaja en fase condensada. Es así que, en la mayoría de los estudios reportados, se utiliza una celda de ATR como técnica cualitativa para "observar" especies adsorbidas [0], y en algunos casos se realiza la medición de datos cinéticos sin tener en cuenta los problemas de transferencia de masa involucrados [0]. Por lo tanto, si se desea obtener información cuantitativa, es decir, determinar velocidades de reacción intrínsecas, los aspectos ingenieriles de una celda de ATR de flujo pasante deben ser desarrollados. Más precisamente, el transporte de masa dentro de la celda de ATR debe ser considerado. Recientemente, Baiker y colaboradores [0] demostraron que, debido a la fluido-dinámica característica de las celdas de ATR, el fenómeno de transporte de masa está gobernado por el mecanismo de convección-difusión. Posteriormente, Bieri y Bürgi [0] utilizaron dicho modelo para calcular la velocidad relativa de adsorción y desorción de prolina sobre monocapas auto-ensambladas de L-glutatión sobre oro por medio de MES-ATR.

En este trabajo se presenta presenta el diseño optimizado y la caracterización fluido-dinámica de una celda de flujo pasante de ATR para realizar experimentos transitorios en la interfase líquido/sólido para el estudio de mecanismos de reacción. Se presenta un análisis teórico y experimental de los límites operacionales para obtener parámetros cinéticos intrínsecos de reacciones bajo condiciones de control químico.

Fundamentos Teóricos de la Espectroscopia Infrarroja en modo de Reflexión Total Atenuada

El principio de funcionamiento se muestra esquemáticamente en la Fig. 1. Una muestra, con índice de refracción n_2 se deposita sobre un elemento de reflexión interna (IRE)

con un mayor índice de refracción n_1. Cuando la radiación electromagnética se propaga a través del IRE incidiendo sobre la interfase líquido/cristal con un ángulo de incidencia θ mayor que el ángulo crítico θ_c dado por la ecuación 1, se produce la reflexión total interna [0].

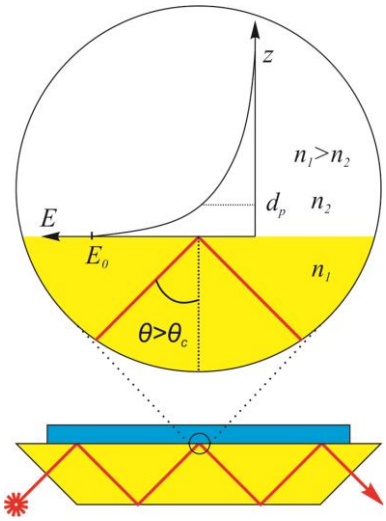


Figura 1. Reflexión Total Interna y campo eléctrico de la onda evanescente.

$$\theta_c = sin^{-1}(n_2/n_1) \quad (1)$$

Cuando se produce la reflexión interna, el campo eléctrico de la radiación se extiende dentro de la muestra. La extensión del campo se denomina onda evanescente, la cual puede ser absorbida por la muestra. Debido a esta absorción, el haz de IR inicial es atenuado y así se puede obtener un espectro de absorción. El componente del campo eléctrico de la onda evanescente decae exponencialmente con la distancia z de acuerdo a la ecuación 2. Esta ecuación se obtiene al calcular la propagación de una onda plana de un medio 1 con mayor índice de refracción en un medio 2 donde no hay absorción en condiciones de reflexión total [0].

$$E = E_0 exp[-z/d_p] \quad (2)$$

donde, E_0 es la amplitud del campo eléctrico en la interfase y d_p es la profundidad de penetración del haz evanescente, la cual representa la distancia en la cual la amplitud del campo eléctrico E decae a un valor de 1/e del valor en la interfase E_0. La profundidad de penetración d_p, viene dada por [0]:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{sin^2\theta - (n_2/n_1)^2}} \quad (3)$$

Como puede observarse en la ecuación 3, la profundidad de penetración depende de la longitud de onda λ, y por lo tanto cambia a lo largo del espectro. Por ejemplo, para un IRE de ZnSe (n_1 = 2,42) en contacto con agua (n_2 = 1,33), con un ángulo de incidencia de 45º la profundidad de penetración es de 1,48 µm para 1000 cm^{-1} y de 0,49 µm para 3000 cm^{-1}. De esta manera, las moléculas que están en las cercanías del IRE son las que contribuyen al espectro, mientras que el resto de la muestra no se ¨observa¨ resultando en una pequeña absorción de la radiación IR.

La absorbancia de una muestra para una reflexión simple se correlaciona con la concentración de una molécula mediante la siguiente ecuación [0]:

$$A = \frac{n_2 a E_0^2 C}{n_1 cos\theta} \int_0^\infty e^{-2z/d_p} dz \qquad (4)$$

Cabe destacar, que esta expresión es válida para muestras con baja absorción y concentración uniforme en *z*. Asimismo, Harrick introdujo el concepto de espesor efectivo d_e, el cual es el camino equivalente en un hipotético experimento de transmisión que resulta en una misma absorbancia $(A = \varepsilon C d_e)$ que en el experimento de ATR en las mismas condiciones [0]:

$$d_e = \frac{n_2 a E_0^2 d_p}{2\, n_1 cos\theta} \qquad (5)$$

La ecuación 5 relaciona la concentración de una especie adsorbida o en solución, con la absorbancia en forma lineal, por lo tanto, mediante curvas de calibrado apropiadas es posible realizar análisis cuantitativos.
En el caso de que la concentración cambie en el eje *z* (*e.g.* reacción química en la superficie del cristal), la concentración debe integrase en el eje *z*:

$$A = cte \int_0^\infty C(z) e^{-2z/d_p} dz \qquad (6)$$

Otro caso a tener en cuenta, es cuando un catalizador en forma de polvo se depositada sobre el cristal. El medio expuesto sobre el IRE está compuesto por el material depositado y por el fluido entre las partículas del catalizador y dentro de los poros del mismo. Si el film depositado tiene una porosidad ε, una forma de calcular el índice de refracción efectivo es [0]:

$$n_{ef} = \sqrt{n_c{}^2(1-\varepsilon) + n_f{}^2\varepsilon} \qquad (7)$$

Donde, n_c y n_f son el índice de refracción del catalizador y del fluido respectivamente.

Experimental

Sistema experimental de ATR

La celda utilizada se montó sobre un soporte de ATR (Pike Technologies) dentro del compartimiento de muestras del espectrofotómetro FTIR (Thermo, Nicolet 8700 equipado con un detector de MCT criogénico). El sistema óptico del espectrofotómetro fue purgado continuamente mediante aire seco (generador de gas de purga Parker Balston FTIR) para eliminar las contribuciones de CO_2 y vapor de agua de los espectros. En la Fig. 2 se muestra un esquema del sistema experimental utilizado el cual se ha descrito anteriormente en las referencias [0,0].

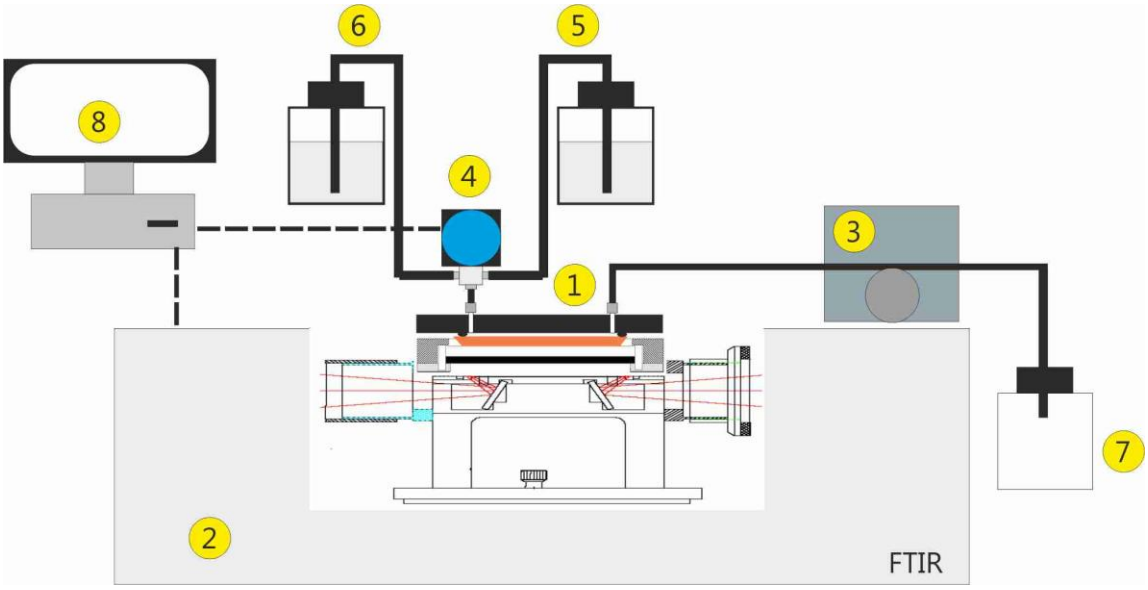


Figura 2. Esquema del sistema experimental: (1) celda de ATR de flujo pasante; (2) espectrofotómetro FTIR Nicolet 8700; (3) bomba peristáltica conectada con tubos de Viton; (4) válvula neumática de tres vías (Shimadzu VLV-1); (5) y (6) botella de vidrio con reactivos; (7) descarga; (8) PC para sincronizar la válvula de tres vías con el espectrofotómetro FTIR.

Para circular los reactivos líquidos, se empleó una bomba peristáltica libre de pulsaciones (Ismatec ICP4) ubicada al final de la celda, la cual permitió trabajar en el rango 0,1-3 mL/min. El cambio de reactivos se realizó mediante una válvula neumática de tres vías (Shimadzu VLV-1) controlada por un software de computadora y sincronizado con el espectrofotómetro.

Se registraron espectros de ATR-FTIR resueltos en el tiempo en modo cinético y *rapid-scan* con una resolución de 4 cm^{-1}, alcanzando una velocidad de adquisición de hasta 1 espectro/0,39 s.

Para realizar las experiencias se utilizó una celda comercial (Pike Technologies) y una celda diseñada y construida en nuestros laboratorios de INTEC, la cual se describirá más adelante. El IRE utilizado fue un cristal trapezoidal de 45º de ZnSe, cuyas dimensiones son 80 x 10 x 4 mm, dando un total de 10 reflexiones internas.

Para las experiencias de caracterización del flujo dentro de las celdas se empleó tetracloruro de carbono (CarboErba grado HPLC, 99%), alcohol iso-propílico (Cicarelli, 99,8%), Tritón X-100 (Sigma-Aldrich) y agua desionizada (18 MΩ).

Para los experimentos de adsorción de CO se preparó un film de Pt de ca. 10 nm por medio de la técnica de deposición física de vapor (PVD). Previo a las medidas, se llevó a cabo un procedimiento de limpieza del film de platino mediante un tratamiento ex situ bajo flujo de H_2 (50 mL/min) a 473 K durante 2 h, seguido de un barrido con He puro a la misma temperatura (30 min) y enfriamiento hasta temperatura ambiente. Luego, el Pt/ZnSe se montó en la celda de ATR, se realizó una purga con He y fue expuesto nuevamente a H_2 (5 mL/min) a 293 K durante 1 h. Antes de introducir líquidos en la celda, la misma fue purgada nuevamente con He puro.

Por otro lado se depositó un catalizador de Pt(0,38%)/γ-Al_2O_3 sobre el IRE de ZnSe. Para tal fin, se preparó una suspensión del catalizador de 2,2 mg/mL en agua desionizada y se

homogeneizó por sonicación durante 4 h. Una alícuota de 1 mL fue dispersada sobre el cristal y secado en estufa a 333 K durante 2 h. Luego, el IRE recubierto fue tratado de la misma forma que el Pt/ZnSe.

Se estudió la adsorción de CO en fase acuosa sobre Pt/ZnSe y Pt(0,38%)/γ-Al_2O_3/ZnSe. Para estas experiencias se empleó una solución saturada de CO en agua deonizada (18 MΩ), preparada mediante burbujeo continuo de monóxido de carbono (Sigma-Aldrich 99,999%) empleando saturadores de gas sumergidos en un baño termostático a 298 K. La concentración de CO en agua en estas condiciones es de 0,93 mM. El caudal de gases fue ajustado en 20 mL/min por medio de controladores de caudal másico. Antes de realizar las experiencias las soluciones se burbujearon duran 4 h para estabilizar sus concentraciones. Se realizaron experiencias comparativas de adsorción de CO en fase gas fluyendo CO(5%)/He (5 mL/min) dentro de la celda de ATR con el cristal de Pt/ZnSe.

Simulaciones computacionales

Modelado y simulación fluidodinámica de la celda

El diseño eficiente de un dispositivo microfluidico requiere, en primer lugar, el conocimiento del perfil de velocidades del líquido en las regiones de transporte y reacción. Para ello, se realizaron simulaciones numéricas con el fin de estudiar las líneas de corriente 3D en la celda de ATR, principalmente en las regiones de entrada y salida. En el marco de la mecánica de medios continuos, la velocidad v y la presión p son gobernadas por la ecuación de Navier-Stokes [0]:

$$\nabla . \boldsymbol{v} = 0 \tag{8}$$

$$\rho \left(\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} + \boldsymbol{v}.\nabla \boldsymbol{v} \right) = \nabla . [-p\boldsymbol{I} + \mu(\nabla \boldsymbol{v} + \nabla \boldsymbol{v}^T)] \tag{9}$$

La ecuación 8 representa la conservación de masa para un fluido incompresible. La ecuación 9 expresa la conservación de momento de un fluido Newtoniano con densidad ρ y viscosidad μ. Se consideraron dos dominios computacionales que contienen el líquido, los cuales se muestran en la Fig. 3. Se impuso la condición de no resbalamiento en las paredes y se asumieron condiciones isotérmicas. Además, el caudal en la celda fue impuesto eligiendo la velocidad apropiada en el ingreso. Se eligió un perfil de flujo uniforme en la entrada y una presión relativa igual a cero en la salida.

Las simulaciones numéricas fueron realizadas en PETSc (*Portable Extensible Toolkit for Scientific Computation*)-FEM (*Finite Element Method*), el cual es un código paralelo primariamente dirigido a elementos finitos de cálculo 2D y 3D, en redes generales no estructuradas [0]. PETSc-FEM proporciona un conjunto de programas de aplicaciones especiales dirigidas a una gran variedad de problemas multi-físicos. En particular, los cálculos de flujo presentados en esta Tesis se realizaron con el módulo de Navier-Stokes. Para más detalles ver la referencia [0]. La visualización y post-procesamiento de los resultados se llevaron a cabo en ParaView 3.6 [0].

Modelado y simulación de la transferencia de masa en la celda

Las simulaciones 3D descriptas anteriormente demandarían un tiempo computacional excesivo si se desearía resolver el problema de convección-difusión de una especie en la geometría completa de la celda. En su lugar, se puede tomar ventaja de la relación ancho/alto de la celda (~14), y de que el flujo está completamente desarrollado, lo cual produce un perfil de flujo unidimensional a lo largo de la celda. Estas simplificaciones permiten realizar cálculos numéricos de los fenómenos de transporte en forma precisa y en tiempos relativamente cortos.

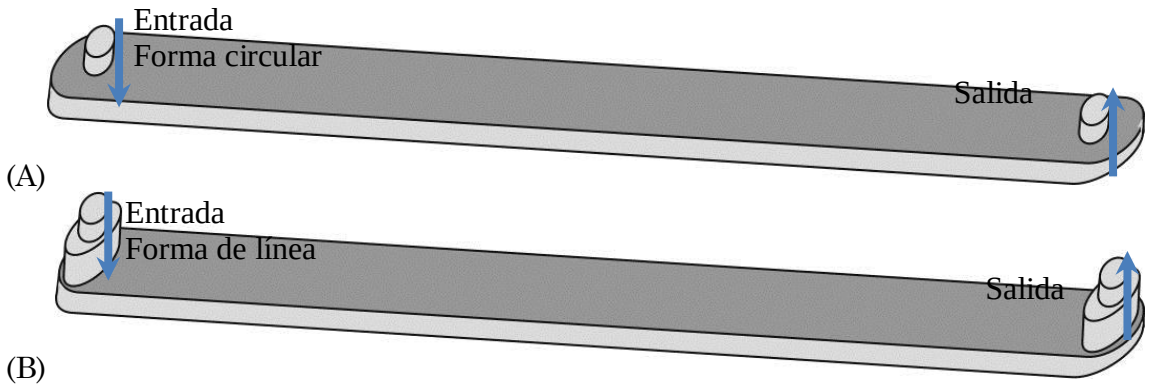


Figura 3. Esquema del dominio de flujo en 3D utilizado para los cálculos fluido-dinámicos. (A) Celda con puertos de entrada/salida de forma circular; (B) celda con puertos de entrada/salida en forma de ranura.

Consecuentemente, se realizaron las siguientes consideraciones al modelo del problema de convección-difusión en el dominio computacional mostrado en la Fig. 3: (1) Se supone flujo laminar, ya que la celda opera con bajos números de Reynolds ($Re < 5$): (2) el perfil de velocidades es uniforme en la dirección-y, y está totalmente desarrollado en la dirección-x (salvo en las zonas de entrada/salida, las cuales son relativamente pequeñas), por lo tanto, la velocidad solo varía en la dirección-z; (3) las variaciones de concentración en la dirección-y son despreciables; (4) no hay adsorción de las especies en la superficie del IRE; y (5) se consideran soluciones diluidas.

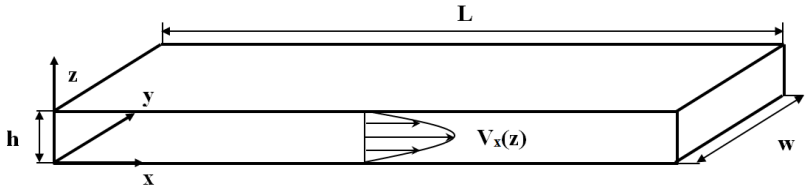


Figura 4: Esquema rectangular de la celda de flujo. Dominio simplificado para simular los fenómenos de transporte. Las dimensiones de la celda son h = 250 µm, w = 3,4 mm, L = 70,7 mm.

En este contexto, la ecuación de conservación para una especie i, sin reacción química, está dada por [0,0]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial C_i}{\partial x} v_x(z) = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) \tag{10}$$

donde, C_i es la concentración molar, D_i es el coeficiente de difusión y $v_x(z)$ es el perfil de velocidad dado por [0]:

$$v_x(z) = 6U\left[\left(\frac{z}{h}\right) - \left(\frac{z}{h}\right)^2\right] \quad (11)$$

En la ecuación 11, U es la velocidad media, obtenida como $U = Q_v/(wh)$, donde Q_v es el caudal volumétrico. Este perfil de velocidad es en estado estacionario, e incluye la condición de no resbalamiento en las paredes. Para la concentración de la especie i, las condiciones de contorno en el dominio de flujo de la Fig. 4 son:
Para t > 0:

$$z = 0; \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad (12) \qquad x = 0; \quad C_i = C_i^0 \quad (13)$$

$$z = h; \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad (14) \qquad x = L; \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \quad (15)$$

La condición inicial para la especie i es:

$$t = 0 \quad 0 \leq x \leq h, \quad 0 \leq z \leq L, \quad C_i = 0 \quad (16)$$

Finalmente, es necesario recordar que en la celda de ATR solo se registra la señal del fluido en las cercanías del IRE, debido al decaimiento exponencial de la onda evanescente. Con el fin de comparar la simulación numérica con los resultados experimentales, se puede calcular la absorbancia normalizada del soluto i por medio de la siguiente ecuación [0]:

$$A_N(\lambda, t) = \frac{2}{Ld_p}\int_0^L \int_0^h \frac{C_i(x,z,t)}{C_i^0} e^{-2z/d_p}\, dzdx \quad (17)$$

donde, $A_N(\lambda, t)$ es la absorbancia normalizada relativa a la concentración máxima C_i^0 y d_p es la profundidad de penetración del haz evanescente definido en la ecuación 3.

La ecuación 17 está normalizada en el largo L, debido a que se utiliza una celda de ATR de múltiples reflexiones para aumentar la señal de las especies en todo el largo del IRE. Por lo tanto, mediante las ecuaciones 10-16 se obtiene la concentración de la especie i en el dominio de la celda y la absorbancia IR normalizada se calcula de la ecuación 17.
Las ecuaciones 10-17 fueron resueltas numéricamente mediante el método de diferencias finitas implementado en Octave [0].

Resultados y Discusión

Diseño y optimización de la celda microfluidica de ATR

Se diseñó una celda de flujo pasante de ATR, donde se puedan realizar estudios cinéticos de adsorción y reacción, teniendo en cuenta los siguientes criterios: a) el volumen de la celda debe ser lo suficientemente pequeño para lograr cambios rápidos de reactivos eliminando los volúmenes muertos, b) los perfiles de velocidad y concentración dentro de la celda deben ser lo más planos posibles para simplificar el análisis. En particular, la geometría de la entrada y salida, como así también el alto de la celda fueron optimizados para eliminar los volúmenes muertos y prevenir las zonas de retro-mezclado.

Una parte crítica del diseño de una celda de ATR de flujo pasante son las conexiones de entrada y salida, ya que la fijación del IRE impone una limitación física a la configuración de las conexiones. Para esto, dos configuraciones son posibles: i) un tubo de entrada conectado con una válvula de conmutación aguas arriba, y ii) dos tubos independientes, cada uno con su propia válvula, conectados en el orificio de entrada en el interior de la celda. Esta última opción fue utilizada en la celda de ATR presentada por Urakawa et al. [0]. La celda permite minimizar los tiempos de intercambio de líquidos, ya que prácticamente no hay volumen en la parte previa de la celda estudiada por la radiación IR. Sin embargo, en esta configuración, después de cambiar de reactivos estos permanecen en contacto a través de la entrada compartida, con la posibilidad de la difusión del solvente o soluto dentro de la celda y, por lo tanto, producir la contaminación del catalizador. Por otra parte, la primera configuración, la cual fue adoptada en nuestro diseño, permite sortear el problema de la contaminación debido al uso de una válvula para el intercambio de reactivos. No obstante esta ventaja, se genera un retardo en el ingreso de los reactivos en la celda debido al tubo conectado a la celda, aunque este retardo puede ser corregido sistemáticamente, como será discutido luego. Adicionalmente, puede ocurrir el mezclado de reactivos en el tubo de conexión. Se realizaron simulaciones computacionales y se concluyó que este problema puede ser obviado en comparación con el tiempo necesario para cambiar los solutos en la celda de ATR [0].

Con el fin de optimizar las dimensiones de la celda, se realizaron una serie de simulaciones 3D del flujo dentro de la celda. Los resultados de las simulaciones muestran que cuando la entrada y salida tienen forma circular y no están cerca de los extremos de la celda, se establece una zona de retro-mezclado, como se muestra en la Fig. 5A. Como puede verse en la figura, las líneas de corriente toman direcciones radiales con una alta velocidad en el centro de la celda cerca de la entrada. Esto produce un perfil de concentración distorsionado en el ancho de la celda y tiempos largos de intercambio. Este diseño de entrada/salida es el que comúnmente se encuentra en celdas comerciales.

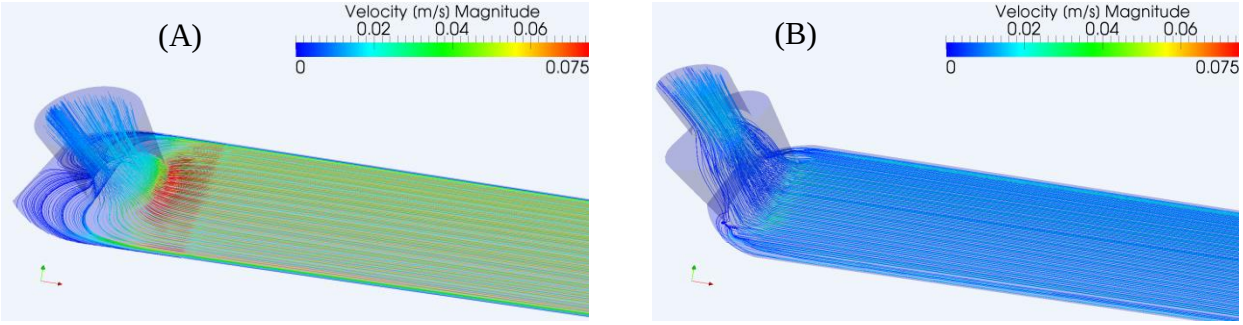


Figura 5. Líneas de corriente en la entrada/salida de la celda, para agua a temperatura ambiente. Las líneas corresponden al plano medio de la celda. (A) Puertos de entrada con forma circular, 1mm d.i. y (B) puerto de entrada en forma de ranura 1x3 mm. Caudal, Q_v = 1 mL/min.

Para evitar este problema, la entrada y salida en el diseño optimizado tienen forma de ranura y se encuentran cerca de los extremos de la celda. En este sentido, los volúmenes muertos fueron eliminados y el perfil de velocidades es prácticamente plano en el ancho de la celda y se encuentra totalmente desarrollado inmediatamente después de los puertos (Fig. 5B).

Sobre la base de este diseño optimizado, se construyó una celda de ATR micro-mecanizada en acero inoxidable 316L. La celda tiene tres partes (Fig. 6): (i) el cuerpo superior que posee perforaciones para el control de la temperatura por medio de la circulación de un

fluido calefactor, una cavidad para alojar un O-ring de Viton y los puertos de entrada y salida con la geometría antes descripta; (ii) el cuerpo inferior, donde el IRE se ajusta al O-ring definiendo un volumen total de 60 µL (3,4 x 0,25 x 70,7 mm); (iii) las piezas para colocar los espejos para enfocar el haz de IR. Los puertos de entrada y salida tienen conexiones del tipo volumen cero (Vici-Valco) que conectan un tubo de 1/16´´ a la válvula de tres vías (Fig. 2). Notar que mediante estas conexiones no existe cambio de diámetro interno que distorsionen el flujo y/o produzcan volúmenes muertos antes del ingreso a la celda.

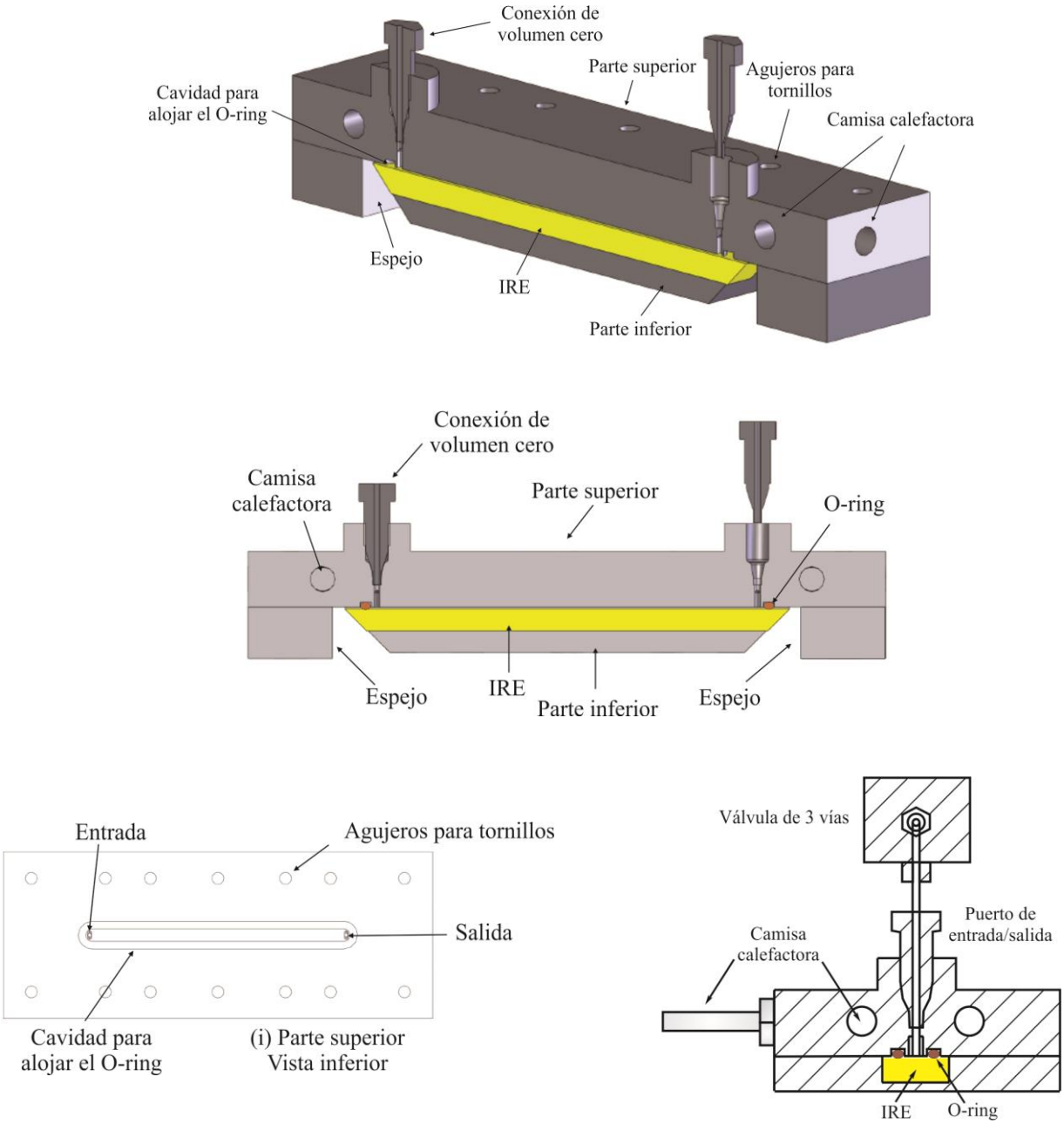


Figura 6. Esquema de las partes principales de la celda de ATR (ver texto); y detalles de los puertos de entrada/salida.

Caracterización del transporte de masa

Se estudió experimentalmente la fluido-dinámica de la celda por medio del intercambio de dos líquidos mutuamente insolubles: agua y tetracloruro de carbono. En la Fig. 7A se muestra la evolución de la señal IR integrada del agua [δ(OH) = 1640 cm^{-1}] luego del cambio de

tetracloruro de carbono a agua, para tres caudales diferentes Q_v = 0,8; 1,5 y 2,2 mL/min. En este caso, dominan las fuerzas de tensión superficiales y un fluido empuja el otro a lo largo de la celda, con una velocidad igual a la velocidad media U. El tiempo igual cero fue impuesto para el momento en que se realizó el cambio de la válvula. Considerando el volumen geométrico de la celda (60 µL) los tiempos de residencia esperados ($\tau = LS/Q_v$) para los tres caudales son 4,5; 2,4 y 1,6 s, respectivamente. Como se muestra en la Fig. 7A, los tiempos de residencia obtenidos experimentalmente concuerdan con los esperados. En las señales observadas hay un retraso debido al volumen del tubo de conexión entre la válvula y la celda. Este experimento permite corregir el tiempo de retraso en nuevas mediciones. En contraste, la celda comercial utilizada como referencia, la cual tiene un volumen estimado en 500 µL, muestra un largo tiempo de intercambio y la imposibilidad de intercambiar completamente el agua y el tetracloruro debido a la presencia de importantes volúmenes muertos (ver Fig. 7B).

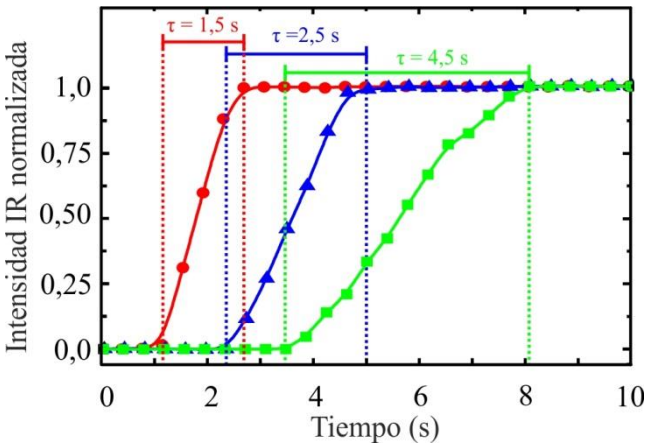


Figura 7A: Señal IR normalizada del agua [δ(OH) = 1640 cm^{-1}] luego del cambio de CCl_4 a H_2O para Q_v = 0,8 (cuadrados); 1,5 (triángulos) y 2,2 mL/min (círculos). El tiempo de residencia de la celda (τ) se calcula como el tiempo en que la señal IR alcanza el máximo de intensidad menos el tiempo de retardo.

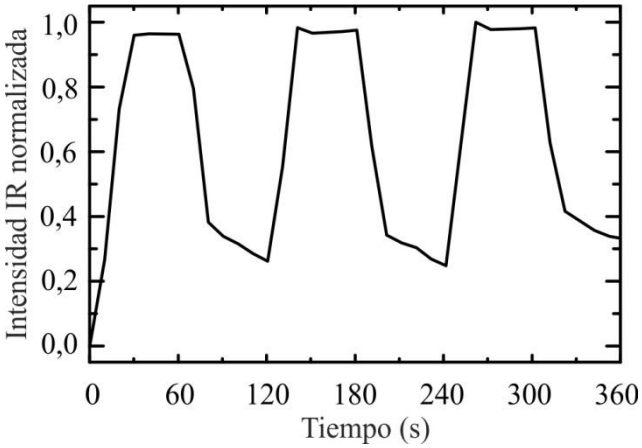


Figura 7B: Señal IR normalizada del agua [δ(OH) = 1640 cm^{-1}] durante ciclos de cambio de CCl_4 a H_2O utilizando la celda comercial (Pike Technologies) (Q_v = 1,5 mL/min, ω = 16,7 mHz).

Seguidamente se estudiaron experimental y teóricamente los fenómenos de transporte dentro de la celda durante el intercambio de agua pura a una solución con solutos de diferentes coeficientes de difusión, siguiendo en el tiempo las señales infrarrojas integradas con la celda de ATR y por medio de simulaciones en diferencias finitas. Cabe recordar nuevamente, que el haz de IR sólo mide ca. 2 µm por encima del IRE. Se realizaron experimentos donde se cambió de agua pura a una solución acuosa de alcohol iso-propílico (coeficiente de difusión, D_i = 3,8 x 10^{-6} cm^2/s [0]) (0,65 M) o Tritón X-100 (D_i = 6,3 x 10^{-7} cm^2/s [0]) (0,086 M), utilizando caudales de 0,8; 1,5 y 2,2 mL/min. Las experiencias se realizaron en la celda optimizada y en la celda comercial como referencia. Se tomaron espectros IR resueltos en el tiempo con una velocidad de 1 espectro/0,39 s para registrar con detalle el transitorio. En la Fig. 8A se muestran las señales IR integradas para el alcohol iso-propílico [ν(CO) = 1126 cm^{-1}] y en la en la Fig. 8B para el Tritón X [ν(COC) = 1097 cm^{-1}] utilizando la celda optimizada. A modo de ejemplo, en la Fig. 9 se muestra la evolución de la señal de alcohol iso-propílico [ν(CO) = 1126 cm^{-1}] utilizando la celda comercial.

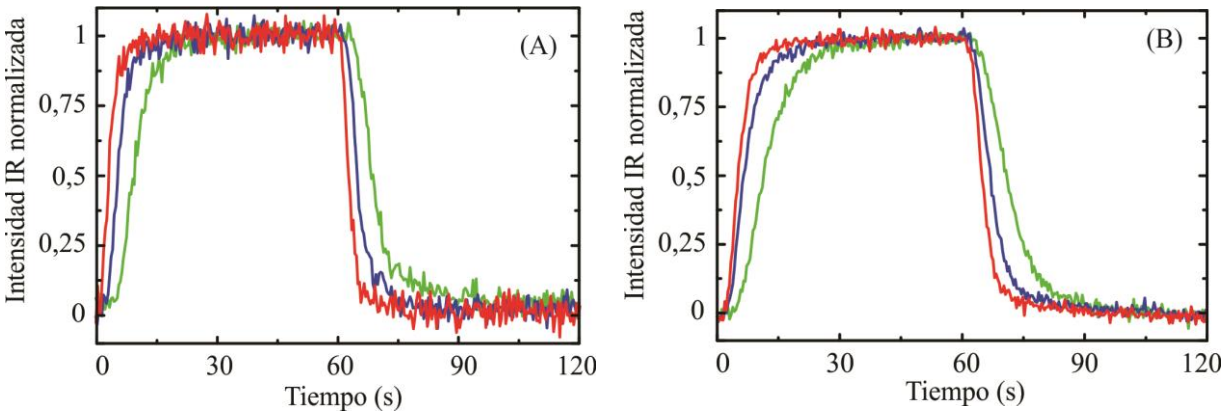


Figura 8. Evolución de la señal IR integrada para Q_v = 0,8 (verde); 1,5 (azul) y 2,2 mL/min (rojo) utilizando la celda optimizada. (A) Alcohol iso-propílico [ν(CO) = 1126 cm^{-1}] y (B) Tritón-X [ν(COC) = 1097 cm^{-1}].

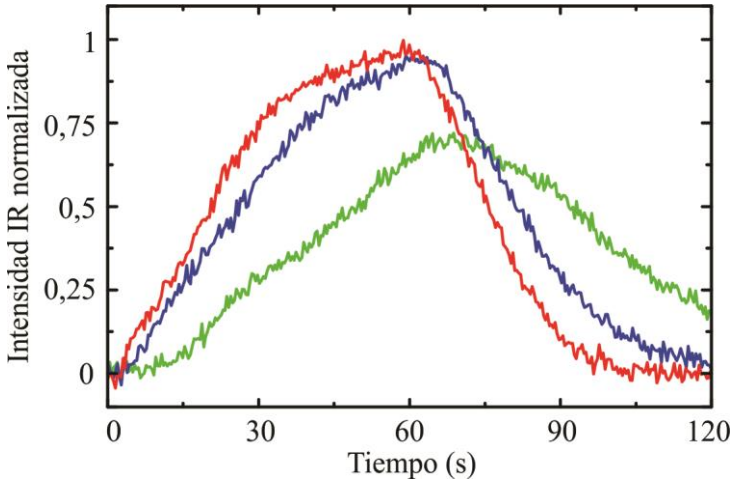


Figura 9. Evolución de la señal de IR integrada de alcohol iso-propílico [ν(CO) = 1126 cm^{-1}] para Q_v = 0,8 (verde); 1,5 (azul) y 2,2 mL/min (rojo), utilizando la celda comercial.

Los resultados obtenidos en la celda comercial mostraron que se necesitan tiempos excesivamente grandes para llenar y vaciar la celda con un soluto debido a su gran volumen y a las zonas de retro-mezclado (Fig. 9). En contraste, la celda optimizada muestra un cambio rápido de ambos solutos. Sin embargo, puede observarse que el tiempo necesario para llenar y vaciar la celda con el soluto es mayor que el tiempo de residencia teórico y que depende del soluto en cuestión (Tabla I). Este comportamiento indica que pueden existir limitaciones de transporte en la celda [0].

Tabla I. Comparación del tiempo de intercambio para diferentes solutos con el tiempo de residencia de la celda

Caudal (mL/min)	2.2	1.5	0.8
Tiempo de residencia [a] (s)	1.6	2.5	4.5
Tiempo de cambio de iso-propanol [b] (s)	9.0	13.5	18
Tiempo de cambio de Tritón X [b] (s)	14	20	26

[a] Obtenido del cambio de CCl_4/H_2O.

[b] Calculado como el tiempo necesario para que la señal de IR alcance el 99% del valor máximo de intensidad menos el tiempo de retardo.

En las Figuras 10A y B se muestran las imágenes a tiempos seleccionados, obtenidas mediante los cálculos, durante el intercambio de solvente/solución a diferentes tiempos para la solución de alcohol iso-propílico (Fig. 10A) y para la solución de tritón-X (Fig. 10B). Como se observa en las figuras, la baja velocidad del fluido en la parte inferior y en la parte superior comparadas con la velocidad en el centro de la celda, hacen que al soluto le tome tiempos mayores alcanzar la concentración de estado estacionario. Es decir, que el barrido del soluto está gobernado por la convección-difusión. Urakawa et al. [0] reportaron resultados similares.

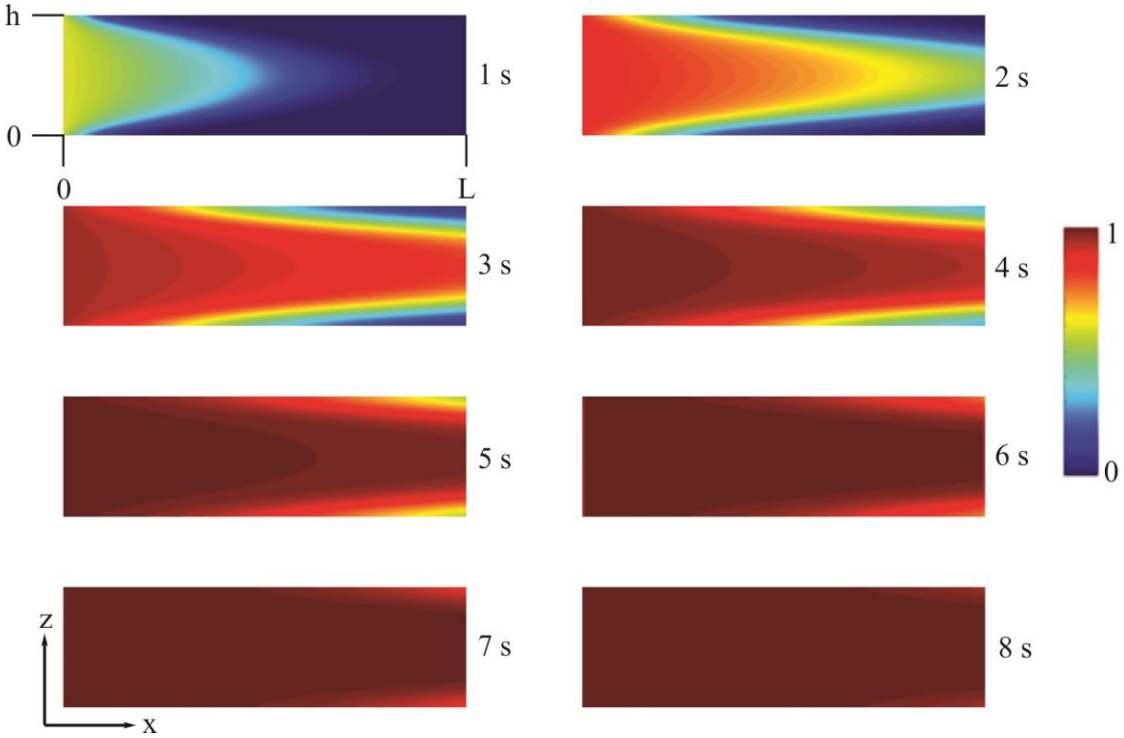


Figura 10A. Imágenes instantáneas de los resultados del modelo de convección-difusión durante el cambio de agua a iso-propanol (0,65 M). h y L representan la altura y largo de la celda, respectivamente. La barra de color representa la concentración normalizada del soluto dentro de la celda.

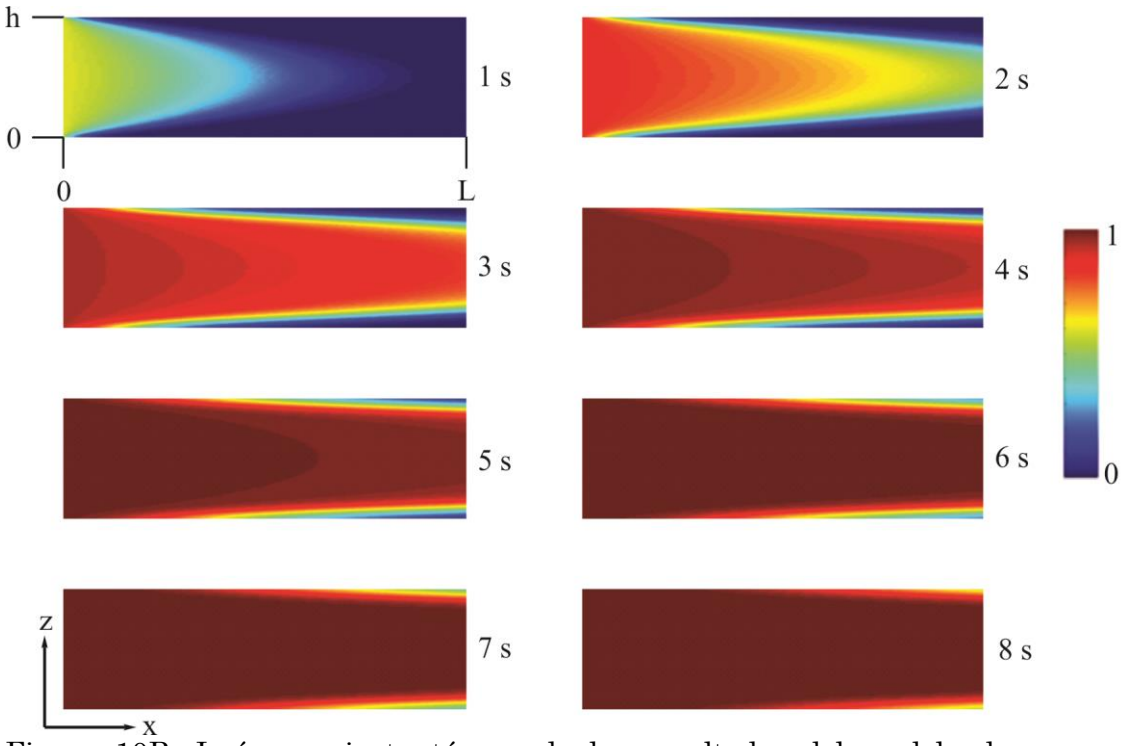


Figura 10B. Imágenes instantáneas de los resultados del modelo de convección-difusión durante el cambio de agua a tritón-X (0,65 M).

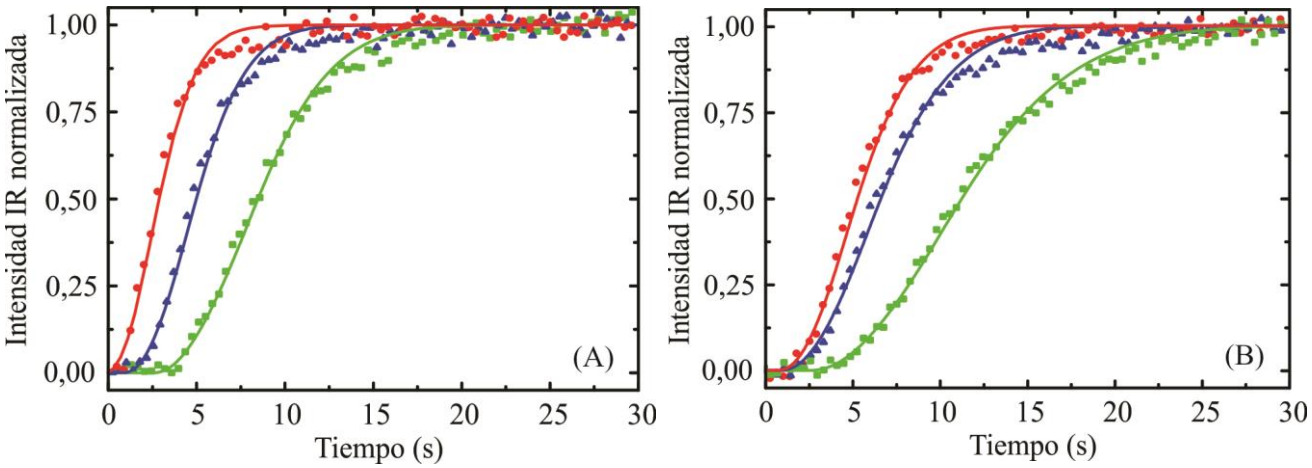


Figura 11. Intensidad IR normalizada en función del tiempo para (A) el cambio de agua pura a la solución de alcohol iso-isopropílico [v(CO) = 1126 cm^{-1}], y (B) el cambio de agua pura a la solución de tritón-X [v(COC) = 1097 cm^{-1}]; a diferentes caudales: 0,8 (verde); 1,5 (azul) y 2,2 mL/min (rojo). Los símbolos son los datos experimentales y las líneas las predicciones del modelo de convección-difusión.

En la Fig. 11 se comparan las respuestas de las señales de alcohol iso-propílico y tritón-X de los experimentos para diferentes caudales y el modelo de convección-difusión considerando la profundidad de penetración del haz evanescente (ecs. 10-16). Como se observa en las figuras, el acuerdo entre los resultados experimentales y el modelo es excelente, y sólo se detectan desviaciones menores (<5%) a la salida de la celda debido a los efectos de los puertos de entrada y salida, los cuales no fueron considerados en el modelo 2D.

La diferencia de tiempos requeridos en alcanzar la concentración de estado estacionario entre las soluciones de alcohol iso-propílico y el tritón-X puede ser atribuido al bajo coeficiente de

difusión de éste último. Estos resultados muestran que la celda optimizada de ATR-FTIR permite el cambio rápido de reactivos, aunque el tiempo necesario para alcanzar una concentración homogénea cerca del IRE, donde el catalizador es depositado, está limitado por un régimen de convección-difusión.

Es importante notar, que este es un problema general de cualquier celda de ATR, más significativo aún en las celdas que no presentan un flujo optimizado, el cual no es tenido en cuenta cuando se realizan mediciones cinéticas [0].

Evaluación de los límites operacionales

Evaluación de los límites operacionales en un film no poroso

La determinación de velocidades de reacción requiere la consideración completa de los aspectos ingenieriles de los reactores *operando*. Como se mencionó anteriormente, el objetivo de la optimización de la celda de ATR es permitir la medición de procesos cinéticos en la interfase líquido/sólido, como ser procesos de adsorción y reacciones superficiales en catalizadores heterogéneos. En este sentido, los datos obtenidos en experimentos transitorios deben estar en control químico, idealmente, sin limitaciones de transporte de masa. Sin embargo, como se demostró antes, el régimen de convección-difusión gobierna el transporte de los reactivos a la superficie del IRE, donde el catalizador es depositado. Por lo tanto, deben determinarse los límites operacionales de la celda. Recientemente, un problema similar fue estudiado por Gervais *et al.* [0] y Hansen *et al.* [0] para la operación apropiada de un sensor en un sistema micro-fluidico basado en Resonancia de Plasmones Superficiales (SPR). Vale la pena notar que, a diferencia de los dispositivos SPR, la celda de ATR permite, en algunos casos, medir simultáneamente la concentración de los reactivos en solución y el cubrimiento de las especies adsorbidas sobre los sitios superficiales [0].

A continuación, se analizará el caso más simple, el cual es el proceso adsorción-desorción molecular (no disociativa) en un film no poroso. La ecuación que describe la evolución temporal de la concentración superficial, $\Gamma(x,t)$, es:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = k_a C_i^w (\Gamma_0 - \Gamma) - k_d \Gamma \qquad (18)$$

donde, k_a y k_d son las constantes de adsorción y desorción (independientes del cubrimiento), C_i^w es la concentración del soluto en la superficie del catalizador (z = 0), y Γ_0 es el número total de sitios. Notar, como se dijo antes, que no se consideran gradientes de concentración en la dirección-y. Idealmente, la concentración cerca del IRE en la celda ATR debe ser igual a la concentración en la solución para cualquier tiempo luego del tiempo necesario para completar el intercambio de reactivos, lo que significa estar en condiciones de control químico, sin resistencias a la transferencia de masa. En este caso, la ecuación 18 se puede resolver fácilmente dando:

$$ln\left(1 - \frac{\theta}{\theta_\infty}\right) = -(k_a C_i^0 + k_d)t \qquad (19)$$

donde, $\theta = \Gamma/\Gamma_0$ es el cubrimiento relativo, y θ_∞ es el cubrimiento en estado estacionario. De este modo se obtiene la relación θ/θ_∞ en función del tiempo. Ajustando los resultados experimentales con la ecuación 12 se puede obtener las constantes k_a y k_d, ya que la constante

$K_{eq} = k_a/k_d$

de equilibrio se puede obtener de isotermas de adsorción medidas en la misma celda de ATR [0-0].

Cuando hay presentes limitaciones a la transferencia de masa, la concentración superficial $\theta(t)$

, contiene información del proceso químico, como así también, del proceso de difusión. En este caso, la ecuación 18 debe resolverse numéricamente junto con las ecuaciones 10-14, remplazando la condición de contorno de la ec. 12 por:

$$z = 0; \qquad D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \tag{20}$$

con la siguiente condición inicial:

$$t = 0 \ , 0 \leq x \leq L, \qquad \Gamma = 0 \tag{21}$$

En la Fig. 12 se muestra esquemáticamente el proceso de adsorción en la celda. Con el fin de simplificar el análisis de las diferentes variables que afectan la performance operativa de la celda de ATR, se realizó un análisis adimensional. Así, el balance de masa par la especie i toma la forma:

$$\frac{\partial C_i^*}{\partial \tau} + \alpha \cdot Pe \cdot v_\eta^*(h^*) \cdot \frac{\partial C_i^*}{\partial \eta} = \alpha^2 \cdot \frac{\partial^2 C_i^*}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 C_i^*}{\partial h^{*2}} \tag{22}$$

$C_i^* = \frac{C_i}{C_i^0}$ $\tau = \frac{D_i}{h^2} t$ $\eta = \frac{x}{L}$; $h^* = \frac{z}{h}$ $v_\eta^*(h^*) = 6\left(h^* - h^{*2}\right)$ $\alpha = \frac{h}{L}$

donde, ; ; ; ; es un factor geométrico y $Pe = \frac{Uh}{D_i}$

es el número de Péclet, el cual representa la relación entre la velocidad de los procesos de convección y difusión. Asimismo, la ecuación para el cubrimiento es:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \beta \cdot Bi[C_i^*(1-\theta) - \overline{K_D}\theta] \tag{23}$$

$\beta = \frac{C_i^0 h}{\Gamma_0}$ $Bi = \frac{k_a \Gamma_0 h}{D_i}$

donde, es la capacidad de adsorción relativa; es el número de Biot; y $\overline{K_D} = \frac{k_d}{k_a C_i^0}$

es la constante de equilibrio de desorción adimensional. La condición de contorno correspondiente es:

$$h^* = 0; \quad \frac{\partial C_i^*}{\partial h^*} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \theta}{\partial \tau} \tag{24}$$

La capacidad relativa de adsorción β es la relación entre la concentración de la solución y la concentración de sitios superficiales totales, esto significa que, pequeños β llevan a largos tiempos de saturación. El número de Biot representa la relación entre las velocidades de adsorción máxima y de difusión del reactivo. Cuando $Bi \ll 1$, el transporte de masa está

limitado por la reacción superficial, mientras que para $Bi \gg 1$ el transporte se vuelve limitado por la difusión [0]. Sin embargo, este número adimensional no tiene en cuenta el transporte por convección. Para esto, el número de Damköhler, $Da = \frac{k_a \Gamma_0}{k_l}$ es una mejor representación de la relación entre la velocidad de adsorción y el flujo de reactivos desde el seno de la solución a la superficie reactiva, considerando la convección y la difusión [0]. En esta expresión, k_l es el coeficiente de transferencia de masa, calculado como [0,0]:

$$k_l = 1.2819 Pe^{1/3} \frac{D_i}{L^{1/3} h^{2/3}} \tag{25}$$

Entonces, el número de Damköhler se puede relacionar con los números de Biot y Péclet como:

$$Bi/Da = 1.2819(\alpha Pe)^{1/3} \tag{26}$$

Una condición experimental razonable, considerando la propagación de errores involucrada en una medida experimental en una celda de ATR, puede ser que la velocidad de reacción observada se desvíe hasta un 10% de la teórica [0]. Este criterio requiere que la concentración del reactivo i en la superficie ($z = 0$) debe ser al menos el 90% de la concentración en el seno de la solución, es decir, para considerar que el proceso se encuentra en condiciones de control químico. En este caso, el número de Damköhler debe ser menor a 0,1. Considerando este criterio, es posible identificar el rango operativo de condiciones en que pueden medirse parámetros cinéticos en nuestra celda de ATR.

Para ilustrar el desempeño del modelo planteado, se resolvió el modelo de transporte con adsorción con datos típicos tomados de la literatura para la adsorción de proteínas [0,0]: $D_i = 1 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{s}$, $\Gamma = 7 \times 10^{-13} \frac{mol}{cm^2}$, $C_i^0 = 1\ \mu M$, $K_{eq} = 1 \times 10^8 M^{-1}$. El caudal volumétrico fue $Q_v = 2{,}2\ mL/min$, dando un $Pe \approx 10^5$. En la Tabla II se muestra el valor de los parámetros utilizados en los cálculos.

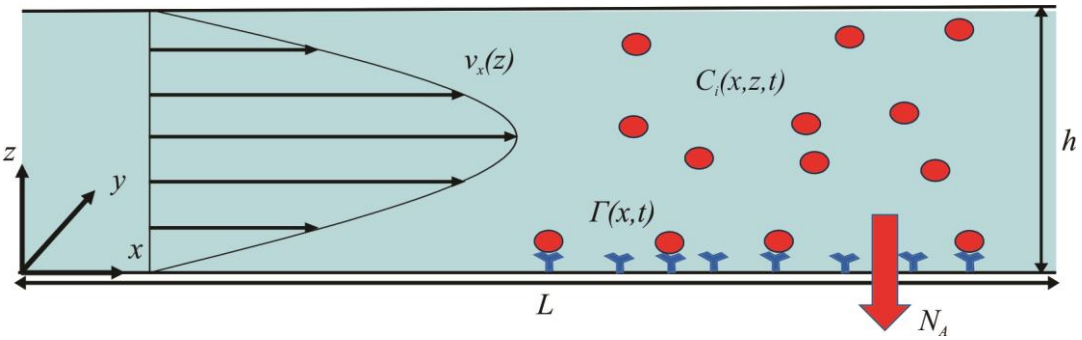


Figura 12. Esquema del proceso de adsorción/desorción sobre un film no poroso en la celda de ATR.

Tabla II. Parámetros utilizados para las simulaciones y los correspondientes números de Bi y Da

Simulación	1	2	3

k_a $[M^{-1}s^{-1}]$	5 x 10^3	5 x 10^4	5 x 10^5
Da	0.093	0.93	9.3
Bi	0.875	8.75	87.5

En la Fig. 13 se muestra la concentración del soluto en la solución en función de la altura de la celda para diferentes números de Damköhler, y para diferentes posiciones a lo largo de la dirección-*x* (cerca de la entrada y cerca de la salida). Los perfiles de concentración se tomaron a t = 12,5s, el cual es el tiempo en que la concentración en el seno de la solución y en la superficie alcanzaban el estado estacionario en un experimento en blanco (sin adsorción). Como se ve en la Fig. 13, el gradiente de concentración en la dirección-*z* aumenta con el *Da*. Para un *Da* = 0,093; solo se observa un pequeño gradiente de concentración, el cual permite realizar mediciones en control químico, en acuerdo con el criterio pre-fijado (concentración en la superficie de al menos el 90% de la concentración en el seno de la solución).

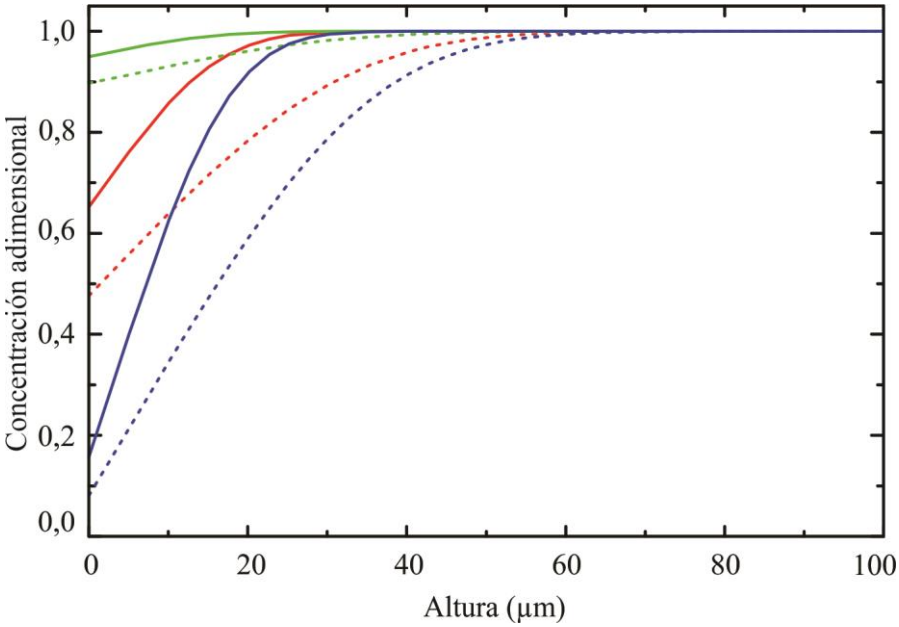


Figura 13. Concentración normalizada del adsorbato en función de la altura de la celda a t = 12,5 s, para diferentes posiciones a lo largo de la dirección-*x*, cerca de la entrada (1 cm, líneas llenas) y cerca de la salida (7 cm, líneas de puntos). Los colores hacen referencia a los números de Damköhler: 0,093 (verde); 0,93 (rojo) y 9,3 (azul).

La técnica de ATR permite en algunos casos distinguir cuando existen problemas importantes de transporte de masa mediante a la observación simultánea de las señales IR del/los adsorbato/s en solución y unidos a la superficie. En la Fig. 14 se compara la evolución del cubrimiento superficial sin limitaciones de transporte y con un 10% de desviación (*Da* = 0,093), donde se ve que la evolución es prácticamente idéntica. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, cuando se estudia un sistema desconocido, la respuesta durante el experimento transitorio de la concentración del adsorbato en solución representa una información más confiable. En la Fig. 15 se muestra la evolución de la concentración normalizada del adsorbato en solución vista por el haz de IR en un experimento blanco (sin adsorción) y con los número de Damhköhler de la Tabla II. Como se mostró antes, en un

experimento transitorio blanco, sin adsorción, se alcanza el estado estacionario en ca. 12 s. A medida que aumenta el número de Damhköler, aumenta la desviación de la evolución de dicha señal, indicando la presencia de problemas de transferencia de masa.

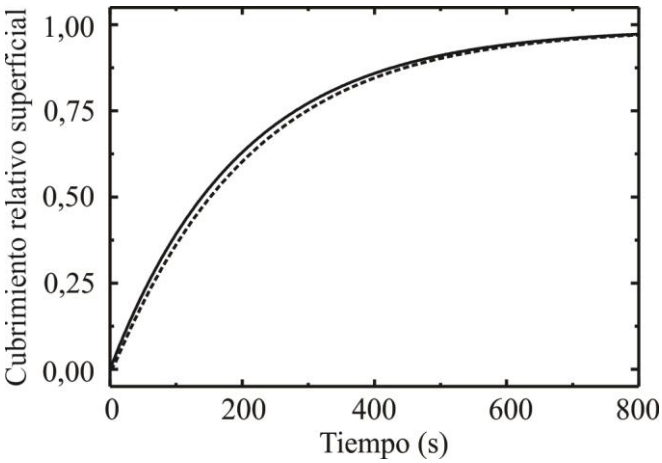


Figura 14. Cubrimiento relativo superficial en función del tiempo, para el proceso de adsorción sin limitaciones de transferencia de masa (línea llena) y con *Da* = 0,093 (línea de puntos).

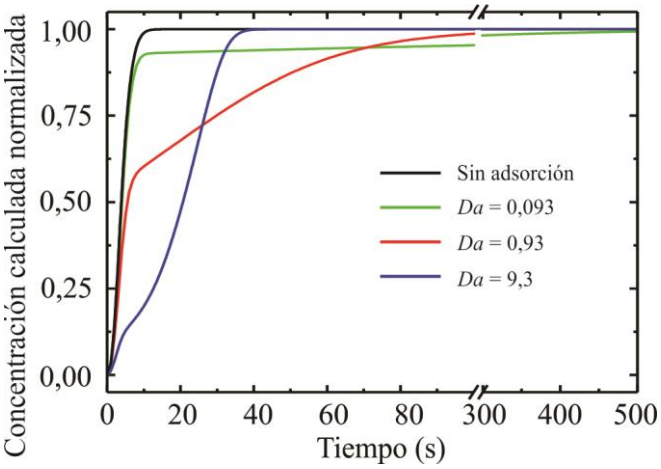


Figura 15. Concentración normalizada del adsorbato en solución (calculada con el modelo) vista por el haz de IR en un experimento blanco y con los números de Damhköler de la Tabla II.

Para resumir, en la Fig. 16 se muestra el número de Biot en función del número de Péclet, lo cual permite definir una zona operacional donde se asegura estar en control químico (con el criterio adoptado). La línea inferior corresponda a $Da < 0,1$; lo cual satisface la condición de control químico, donde la desviación de la velocidad de reacción es, como mínimo, del 90% de la real. Para mayores números de *Da*, se obtiene un régimen intermedio donde la velocidad de reacción está influenciada por la velocidad de reacción intrínseca, como así también, por la velocidad de transferencia de masa. En esta zona, se pueden obtener parámetros cinéticos resolviendo numéricamente el modelo completo. Finalmente, en la parte superior del gráfico, la transferencia de masa controla el proceso y es imposible obtener valores cinéticos (control difusivo). Este gráfico sirve como una guía práctica para determinar los límites operacionales de una celda de ATR.

Evaluación de los límites operacionales en un lecho poroso

Como se describió anteriormente, se pueden realizar mediciones de ATR de un catalizador depositado en forma de polvo sobre el IRE. En este caso, se forma un lecho poroso de unos pocos micrones sobre el cristal. Esta forma de deposición es mucho más atractiva en catálisis heterogénea, ya que permite trabajar con los catalizadores industrialmente utilizados. Por lo tanto, resulta imprescindible realizar el análisis de los límites operacionales de la celda de ATR para un catalizador depositado en forma de polvo.

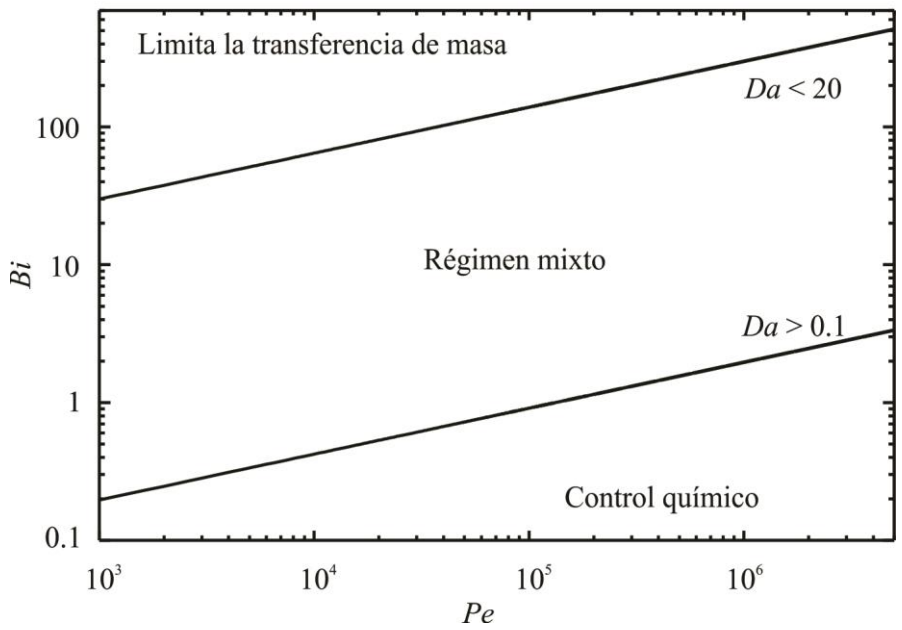


Figura 16. Límites operativos de la celda de ATR definidos en un diagrama de números de Biot-Péclet, utilizando como criterio el número de Damköhler para diferenciar los regímenes de transporte de masa.

Como en el caso del film no poroso, se analizará el caso más simple, el cual es el proceso adsorción-desorción molecular. En el primer problema la adsorción se daba sobre el film en la superficie del IRE, y como se obviaron los gradientes de concentración en la dirección-*y*, la concentración superficial Γ solo es función de la dirección-*x* y del tiempo ($\Gamma(x,t)$). En la Fig. 17 se muestra un esquema del proceso de adsorción/desorción en un film poroso dentro de la celda de ATR. En este nuevo caso, la concentración superficial es también función de la dirección-*z,* y $\Gamma(x,z,t)$ está dada por la ecuación análoga a la 18:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = k_a C_i (\Gamma_0 - \Gamma) - k_d \Gamma \qquad (27)$$

donde, la concentración C_i, ahora, es la concentración en el lecho poroso. En la ausencia de límites de transferencia de masa, esta ecuación puede integrase, obteniendo la ecuación 19. En el caso de existencia de limitaciones a la transferencia de masa, la concentración C_i y, por lo tanto, la concentración superficial Γ no serán uniformes en el lecho, por lo que deberán obtenerse numéricamente. Para esto, debe plantearse el modelo de balance de masa con adsorción. Este problema es similar al presente en micro-reactores [0-0], pero con la geometría característica de la celda de ATR.

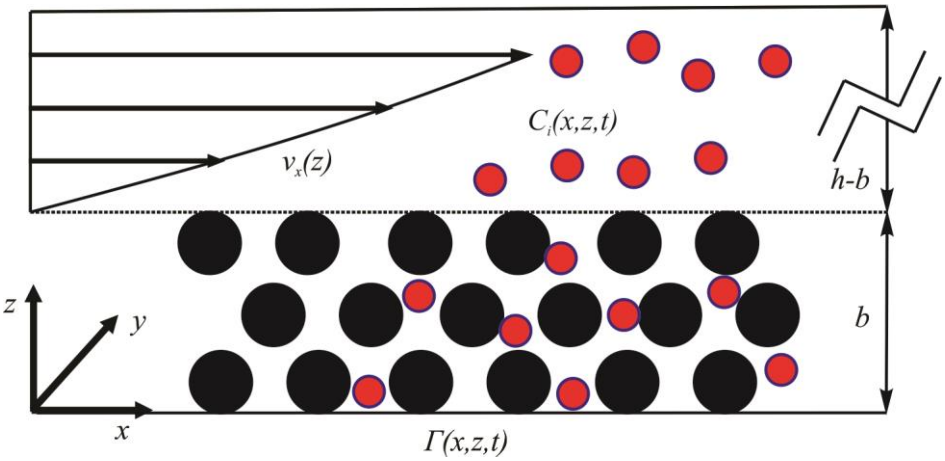


Figura 17. Esquema del proceso de adsorción/desorción sobre un lecho poroso en la celda de ATR.

Considerando un lecho de altura b (del orden de micrones), puede escribirse el balance de masa para el adsorbato en el lecho poroso en base al modelo pseudo-contínuo [0]:

$$0 < z < b; \qquad \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ef}\left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}\right) - \varepsilon^{-1} a_v [k_a C_i(\Gamma_0 - \Gamma) - k_d \Gamma] \tag{28}$$

donde, D_{ef} es el coeficiente de difusión efectivo en el lecho, ε es la porosidad del lecho y a_v es el área superficial por unidad de volumen. Notar, que se adoptó que el fluido está estanco en el lecho, es decir, que la velocidad del fluido es cero dentro del lecho. Para $b < z < h$, el balance de masa para la especie i está dado por la ecuación 10 y la velocidad del fluido por la ecuación 11.

Estas ecuaciones se acoplan con la ecuación 28 imponiendo que en $z=b$ la concentración C_i y el flujo $\left(\frac{\partial C_i}{\partial z}\right)$ a través de la interfase deben ser iguales calculados por medio de las ecuaciones 10 y 28. Esta última condición, puede escribirse como:

$$z = b; \qquad D_i\left(\frac{\partial C_i}{\partial z}\right)_{líquido} = D_{ef}\left(\frac{\partial C_i}{\partial z}\right)_{lecho} \tag{29}$$

La cual es requerida para resolver numéricamente el modelo acoplado.
Con el propósito de nuestro análisis en lo siguiente, la ecuación 29 puede re-escribirse en términos del coeficiente de transferencia de masa k_l (ecuación 25) como:

$$z = b; \qquad k_l\left(C_i^0 - C_i^b\right) = D_{ef}\frac{\partial C_i}{\partial z} \tag{30}$$

donde, C_i^b es la concentración del adsorbato en $z=b$. Las demás condiciones de contorno y condición inicial para la ecuación 28 son:

$$x = 0; \qquad \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \quad (31) \qquad\qquad z = 0; \qquad \frac{\partial C_i}{\partial b} = 0 \quad (32)$$

$$x = L; \qquad \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \quad (33) \qquad\qquad t = 0; \qquad C_i = 0 \quad (34)$$

Con el fin de simplificar el análisis de las diferentes variables que afectan el proceso, se realizó un análisis adimensional. Así, el balance de masa par la especie i toma la forma:

$$\frac{\partial C_i^*}{\partial \tau_D} = \frac{\partial^2 C_i^*}{\partial b^{*2}} + \frac{\partial^2 C_i^*}{\partial \eta^2}\gamma^2 - \phi_{cl}^2[C_i^*(1-\theta) - \overline{K_D}\theta] \tag{35}$$

donde, $\tau_D = \frac{D_{ef}}{b^2}t$, $b^* = \frac{z}{b}$, $\eta = \frac{x}{L}$, $\gamma = \frac{b}{L}$, es un factor geométrico y ϕ_{cl} es el módulo de Thiele $\phi_{cl}^2 = \frac{\varepsilon^{-1}a_v k_a \Gamma_0 b^2}{D_{ef}}$ para el lecho catalítico definido como [0,0]: C_i^*, θ, y $\overline{K_D}$ son las variables adimensionales definidas ateriormente. El módulo de Thiele representa la relación entre la máxima velocidad de reacción química con la velocidad de difusión. Cuando $\phi_{cl} \ll 1$, el transporte de masa está limitado por la reacción superficial, mientras que para $\phi_{cl} \gg 1$ el transporte se vuelve limitado por la difusión [0]. Sin embargo, este número adimensional no tiene en cuenta el transporte por convección. Para esto, se realiza un análisis adimensional de la ecuación 29:

$$Sh\left(1 - C_i^{*b}\right) = \frac{\partial C_i^*}{\partial b^*} \tag{36}$$

donde, C_i^{*b} es la concentración normalizada en *z=b* y $Sh = \frac{k_l b}{D_{ef}}$ es el número de Sherwood. Este número representa la relación entre la transferencia de masa por convección y el transporte por difusión. Para realizar un análisis práctico del sistema de ecuaciones, se pueden realizar algunas simplificaciones en la ecuación 29. Como *b* es mucho menor que *L*, se puede: (i) suponer estado cuasi-estacionario [0] y (ii) eliminar de la ecuación el transporte difusivo en dirección-*x* $\left(\gamma = \frac{b}{L} \to 0\right)$. La condición (i) se debe a que *b* es muy pequeño, con lo cual, los perfiles de concentración se establecen prácticamente en forma instantánea $\left(\tau_D = \frac{D_{ef}}{b^2}t \to \infty\right)$.
Con estas simplificaciones la ecuación y las condiciones de contorno quedan definidas como:

$$\frac{\partial^2 C_i^*}{\partial b^{*2}} = \phi_{cl}^2 C_i^* \tag{37}$$

$$b^* = 0; \qquad \frac{\partial C_i^*}{\partial b^*} = 0 \tag{38}$$

$$b^* = 1; \qquad Sh\left(1 - C_i^{*b}\right) = \frac{\partial C_i^*}{\partial b^*} \tag{39}$$

La ecuación 37 junto con las condiciones de contorno 38 y 39 pueden resolverse de forma analítica dando:

$$C_i^* = \frac{cosh(\phi_{cl}.\ b^*)}{cosh(\phi_{cl})}\frac{1}{\Phi} \tag{40}$$

$$\Phi = \left[\frac{\phi_{cl}.tanh(\phi_{cl})}{Sh} + 1\right]$$

donde, . Entonces, la condición necesaria para evitar gradientes en el $\phi_{cl} \to 0$ Φ lecho poroso es: . En este caso el parámetro queda:

$$\Phi = \frac{\phi_{cl}^2}{Sh} + 1 \tag{41}$$

Siguiendo el mismo criterio establecido antes para la adsorción sobre un film no poroso, se requiere que la concentración del reactivo *i* en la superficie del lecho poroso (*z* = *b*) debe ser al menos el 90% de la concentración en el seno de la solución, para considerar condición de control químico. En este caso, la relación ϕ_{cl}^2/Sh debe ser menor a 0,1. Considerando este criterio, es posible identificar el rango operativo de condiciones en que pueden medirse parámetros cinéticos en nuestra celda de ATR.

Como ejemplo, se resolvió el modelo de transporte con adsorción con los siguientes datos: $D_i = 1\ x\ 10^{-6}\frac{cm^2}{s}$, $D_{ef} = 4\ x\ 10^{-7}\frac{cm^2}{s}$, $\Gamma = 5\ x\ 10^{-12}\frac{mol}{cm^2}$, $C_i^0 = 1x10^{-4}\ M$, $K_{eq} = 1\ x\ 10^5 M^{-1}$, $b = 1\ \mu m$, $dp = 20\ nm$, $a_v = 1{,}5\ x\ 10^6\ cm^{-1}$. El caudal volumétrico fue $Q_v = 2.2\ mL/min$, dando un $Pe \approx 10^5$ y un número de Sherwood $Sh = 4{,}4\ x\ 10^{-2}$. En la Tabla III se muestra el valor de los parámetros utilizados en los cálculos.

Tabla III. Parámetros utilizados para las simulaciones y los correspondientes números de Bi y Da

Simulación	1	2	3
k_a [$M^{-1}s^{-1}$]	3 x 10^1	3 x 10^2	3 x 10^3
ϕ_{cl}	3,9 x 10^{-3}	3,9 x 10^{-2}	3,9 x 10^{-1}
ϕ_{cl}^2/Sh	0,088	0,88	8,8

En la Fig. 18 se muestra la concentración del soluto en la solución en función de la altura de la celda para diferentes relaciones de ϕ_{cl}^2/Sh, y para diferentes posiciones a lo largo de la dirección-*x* (cerca de la entrada y cerca de la salida). Los perfiles de concentración se tomaron a t = 12,5s, el cual es el tiempo en que la concentración en el seno de la solución y en la superficie alcanzaban el estado estacionario en un experimento en blanco (sin adsorción). Esta figura es análoga a la Fig. 13 para el caso del film no poroso. Como se ve en la Fig. 18, el gradiente de concentración en la dirección-*z* aumenta con la relación ϕ_{cl}^2/Sh. Para una relación de 0,088; solo se observa un pequeño gradiente de concentración, el cual permite realizar mediciones en control químico de acuerdo con el criterio pre-fijado. Asimismo, se observa que el perfil de concentración en el lecho poroso es prácticamente plano, donde solo hay una caída del 5% en el alto del lecho para la relación más desfavorable $\phi_{cl}^2/Sh = 8{,}88$.

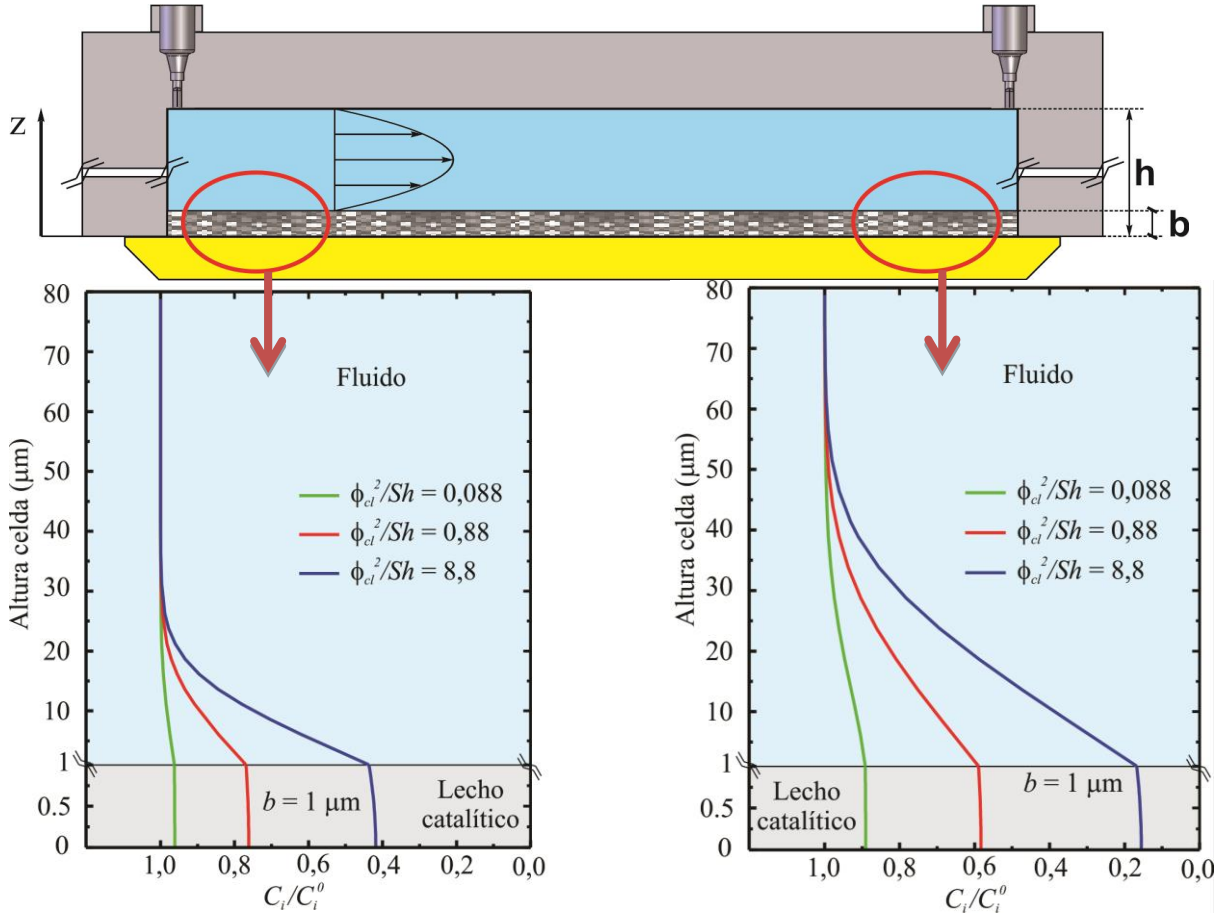


Figura 18. Concentración normalizada del adsorbato en función de la altura de la celda, en t = 12,5 s, para diferentes posiciones a lo largo de la dirección-*x*, cerca de la entrada (1 cm, izquierda) y cerca de la salida (7 cm, derecha). Los colores hacen referencia a la relación ϕ_{cl}^2/Sh : 0,088 (verde); 0,88 (rojo) y 8,8 (azul).

Del mismo modo en que se realizó en la sección anterior, en la Figura 19 se compara la evolución del cubrimiento superficial sin limitaciones de transporte y con un 10% de desviación $(\phi_{cl}^2/Sh = 0{,}088)$, observándose que la evolución es prácticamente idéntica. Por su parte, la Fig. 20 muestra la evolución de la concentración normalizada del adsorbato en solución detectada por el haz de IR en un experimento blanco (sin adsorción) y con los números de la Tabla III. A medida que aumenta la relación ϕ_{cl}^2/Sh, aumenta la desviación de la evolución de dicha señal, indicando la presencia de problemas de transferencia de masa externos del lecho.

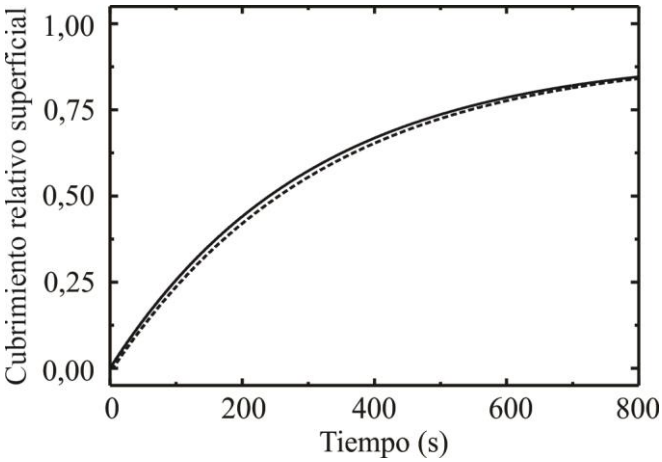


Figura 19. Cubrimiento relativo superficial en función del tiempo, para el proceso de adsorción sin limitaciones de transferencia de masa (línea llena) y con $\phi_{cl}^2/Sh = 0{,}088$ (línea de puntos).

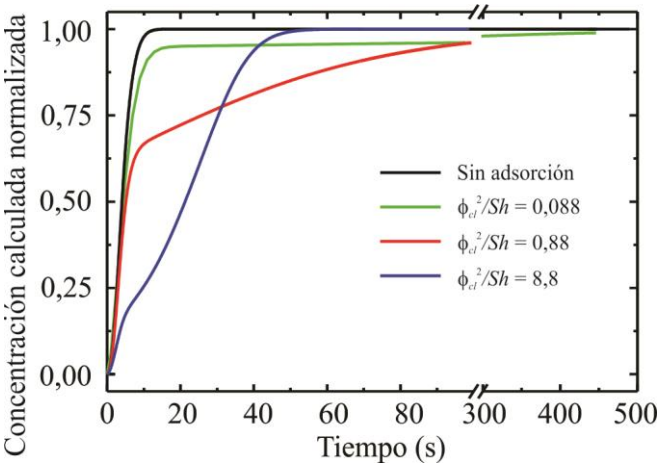


Figura 20. Concentración normalizada del adsorbato en solución (calculada con el modelo) vista por el haz de IR en un experimento blanco y con los números de la Tabla III.

Para resumir, se puede construir una gráfica similar a la de la Fig. 16, con la cual definir la zona operacional de la celda que asegure estar en control químico. En la Fig. 21 se muestra el ϕ_{cl}^2 en función del número de Péclet. La línea inferior corresponde a ϕ_{cl}^2/Sh < 0,1; lo cual satisface la condición de control químico, donde la desviación de la velocidad de reacción es, como mínimo, del 90% de la real. Para mayores relaciones ϕ_{cl}^2/Sh , se obtiene un régimen intermedio donde la velocidad de reacción está influenciada por la velocidad de reacción intrínseca, como así también, por la velocidad de transferencia de masa externa. En esta zona, se pueden obtener parámetros cinéticos resolviendo numéricamente el modelo completo. Asimismo, para ϕ_{cl}^2 > 0,1, existen problemas de transferencia de masa por difusión en el lecho poroso (resistencia a la transferencia interna). Finalmente, en la parte superior del gráfico ($\phi_{cl}^2/Sh > 20$), la transferencia de masa (externa e interna) controla el proceso y es imposible obtener valores cinéticos. Este gráfico sirve como una guía práctica para determinar los límites operacionales de una celda de ATR trabajando con un lecho poroso.

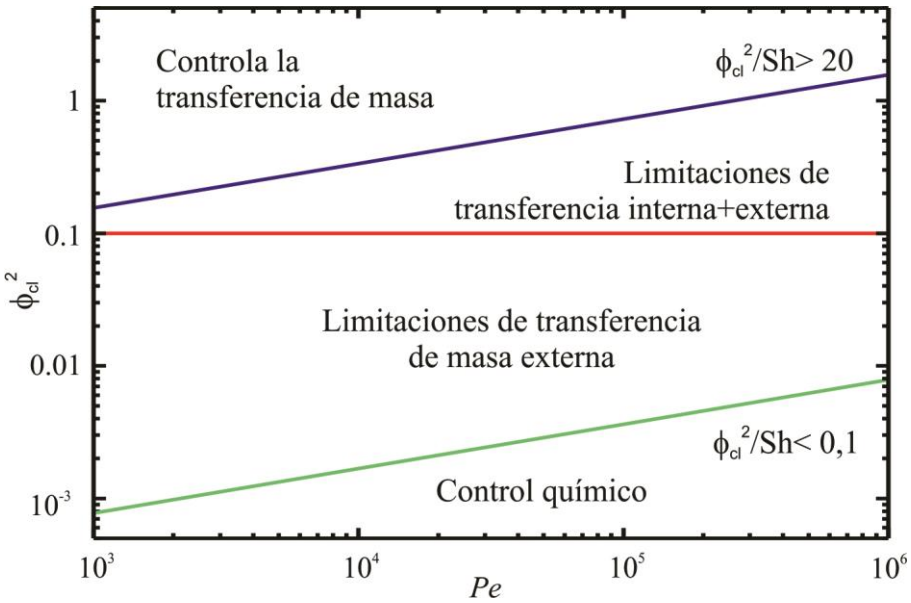


Figura 21. Límites operativos de la celda de ATR definidos en un diagrama de números de Biot-Péclet, utilizando como criterio la relación ϕ_{cl}^2/Sh para diferenciar los regímenes de transporte de masa.

Casos de estudio: adsorción de CO sobre Pt y Pt/γ-Al_2O_3

Como ejemplo de uso de la celda optimizada de ATR y de los criterios desarrollados, se estudió la adsorción de CO sobre un film de Pt no poroso depositado sobre el IRE de ZnSe y sobre un lecho poroso de Pt(0,38%)/γ-Al_2O_3.

Se tomaron espectros durante el flujo de CO/H_2O en la celda (insertos en la Fig. 22). La señal IR en 2048 cm^{-1}, asignada a Pt-CO adsorbido en forma lineal, incrementó su intensidad hasta alcanzar la saturación. Asimismo, se detectó una pequeña señal en 1810 cm^{-1} proveniente a CO puenteado, aunque solo se consideró el Pt-CO lineal en el siguiente análisis.

La absorbancia integrada y normalizada representa el cubrimiento de Pt-CO para ambos sistemas, film de platino, Pt/ZnSe (Fig. 22A) y Pt/Al_2O_3/ZnSe (Fig. 22B). Los parámetros empleados fueron: (i) caudal total de 2 mL/min (*Pe* =5,2 x 10^3), coeficiente de difusión del CO en agua, D_i, es 1,93 x 10^{-5} cm^2/s (calculado con la ecuación de Stokes-Einstein [0]), la cantidad de sitios para el film de Pt no poroso se estimó en 10^{15} sitios/cm^2, y para Pt/Al_2O_3; $a_v\Gamma_0\left(\frac{mol}{cm^3}\right) = 1{,}485\ 10^{-5}\ mol/cm^3$, ε = 0,6 y el coeficiente de difusión efectivo D_{ef} = 0,4D_i [0]. Notar que para este sistema no se tiene acceso a la concentración de CO disuelto debido a que la señal se encuentra debajo del límite de detección.

La forma de la curva de adsorción es similar a las reportadas por Ferri *et al.* [0] y Ebbesen et al. [0] utilizando ATR para estudiar la adsorción de CO sobre films de platino y sobre Pt/Al_2O_3. En este caso, la evolución temporal del cubrimiento no se corresponde con el modelo más simple de adsorción, es decir, una cinética tipo Langmuir. Esto se debe, a que la adsorción de CO sobre platino depende del cubrimiento y se describe usualmente mediante el modelo de adsorción de Tempkin el cual establece una relación lineal entre la energía de adsorción (*E*) y el cubrimiento. Por ejemplo, Bianchi y colaboradores reportaron una $E(\theta=0)$=200 kJ/mol y $E(\theta=1)$=115 kJ/mol en catalizadores soportados de platino por medio de espectroscopia IR de temperatura variable para medir el calor isobárico de adsorción [0]. En este sentido, el coeficiente de pegado (*sticking factor*), o en otras palabras, la velocidad de adsorción, también se reportó con una dependencia lineal del cubrimiento [0]. Así, la evolución de la concentración superficial para la adsorción irreversible de CO sobre Pt toma la forma:

$$\frac{d\Gamma_{CO}}{dt} = \left[k_a^0 exp(-\frac{\kappa\theta}{RT})\right] C_{CO}^0(\Gamma_0 - \Gamma_{CO}) \qquad (42)$$

donde, el término entre corchetes es la constante de adsorción k_a, k_a^0 es la constante de adsorción a cubrimiento cero, C_{CO}^0 es la concentración de CO disuelto en agua, Γ_0 es el número total de sitios, θ es el cubrimiento relativo de CO y κ es el coeficiente de pegado. Es necesario notar, que el modelo de adsorción anterior es igual a la ecuación 18 para bajos cubrimientos, donde la k_a, y por ende la velocidad de adsorción, son máximas. Además, la adsorción de CO sobre platino a 298 K se considera irreversible. Esto se corroboró experimentalmente haciendo fluir agua pura dentro de la celda por más de 60 min y se observó que la señal del Pt-CO permanece estable. Este resultado confirma la alta estabilidad del CO adsorbido sobre platino a temperatura ambiente y justifica que la velocidad de desorción se considere como cero (k_d=0).

Finalmente, se utilizó sólo la ecuación 42 y, por otro lado, la misma ecuación junto con los modelos completos de convección-difusión para el film no poroso y el lecho poroso para ajustar las curvas experimentales. En la Tabla IV se muestran los parámetros obtenidos del ajuste (k_a^0 y α) y los números adimensionales correspondientes. Como puede observarse, los números adimensionales cumplen con la condición del criterio para control químico y, más aún, las curvas obtenidas utilizando los modelos completos y sólo la ecuación diferencial 42 ajustan los datos en forma satisfactoria, confirmando que el proceso de adsorción en ambos casos está en control químico.

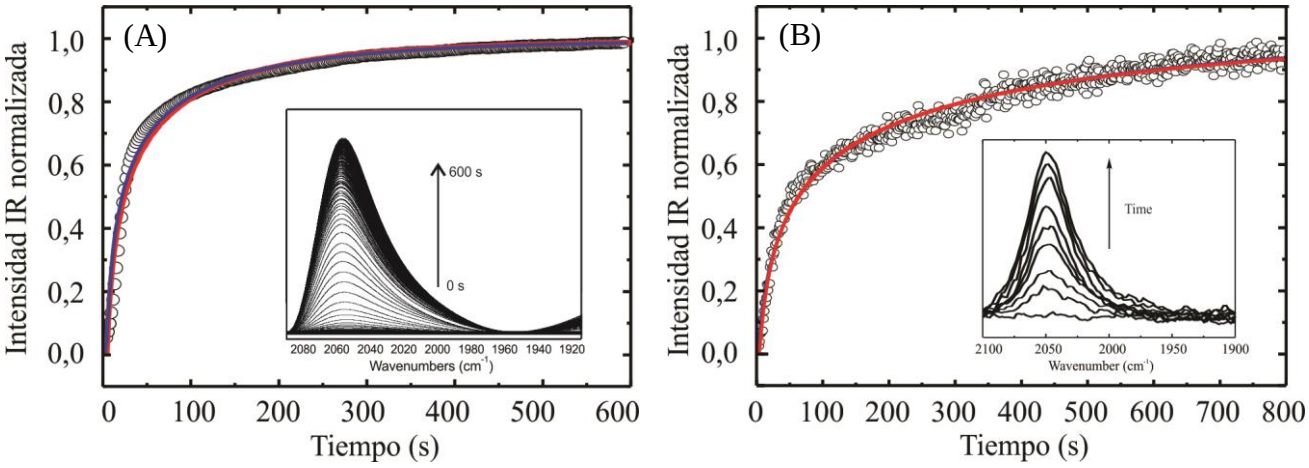


Figura 23. Evolución de la señal IR integrada y normalizada de Pt-CO (2048 cm^{-1}) en función del tiempo durante la adsorción de CO, sobre(A) film de Pt/ZnSe y (B) lecho de Pt/Al_2O_3. Los círculos son los resultados experimentales y las líneas son los ajustes correspondientes para el modelo de convección-difusión completo (azul) y sin considerar el modelo (rojo).

Es importante destacar que, para nuestro conocimiento, los datos de constantes cinéticas para la adsorción de CO sobre platino medidas en los experimentos presentados, bajo control químico, están reportadas aquí por primera vez en la literatura.

Tabla IV. Parámetros obtenidos del ajuste y números adimensionales obtenidos.

	Film de Pt		Pt/Al_2O_3	
Parámetros	$k_a^0\ (M^{-1}s^{-1})$	$\kappa\ (KJ/mol)$	$k_a^0\ (M^{-1}s^{-1})$	$\kappa\ (KJ/mol)$
Modelo completo	104±11	7,6±3,4	34±3	8,9±2,5
Ecuación diferencial	80±17	6,7±2,7	30,4	8,5±2,9
Números adimensionales	Bi = 0,22 Da = 0,06 Pe = 5,2 x 10^3		ϕ_{cl}^2 = 3,1 x 10^{-3} Sh = 0,083 ϕ_{cl}^2/Sh = 0,04 Pe = 6 x 10^3	

Oxidación de CO sobre Pt/ZnSe y Pt/Al_2O_3

Finalmente se estudió la oxidación de CO adsorbido sobre platino. Luego de saturar la superficie del Pt con CO, de barrió durante 1 h con agua pura (He/H_2O), observándose que la señal en 2048 cm^{-1} se mantuvo estable. Luego de haber purgado la celda, se cambió a la solución de O_2/H_2O con un caudal de 2 mL/min y una temperatura de 298 K, para estudiar la

oxidación de CO pre-adsorbido sobre Pt/ZnSe y Pt/Al_2O_3. En las Figuras 24 A y B se muestra la evolución de la señal IR integrada y normalizada del CO adsorbido en función del tiempo durante la oxidación. Ambos sistemas presentan una forma similar para el cubrimiento de CO, con un rápido decaimiento durante los primeros ca. 150 s y un lento decaimiento luego de este tiempo. Se han reportado resultados similares para la oxidación de CO en fase acuosa sobre Pt/Al_2O_3 [0-0].

El decaimiento del cubrimiento de CO durante la oxidación, no pudo ser ajustado mediante un mecanismo simple (de un sitio) tipo Langmuir-Hinshelwood. La oxidación de CO sobre Pt fue estudiada ampliamente en la literatura de ciencias de superficie (ultra-alto vacío) y en procesos de electroquímica (en fase líquida) [0-0]. A partir de los trabajos de Ertl y colaboradores [0], es generalmente aceptado que el CO adsorbido sobre sitios de Pt de baja coordinación es oxidado por átomos de oxigeno adsorbidos (mecanismo de Langmuir-Hinshelwood). Mientras que el CO adsorbido sobre sitios de Pt de alta coordinación no es oxidado directamente, sino que debe difundir superficialmente hasta los sitios de baja coordinación donde reacciona con el oxígeno [0]. Luego, se han propuesto las siguientes etapas para la oxidación de CO:

(i) Adsorción de CO sobre sitios de Pt de baja (I) y alta (II) coordinación:

$$\mathrm{CO} + \mathrm{Pt}_{\mathrm{I\ ó\ II}} \rightarrow \mathrm{CO} - \mathrm{Pt}$$

(ii) Adsorción disociativa de O_2 sobre sitios de Pt de baja coordinación [0]:

$$\mathrm{O_2} + 2\mathrm{Pt_I} \rightarrow 2\ \mathrm{O} - \mathrm{Pt_I}$$

(iii) Oxidación de CO sobre sitios de Pt de baja coordinación:

$$\mathrm{CO} - \mathrm{Pt_I} + \mathrm{O} - \mathrm{Pt_I} \rightarrow \mathrm{CO_2} + 2\mathrm{Pt_I}$$

(iv) Interconversión de CO desde sitios de alta coordinación (Pt_{II}) hacia sitios de baja coordinación (Pt_I):

$$\mathrm{CO} - \mathrm{Pt_{II}} + \mathrm{Pt_I} \rightarrow \mathrm{CO} - \mathrm{Pt_I} + \mathrm{Pt_{II}}$$

Las ecuaciones diferenciales correspondientes que describen el mecanismo propuesto son:

$$\frac{d\theta_{CO}^{I}}{dt} = k_a C_{CO}(1-\theta_{CO}^{I}-\theta_{O}^{I}) + f\, k_1\theta_{CO}^{II}(1-\theta_{CO}^{I}-\theta_{O}^{I}) - k_2\theta_{CO}^{I}\theta_{O}^{I} \qquad (43)$$

$$\frac{d\theta_{CO}^{II}}{dt} = k_a C_{CO}(1-\theta_{CO}^{II}) - (1-f)k_1\theta_{CO}^{II}(1-\theta_{CO}^{I}-\theta_{O}^{I}) \qquad (44)$$

$$\frac{d\theta_{O}^{I}}{dt} = k_3 C_{O_2}^{*}(1-\theta_{CO}^{I}-\theta_{O}^{I})^2 + k_4 C_{O_2}^{*}(1-\theta_{O}^{I})^2 - k_2\theta_{CO}^{I}\theta_{O}^{I} \qquad (45)$$

Donde, f es la fracción de sitios de alta coordinación ($f = \Gamma_{Pt}^{II}/\Gamma_{Pt}^{0}$), θ_{CO}^{I} y θ_{CO}^{II} son el cubrimiento relativo superficial de CO sobre cada sitio, θ_{O}^{I} es el cubrimiento relativo superficial de oxígeno sobre sitios de baja coordinación, k_i representan las constantes cinéticas de cada etapa y $C_{O_2}^{*}$ es la concentración normalizada de oxígeno en la interfase.

El conjunto de ecuaciones diferenciales fue integrado numéricamente (método de cuarto orden Runge–Kutta) y se minimizó el error entre el modelo y los datos experimentales con f y las k_i como parámetros de ajuste (Down-Simplex). Las Figuras 24 representan el mejor ajuste de los resultados experimentales. Como puede verse en las figuras, el modelo representa adecuadamente los resultados obtenidos. Los parámetros calculados se encuentran en la Tabla V.

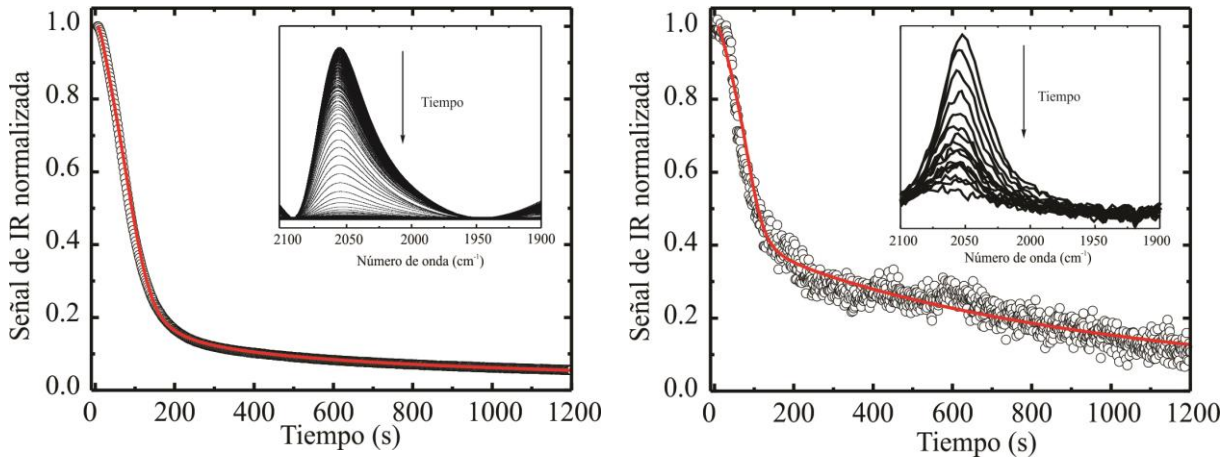


Figura 24. Evolución de la señal integrada y normalizada de Pt-CO (2048 cm^{-1}) en función del tiempo durante la oxidación de CO pre-adsorbido sobre (A) el film de Pt/ZnSe y (B) el lecho de Pt/Al_2O_3. Los puntos corresponden a los resultados experimentales y la línea continua al ajuste con el modelo micro-cinético para la oxidación de CO.

Tabla V. Parámetros calculados durante el ajuste de los datos experimentales.

Catalizador	f	k_1	k_2	k_3	k_4
Pt/ZnSe	0.385	0.029	0.102	0.064	0.0136
Pt/Al_2O_3	0.469	0.013	0.104	0.144	0.0113

Con el fin de estimar la influencia del transporte de masa en el proceso cinético, se realizó un análisis basado en los criterios desarrollados anteriormente. En el caso estudiado, la limitación del transporte de masa está dado por la difusión del oxígeno disuelto de la solución a la interfase líquido/sólido. Por lo tanto, el mayor gradiente en la concentración de oxígeno ($C_{O_2}^{bulk} - C_{O_2}^{interfase}$) ocurre cuando el consumo de oxígeno es máximo, en otras palabras, cuando la velocidad de adsorción de O_2 es máxima. Por lo tanto, se estimaron los números de *Bi* y *Da* para el Pt/ZnSe y los números de *Sh* y ϕ_{cl} para el Pt/Al_2O_3, para esa condición, la cual es una posición conservadora con el fin de evaluar la presencia de limitaciones de transporte de masa. De acuerdo con el modelo, esta condición ocurre a los 92 s para el Pt/Al_2O_3,y a los 97 s para el Pt/ZnSe. En la Tabla VI se muestran los resultados para los números adimensionales calculados para cada caso. Para la oxidación de CO sobre Pt/ZnSe, el valor del número de *Da* calculado es 0,025. Este valor, satisface el criterio establecido para un proceso en control químico en un film no-poroso, i.e. $Da < 0{,}1$.

Tabla VI. Velocidad máxima de adsorción de O_2 y números adimensionales calculados durante la oxidación de CO pre-adsorbido.

Catalizador	r_{ads}^{max} (s^{-1})	*Bi*	*Da*	ϕ_{cl}^2	ϕ_{cl}^2/Sh
Pt/ZnSe	0.0142	0.13	0.025	-	-
Pt/Al_2O_3	0.0183	-	-	6.21×10^{-4}	0.01

Para el lecho poroso de Pt/Al_2O_3, el análisis es un poco más complejo. Como se discutió antes, las limitaciones de transferencia de masa pueden ocurrir: (i) en el exterior del lecho poroso (fluido-lecho) y (ii) en el lecho poroso. Se demostró que el criterio basado en los números de *Sh* y ϕ_{cl} puede ser utilizado para establecer la presencia de limitaciones de transferencia de masa. Los valores calculados para el sistema son $\phi_{cl}^2 = 6{,}2x10^{-4}$ y $\phi_{cl}^2/Sh = 0{,}01$ ($Pe = 4x10^3$ para oxígeno en agua). Estas magnitudes se encuentran por debajo de los límites de los

criterios presentados en la Fig. 21, por lo tanto el proceso oxidación de CO se encuentra en control químico durante la medición.

Conclusiones

En este trabajo se presentó el diseño, construcción y caracterización de una celda de ATR de flujo pasante para realizar estudios espectroscópicos de procesos superficiales bajo condiciones de control químico. Se utilizaron simulaciones 3D de las líneas de corriente dentro de la celda para optimizar el diseño de la misma. De esta forma se arribó a una geometría donde las conexiones de entrada y salida con forma de ranura y cerca de los extremos de la celda, evitaron las zonas con volumen muerto y permitieron un perfil de velocidad totalmente desarrollado inmediatamente luego de los puertos y uniforme a lo largo de la celda.

La celda optimizada fue construida, caracterizada experimentalmente y el flujo de solutos descripto teóricamente mediante un modelo de transporte por convección y difusión.

Las limitaciones de transferencia de masa en la celda de ATR fueron investigadas utilizando el caso más simple de adsorción sobre un film no poroso y un lecho poroso de catalizador. La caracterización del modelo de transporte para una adsorción fue realizado por medio de un análisis adimensional en términos de los números de Péclet, Biot y Damköhler para el caso del film no poroso; y de los números de Péclet, Sherwood y módulo de Thiele para el lecho poroso. Se desarrollaron criterios adecuados para determinar parámetros cinéticos bajo control químico, considerando la geometría y el flujo experimental de la celda de ATR construida.

Como prueba de utilidad de la celda y del criterio adoptado para la limitación al transporte de masa, se estudió la adsorción de CO y oxidación sobre: (i) un film de Pt y (ii) Pt/γ-Al_2O_3 depositados sobre el IRE. Ajustando los datos experimentales, se demostró que las condiciones operativas utilizadas en la celda de ATR determinan la posibilidad de extraer datos cinéticos de procesos superficiales.

Agradecimientos

Los autores agradecen a las instituciones de las cuales son parte: Universidad Nacional del Litoral (UNL)-Concejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y el financiamiento otorgado a través de los proyectos PICT–2014-0497 y PME-2006-611 (ANPCYT), Proyecto de Investigación Plurianual-2014 11220130100086CO (CONICET) y CAI+D-2011 78-5012011010010-0 (UNL).

Referencias

[1] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüht & J. Weitkamp (Editores) *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 8 Volumes, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
[2] G. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994.
[3] P. Stoltze, *Prog. Surf. Sci.* 65, 65 (2000).
[4] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, 3rd.Edit., Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
[5] M.A. Bañares, *Catal. Today* 100, 71 (2005).
[6] H. Shi, J.A. Lercher & X.Y. Yu, *Catal. Sci. Tech.* 5, 3035 (2015).
[7] B.L. Mojet, S.D. Ebbesen & L. Lefferts, *Chem. Soc. Rev.* 39, 4643 (2010).
[8] A. Dolamic & T. Bürgi, *J. Phys. Chem. C* 115, 2228 (2011).
[9] D. Ferri, T. Bürgi & A. Baiker, *J. Phys. Chem. B* 105, 3187 (2001).
[10] V. Choudhary, S. H. Mushrif, C. Ho, A. Anderko, V. Nikolakis, N. S. Marinkovic, A. I. Frenkel, S. I. Sandler & D. G. Vlachos, *J. Am. Chem. Soc.* 153, 3997 (2013).
[11] A. Maclennan, A. Banerjee, Y. F. Hu, J. T. Miller & R. W. J. Scott, *ACS Catal.* 3, 1411 (2013).

[12] M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H. J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali & M. Beller, *Nature* 495, 85 (2013).
[34] J.M. Andanson & A. Baiker, *Chem. Soc. Rev.* 39, 4571 (2010).
[14] A.G. Young & A.J. McQuillan, *Langmuir* 25, 3538 (2009).
[15] T. Bürgi & A. Baiker, *Adv. Catal.* 50, 227 (2006).
[16] A.G. Young & A.J. McQuillan, *Langmuir*, 25, 3538 (2009).
[17] A. Urakawa, R. Wirz, T. Bürgi, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B.* 107, 13061 (2003).
[18] M. Bieri & T. Bürgui, *J. Phys. Chem. B* 109, 10243 (2005).
[19] N.J. Harrick, *J. Opt. Soc. Am.* 55, 851 (1965).
[20] M. M. Braun & L. Pilon, *Thin Solid Films* 496, 505 (2006).
[21] A. Aguirre, P.A. Kler, C.L.A. Berli & S.E. Collins, *Chem. Eng. J.*, 243, 197 (2014).
[22] A. Aguirre, A. Bonivardi, S. Matkovic, L. Briand & S.E. Collins, Top. Catal. 54, 229 (2011).
[23] R. Bird, W.E. Stewart & E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, 2nd.Edit., J. Wiley, New York, 2002.
[24] PETSc-FEM Home Page http://www.cimec.org.ar/petscfem.
[25] P.A. Kler, C.L.A. Berli & F.A. Guarnieri, *MicrofluidNanofluid* 10, 187 (2011).
[26] N.L. Sandia, *CSimSoft (2000–2009) Paraview: large data visualization*. http://www.paraview.org/
[27] N. Kockmann, *Transport Phenomena in Micro Process Engineering*, Springer, Berlin, 2008.
[28] Octave GPL. www.octave.org.
[29] J. Chalmers & P.R. Griffiths, (Editores), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, vols. 1–5, Wiley & Sons, Chichester, 2001.
[30] A. Mialdun, V. Yasnou, V. Shevtsova, A. Königer & W. Köhler, *J. Chem. Phys.* 136, 244 (2012).

[31] H.M. Halvorsen, E. Wygnal, M.R. MacIver & D.G. Leaist, *J. Chem. Eng. Data* 52, 442 (2007).
[32] T. Gervais & K. Jensen, *Chem. Eng. Sci.* 61, 1102 (2006).
[33] R. Hansen, H. Bruus, T.H. Callisen & O. Hassager, *Langmuir* 28, 7557 (2012).
[34] J.Y. Xu, T.W. Chen, W.J. Bao, K. Wang & X.H. Xia, *Langmuir* 28, 17564 (2012).
[35] B. Jin, W.J. Bao, Z.Q. Wu & X.H. Xia, *Langmuir* 28 (2012) 9460.
[36] P.A. Suci, M.T. Klem, T. Douglas & M. Young, *Langmuir* 21, 8686 (2005).
[37] T.T. Zheng, Z.X. Sun, X.F. Yang & A. Holmgren, *Chem. Cent. J.* 6, 26 (2012).
[38] D.E. Mears, *Ind. Eng. Chem. Prod. DD.* 10, 541 (1971).
[39] M.L. Yarmush, D.B. Patankar & D.M. Yarmush, *Mol. Inmunol.* 33, 1203 (1996).
[40] B. Catimel, M. Nerrie, F.T. Lee, A.M. Scott, G. Ritter, S. Welt, L.J. Old, A.W. Burgess & E.C. Nice, *J. Chromatogr. A.* 776, 15 (1997).
[41] K.F. Jensen, *Chem. Eng. Sci.* 56, 293 (2001).
[42] J.P. Lopes, S.S. Cardoso & A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. J.* 116-117, 3 (2011).
[43] J.P. Lopes, S.S. Cardoso & A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. J.* 227, 42 (2013).
[44] St. Walter, St. Malmberg, B. Schmidt & M.A. Liauw, *Catal. Today* 110, 15 (2005).
[45] L. Kiwi-Minsker & A. Renken, *Catal. Today* 110, 2 (2005).
[46] G.F. Froment, K.B. Bischoff & J. De Wilde, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3rd.Edit., J. Wiley, New York, 2011.
[47] R.H. Perry & D.W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th.Edit., McGraw-Hill, New York, 1999.
[48] D. Ferri, T. Bürgui & A. Baiker, *J. Phys. Chem. B.* 105, 3187 (2001).
[49] S.D. Ebbesen, B.L. Mojer & L. Lefferts, *Langmuir* 22, 1079 (2006).

[50] A. Bourane, O. Dulaurent, K. Chandes & D. Bianchi, *Appl. Catal. A*. 214, 193 (2001).
[51] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, J. Wiley & Sons, 5th.Edit., New York, 1990.
[52] R.H. Perry & D.W. Green. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th.Edit., McGraw-Hill, New York, 1999.
[53] S.D. Ebbesen, B.L. Mojer & L. Lefferts, *Langmuir* 22, 1079 (2006).
[54] S.D. Ebbesen, B.L. Mojer & L. Lefferts, *J. Catal.* 246, 66 (2007).
[55] I. Ortiz-Hernandez & C.T. Williams, *Langmuir* 19, 2956 (2003).
[56] B. L. Mojet, S. D. Ebbesen & L. Lefferts, *Chem. Soc. Rev.* 39, 4643 (2010).
[57] M.A. Barteau, E.I. Ko & R.J. Mmadix, *Surf. Sci.* 104, 161 (1981).
[58] T. Engel, G. Ertl, *Advan. Catal.* 28, 1 (1979).
[59] R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, H. Müller & W. Brenig, *J. Chem. Phys*. 83, 1578 (1985).
[60] R. Imbihl & G. Ertl, *Chem. Rev*. 95, 697 (1995).
[61] G. Ertl, P. R. Norton & J. Rustig, *Phys. Rev. Let*. 2, 177 (1982).
[62] G. Ertl, *Adv. Catal*. 45, 1 (2000).
[63] V.P. Zhdanov, *Surf. Sci. Rep*. 45, 231 (2002).
[64] V.I. Elokhina, A.V. Matveeva, E.V. Kovalyova & V.V. Gorodetskii, *Chem. Eng. J*. 154, 94 (2009).
[65] J. Lauterbach, G. Bonilla & T.D. Pletcher, *Chem. Eng. Sci*. 54, 4501 (1999).
[66] D. Zhang, O. Deutschmann, Y. E. Seidel & R.J. Behm, *J. Phys. Chem. C* 115, 468 (2011).
[67] C.A. Angelucci, E. Herrero & J.M. Feliu, *J. Phys. Chem. C* 114, 14154 (2010).
[68] S. Gilman, *J. Phys. Chem*. 68, 70 (1964).
[69] N.P. Lebedeva, A. Rodes, J.M. Feliu, M.T.M. Koper & R.A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* 106, 9863 (2002).

Manuscrito recibido el 19 de marzo de 2016.
Aceptado el 29 de abril de 2016.

IV

COMUNICACIONES DE ACADÉMICOS

Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat., tomo 67 (2015): 97-109.

GEOGRAFÍA EN LA TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

Enrique J. Baran

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

Resumen

Se analiza el origen de los nombres de una serie de elementos químicos que guardan directa relación con la Geografía, porque se originaron en el nombre de ciudades, regiones geográficas o continentes. En todos los casos, se indaga también en diversos aspectos vinculados con el descubrimiento y la historia inicial de esos elementos.

Palabras clave: Tabla Periódica de los Elementos; Origen de elementos; Nomenclatura y ámbitos geográficos.

Abstract

Geography in the Periodic Table of the Elements. The origins of the names of a series of chemical elements which are directly related to Geography are analyzed, as they were originated in the name of cities, geographic regions or continents. In all cases, the analysis is also extended to different aspects entailed to the discovery and initial story of these elements.

Key words: Periodic Table of the Elements; Origin of elements; Nomenclature and geographic places.

1. Introducción

La Tabla o Sistema Periódico de los Elementos constituye una de las herramientas más formidables de las que disponemos para los estudios en el campo de la Química. No existe ninguna otra generalización, tan completa y al mismo tiempo tan simple, que permita sistematizar y racionalizar hechos químicos y predecir aspectos nuevos como la que ella encierra y nos ofrece.

Comparada con otros hallazgos científicos, la Tabla Periódica es relativamente moderna ya que fue introducida recién en la segunda mitad del siglo XIX. Efectivamente, ya desde comienzos de ese siglo los químicos comenzaron a preocuparse por ordenar y clasificar de alguna forma a los elementos conocidos. Después de los primeros intentos en este sentido (las llamadas "tríadas" de Döbereiner (1829) o las "octavas" de Newlands (1865)), en 1869 el químico alemán Lothar Meyer (1830-1895) y el ruso Dimitri I. Mendelejeff (1834-1907), en forma independiente, propusieron una nueva visión y enfoque para este ordenamiento [1,2]. Ambos científicos postularon que las propiedades de los elementos son una función periódica de sus pesos atómicos (PA). Finalmente, en 1913 cuando Henry G.J. Moseley (1887-1915) enunció la Ley que lleva su nombre, clarificando definitivamente el concepto de número atómico (Z), la clasificación original de Mendelejeff quedó definitivamente justificada y

sólidamente establecida [1], llevando finalmente a la conformación de Tabla Periódica que actualmente conocemos y manejamos (Fig. 1).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuq

Lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actinides	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Fig. 1. Tabla Periódica de los Elementos, aprobada por IUPAC (2013).

2. Nombres de los elementos químicos

La forma o manera de nombrar los elementos químicos también ha tenido una larga e interesante historia. Obviamente, hay una serie de elementos que se conocían desde la antigüedad (caso del oro, la plata, el cobre o el hierro [3,4]) y cuyos nombres ya estaban claramente establecidos y aceptados "desde siempre". En cambio, ya en períodos históricos más recientes, la manera de nombrarlos de alguna forma dependió generalmente de sus descubridores, de su localización, de alguna de sus propiedades o de algún otro hecho fortuito.

La única norma regulatoria para esta cuestión apareció recién a mediados del siglo XX, cuando la IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) estableció que el nombre de los metales debía terminar en el sufijo *-io*. Pero, en realidad, la mayoría de los elementos ya habían sido descubiertos antes del establecimiento de esa norma y si se analiza cuidadosamente la Tabla Periódica se verá que en los nombres de los elementos aparecen involucradas cuestiones de diverso tipo y variado origen.

Así, por ejemplo, numerosos elementos fueron denominados en base a sus coloraciones típicas o en base al color de alguna de sus sales o al de la luz emitida por el espectro de ellas. Así, por ejemplo, el nombre cloro proviene del griego *chloros*, que significa verde pálido; el iodo, del griego *iodes* que significa violeta; el rubidio del latín *rubidis* (rubio), por el color rojo intenso que muestran sus sales en el espectro de emisión; el rodio del griego *rhodon* (rosa) por el color que presentan las soluciones acuosas de algunas de sus sales; el fósforo del latín *phósphoros*, que significa portador de luz.

También algunas propiedades organolépticas quedaron reflejadas en los nombres. Así bromo, viene del griego *bromos*, que significa hedor o pestilencia, por su desagradable olor, y también osmio, del griego *osme*, olor, por el fuerte olor de su óxido OsO_4.

En algunos casos, y sobre todo para muchos de los elementos sintéticos obtenidos en décadas recientes, se han elegido nombre de personalidades científicas relevantes, tal el caso del curio (por Marie y Pierre Curie), mendelevio (por Dimitri Mendelejeff), nobelio (por Alfred Nobel), einstenio (por Albert Einstein) o bohrio (por Niels Bohr). En este contexto es interesante de mencionar que el nombre de seaborgio para el elemento 106, en homenaje a Glenn T. Seaborg (1912-1999), constituyó el primer, y hasta ahora único caso en la historia de la Química en que el nombre de un elemento fue propuesto para homenajear a un científico viviente, descubridor de un gran número de elementos transuránidos [5].

En otros casos, algunos elementos fueron nombrados en relación a cuerpos celestes. Tales son los casos de uranio, neptunio y plutonio, que ocupan lugares consecutivos en la Tabla Periódica de forma análoga a Urano, Neptuno y Plutón en el Sistema Solar. También selenio (de Selene, luna) y teluro (de Tellus, tierra) y cerio (por el asteroide Ceres) constituyen otros ejemplos análogos de nombres de ese origen.

Obviamente, en el listado aparecen también nombres mitológicos, como en el caso de vanadio (por Vanadis, diosa de la belleza y la fertilidad en la mitología nórdica), promecio (por el titán Prometeo, ladrón del fuego), torio (por Thor, dios de la guerra en la mitología nórdica), tantalio (por Tántalo, hijo de Zeus).

Y, finalmente, hay un poco más de una veintena de nombres derivados claramente de sitios o lugares geográficos, tanto de países o regiones, como de ciudades y hasta de continentes y, en un caso, hasta de un río. Y a este aspecto, que nos permite relacionar a la Tabla Periódica con la Geografía, dedicaremos el resto de este artículo.

3. Geografía en la tabla periódica

Para comenzar, diremos que dos elementos llevan el nombre de continentes: europio y americio. El europio (Z = 63 y PA = 151,96), es uno de los elementos del grupo de los lantánidos o tierras raras, y fue descubierto por el químico francés Eugene A. Demarçay (1852-1903), quien tenía un valiosa experiencia en el campo de los estudios espectroscópicos y había colaborado mediante la utilización de estas técnicas con el matrimonio Curie, en la caracterización del radio [5]. Durante el año 1901 Demarçay realizó una serie de estudios con un nitrato doble de samario y magnesio (que era uno de los tipos de compuestos que se utilizaban para separar elementos lantánidos por cristalización fraccionada), detectando en el mismo pequeñas cantidades de un elemento nuevo, diferente del samario. Observación que finalmente pudo corroborar con absoluta certeza a través de nuevas medidas espectroscópicas y, al dar a conocer sus resultados propuso el nombre de europio para el nuevo elemento, en homenaje al continente europeo [6]. El elemento natural está compuesto de proporciones casi iguales de los isótopos ^{151}Eu y ^{153}Eu [7]. Dentro del grupo de los lantánidos, su química muestra algunos aspectos muy interesantes debido a que aparte de compartir con los otros miembros del grupo el estado de oxidación general Ln(III), la estabilidad de su estado de oxidación Eu(II), derivado de la capa electrónica 4f a medio llenar ($4f^7$), es bastante notable lo que le confiere algunas características y peculiaridades bastantes únicas dentro del grupo [1,8,9].

Por su parte, el americio (Z = 95), es uno de los elementos obtenidos sintéticamente y pertenece al grupo de los actínidos. Fue obtenido en 1944 por G.T. Seaborg, R.A. James y L.O. Morgan, bombardeando en el ciclotrón de Berkeley, ^{238}U con partículas α de alta energía, según:

$$^{238}U + {}^{4}He \longrightarrow {}^{241}Pu + n$$
$$^{241}Pu \longrightarrow {}^{241}Am + \beta^{-}$$

Si bien la emisión β^- del ^{241}Pu no pudo ser detectada, debido probablemente a su muy baja intensidad, al cabo de un cierto tiempo se detectó la presencia de una emisión α, proveniente del isótopo 241 del elemento de Z = 95, con lo que su generación quedó confirmada [5]. Sus descubridores propusieron para el nuevo elemento el nombre de americio, en homenaje el continente americano. Todos los isótopos de este elemento, son, obviamente, radiactivos y en la actualidad se conocen más de quince de ellos, siendo los de vidas más largas el ^{243}Am (7370 años) y el ^{241}Am (472,7 años); todos los demás isótopos tienen tiempos de semidesintegración de unas pocas horas o minutos [7].

Otros cinco elementos de la Tabla Periódica derivan sus nombres de cuatro países europeos, Alemania, Francia, Polonia y Rusia. Uno de ellos es el germanio (Z = 32 y PA = 72,59), elemento ubicado en el grupo 14 debajo del silicio en la Tabla Periódica. Su existencia y propiedades habían sido predichas correctamente por Mendelejeff (quien lo llamó *eka-silicio*), de acuerdo a su posición en la Tabla y fue finalmente aislado por el químico alemán Clemens Winkler (1838-1904) en 1886, a partir del mineral argirodita, $GeS_2 \cdot 4Ag_2S$. Winkler propuso para el nuevo elemento el nombre de germanio, versión latina de Alemania, su país natal. El elemento está conformado por cinco isótopos, el más abundante de los cuales es el ^{74}Ge (abundancia 36,4%) [7]. Su comportamiento químico general es bastante similar al del silicio y el elemento y varios de sus compuestos han encontrado valiosas aplicaciones tecnológicas [1,9].

Dos elementos derivan su nombre de Francia, uno de ellos del nombre actual (francio) y el otro de su antigua versión latina (galio). El francio (Z = 87) es el más pesado de los elementos alcalinos y fue el último elemento químico descubierto en la Naturaleza, antes de ser obtenido sintéticamente. Está presente como microtraza en los depósitos de uranio. En 1939, la física francesa Marguerite Perey (1909-1975), trabajando en el Instituto Curie de Paris, logró aislar por primera vez una pequeña cantidad de ^{223}Fr ($t_{1/2}$ = 21, 8 minutos) y después de algunas idas y vueltas contradictorias respecto a su posible nomenclatura finalmente propuso darle el nombre de francio, en homenaje a su país natal. El isótopo aislado por Perey es el de vida más larga conocida. Todos los demás isótopos hasta ahora caracterizados (alrededor de treinta) y obtenidos a través de diverso tipo de reacciones nucleares, tienen vidas mucho más cortas, del orden de unos pocos minutos, segundos o fracciones de segundo [7]. Como era de esperar, el elemento muestra una fuerte analogía química con el cesio.

También la existencia de galio (Z = 31 y PA = 69,72) y varias de sus propiedades habían sido correctamente predichas por Mendelejeff, quien lo había llamada *eka-aluminio*. El elemento no existe libre en la Naturaleza sino que habitualmente aparece asociado en forma de compuestos sulfurados al Zn(II) y al Ge(IV), sus dos vecinos inmediatos en la Tabla Periódica o al Al(III), su homólogo más liviano en el grupo 13. De hecho, habitualmente se lo ha extraído de la bauxita o de la blenda de zinc (ZnS); en la industria moderna es un subproducto de la metalurgia del aluminio, ya que durante el proceso Bayer, utilizado para la obtención de este último metal, las soluciones alcalinas se van enriqueciendo gradualmente en galio, ya que la proporción inicial Ga/Al que es del orden de 1/8000, gradualmente puede llegar a ser del orden 1/300, permitiendo de esta forma la recuperación electrolítica del galio [1].

Su descubrimiento fue realizado durante el año 1875 por el químico francés Paul E. Lecoq de Boisbaudran (1838-1912), quien años más tarde descubriría también los elementos lantánidos samario y disprosio [6]. Boisbaudran inicialmente detectó la presencia de este

nuevo elemento espectroscópicamente en un concentrado de blenda de zinc y poco tiempo después fue capaz de aislar una pequeña cantidad del metal puro, utilizando la vía electrolítica. Seguidamente, y a partir del procesamiento de varias toneladas del mineral logró disponer de una mayor cantidad del nuevo elemento al que llamó galio, en homenaje a su país, utilizando el antiguo nombre romano del mismo. En estudios posteriores incluso llegó a determinar con mucha exactitud su peso atómico.

El galio natural está conformado por dos isótopos, el ^{69}Ga (abundancia 60%) y el ^{71}Ga (abundancia 40%) [7]. La peculiaridad más interesante del elemento es su bajo punto de fusión (29,78 °C) lo que hace que a temperaturas ligeramente por encima de la ambiente ya sea líquido, y por esta razón se lo usa frecuentemente como líquido termométrico en termómetros de alta temperatura. Desde el punto de vista químico y como Ga(III) tiene un fuerte carácter anfotérico igual que su análogo más liviano, el Al(III), con el que comparte muchas otras propiedades. En la tecnología moderna ha encontrado variadas aplicaciones en al campo de la electrónica [1].

El polonio (Z = 84) fue descubierto, junto al radio, durante el transcurso del año 1898 por los esposos Pierre y Marie Curie en Paris. Ambos elementos fueron detectados durante el tratamiento químico de enormes cantidades del mineral de uranio pechblenda. Durante este procesamiento encontraron que había un material fuertemente radiactivo que permanecía asociado al bismuto y si bien no hallaron la manera de poder separar ambos componentes, pudieron enriquecer esta fracción hasta lograr una muestra cuya actividad era casi 400 veces mayor que la del uranio. De esta forma, llegaron a la conclusión de que habían detectado la presencia de un nuevo elemento al que llamaron polonio, en homenaje a la patria de Maria. Este hallazgo fue inmediatamente publicado y fue un caso único en la historia de la Química, ya que se anuncia el descubrimiento de un nuevo elemento que permanece invisible y sólo pudo ser detectado en base a la radiación que emitía [5].

La elección del nombre dado al elemento también encerraba un desafío de tipo político, ya que en ese momento, Polonia no era un país libre ya que se encontraba dividido bajo el dominio conjunto de Prusia, Austria y Rusia y se supone que Maria Curie, al proponer ese nombre lo hizo ante todo para dar nuevamente visibilidad a su Patria y llamar la atención internacional sobre su situación [10].

Obviamente, todos los isótopos conocidos de este elemento son radiactivos con tiempos de vida relativamente cortos. El único que presenta un tiempo de semidesintegración algo mayor es el ^{209}Po ($t_{1/2}$ = 102 años) [7]. Por otro lado, y dada la relativamente escasa abundancia natural del elemento, prácticamente todos nuestros conocimientos en torno a las propiedades físicas y químicas del mismo se han obtenido a través del estudio del núclido sintético ^{210}Po ($t_{1/2}$ = 138,4 días), que se puede obtener fácilmente irradiando ^{209}Bi con neutrones en un reactor nuclear, según [1]:

$$^{209}\mathrm{Bi} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{210}\mathrm{Bi} + \gamma$$
$$^{210}\mathrm{Bi} \rightarrow {}^{210}\mathrm{Po} + \beta$$

La historia del descubrimiento del rutenio (Z = 44 y PA = 101,07) tiene algunos puntos confusos [11] ya que en el año 1828 el químico y físico alemán Gottfried W. Ossan (1796-1866) estudiando algunos minerales conteniendo platino, proveniente de los montes Urales, creyó haber encontrado tres elementos nuevos a uno de los cuales, aparentemente, denominó rutenio (por Ruthenia, la antigua denominación latina de Rusia). Sin embargo, sus resultados no pudieron ser confirmados por el famoso químico sueco Jöns Jacob Berzelius

(1779-1848), razón por la cual Ossan desechó sus conclusiones. Algunos años después, el químico y naturalista ruso Karl E. Klaus (1796-1864), encaró activamente estudios en torno a los minerales platiníferos existentes en los Urales y, finalmente, durante el año 1844 logró obtener una buena cantidad de polvo del nuevo elemento. En la publicación en la que informó de los resultados de su descubrimiento dijo también que daba el nombre de rutenio al nuevo elemento en homenaje a su Patria y teniendo en cuenta que Ossan ya había desechado su eventual hallazgo del mismo [11]. De esta manera, sin embargo, reconoce a este último el origen inicial del nombre.

También Klaus, recurrió a la opinión de Berzelius para confirmar sus resultados, la que en este caso fue altamente positiva y llena de elogios al trabajo y a las conclusiones de Klaus, quien de esta manera llegó a constituirse rápidamente en una figura científica importante de su época.

Poco tiempo después de su descubrimiento, Klaus continuó trabajando intensivamente con el nuevo elemento, determinando por primera vez su peso atómico aproximado, así como sus principales características y propiedades químicas y también realizó interesantes trabajos con el osmio, rodio e iridio, transformándose de esta manera en el padre de la Química de los elementos del grupo del platino, un área de la investigación química que siempre tuvo muchos e importantes cultores en Rusia y luego en la ex-Unión Soviética [11].

El rutenio, pertenece junto al rodio, paladio, osmio, iridio y platino al grupo llamado de los "elementos del platino" y fue, el último de los elementos de ese grupo en ser descubierto. En la Naturaleza existe en forma de siete isótopos estables, el más abundante de los cuáles es el ^{102}Ru (abundancia 31,6 %) [7].

Pasemos ahora a los cuatro elementos cuyos nombres derivan de regiones geográficas, que son magnesio, escandio, tulio y californio.

Minerales conteniendo magnesio y calcio, así como sodio y potasio, sus vecinos en la Tabla Periódica, se conocen desde tiempos remotos, aunque no se supo nada acerca de su naturaleza química hasta el siglo XVII. Los griegos llamaban piedra de Magnesia a un mineral blanco y esponjoso del que había abundantes depósitos en la región de Magnesia en Tesalia [1]. Los árabes lo denominaron talco y a veces se lo llama también esteatita y sabemos hoy que se trata de $Mg_3[(OH)_2|Si_4O_{10}]$ [12].

El reconocimiento del magnesio como nuevo elemento se atribuye habitualmente al médico y químico escocés Joseph Black (1728-1799) quien lo describió en 1755. Pero, recién en 1808 el famoso químico británico Sir Humphry Davy (1778-1829) logró obtener magnesio metálico puro por vía electrolítica y denominó inicialmente al nuevo metal como *magnum*, derivado del nombre común que se daba al MgO (magnesia), pero el término fue rápidamente reemplazado por el de magnesio. Aquí resulta también oportuno de recordar que Davy no sólo aisló el magnesio, sino también los metales calcio, estroncio, bario, sodio y potasio y, conjuntamente con William T. Brande (1788-1866), también el litio.

El magnesio (Z = 12 y PA = 24,312) pertenece al grupo de los metales alcalino-térreos y es un elemento muy abundante tanto en la corteza terrestre como en las aguas de mar. Es un elemento sumamente reactivo y por lo tanto nunca aparece libre en la Naturaleza, conociéndose más de un medio centenar de minerales que lo contienen. Su composición isotópica natural está conformada por los isótopos ^{24}Mg, ^{25}Mg y ^{26}Mg, siendo el más liviano de

ellos el más abundante (abundancia del 78,99%) [7]. Es también uno de los metales esenciales para la vida y cumple una gran variedad de funciones en los sistemas biológicos [13].

El escandio (Z = 21, PA = 44,956), elemento que inicia la primera serie de metales de transición, es muy poco abundante en la Naturaleza y probablemente debido a ese hecho es que su descubrimiento fue relativamente tardío. Inicialmente y en el año 1879 el químico sueco Lars-Fredrik Nilson (1840-1899) pudo aislar un óxido, derivado de un elemento todavía no identificado, contenido en depósitos minerales suecos ricos en lantano e itrio y lo denominó escandio, en obvia alusión a Escandinavia [1]. Pocos años después otro químico sueco, Per Teodor Cleve (1840-1905), que como veremos un poco más abajo fue el descubridor de los elementos holmio y tulio, logró disponer de una mayor cantidad del nuevo óxido y comenzó a estudiar numerosas sales del elemento a partir del mismo, logrando incluso determinar su peso atómico. No obstante, recién en 1937 un grupo de investigadores de la Universidad de Freiburg (Alemania) logró obtener una primera muestra de escandio metálico puro, por electrólisis de una mezcla eutéctica de los cloruros de litio, potasio y escandio trabajando a 700-800 °C y, asimismo, determinó algunas de las propiedades físicas más importantes del metal [14].

Durante el año 1879, Cleve siguiendo un procedimiento originalmente sugerido por Carl G. Mosander (1797-1858) para la búsqueda de nuevos elementos lantánidos comenzó a purificar esmeradamente una muestra de óxido de erbio, Er_2O_3, y después de separar una serie de contaminantes conocidos logró identificar dos óxidos, uno marrón y uno verde, asociados a dos elementos todavía no conocidos. Denominó al primero de ellos holmia y al segundo tulia, nombres de los que se derivaron los de los respectivos elementos, holmio y tulio [6]. El nombre de tulio era el nombre que los griegos y las viejas cartografías europeas daban a las regiones más nórdicas que se conocían, y las geografías medievales denotaban con ese nombre a una región ubicada en “el borde del mundo conocido”. Según nuestros conocimientos actuales la denominación podría asociarse con Islandia o aún con la misma Escandinavia y ese parece haber sido el motivo de la elección del nombre por parte de Cleve.

El tulio (Z = 69 y PA = 168,934) es uno de los tres lantánidos más pesados y tiene un solo isótopo natural estable, el ^{169}Tm [7]. Por tratarse de un elemento sumamente escaso en la Naturaleza se tardó bastante tiempo en obtener datos precisos y confiables sobre su química y sus compuestos y además había que procesar enormes cantidades de mineral para obtener pequeñas cantidades del mismo. La primera caracterización detallada de varias de sus sales en estado de alta pureza fue logada recién en 1911 por el químico británico Charles James (1880-1928), un discípulo de William Ramsay que se había trasladado a los EEUU de NA y trabajaba en la Universidad de New Hampshire en Durham, utilizando laboriosos procedimientos de cristalización fraccionada [15].

Por último, el californio, uno de los elementos actínidos, fue obtenido inicialmente en la Universidad de California, Berkeley, por el grupo de investigadores liderado por Glenn T. Seaborg (1912-1999), bombardeando ^{242}Cm con partículas α, según:

$$^{242}Cm + {}^{4}He \longrightarrow {}^{244}Cf + 2n$$

Este experimento generó unos 5.000 átomos del nuevo elemento. Cantidades mayores del mismo, que permitieron obtener información más detallada sobre el comportamiento de este elemento recién pudieron obtenerse unos diez años más tarde, irradiando durante mucho tiempo ^{239}Pu con neutrones [5,16]. El grupo de Seaborg propuso

para el nuevo elemento el nombre de californio, en homenaje a su Universidad y al estado de California en la que estaba radicada.

El californio (Z = 98), obviamente, no tiene isótopos estables conociéndose en la actualidad unos veinte isótopos del elemento, la mayoría de ellos son emisores α y además, algunos de ellos tienen fuerte tendencia a fisionarse espontáneamente. Los de mayor vida son el ^{251}Cf ($t_{1/2}$ = 898 años), el ^{249}Cf ($t_{1/2}$ = 351 años) y el ^{250}Cf ($t_{1/2}$ = 13,08 años) [7].

Una cantidad importante de elementos tiene nombres derivados de ciudades y a ellos habremos de referirnos a continuación. Un primer aspecto muy interesante es que tres elementos del grupo de los lantánidos, el erbio, el iterbio y el terbio, junto con el itrio, que si bien no es un lantánido generalmente aparece naturalmente asociado con ellos, deben su nombre a la localidad sueca de Ytterby, cercana a Estocolmo, donde había depósitos minerales muy ricos en todos estos elementos [6]. En 1794 el químico y mineralogista finlandés Johann Gadolin (1760-1852) aisló de estos depósitos el óxido de un nuevo elemento, al que inicialmente se llamó yttria, por su origen geográfico y que finalmente se transformó en el nombre de itrio, para el nuevo elemento. Con los otros tres elementos, ocurrió lo mismo y fueron identificados con nombres derivados del nombre del mismo lugar geográfico.

El erbio y el terbio fueron identificados por el químico sueco Carl Gustaf Mosander (1797-1858) en 1843 mientras que el químico suizo Jean Charles Galissard de Marignac (1817-1894) descubrió el iterbio recién durante el año 1878.

El itrio (Z = 39 y PA = 88,905), es el análogo más pesado del escandio, ubicado en el grupo 3 de la Tabla Periódica. Como ya se mencionara, muestra fuertes analogías químicas con los lantánidos y usualmente aparece asociado con los minerales que contienen esos elementos, esencialmente la xenotima y la monazita. Presenta un solo isótopo estable, el ^{89}Y, y su química está fuertemente asociada al estado de oxidación Y(III). Soluciones de este catión son, obviamente, incoloras ya que el mimo no contiene electrones desapareados.

El terbio (Z = 65 y PA = 158,924), el erbio (Z = 68 y PA = 167,26) y el iterbio (Z = 70 y PA = 173,04), se ubican en la segunda mitad de la familia de los lantánidos, tienen respectivamente uno, seis y siete isótopos estables [7] y se encuentran usualmente en los mismos minerales mencionados previamente para el itrio. Todos ellos presentan el comportamiento químico típico de los lantánidos, asociado a la fuerte estabilidad del estado de oxidación Ln(III), excepto el iterbio que, al igual que el europio, presenta además, como Yb(II) ese estado de oxidación bastante estable, una situación claramente asociada con su configuración electrónica $4f^{14}$ [8,9].

Como se mencionara anteriormente, durante sus trabajos de purificación de muestras de Er_2O_3, Cleve había encontrado dos nuevos óxidos a los que denominó holmia y tulia y ya hemos mencionado más explícitamente al segundo de ellos y ahora ampliaremos la información respecto del primero. Los químicos y espectroscopistas suizos Jacques-Louis Soret (1827-1890) y Marc Delafontaine (1837-1911) observaron en 1878 por primera vez la presencia de un nuevo elemento durante sus estudios espectroscópicos de tierras raras y lo denominaron "elemento X". Ese mismo año Cleve, en forma independiente, identificó el óxido holmia (denominación que luego pasó al elemento en forma de holmio) y basó ese nombre en la denominación latina de Estocolmo su ciudad natal [6].

El holmio (Z = 67 y PA = 164,930) también se ubica en la segunda mitad de la familia de los lantánidos, siendo el elemento anterior al erbio y, al igual que la serie de

elementos previamente discutidos, presenta el comportamiento químico típico de este grupo de elementos. En la Naturaleza existe en forma de un único isótopo estable (^{165}Ho) [7].

El lutecio, nombre que deriva de la denominación latina de Paris (*Lutetia*) fue descubierto independientemente por el químico francés Georges Ubain (1872-1938), el mineralogista austríaco Auer von Welsbach (1858-1929) y el ya antes mencionado químico británico Charles James. Todos ellos lo encontraron en muestras impuras del óxido de iterbio, Yb_2O_3. Urbain lo denominó ya inicialmente *lutecium* mientras que von Welsbach lo llamó *cassiopeium* (por la constelación Cassiopeia) y esto significó sólo el inicio de una larga disputa entre los dos investigadores acerca de quien fue el del descubridor del nuevo elemento y además ambos se acusaron recíprocamente de plagio. En cambio, James que parece haber llegado a tener una cantidad mucho mayor del elemento que sus dos colegas, nunca se inmiscuyó en la disputa y simplemente publicó sus resultados más tarde [6].

Finalmente, en 1909 la Comisión Internacional de Pesos Atómicos dio la prioridad a Urbain, dado que sus resultados habían sido publicados un poco antes que los del colega austriaco y cincuenta años después se cambió definitivamente su nombre de *lutecium* por *lutetium*, que es su actual nombre en inglés. De todas formas, los químicos alemanes y gran parte de la bibliografía en ese idioma siguieron usando el nombre de cassiopeium hasta alrededor de los años de 1950.

El lutecio (Z = 71 y PA = 174,97) es el más pesado de los elementos lantánidos y, junto con el tulio, uno de los menos abundantes en la Naturaleza [8] en la que existe en forma de dos isótopos estables (^{175}Lu y ^{176}Lu) aunque el segundo de ellos que presenta una abundancia de 2,6% es, en realidad, débilmente radiactivo emitiendo radiación β^- con un tiempo de semidesintegración del orden de $3,3 \times 10^{10}$ años [7]. Por todo lo demás, su química es claramente análoga a la del resto de los miembros de su grupo.

Otro elemento pesado que debe su nombre al de una ciudad es el hafnio. Este fue el anteúltimo elemento natural en ser descubierto y su existencia había sido predicha por Mendelejeff. Ya en 1911, Urbain durante sus trabajos con los elementos lantánidos creyó haber encontrado a ese elemento, lo denominó celtio y dijo que aparecía como el más pesado de los lantánidos. Sin embargo, poco tiempo después Niels Bohr (1885-1962), en base argumentos derivados de la estructura electrónica de los átomos, afirmó que el elemento debería ser un análogo del zirconio y no un lantánido. Por otro lado, Moseley analizó por rayos X una muestra que le fue provista por Urbain y no encontró ninguna evidencia del nuevo elemento, desechando concluyentemente la propuesta de Urbain [17,18].

Para avanzar en la solución de este problema, en 1923 Bohr encomendó a dos investigadores extranjeros que estaban haciendo estadías en su laboratorio, el húngaro Georg von Hevesy (1885-1966) y el neerlandés Dirk Coster (1889-1950) que trataran de encarar la búsqueda del elemento. Para ello, ambos investigadores realizaron una serie cuidadosa de cristalizaciones fraccionadas de muestras de $(NH_4)ZrF_6$ encontrando que pequeñas cantidades del nuevo elemento acompañaban al zirconio en este compuesto. A partir de ese hallazgo, fueron capaces de concentrarlo, obtenerlo en forma pura y finalmente caracterizarlo fehacientemente por su espectro de rayos X [17-19]. Por otra parte, también lograron detectar la presencia del elemento, utilizando la misma metodología, en depósitos de zircón ($ZrSiO_4$) existentes en Noruega, estimando que la cantidad del nuevo elemento presente en ese mineral era del orden del 1%. Asimismo, propusieron para el mismo el nombre de hafnio, en homenaje a la ciudad de Copenhague, cuyo nombre latino era Hafniae [17-19].

El hafnio (Z = 72 y PA = 178,49) posee cinco isótopos naturales estable cuyos números másicos van de 176 a 180, el más abundante de los cuales es el ^{180}Hf (abundancia 35,1%) [7].

El hafnio es mucho menos abundante que el zirconio y además, debido a la llamada "contracción de los lantánidos" ambos metales en su estado de oxidación más usual tienen prácticamente el mismo tamaño (Zr(IV) = 0,72 Å; Hf(IV) = 0,71 Å) [1], lo que dificulta claramente su separación y explica, en parte, el largo tiempo que tuvo que pasar hasta que fue posible identificar al hafnio [17]. Ya un año después de su descubrimiento fue posible obtener el metal en estado de alta pureza, a partir de HfI_4, utilizando el método de van Arkel y de Boer [18], método que todavía se sigue utilizando en la actualidad con el mismo propósito [1].

Aparte del magnesio, hay un segundo metal alcalino térreo que debe su nombre a una ciudad, se trata del estroncio descubierto en 1790 entre los minerales existentes en una mina de plomo del poblado escocés de Strontian. El descubridor fue, aparentemente, el médico y químico irlandés Adair Crawford (1748-1795) quien después de examinar una muestra mineral que aparentemente era de carbonato de bario, concluyó que en realidad debía ser un compuesto de un elemento diferente y nuevo y propuso para el mineral el nombre de estroncia [20], del que se derivó luego el nombre del elemento.

Los resultados de Crawford fueron rápidamente confirmados por otros químicos europeos y, finalmente en 1808, Sir Humphry Davy logró obtener el metal puro por vía electrolítica [20].

Es interesante de comentar que durante casi todo el siglo XIX el principal uso del estroncio fue su utilización en el proceso de obtención de azúcar a partir de la remolacha azucarera (*Beta vulgaris*). En este proceso se calcinaba el carbonato de estroncio mineral con carbón, en presencia de vapor de agua, para generar $Sr(OH)_2$, el cual se agregaba al líquido extraído de la remolacha, trabajando a 100 °C, con lo que se lograba la precipitación de sacaratos de estroncio altamente insolubles, los que luego podían fraccionarse y separarse del estroncio.

Como se dijo, el estroncio (Z = 38 y PA = 87,62) es un elemento del grupo de los alcalino-térreos, ubicándose entre el Ca y el Ba en la Tabla Periódica. En la Naturaleza, existe en forma de cuatro isótopos estables, de números másicos, 84, 86, 87 y 88, el último de los cuáles es el más abundante (abundancia 82,6%) [7]. Por sus propiedades químicas es fuertemente análogo a los congéneres con los que comparte el grupo [1,9].

El último de los elementos cuyo nombre se deriva de una ciudad es, otra vez, un elemento sintético, de la familia de los actínidos. Se trata del berkelio (Z = 97), obtenido por primera vez en 1949, casi simultáneamente con el californio, por el grupo de Glenn T. Seaborg, mediante la siguiente reacción nuclear:

$$^{241}Am + {}^{4}He \longrightarrow {}^{243}Bk + 2n$$

y el nombre le fue dado en homenaje a la ciudad de Berkeley, donde se hizo su descubrimiento. Cantidades mayores del nuevo elemento recién pudieron ser obtenidas, varios años después, utilizando otras reacciones nucleares [5] y partiendo de otros blancos diferentes al Am, utilizado en la síntesis original, p.ej. isótopos del Pu o del Cm.

El berkelio posee alrededor de una docena de isótopos, todos obviamente radiactivos. El más estable de los cuales es el ^{247}Bk que es un emisor α, con $t_{1/2}$ = 1380 años. Por su parte, el ^{249}Bk, que se desintegra por emisión β^-, tiene un tiempo de semidesintegración de 314 días. Todos los otros isótopos tienen vidas muchos más cortas [7].

El renio fue el último de los metales no radiactivos en ser descubierto, y esto ocurrió poco tiempo después del ya comentado descubrimiento del hafnio. Los químicos alemanes Ida Tacke (1896-1978), Walther Noddack (1893-1960) y Otto Berg (1873-1939), detectaron en 1925 su presencia en algunos minerales de platino, así como en columbita y en gadolinita [1,18] y propusieron para el mismo el nombre de rhenium, derivado del nombre latino del rio Rin: Rhenus. Tres años después, y cuando Ida Tacke ya se había casado con Noddack, lograron obtener un gramo de renio metálico procesando 660 Kg de molibdenita (MoS_2) [21].

El nuevo elemento también fue descubierto independientemente por los británicos F.H. Loring y J.G.F. Druce y los checos V. Dolejsek y J. Heyrovsky, quienes descubrieron trazas de renio en diferentes sales y compuestos de manganeso. El grupo inglés lo descubrió a través de su espectro de rayos X mientras que los investigadores checos lo lograron mediante técnicas de análisis electroquímicos [18].

Incidentalmente, debemos mencionar que los Noddack y Berg creyeron, incorrectamente, haber identificado también el todavía no conocido elemento de Z = 43, al que denominaron masurio, en homenaje a la región prusiana de Masuren, de donde era originaria la familia Noddack y que se había perdido en la Primera Guerra Mundial y actualmente pertenece a Polonia [1,18]. En realidad ese elemento, ahora llamado tecnecio, recién fue descubierto en 1937 y es el más liviano de los elementos radiactivos conocidos.

El renio (Z = 75 y PA = 186,2) es el análogo más pesado del manganeso y se ubica entre el wolframio y el osmio en la tercera serie de metales de transición, mostrando el comportamiento físico y químico típico de los metales pesados de esa parte de la Tabla Periódica. En la Naturaleza se presenta en forma de dos isótopos estables ^{185}Re (27,4%) y ^{187}Re (62,6%) [7].

Para finalizar, hemos dejado el caso del elemento bismuto, el origen de cuyo nombre es ciertamente conflictivo y no ha quedado nunca claramente establecido. Incluso, si bien varios minerales de bismuto y aun el mismo metal se conocían desde hace mucho tiempo, inicialmente no se lo distinguió claramente del plomo y el estaño [22]. El primero que parece haber descripto sin lugar a dudas el metal fue Georg Agrícola (1494-1555) en 1530 en su tratado "*Bermannus sive de re metallica*" mientras que en 1546 en su trabajo "*De natura fossilium*" hace una descripción más completa y comparativa diciendo que existen tres tipos de plomo, uno blanco brillante al que llama *plumbum candidum* (Sn), uno color ceniza, llamado *plumbum cinearum* (Bi) y uno negro, *plumbum nigrum* (Pb). Del plomo color ceniza dice que no era conocido ni por los griegos ni por los latinos, mientras que los alemanes lo llaman *bisemutum*. Esta denominación seguramente se debe a la latinización del término alemán, cosa que Agrícola hacía frecuentemente. La nomenclatura alemana original, es la que habría que rastrear para saber el verdadero origen del nombre. Una posibilidad es que se originara en *weisse* (en alemán antiguo: *wiz*) *Masse* (masa blanca, trozos rocosos) que, con el tiempo, se contrajo en *wismuth*. También se ha sugerido que el nombre inicial podría ser de origen árabe (*bi ismid* o *bsimutiyun*), sufriendo diversas transformaciones a lo largo del tiempo. Otros autores sugieren que podría originarse en las palabras Wies y Mutung. El primero hace referencia a un sitio geográfico denominado in den Wiesen en el Schneeberg (montes

metalíferos, Sajonia), donde existían depósitos de minerales de bismuto y otros metales, y el segundo era el nombre que se daba a la concesión que autorizaba una explotación minera [23]. Si este fuera realmente el origen del nombre, estaríamos frente a otro ejemplo del tipo de los presentados a lo largo de este artículo.

El bismuto (Z = 83 y PA = 208,98) es el miembro más pesado del grupo del nitrógeno y existe en la Naturaleza en forma de un único isótopo estable (^{209}Bi) [7], siendo éste el átomo no radiactivo más pesado que se conoce. Su estado de oxidación más estable es como Bi(III) aunque se conocen algunos compuestos de Bi(V), como por ej. el BiF_5 o el anión BiO_3^-, que son fuertemente oxidantes. Por otro lado, es el metal más diamagnético conocido y uno de los peores conductores térmicos y eléctricos [1].

En conclusión, 21 elementos de la Tabla Periódica, esto es alrededor de un 20% de los mismos, tienen nombres derivados de países, continentes, ciudades o regiones geográficas y además para uno de ellos el nombre fue derivado del de un río. Esta información resulta no sólo interesante sino también muy atractiva, cuando se analiza la Tabla Periódica ya que permite ampliar nuestra visión y bagaje informativo en torno al origen de muchos elementos y sus nombres y, asimismo permite establecer un vínculo, si se quiere un tanto inesperado, entre la Química y la Geografía.

Referencias

[1] N.N. Greenwood & A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
[2] M.E. Weeks, *J. Chem. Educat.* 9, 1593 (1932).
[3] M.E. Weeks, *J. Chem. Educat.* 9, 4 (1932).
[4] M.E. Weeks, *J. Chem. Educat.* 20, 63 (1943).
[5] E.J. Baran, *Los Premios Nobel en Química Inorgánica*, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires, 2015.
[6] M.E. Weeks, *J. Chem. Educat.* 9, 1751 (1932).
[7] W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig & H. Münzel, *Nuklidkarte*, 4ta. Ed., Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, 1974.
[8] Th. Moeller, *The Chemistry of the Lanthanides*, Reinhold, New York, 1963.
[9] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo & M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ta. Edic., Wiley, New York, 1999.
[10] J.M. Sánchez Ron, *Maria Curie y su Tiempo*, Ediciones Folio S.A., Madrid, 2003.
[11] V.N. Pitchkov, *Plat. Met. Rev.* 40, 181 (1996).
[12] H. Strunz, *Mineralogische Tabellen*, 7a. Edic., Akademische Verlagsgeselschaft Geest & Portig KG, Leipzig, 1978.
[13] E.J. Baran, *Química Bioinorgánica*, McGraw-Hill Interamericana de España S.A, Madrid, 1995.
[14] W. Fischer, K. Brünger & H. Grieneisen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 231, 54 (1937).
[15] C. James, *J. Am. Chem. Soc.* 33, 1332 (1911).
[16] J.C. Wallmann, *J. Chem. Educat.* 36, 340 (1959).
[17] W.C, Fernelius, *J. Chem. Educat.* 59, 242 (1982).
[18] M.E. Weeks, *J. Chem. Educat.* 10, 161 (1933).
[19] D. Coster & G. Hevesy, *Nature* 111, 79 (1923).
[20] M.E. Weeks, *J. Chem. Educat.* 9, 1046 (1932).
[21] I. Noddack & W. Noddack, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 183, 353 (1929).
[22] M.E. Weeks, *J. Chem. Educat.* 9, 11 (1932).

[23] E. Grab-Kempf, Zur Etymologie von Dt. Wismut. En: *Beiträge zur Geschichte der deutschen Sprache und Literatur* (H. Paul, W. Braune, *et al.*, Eds.) vol. 125, pp. 197-206, De Gruyter, Berlin, 2003.

Manuscrito recibido el 5 de junio de 2015.
Aceptado el 31 de julio de 2015.

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), 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 por los beneficiarios de las convocatorias 2011-2015, y que se encuentran disponibles en la página mencionada:

2011:

- Matías Saucedo*: "Reflexiones sobre el concepto de justicia"*
- Daniel Kohen: *"Los reclamos estudiantiles en Chile"*
- Maria Lovaglio Diez: *"Control del crecimiento poblacional"*

2013:

- Romina M. Zambrana Montaño: *"Consecuencias de una Educación frágil y desigual; "43 Razones para reflexionar"*
- Laura del C. Fernández: *"Desnutrición infantil"; "Trabajo infantil"*
- Joaquín M. Pellegrini: *"Conectando Ciencia con Derechos Humanos"*

2014:

- Felipe Marceca: *"Cuando se quiebran los eslabones"*

2015:

- Carla Umansky: *"Pobreza y marginalidad: La lucha por la construcción de una identidad"*
- Tamara S. Adjimann: "*La religión, el hombre y la Ciencia*"
- Mariano Chehebar: "*Sobre el problema de las drogas ilegales*"

VI

INSTRUCCIONES PARA AUTORES

ANALES DE LA ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

INSTRUCCIONES PARA AUTORES

A partir del volumen 67 (2015) Los ANALES se editarán solamente en versión electrónica.

Los trabajos podrán ser presentados en español o en inglés, utilizando el procesador Word (para PC), debiendo enviarse el manuscrito original por correo electrónico a la dirección: biblio@ancefn.org.ar

Los autores podrán incluir figuras, tablas, fotografías, videos y archivos sonoros directamente en el lugar adecuado del texto o, si lo prefieren, presentar todo ese material al final del texto, luego de las referencias bibliográficas.

El trabajo se escribirá de un solo lado del papel, utilizando papel tamaño A4 y dejando márgenes de 3 cm en todos los bordes. Se utilizará letra tipo Arial y cuerpo 12, espaciado 1 y ½ entre renglones, justificando a la derecha. Las páginas se enumerarán correlativamente (borde inferior derecho). Las palabras a ser impresas en *itálica* o negrita deberán estar en *itálica* o negrita.

La primera página deberá contener el título del trabajo, el nombre del o los autores (primer nombre y apellido completos) y el lugar de trabajo, indicando la dirección postal del mismo. Si hay más de un autor, el autor de contacto de la presentación deberá ser identificado con un asterisco sobre su apellido y su correo electrónico se insertará debajo de la dirección postal, entre paréntesis.

A continuación deberá estar el *resumen* (en español), seguido de 3 a 5 *Palabras clave*, y el *abstract* (en inglés), seguido de las correspondientes *Key words*. Los trabajos en inglés, llevarán el título en castellano iniciando el resumen, que en este caso irá seguido al abstract; los trabajos en castellano llevarán el título en inglés iniciando el abstract, seguido al resumen.

Como es usual, resulta conveniente subdividir el trabajo en secciones: Introducción, Parte Experimental (o Materiales y Métodos), Discusión de los Resultados. Luego, se podrán incluir Agradecimientos y, por último las Referencias bibliográficas.

El propósito del trabajo debe estar claramente expuesto en la introducción. Si bien se respetará el estilo de cada autor, dado que éste es personal, se deberá tener presente que en la escritura de artículos científicos la precisión es mucho más importante que la elegancia de la prosa.

TÍTULO

El título será escrito en mayúscula, negrita, cuerpo de letra 14, centrado en la hoja, y sin punto final. Deberá ser conciso, informativo e indicativo del contenido y/u objetivo del trabajo.

RESUMEN Y PALABRAS CLAVE

El *resumen* y el *abstract* no deberán exceder las 250 palabras cada uno y consistirán en un párrafo único. Deben ser una síntesis de los resultados, no debiéndose incluir detalles metodológicos -a menos que sean novedosos o necesarios para la comprensión del problema analizado- ni citas o referencias.

Las *palabras clave* y *key words* deberán dar información precisa acerca de los sistemas estudiados y de las metodologías empleadas o resultados obtenidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Se insertarán en el texto entre corchetes y se listarán al final del trabajo, en el mismo orden en que aparecen en el manuscrito y precedidas de la palabra *Referencias*.

Cada referencia deberá contener las iniciales de los nombres de los autores y su apellido. En el caso de publicaciones periódicas, a continuación se indicará el nombre de la revista (en *itálica*) - utilizando

la forma convencional de abreviatura- volumen (en negrita), primera página y año de publicación (entre paréntesis), como por ejemplo: [25] F.C Lanning, B.W.X Ponnaya & C.F. Crumpton, *Plant Physiol*. 33, 339 (1958). Para libros, a continuación del nombre del autor o autores, se colocará el título de la obra (en *itálica),* edición, editorial y lugar y año de la edición, como por ejemplo: [12] T. Nogrady, *Medicinal Chemistry*, 2nd. Edit., Oxford University Press, Oxford, 1988. En el caso de capítulo de libro, se mencionará el título del trabajo, también el editor y las páginas inicial y final (eventualmente también el volumen), como por ejemplo: [6] K. Kustin & W.E. Robinson, Vanadium Transport in Animal Systems. En: *Metal Ions in Biological Systems* (A. Sigel & H. Sigel, Editores), Vol. 31, pp. 511-552, Marcel Dekker, New York, 1995.

TABLAS

Serán identificados en números romanos, deberán tener un título breve y ser referidas consecutivamente en el texto. No deben duplicar información contenida en el texto.

Ejemplo de encabezamiento de Tabla:

TABLA III. Asignación de los espectros vibracionales de los sulfatos y seleniatos investigados (posición de las bandas en cm^{-1}).

ILUSTRACIONES

Las ilustraciones (dibujos, diagramas, gráficos, mapas, fotografías) se consideran todas como figuras y se identificarán por números arábigos consecutivos en el texto (por ejemplo: Fig. 1; Fig. 2; etc.).

Las ilustraciones podrán presentarse en blanco/negro o en color, según resulte más conveniente al autor.

Al preparar las ilustraciones asegure de obtener la claridad y resolución adecuadas para que la información que ellas transmiten sea de real utilidad al lector. Todas ellas deberán tener, indefectiblemente, una preparación adecuada, evitándose la escritura manuscrita sobre las mismas. Los mapas y perfiles deberán llevar escala gráfica y en lo posible coordenadas geográficas. El mapa de ubicación será esquemático y de tamaño reducido.

Toda figura deberá tener su epígrafe, cuyos textos serán presentados en página aparte al final del trabajo, o si inserta las figuras directamente en el texto, colocados debajo de la figura.

Ejemplo de epígrafe de Figura:

Fig. 2. Isómeros geométricos del complejo $[Co(NH_3)_4F_2]^+$.

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 2014 – 2016

Presidente
Dr. ROBERTO L. O. CIGNOLI

Vicepresidente
Dr. ARMANDO J. PARODI

Secretario General
Dr. ENRIQUE J. BARAN

Secretario de Actas
Dra. MARIANA D. WEISSMANN

Tesorero
Dr. VÍCTOR J. YOHAI

Protesorero
Ing. LUIS A. DE VEDIA

Suplentes

Dra. MARTA ROSEN
Dr. ROBERTO FERNÁNDEZ-PRINI

ACADÉMICOS TITULARES

		Fecha de nombramiento
1.	Ingeniero ARTURO J. BIGNOLI	19-06-1965
2.	Doctor MARIO A. J. MARISCOTTI	25-04-1986
3.	Ingeniero HORACIO C. REGGINI***)**	28-08-1987
4.	Doctor ALBERTO PIGNOTTI	27-05-1988
5.	Doctor RODOLFO R. BRENNER****)**	24-06-1988
6.	Doctor HUNER FANCHIOTTI	28-06-1991
7.	Doctor NORBERTO A. FAVA	29-11-1991
8.	Doctor Ingeniero RAÚL A. LOPARDO	24-11-1995
9.	Doctora MARIANA D. WEISSMANN	31-05-1996
10.	Doctor ENRIQUE J. BARAN	31-05-1996
11.	Doctor EDUARDO H. CHARREAU	31-05-1996
12.	Doctor Ingeniero EDUARDO N. DVORKIN	31-05-1996
13.	Doctor ROBERTO L. O. CIGNOLI	24-04-1998
14.	Ingeniero EDUARDO NUÑEZ*****)**	28-08-1998

15.	Doctor VÍCTOR J. YOHAI	29-10-1999
16.	Doctor ROBERTO P. J. PERAZZO	25-04-2003
17.	Doctor ARMANDO J. PARODI	25-07-2003
18.	Doctora NORMA E. SBARBATI de NUDELMAN	25-06-2004
19.	Doctor JORGE E. SOLOMIN	24-06-2005
20.	Doctor GUSTAVO CORACH	29-07-2005
21.	Doctor ALFREDO CALVELO	01-06-2007
22.	Doctor CARLOS W. RAPELA	01-06-2007
23.	Doctor RICARDO G. DURAN	31-08-2007
24.	Doctor HÉCTOR VUCETICH	26-10-2007
25.	Doctora MARTA ROSEN	25-04-2008
26.	Doctor ROBERTO J. FERNÁNDEZ PRINI	27-06-2008
27.	Doctor FRANCISCO DE LA CRUZ	24-10-2008
28.	Doctor ROBERTO J.J. WILLIAMS	27-03-2009
29.	Ingeniero LUIS DE VEDIA	29-05-2009
30.	Doctora ZULMA N. BRANDONI de GASPARINI	29-06-2012
31.	Doctor FERNANDO ZULOAGA	27-09-2013
32.	Doctor Ingeniero RICARDO S. SÁNCHEZ-PEÑA	25-10-2013
33.	Doctor MIGUEL A. LABORDE	25-10-2013
34.	Doctor VICTOR A. RAMOS	29-11-2013
35.	Doctor ALBERTO KORNBLIHTT	29-11-2013
36.	Doctor IGOR F. MIRABEL	25-04-2014
37.	Ingeniera TERESA PÉREZ	29-05-2015

***)** pasó a Académico Emérito el 11-12-2015
****)** pasó a Académico Emérito el 27-03-2015
*****)** renunció el 25-09-2015

ACADÉMICOS

ACADÉMICOS HONORARIOS

Doctor **Daniel R. Bes** (La Lucila, Buenos Aires), Doctor **Mario Bunge** (Montreal, Canadá), Doctor **James W. Cronin** (Chicago, Illinois, Estados Unidos), Doctor **Richard Ernst** (Winterthur, Suiza), Doctor **Leon M. Lederman** (Batavia, Estados Unidos), Doctor **Yuan Tseh Lee** (Taipei, Taiwan), Doctor **Pierre Louis Lions** (París, Francia), Doctor **Chintamani N.R. Rao** (Bangalore, India).

ACADÉMICOS EMÉRITOS

Doctor **Alejandro J. Arvía** (La Plata, Buenos Aires), Doctor **Rodolfo R. Brenner** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires), Doctor **Horacio H. Camacho** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires)***)**, Ingeniero **Luis F. Rocha** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires).

****)*** *Falleció el 30-09- 2015.*

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), Doctora **Catherine Cesarsky** (Paris, Francia), 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 **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 **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 **Eduardo A. Lissi Gervaso** (Santiago, Chile), Ingeniero **Giovanni Lombardi** (Locarno, Suiza), Doctor **Emilio Lluis Riera** (México, México), Ingeniero **Mauricio Matos Peixoto** (Río de Janeiro, Brasil), Ingeniero **Victor F.B. de Mello** (San

Pablo, Brasil), Profesor **Marvin Minsky** (Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos), Profesor **Marcos Moshinsky** (México, México), 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 **Igor Saavedra** (Santiago, Chile), Doctor Ingeniero Agrónomo **Osvaldo 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 **Igal Szleifer** (Evanston, Estados Unidos),
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), Doctor **Rubén Zamar** (Vancouver, Canadá).

***)** *Falleció el 11-01- 2015.*

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES NACIONALES

Doctor **Nicolás Andruskiewitsch** (Córdoba), Profesor **Enrique Balech** (Necochea), Doctor **Carlos Balseiro** (Bariloche), Doctor **Néstor O. Bianchi** (La Plata), Doctor **Antonio Blanco** (Córdoba), Doctor **Mario A. G. Castagnino** (Rosario), Doctor **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), Doctora **Sandra M. Díaz** (Córdoba), Doctor **Alejandro Fainstein** (Bariloche), Doctor **Ricardo N. Farías** (S.M. de Tucumán), Ingeniero **Pedro Carlos O. Fernández** (Mendoza), Doctora **Eleonor Harboure** (Santa Fé), 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), Dra. **Maria I. Platzek** (Bahía Blanca), Ingeniero **Carlos A. Prato** (Córdoba), Ingeniero **Juan Carlos Reimundín** (S.M. de Tucumán), Ingeniero **Jean Riubrugent** (La Plata), Doctor **Edmundo A. Rúveda** (Rosario), Doctor **Juan A. Tirao** (Córdoba), Ingeniero **Jorge R. Tosticarelli** (Rosario), Ingeniero **Silvano J. Trevisán** (La Plata), Doctor **Walter E. Triaca** (La Plata), Doctor **Rubén H. Vallejos** (Rosario), Doctora Noemí **Walsöe de Reca** (Ciudad de Buenos Aires), Doctor **Eduardo H. Zarantonello** (Mendoza).

SECCIONES

SECCIÓN DE MATEMÁTICA, FÍSICA Y ASTRONOMÍA

Presidente: Dr. Alberto Pignotti
Secretario: Dr. Victor Yohai
Vocales: Dr. Roberto L.O. Cignoli, Dr. Gustavo Corach, Dr. Francisco de la Cruz, Dr. Ricardo Durán, Dr. Huner Fanchiotti, Dr. Norberto Fava, Dr. Mario A.J. Mariscotti, Dr. Igor F. Mirabel, Dr. Roberto P.J. Perazzo, Dr. Jorge E. Solomin, Dr. Héctor Vucetich, Dra. Mariana D. Weissmann.

SECCIÓN DE INGENIERÍA

Presidente: Dr. Roberto J.J. Williams
Secretario: Ing. Luis De Vedia
Vocales: Ing. Arturo J. Bignoli, Dr. Alfredo Calvelo, Dr.Ing. Eduardo Dvorkin, Dr. Miguel A. Laborde, Dr. Ing. Raúl A. Lopardo, Ing. Eduardo Nuñez , Ing. Horacio C. Reggini, Dra. Marta Rosen, Dr.Ing. Ricardo S. Sánchez-Peña.

SECCIÓN DE CIENCIAS QUÍMICAS, DE LA TIERRA Y BIOLÓGICAS

Presidente: Dr. Enrique J. Baran.
Secretario: Dr. Roberto J. Fernández-Prini.
Vocales: Dra. Zulma N. Brandoni de Gasparini, Dr. Eduardo H. Charreau, Dr. Alberto Kornblihtt, Dr. Armando J. Parodi, Dr. Victor A. Ramos, Dr. Carlos W. Rapela, Dra. Norma E. Sbarbati de Nudelman, Dr. Fernando Zuloaga.

COMISIONES

Comisión de Becas y Premios

Miembros: Presidente: Dr. Eduardo H. Charreau
Doctores Alfredo Calvelo, H. Fanchiotti.

Comisión de Biblioteca, Publicaciones y Web

Miembros: Presidente: Dr. Enrique J. Baran.
Ing. Horacio Reggini y Dr. Víctor Yohai.

Comisión de Interpretación y Reglamento

Miembros: Presidente: Dr. Roberto Fernández-Prini
Ing. Eduardo Nuñez, Dr. Mario A.J. Mariscotti

Comisión de Supervisión del Instituto de Botánica Darwinion

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

Comisión Especial para el Mejoramiento de la Enseñanza de las Ciencias

Miembros: Presidente: Dra. Norma S. de Nudelman
Dr. Norberto Fava, Dr. Ing. Raúl Lopardo.

Comisión Especial de Divulgación Científica

Miembros: Presidente: Dra. Marta Rosen
Dra. Zulma B. de Gasparini, Ing. Luis de Vedia, Dr. F. Igor Mirabel.

Comisión de Infraestrctura y Mantenimiento Edilicio

Miembros: Presidente: Dr. Roberto Cignoli.
Dr. Eduardo H. Charreau.

ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES