

# ANALES

ISSN 0365-1185



**TOMO 70**

**BUENOS AIRES**

**2018**

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

**TOMO 70**

BUENOS AIRES  
2018

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, Dr. Roberto J.J. Williams, Dr. Jorge E. Solomin

Lugar y fecha de edición  
Buenos Aires, República Argentina, junio de 2019

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

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

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

**SUMARIO**  
**TOMO 70**  
**Año 2018**

**I. HOMENAJES**

- Arturo J. Bignoli (1920-2018), por *R.A. Lopardo*.....6
- Roberto L.O. Cignoli (1937-2018), por *M. Busaniche y D. Mundici*.....9

**II. INCORPORACIONES DE ACADÉMICOS**

- Presentación de la Dra. Cristina H. Mandrini como Académica Titular, por *M.D. Weissmann*.....13
- Presentación de la Dra. Noemí E. Zaritzky como Académica Titular, por *A. Calvelo*.....15
- Presentación del Dr.-Ing. Daniel Resasco como Académico Correspondiente en Ocklahoma, EEUU, por *R.J.J. Williams*.....18
- Presentación del Dr. Demetrio Boltovskoy como Académico Titular por *V.A. Ramos*.....20
- Presentación de la Dra. Gloria Dubner como Académica Titular, por *C. H. Mandrini*.....22

**III. ENTREGA DE LOS PREMIOS "ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES" - AÑO 2018**

- Apertura del acto de entrega de premios, por *R.J.J. Williams*.....25
- Premios ANCEF N-2018.....27
- Revalorización de la biomasa vegetal: Nanorefuerzos y cristales líquidos de celulosa. Trabajo presentado por *Mirta I. Aranguren* al recibir el *Premio Consagración de la ANCEF N-2018* en Ciencias de la Ingeniería .....30
- Estudio de las propiedades dosimétricas de topacios sintéticos. Trabajo presentado por *Salvador J. Marcazzó* con motivo de recibir el *Premio Estímulo Alberto P. Maiztegui* en Física.....47
- Optimización de estrategias para la recuperación de petróleo mediante dióxido de carbono. Trabajo presentado por *Diego C. Cafaro* con motivo de recibir el *Premio Estímulo de la ANCEF N-2018* en Ciencias de la Ingeniería.....58

#### **IV. COMUNICACIONES DE ACADÉMICOS**

- Cobalto: un elemento crítico y estratégico, por *E.J. Baran*.....77
- Historia, tragedia, fortuna y experiencias en saltos de esquí,  
por *R.A. Lopardo* .....107
- Tadeo Haenke: Primer naturalista del Virreinato del Río de la  
Plata, por *V.A. Ramos y R.N. Alonso*.....117

#### **V. ENSAYOS DE BECARIOS**

- Becarios “*In Libris Carpe Rosam*” (2011-2013).....148

#### **VI. INSTRUCCIONES PARA AUTORES**

- Instrucciones para publicar en los ANALES de la ANCEF.N.....150

**I**

**HOMENAJES**

## **ARTURO J. BIGNOLI: 1920 – 2018**

*Raúl A. Lopardo*

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

El 30 de enero del corriente año falleció en Buenos Aires el Ingeniero Arturo Bignoli, tras desarrollar una notable e intensa actividad que lo distinguiera a lo largo de toda su vida.

Nacido el 21 de agosto de 1920, durante 1943 se graduó 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 reiteradamente manifiestan su orgullo por esa circunstancia.

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 Universidad de Buenos Aires, ahora como profesor titular por concurso. Fue muy fructífera también su etapa en la Universidad Católica Argentina, donde comenzó como profesor en 1963, para luego ser designado Decano de la Facultad de Ciencias e Ingeniería, cargo que cubrió entre 1974 y 1984 y también profesor emérito desde 1980. Fue además Rector de la Universidad Austral desde 1990 a 1993.

Además fue profesor en las Universidades Nacionales de Córdoba, Tucumán, del Comahue, Rosario y Nordeste, en las Universidades católicas 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. Entre 1990 y 2003 lo recibieron su entrañable Italia (en las universidades de Bologna, Padova, Roma y L'Aquila), Brasil, Chile, Austria, Uruguay, España y Gran Bretaña.

Su labor profesional incluye contribuciones destacadas en obras de todo tipo a lo largo de su dilatada y exitosa carrera. Algunas de ellas, sólo a efectos de un recuerdo muy limitado, podrían mencionarse en rápido recuerdo: 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, diecisiete 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.

Además de la realidad de sus obras y proyectos de estructuras de avanzada, fue autor de alrededor de doscientas 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 Ingeniero 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. Nuevamente alcanzó 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 fue 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 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 Diploma al Mérito Konex en Ingeniería Civil y Petróleo 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 la participación que tuvo el Ingeniero Arturo Bignoli en el ámbito de las Academias Nacionales siendo por más de cincuenta años miembro titular de esta Academia, a la que honró con su presencia y en la que contribuyó a su prestigio. El Ingeniero Bignoli ingresó como Académico Titular el 19 de junio de 1965, y tras muchos años de participación relevante, condujo esta Academia como Presidente entre 2001 y 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 siempre un particular esfuerzo, presidiendo esa Academia a lo largo de toda una década (de 2000 a 2010) y falleció siendo su Presidente Honorario. También fue Miembro Correspondiente de la Academia Nacional de Ciencias de Córdoba.

A lo largo de su actividad el Ingeniero Bignoli fue siempre fiel a una definición de Hardy Cross que citaba 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 definía a la Ingeniería como un arte asistido por la ciencia.

Arturo Bignoli quedará como un magnífico símbolo de la ingeniería argentina, recordado como 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 más de un intenso medio siglo.

*Manuscrito recibido y aceptado en marzo de 2018.*

## ROBERTO L. O. CIGNOLI: 1937 – 2018

*Manuela Busaniche<sup>a)</sup> y Daniele Mundici<sup>b)</sup>*

<sup>a)</sup>Instituto de Matemática Aplicada del Litoral (CONICET/UNL,CCT-Santa Fé)  
Colectora Ruta Nacional 168, Paraje “El Pozo”, 3000-Santa Fé, Argentina

<sup>b)</sup>Department of Mathematics and Computer Science “Ulisse Dini”,  
University of Florence, Viale Morgagni 67, I-50134-Florence, Italia

### Contribuciones

El aporte de Roberto al área de la lógica matemática se evidencia en los más de setenta artículos de investigación publicados en prestigiosas revistas internacionales. Sus trabajos han sido fundamentales para el desarrollo de distintas líneas de investigación dentro de la lógica algebraica.

Si bien la lógica matemática es el eje principal de sus investigaciones, la amplitud de sus intereses científicos se extiende más allá de esta. No se puede negar su liderazgo en el área de álgebra, gracias a sus destacadas contribuciones a la teoría de los grupos ordenados. Como analista funcional escribió un libro conjuntamente con Mischa Cotlar sobre "Espacios normados y sus aplicaciones al análisis", publicado posteriormente por North-Holland en inglés, que sigue siendo un verdadero referente en los temas que aborda. Fue uno de los tres autores del libro "Algebraic Foundations of Many-Valued Reasoning" (Kluwer-Springer, 2000), que después de casi dos décadas desde su aparición sigue siendo el principal libro de texto sobre las álgebras de la lógica de Łukasiewicz. La riqueza de la estructura lógica-algorítmica, algebraica, geométrica, topológica y analítica en estas álgebras puede dar una idea aproximada de la riqueza de la amplitud matemática de Roberto Cignoli.

### Trayectoria

Roberto Cignoli nació en Rosario, el 5 de diciembre de 1937. Concurrió al colegio Nacional de Rosario, y en 1956 comenzó sus estudios de Bioquímica en la Universidad Nacional de Rosario. Cuando descubre su preferencia por las matemáticas, se muda a Bahía Blanca, donde cursa la Licenciatura en Matemática en la Universidad Nacional del Sur. Se recibe en 1962, y ese mismo año comienza a dictar clases en el Departamento de Matemáticas de la UNS. En 1969 obtiene el título de Doctor en Matemática también en la Universidad Nacional del Sur, bajo la dirección de Antonio Aniceto Monteiro. Este fue su primer paso en el área de la lógica algebraica, que luego daría lugar a toda una vida dedicada al estudio de estos temas.

En el año 1972 obtiene una beca del CONICET para realizar una visita de investigación a la Universidad de Princeton. Entre 1974 y 1975 trabaja como profesor en el Departamento de Matemáticas de la Universidad de Illinois, Chicago, y entre 1976 y 1983 se establece en la Universidad Estadual de Campinas, Brasil, como Profesor Titular de IMECC, UNICAMP. Allí comienza a dirigir alumnos de posgrado y es miembro del Concejo Departamental de Matemáticas, a cargo de varios proyectos de investigación.

Con el regreso de la democracia en 1983, vuelve a la Argentina a trabajar en el Departamento de Matemática de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. Dicta clases como Profesor Titular en el área de álgebra y lógica. En el año 1985 ingresa al CONICET como Investigador Principal, y en 1999 asciende a Investigador Superior. En el año 2004 es nombrado Profesor Emérito de la Universidad de Buenos Aires, lo que le permite seguir dictando cursos sobre temas de lógica hasta el año 2016.

Entre sus cargos en la gestión institucional se destacan el de director del Departamento de Matemática de la FCEyN durante tres períodos y el de miembro del Comité de Matemática del CONICET. Durante 1994 y 1995 participó como jefe de asesores en el área matemática en el proyecto BIRF del Ministerio de Cultura y Educación, proyecto dedicado a mejorar la calidad de la enseñanza de las ciencias y las ingenierías en las universidades argentinas. Fue presidente del Comité para la Lógica en América Latina de la “Association for Symbolic Logic”, institución de gran prestigio e importancia en el ámbito de la lógica.

## **Premios y honores**

Roberto fue conferencista invitado en numerosos eventos científicos internacionales y profesor visitante en varias universidades americanas y europeas.

Recibió en el año 1992 el Premio en Matemática “Alberto González Domínguez”, otorgado por la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Buenos Aires y en el año 2003 recibió el Diploma al Mérito en la Disciplina Matemática otorgado por la Fundación Konex.

En reconocimiento a sus logros académicos, fue elegido miembro plenario de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, en 1998. Su compromiso con esta institución lo lleva a presidir la misma en el período 2012-2016, siendo designado Académico Emérito en marzo de 2018. También se lo reconoció en la Academia Nacional de Ciencias de Córdoba, donde fue Académico Correspondiente desde 2009.

Gracias a su arduo esfuerzo, la Lógica Matemática ha adquirido gran prestigio entre las disciplinas científicas argentinas, y hoy se encuentra a la

altura de otras disciplinas matemáticas tradicionales. Sus aportes y legados se observan en los numerosos grupos de lógica matemática a lo largo de nuestro país. Su contribución directa o indirecta fue fundamental en la formación y en el fortalecimiento de estos grupos.

### **Nuestro aprecio**

Como colegas, amigos y colaboradores de Roberto tuvimos el privilegio de acompañar sus logros excepcionales como investigador, sus experiencias como maestro y comunicador de la ciencia, como promotor de actividades científicas. Lo recordaremos como fuente de inspiración y sostén del trabajo de colegas y estudiantes.

Destacamos su gran generosidad para compartir su experiencia y sus conocimientos con todos sus colegas y alumnos, y el apoyo y estímulo que ha ofrecido a su trabajo, incluso en circunstancias difíciles.

Acompañamos a su familia en este momento.

*Manuscrito recibido y aceptado en setiembre de 2018.*

**II**  
**INCORPORACIONES DE**  
**ACADEMICOS**

## PRESENTACIÓN DE LA DRA. CRISTINA H. MANDRINI COMO ACADÉMICA TITULAR

*Mariana D. Weissmann*

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

Tengo un gran placer en darle la bienvenida a esta Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales a la Dra. Cristina Hemilse Mandrini. Es la segunda vez en su historia que esta Academia incorpora una astrónoma mujer como miembro titular.

La Dra. Mandrini se doctoró en física en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires en el año 1989 con una tesis sobre la liberación y transporte de energía en eventos energéticos solares. Posteriormente como miembro de la Carrera del Investigador Científico de CONICET ha continuado el estudio de la física solar en el Instituto de Astronomía y Física del Espacio (IAFE), donde hoy tiene el cargo de Investigador Superior y como veremos se ha convertido en una experta internacional en este tema de la astrofísica.

La Dra. Mandrini es miembro de la Unión Astronómica Internacional y dentro de ella de dos subgrupos: el de Actividad Magnética alrededor del Sol y de las Estrellas y el de Mujeres en Astronomía. También es miembro y ha sido presidente de la Asociación Argentina de Astronomía. Es editora en jefe de la publicación *International Solar Physics* de Springer. Ha recibido numerosos premios, entre ellos el premio a la trayectoria que otorga esta Academia.

Ha desarrollado una importante actividad docente. Es profesora en la Universidad de Buenos Aires, donde ha dictado numerosos cursos de física y de su especialidad. Ha sido profesora visitante en varias instituciones de USA y de Francia y actualmente es Profesora Honoraria del University College, London. Ha dirigido 8 tesis doctorales, además de varios becarios posdoctorales e investigadores asistentes. También ha realizado una fuerte actividad de divulgación a través de charlas en escuelas, conferencias y entrevistas tanto radiales como televisivas y en la prensa escrita.

Sus temas de investigación abarcan el estudio, análisis y modelado del campo magnético solar y su topología en relación con los fenómenos activos y quiescentes solares, la liberación y el transporte de energía durante eventos activos y el estudio de los subproductos de la actividad solar, su impacto sobre el medio interplanetario, la magnetósfera y la atmósfera terrestre. En estos temas tiene 186 trabajos publicados, con más de 4000 citas. Ha editado 2 libros y números especiales de revistas internacionales. Además ha presentado sus

trabajos en muchas conferencias internacionales, varias veces como conferencista invitada.

Para terminar me voy a permitir un comentario que no se refiere solamente a la Dra. Mandrini. Resulta que los argentinos tenemos el record mundial de proporción de mujeres en Astronomía. En un trabajo de 2009 vi que en nuestro país era de 36 % mientras que el promedio mundial era de 14%. Ambos números son mucho mayores que los correspondientes a Física, por ejemplo. No sé a qué se debe esto pero me alegra que así sea y me parece bueno que se conozca.

Ahora le cedo la palabra a la Dra. Mandrini con mis más sinceras felicitaciones.

*Presentación realizada el 23 de marzo de 2018.*

## **PRESENTACIÓN DE LA DRA. NOEMÍ E. ZARITZKY COMO ACADÉMICA TITULAR**

*Alfredo Calvelo*

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

Es para mí un verdadero orgullo poder darle la bienvenida y a la vez presentar ante Uds. a la Dra. Noemí Elizabeth Zaritzky como nueva Académica Titular. La razón de mi orgullo no es menor porque la Dra. Zaritzky fue la primera becaria que tuve allá por el año 1972, cuando además de pelo, tenía la ilusión de formar un Instituto de Investigación en Tecnología de Alimentos en la Universidad Nacional de La Plata, con el apoyo del CONICET y la CIC.

Desde entonces, la Dra. Zaritzky (Mimí para los que la conocemos desde hace tanto tiempo) ha hecho una carrera brillante y llena de méritos.

Nacida en la Ciudad de las Diagonales, estudia Ingeniera Química en la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), donde se gradúa en 1971. Posteriormente, en 1985, obtiene el título de Doctora en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires.

En 1970 comienza su carrera docente como Ayudante Alumno en la Cátedra de Fundamentos de las Operaciones Físicas, que por ese entonces estaba a mi cargo, y en 1979 ya es Profesora Adjunta. A partir de 1993 es nombrada Profesora Titular con Dedicación Exclusiva en la Facultad de Ingeniería de la UNLP a cargo del dictado de las asignaturas Transferencia de Cantidad de Movimiento y Transferencia de Energía y Materia y hace un par de años, en 2015 es designada Profesora Emérito de la UNLP.

Durante ese lapso dicta numerosos Cursos de Posgrado en el Doctorado en Ingeniería, en el de Ciencias Exactas y en el Magister en Ciencia y Tecnología de los Alimentos de la UNLP.

Su carrera científica no es menos brillante. En 1976 ingresa a la Carrera del Investigador Científico del CONICET y en el 2007 accede a la máxima categoría como Investigador Superior.

Su área de trabajo es la Ingeniería de Alimentos, y se ha especializado en el Modelado matemático de fenómenos de transferencia de energía y materia, Criopreservación, Comportamiento viscoelástico, Desarrollo y caracterización de materiales biodegradables; Biopolímeros, Tratamiento de aguas residuales y Valorización de residuos de la industria alimentaria.

Sobre estos temas ha publicado 232 trabajos en revistas internacionales con referato y más de 40 capítulos de libros a nivel internacional. Paralelamente ha presentado más de 500 trabajos de

investigación en Congresos y Reuniones Científicas nacionales e internacionales y ha dictado más de 100 Conferencias en Universidades del país y del extranjero.

Ha sido Profesor Invitado e Investigador Visitante en Universidades de EE.UU., Brasil, España, Chile, Ecuador y Colombia.

En cuanto a la formación de investigadores, ha dirigido/codirigido 30 Tesis Doctorales en varias Universidades del país y muchos de sus discípulos son actualmente miembros de la Carrera del Investigador del CONICET u ocupan cargos jerárquicos en Empresas.

Su lugar de trabajo durante todos estos años fue el Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), dependiente de la UNLP, el CONICET y la CIC, el Instituto con que yo soñaba en 1973, que hoy tiene más de 150 integrantes, es un referente en su especialidad tanto a nivel nacional como internacional y del cual la Dra. Zaritzky fue Directora durante 13 años (del 2003 al 2016).

En lo que se refiere a transferencia tecnológica, ha dirigido y participado activamente en más de 70 trabajos de transferencia al Sector Productivo para empresas como Molinos Rio de La Plata, Arcor, Danone etc.

Además tiene 5 patentes nacionales otorgadas y un software registrado.

Toda esa actividad se ha traducido en merecidos reconocimientos. Afectivamente, es Miembro de la Academia de Ingeniería de la Provincia de Buenos Aires (desde 1997) y de la Academia Nacional de Ingeniería (desde 2007). Cabe consignar que fue la primera mujer Miembro Titular en ambas Academias. Paralelamente ha recibido numerosos premios y distinciones entre los que cabe destacar:

- Premio Consagración de la “Academia Nacional de Ingeniería 2006.
- Premio Bernardo Houssay a la Investigación Científica Tecnológica 2006
- Premio Consagración de la ANCEF, en Ingeniería de Alimentos en 2010.
- Medalla de Oro. Premio a Mujeres Destacadas otorgado por el Senado de la Provincia de Buenos Aires, 2014.
- Premio de la Fundación Bunge y Born, 2015 en Ingeniería de Procesos. (también aquí fue la primera mujer en recibir este Premio que se otorga desde hace 50 años).
- Premio Bernardo Houssay Trayectoria, 2015, MINCYT.
- Distinción Investigador de la Nación Argentina Año 2015, MINCYT.

Resumiendo: Tenemos en nuestra presencia a una destacada docente e investigadora y la expectativa de una activa y valiosa colaboración de su parte en las tareas de promoción y difusión científico-tecnológica que aquí desarrollamos. Solo me resta felicitar con profundo orgullo a la Dra. Zaritzky por los logros alcanzados y darle una cordial y afectuosa bienvenida a nuestra Academia.

*Presentación realizada el 27 de abril de 2018.*

## **PRESENTACIÓN DEL Dr.Ing. DANIEL RESASCO COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN OKLAHOMA**

*Roberto J.J. Williams*

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

Daniel Resasco es Ingeniero Químico de la Universidad Nacional del Sur (1975) y Doctor en Ingeniería Química de la Universidad de Yale (EEUU, 1983), con una tesis en Catálisis Heterogénea. A su regreso de Estados Unidos se incorporó al Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (Universidad Nacional de Mar del Plata-CONICET) en el que se desempeñó hasta 1990 como Investigador del CONICET y Profesor en la Facultad de Ingeniería. Fue Jefe de la División Catálisis, Director del Departamento de Ingeniería Química y Director del Programa de Graduados en Ciencia de Materiales. Junto con otros investigadores tuvo un papel central en la propuesta e implementación de la carrera de grado en Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional de Mar del Plata. En 1987, integró el grupo de científicos jóvenes que recibieron el Premio Houssay otorgado por el CONICET. Producto de la crisis económica de fines de los '80, se radicó en los EEUU, con un corto período en la Universidad de Yale y en la industria. En 1993 fue contratado por la Universidad de Oklahoma, en la que desarrolló hasta el presente su brillante carrera académica.

Describir la trayectoria del Dr. Resasco llevaría un tiempo prolongado. Me limitaré a mencionar algunos de sus logros más trascendentes.

Sus áreas de investigación son la catálisis heterogénea y el desarrollo de materiales nanoestructurados para aplicaciones en energía, combustibles y productos químicos, áreas en las que se desempeña además como consultor industrial. La base de datos Scopus registra la autoría de 349 documentos citados más de 15500 veces con un índice  $h = 62$ . Es además co-autor de 33 patentes industriales. Ha dictado conferencias plenarias e invitadas en un gran número de congresos internacionales de su especialidad. Dirigió 27 Tesis Doctorales (las 3 primeras corresponden a su etapa de la Universidad Nacional de Mar del Plata).

En 2003 recibió la máxima distinción que otorga la Universidad de Oklahoma a su cuerpo de profesores. Desde 2006 posee la Douglas and Hilda Bourne Chair of Chemical, Biological and Materials Engineering y desde 2016 la Inaugural Gallogly Chair of Engineering en el Engineering College. Es Director del Centro de Tecnología de Nanotubos de Carbono y del Centro de Ingeniería de Reacciones Interfaciales.

Ha sido Editor de la prestigiosa revista Journal of Catalysis (2001-2007) y continúa como miembro del Comité Editorial, cuerpo que también integra en otras revistas de su especialidad (Applied Catalysis, Catalysis Reviews y Chinese Journal of Catalysis).

Desde 2014 es miembro de la Academia Nacional de Inventores de EEUU.

Su incorporación como Académico Correspondiente en EEUU está avalada por su excelente trayectoria académica y por su permanente compromiso de cooperación con los grupos de investigación en catálisis de nuestro país y con diversas instituciones nacionales.

En la Universidad de Oklahoma recibió y dirigió a 15 estudiantes argentinos de maestría, doctorado o postdoctorado de las Universidades Nacionales de Mar del Plata, del Litoral, del Sur, de Buenos Aires, de La Plata y de la Tecnológica (Regional Córdoba). Actuó como co-editor junto con editores argentinos, de 3 números especiales de revistas internacionales de la especialidad. Obtuvo 3 subsidios de la National Science Foundation (NSF, EEUU), para proyectos binacionales de cooperación con la Argentina. Dictó 7 conferencias invitadas o plenarias en congresos de catálisis realizados en el país. Actuó como evaluador externo del Fonarsec y como miembro del Jurado del Premio Bunge y Born.

Dr. Daniel Resasco, constituye un orgullo para la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales contarle desde ahora entre sus Académicos Correspondientes.

*Presentación realizada el 1 de junio de 2018.*

## **PRESENTACIÓN DEL DR. DEMETRIO BOLTOVSKOY COMO ACADÉMICO TITULAR**

*Victor A. Ramos*

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

Es para mí muy grato que la Sección de Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas me haya invitado a presentar al Dr. Demetrio Boltovskoy como Académico Titular de nuestra Academia. Conocí a su padre personalmente en el Museo de Ciencias Naturales, el Dr. Esteban Boltovskoy, uno de los máximos referentes internacionales en foraminíferos fósiles y recientes, quien recibiera el Premio Ángel Gallardo de nuestra Academia en 1977 y propulsor de una hipótesis aún vigente en Ciencias de la Tierra, como es la Manga del Tethys. Debe ser todo un desafío ser hijo de un científico tan notable, desafío que ha cumplido con creces nuestro nuevo académico, del que su padre sin duda estaría muy orgulloso.

El Dr. Boltovskoy nació en Austria en 1947, pocos meses antes de la radicación definitiva de su familia en Buenos Aires. Se graduó de Licenciado en Zoología en la Universidad Nacional de La Plata en 1973 obteniendo su doctorado en Ciencias Biológicas en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires en 1981. Realizó estudios de posgrado en al *Scripps Institution of Oceanography* de la *University of California* en San Diego, reconocido centro de estudios oceanográficos, en dos oportunidades en 1976/1977 y en 1984/1985. En esta institución profundizó sus investigaciones sobre los radiolarios del Atlántico Sudoccidental. Ingresó al CONICET en 1974, donde ha tenido una amplia trayectoria, siendo actualmente Investigador Superior, jubilado.

Su actividad docente fue desarrollada desde 1970 en la Universidad de Buenos Aires hasta 2013, en diferentes cursos de grado y especialmente en Planctología, curso de posgrado que dictó entre 1993 y 2013. Esta actividad la alternó con cursos en las universidades Autónoma de Baja California de México, Nacional del Sur sede Trelew, y Rio Grande do Sul en Brasil.

Tiene una actividad destacada en la formación de recursos humanos habiendo dirigido numerosos becarios e investigadores del CONICET. Ha dirigido cinco tesis de licenciatura, una maestría y más de 15 tesis doctorales, estando aún en plena actividad dirigiendo tesis sobre diversos aspectos de su disciplina.

Ha tenido diversas tareas de gestión en diferentes instituciones locales como el CONICET y la Universidad de Buenos Aires y ha participado en numerosos programas internacionales de investigación, siendo miembro de numerosos comités científicos y parte del Comité Editorial de prestigiosas

revistas extranjeras de su especialidad. Ha atendido y ha sido invitado a numerosos simposios y congresos internacionales donde ha presentado el resultado de sus investigaciones, financiadas por organismos locales e internacionales.

Sus publicaciones científicas comprenden la edición de libros de alto impacto, decenas de capítulos de libros, más de un centenar de publicaciones internacionales y trabajos de divulgación.

Esto lo ha llevado a recibir diversas distinciones, entre los que se destacan el Premio “Raúl A. Ringuelet” en 1998 de nuestra Academia y el premio de la Fundación Konex en 2003.

Sus temas de investigación desarrollados en el Departamento de Ecología, Genética y Evolución de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires donde actualmente se desempeña, han estado centrados en ambientes acuáticos, tanto marinos como de agua dulce, incluyendo aspectos ecológicos, biogeográficos y paleoecológicos de los radiolarios y otros organismos planctónicos. Desde los años 90 ha centrado su atención en el estudio de especies introducidas de agua dulce, en particular el mejillón dorado, con énfasis en temas relacionados con el control de sus incrustaciones en las instalaciones industriales. Sus estudios han permitido analizar la invasión de especies exóticas traídas en los barcos a los principales puertos argentinos, como la invasión del mejillón dorado (*Limnoperna fortunei*), molusco que probablemente viajó en cargueros provenientes de Asia y que ya colonizó Argentina, Brasil, Bolivia, Paraguay y Uruguay. Este intruso de menos de un gramo de peso, influyó sobre la ecología de los cuerpos de agua invadidos y afectó a centrales atómicas, plantas potabilizadoras e industriales al obstruir tuberías.

Sobre esta base estamos muy honrados de contar como Miembro Titular de nuestra Academia al Dr. Demetrio Boltovskoy, con la certeza que en los próximos años sus investigaciones y aportes al país, seguirán contribuyendo a incrementar el prestigio de la Academia y de las instituciones donde se desempeña.

*Presentación realizada el 29 de junio de 2018.*

## PRESENTACIÓN DE LA DRA. GLORIA DUBNER COMO ACADÉMICA TITULAR

*Cristina Mandrini*

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

La Dra. Gloria Dubner es Licenciada en Física por la Universidad de Buenos Aires y Doctora en Física por la Universidad Nacional de La Plata. Desde 1981 pertenece a la Carrera del Investigador Científico y Tecnológico del CONICET siendo la primera mujer promovida a Investigadora Superior en Astronomía, en el año 2013.

Es la fundadora del grupo de investigación de Restos de Supernovas del Instituto de Astronomía y Física del Espacio (IAFE, CONICET-UBA). Sus investigaciones abarcan estudios multiespectrales de restos de supernovas, de estrellas de neutrones, del gas interestelar y de las interacciones mutuas entre estos elementos. Es autora de un centenar de artículos especializados, publicados en revistas con arbitraje, siete de los cuales han sido destacados en tapa como las contribuciones más relevante del ejemplar. Ha sido astrónoma visitante en más de 50 oportunidades en observatorios radioastronómicos, ópticos y de altas energías de Estados Unidos, Canadá, Francia, Holanda, Australia, India, Chile, España, Japón y China. Desde 2009 y hasta su reciente retiro (septiembre de 2018) se desempeñó como Directora del IAFE.

Fue docente, inicialmente, en la Universidad Tecnológica Nacional y luego Profesora Regular de Física en la Universidad de Buenos Aires por más de 20 años. Ha sido profesora invitada para el dictado de cursos de postgrado en las Universidades Nacionales de La Plata, Salta y General San Martín en Argentina y ha dictado cursos de su especialidad en Chile y Japón. Ha realizado una fructífera labor de formación de recursos humanos, dirigiendo nueve tesis de Licenciatura y Doctorado en Física.

Entre 2006 y 2009 ha sido la Editora en Jefe del *Boletín de la Asociación Argentina de Astronomía* que es la única publicación profesional argentina de la especialidad.

Otro tema de su interés es el ámbito de carrera y familia y el rol de la mujer en astronomía y en ciencias, en general. En este área, ha sido miembro del Comité Ejecutivo del Grupo de Trabajo "*Women in Astronomy*" de la Union Astronómica Internacional (IAU) y representante por Latinoamérica en el Proyecto especial "*She is an Astronomer: breaking down misconceptions*", impulsado por la IAU con motivo del Año Internacional de la Astronomía en el 2009. Ha sido representante argentina en varios encuentros en el área, entre ellos: la II Conferencia Latinoamericana de Mujeres en las Ciencias Exactas y de

la Vida (México, 2006), el Congreso Iberoamericano “La experiencia intelectual de las mujeres en el siglo XXI” (México, 2010), el VII Encuentro de Mujeres Líderes Iberoamericanas (Madrid, 2011) y, recientemente, en el encuentro del Inter-American Network of Academies of Sciences (Río de Janeiro, 2018). En el 2008, en reconocimiento a su trayectoria científica y a su labor en el campo de género y ciencia, la Unión Astronómica Internacional denominó Dubner al asteroide 9515 (código provisorio 1975 RA2), descubierto en 1975 por astrónomos del Observatorio Félix Aguilar de Argentina.

Ha recibido otros reconocimientos a lo largo de su carrera como: el Premio Estímulo de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Argentina en 2005, la Declaración de Beneplácito del Honorable Senado de la Nación por la distinción del Asteroide Dubner en 2007, el Premio de la Universidad Nacional de Buenos Aires a la Divulgación de Contenidos Educativos en la categoría Producciones Gráficas en 2009 en colaboración con la Dra. E. Giacani, la Declaración de Personalidad Destacada en el Campo de las Ciencias por parte de la Legislatura de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires en 2010 y, más recientemente, el Premio Consagración de esta Academia en 2017.

*Presentación realizada el 28 de setiembre de 2013.*

**III**

**ENTREGA DE LOS PREMIOS**

**“ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS**

**EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES”**

**- AÑO 2018 -**

## APERTURA DEL ACTO DE ENTREGA DE PREMIOS DEL AÑO 2018

*Roberto J.J. Williams*

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

El acto de entrega de nuestros premios 2018 es propicio para reseñar algunas de las actividades de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Nuestra Academia fue creada en 1874 y por la ley que la rige, está integrada por un máximo de 40 Académicos Titulares que participan de sus actividades en forma *ad honorem*. El estado contribuye con un pequeño subsidio para su funcionamiento.

La Academia participa en proyectos y programas internacionales con Academias de Ciencias de otros países. Destaco nuestra participación en la Red Interamericana de Academias de Ciencias (IANAS) que desarrolla programas de Educación en Ciencias, Aguas, Energías Renovables y Mujeres en Ciencias, así como proyectos específicos como el de Seguridad Alimentaria y Nutricional. Estos proyectos y programas llevan a cabo distintas acciones entre las que se incluyen la edición de libros y documentos conjuntos que se encuentran disponibles en nuestro sitio web.

Por otra parte, la Academia participa en un proyecto internacional patrocinado por el Inter Academy Partnership (IAP), red que nuclea un conjunto de unas 125 Academias de Ciencias del mundo. El proyecto está ligado a la Educación en Cambio Climático usando las herramientas de la educación en ciencias basada en la indagación. El objetivo es educar a niños y jóvenes en la necesidad de mitigar el cambio climático y adaptarse a sus consecuencias.

Además, la Academia representa a la ciencia de nuestro país en el grupo S20 (Science 20), integrado por las Academias de Ciencias de los países del G20. El 24 y 25 de julio de 2018, el S20 se reunió en la ciudad de Rosario y discutió el tema del uso sustentable del recurso suelo en el marco de la seguridad alimentaria y nutricional. Se originó un documento con recomendaciones sobre el tema que fue enviado a la reunión cumbre del G20 realizada días pasados en la ciudad de Buenos Aires.

La Academia desarrolla también un conjunto de actividades a nivel nacional. Sus miembros han editado un conjunto de libros de divulgación de acceso libre a través de nuestro sitio web. Entre los temas recientes destaco la bioingeniería, las aplicaciones del litio, los Premios Nobel en química inorgánica y la educación en ingeniería. Realizamos ciclos anuales de cafés científicos en el emblemático Café Tortoni sobre temas que concitan el interés del público general. Los dos últimos fueron sobre Cambio Climático y sobre Borges y las Matemáticas. Por otra parte, la Academia otorga becas mantenidas con fondos

que recibió en donación para este propósito. Gracias a una donación de la familia Mastronardi, otorga las becas *In Libris Carpe Rosam* destinadas a estudiantes destacados de las carreras de Biología y Matemática de la Universidad de Buenos Aires. Además, por donación del Dr. Brenner, Académico recientemente fallecido, otorga la beca que lleva su nombre, destinada a estudios doctorales en el campo de la Biología.

Probablemente, la actividad anual que nos resulta más gratificante es la que vamos a desarrollar a continuación. En primer lugar entregaremos los diplomas de Académicos Eméritos, a los Académicos que en el transcurso de 2018 han decidido dejar su condición de titulares y a quienes el Plenario ha decidido designarlos en la categoría de Académicos Eméritos. Luego, entregaremos nuestros Premios Estímulo en siete disciplinas diferentes, destinados a jóvenes científicos de edad menor a los 40 años, con antecedentes brillantes en sus cortas trayectorias. Por último, entregaremos nuestro Premios Consagración en tres disciplinas distintas: Física, Biología y Ciencias de la Ingeniería, así como el Premio a la Innovación Tecnológica que instituímos el año pasado como un premio equivalente a un Consagración y destinado a quienes hayan producido innovaciones tecnológicas de gran impacto.

*Presentación realizada el 13 de diciembre de 2018.*

## **PREMIOS**

**“Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales”  
- Año 2018 -**

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

**Sección de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología (en *Ciencias de la  
Ingeniería*):**

***Dra. Mirta I. Aranguren***

**INTEMA, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del  
Plata.**

**Sección de Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas (en *Ciencias  
Biológicas*):**

***Dr. Gabriel A. Rabinovich***

**Instituto de Biología y Medicina Experimental (IBYME-CONICET) y  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos  
Aires.**

**Sección de Matemática, Física y Astronomía (en *Física*):**

***Dr. Jorge E. Miraglia***

**IAFE-Instituto de Astronomía y Física del Espacio (CONICET-UBA).**

**PREMIO EN INNOVACIÓN TECNOLÓGICA “Academia Nacional de  
Ciencias Exactas, Físicas y Naturales”**

***Dra. Vera Alejandra Álvarez***

**INTEMA, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del  
Plata.**

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

**Sección de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología:**

***Premio en Ciencias de la Ingeniería:***

***Dr. Diego C. Cafaro***

**Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral.  
[Investigador Adjunto del CONICET; Profesor Asociado (DE), U.N. del  
Litoral].**

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

***Premio Estímulo en Ciencias Biológicas:***

***Dr. Federico D. Ariel***

**Instituto de Agrobiología del Litoral (IAL/CONICET-UNL).  
[Investigador Adjunto del CONICET].**

***Premio Estímulo en Ciencias de la Tierra:***

***Dr. Jorge G. Rubino***

**Instituto Balseiro, S.C. de Bariloche.  
[Investigador Adjunto del CONICET].**

***Premio Estímulo en Ciencias Químicas:***

***Dra. Maria Julia Culzoni***

**Facultad de Ciencias Bioquímicas y Biológicas, U.N. del Litoral.  
[Investigadora Independiente del CONICET; Profesora Adjunta (DE),  
UNL]**

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

***Premio Estímulo en Matemática “Roberto L.O. Cignoli”:***

***Dr. Iván E. Angiono***

**FAMAF-Universidad Nacional de Córdoba.  
[Investigador Adjunto del CONICET; Profesor Asociado (DSE), U.N.  
Córdoba].**

***Premio Estímulo en Física “Alberto P. Maiztegui”:***

***Dr. Salvador J. Marcazzo***

**CIFICEN-Centro de Investigación en Física e Ingeniería del Centro  
PBA,  
Universidad Nacional del Centro de la Prov. de Buenos Aires.  
[Investigador Adjunto del CONICET; Profesor Adjunto U.N. del Centro  
PBA].**

**Premio Estímulo en Astronomía:**

***Dr. Rodrigo F. Díaz***

**IAFE-Instituto de Astronomía y Física del Espacio (CONICET-UBA).  
[Investigador Adjunto del CONICET].**

## REVALORIZACIÓN DE LA BIOMASA VEGETAL: NANOREFUERZOS Y CRISTALES LÍQUIDOS DE CELULOSA

*Mirta I. Aranguren*

Instituto de Investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA),  
Depto. Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería,  
Universidad Nacional de Mar del Plata, Consejo Nacional de Investigaciones  
Científicas y Técnicas  
Av. Juan B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina  
(E-mail: marangur@fi.mdp.edu.ar)

### Resumen

La celulosa, el biopolímero más abundante en la naturaleza, ha acompañado la evolución de la humanidad desde su inicio, y su uso sostenible e inteligente está dando lugar a un número creciente de materiales con notables propiedades. En este trabajo, se presentan diferentes ejemplos: suspensiones líquidas, nanocompuestos y films. Los ejemplos elegidos permiten la discusión de las características de dos tipos de nanocelulosas: celulosa microfibrilar (MFC) y nanocristales de celulosa (CNC), así como de los resultados obtenidos al usarlas como modificadores de la viscosidad, refuerzos de nanocompuestos poliméricos y como responsables de las respuestas ópticas funcionales de suspensiones líquidas y films. Concentraciones tan bajas como 0.5-10% en peso de estas nanocelulosas pueden llevar a valores de propiedades mecánicas que son varias veces mayores que los medidos para los polímeros puros. El control y el ajuste de las estructuras obtenidas a partir del autoensamblaje de los CNC conducen a films transparentes e iridiscentes. El uso eficiente de la materia prima que es biodegradable, no tóxica, abundante y disponible en todo el mundo (biomasa vegetal) para desarrollar materiales con nuevas propiedades estructurales y funcionales es entonces, tanto un desafío como una necesidad.

*Palabras clave:* nanocelulosa, celulosa microfibrilar, nanocristales de celulosa, bionanocompuestos, cristales líquidos quirales.

### Abstract

**Revalorization of the vegetable biomass: Nanoreinforcements and liquid crystals from cellulose.** Cellulose, the most abundant biopolymer in nature, has accompanied the evolution of humankind since its beginning, and its sustainable and intelligent use is leading to an increasing number of materials with remarkable properties. In this work, different examples are presented: liquid suspensions, nanocomposites and films. The chosen examples allow the discussion of the characteristics of two types of

nanocelluloses: microfibrillar cellulose (MFC) and cellulose nanocrystals (CNC) and the results of using them as viscosity modifiers, reinforcements of polymer nanocomposites and as the source of optical functional responses in liquid suspensions and in films. Concentrations as low as 0.5-10 wt.% of these nanocelluloses can lead to values of mechanical properties that are several times those measured for the neat polymers. The control and tailoring of the structures obtained from the self-assembly of CNC lead to transparent and iridescent films. The efficient use of the biodegradable, non-toxic, abundant and world-wide available raw material (vegetable biomass) to develop materials with new structural and functional properties is then, as much a challenge as it is a necessity.

*Key words:* nanocellulose, microfibrillar cellulose, cellulose nanocrystals, bionanocomposites, chiral liquid crystals.

## Introducción

A partir de los años '90 se comenzaron a revalorizar las fibras vegetales, que son de por sí materiales compuestos de celulosa (el componente que aporta las fibras) con material ligante y otros componentes menores (lignina, hemicelulosas y otros). Las fibras vegetales son resistentes, renovables, biodegradables y su incineración (si este fuese su destino final) no incide en el contenido de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, ya que se devuelve parte del que tomaron durante su desarrollo en el proceso de fotosíntesis. Estas fibras son livianas; la densidad de una fibra vegetal no supera 1.5 g/cm<sup>3</sup> (aproximadamente la densidad de la celulosa), y es mucho menor que la de la fibra de vidrio usada tradicionalmente en la fabricación de compuestos. Finalmente, son menos abrasivas que las últimas y por lo tanto menos agresivas con los equipos durante el proceso de preparación del compuesto [1, 2]. Todo esto llevó a que las industrias de la construcción, el mueble y la automotriz incorporaran fibras vegetales (incluyendo la harina y las fibras de madera) en sus productos.

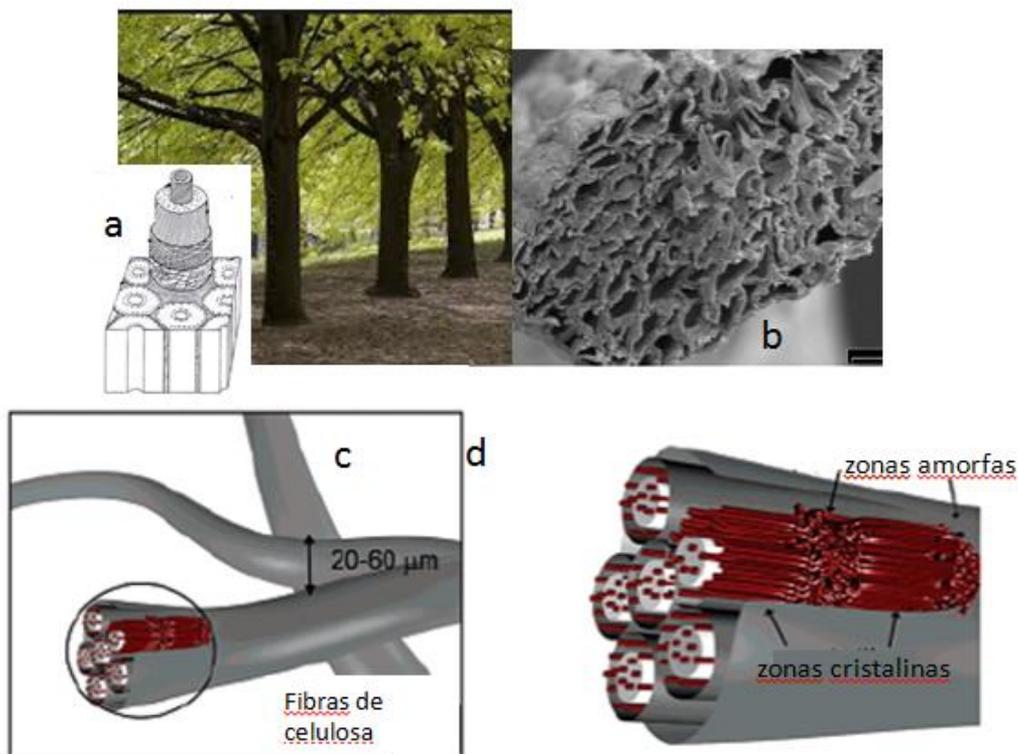
A fines del siglo pasado y comienzo del XXI, la capacidad para generar y estudiar las propiedades novedosas de diferentes nanomateriales, desencadenó un crecimiento explosivo del interés por usar celulosa (el componente principal de las fibras vegetales) como fuente de nanopartículas. La celulosa es el biopolímero más abundante en la naturaleza con una producción estimada de unas 7.5 x 10<sup>10</sup> toneladas/año [3]. Si bien los polímeros de celulosa tienen una larga historia (ej.: acetato de celulosa, celofán), y las fibras de celulosa han sido utilizadas en la fabricación de papel por siglos, el estudio de suspensiones coloidales de nanocelulosa sólo había aparecido en algunos trabajos pioneros que no habían tenido mucha repercusión en su momento [4] y cuyo interés se fortaleció varias décadas después [5].

En esta presentación, se pretende hacer un breve resumen de algunas de las características de la nanocelulosa, un material bio-generado, biodegradable,

no tóxico y sustentable, que está recibiendo una enorme atención en los ámbitos académico e industrial por su potencialidad como material de refuerzo y por su capacidad de autoensamblado.

## Celulosa microfibrilar y nanocristales de celulosa

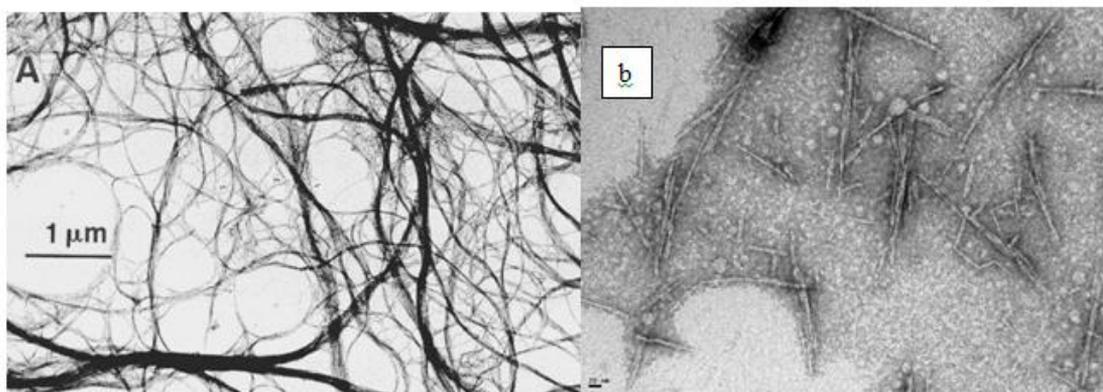
El término nanocelulosa se usa para englobar las variedades de nanofibras/nanopartículas obtenibles según diferentes métodos. Globalmente, la obtención de nanocelulosas se realiza mediante un proceso "top-down" que consiste en separar las fibrillas que conforman las fibras de celulosa, las que a su vez se obtienen de las fibras técnicas lignocelulósicas. En un proceso sustentable los otros componentes pueden recuperarse para otros usos específicos (el aprovechamiento integral de los productos es uno de los objetivos de la biorefinería). Además de su baja densidad, las nanocelulosas tienen un bajo coeficiente de expansión térmica ( $\sim 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ), alta transparencia óptica y excelentes propiedades mecánicas (módulo elástico en la dirección axial de las fibrillas  $\sim 150 \text{ GPa}$ ), lo que sumado a su amplia disponibilidad explica el interés generado [6].



**Fig. 1.** Estructura jerárquica en madera, mostrando la diferente orientación de las fibras de celulosa en las distintas capas de la pared celular (a), micrografía de un haz de fibras de sisal (b), representación esquemática de fibras de celulosa (c) y ampliación (d) que muestra las zonas amorfas y cristalinas presentes en las fibrillas. [(c) y (d): figuras adaptadas, con autorización, de refer. [7]. Copyright 2007 American Chemical Society].

La Figura 1 muestra la estructura que debe de-construirse para obtener las fibrillas. Para ello se utilizan métodos similares a los utilizados en la industria papelera (ej.: pulpado, purificación, etc.), por ejemplo métodos mecánicos intensivos, combinación de métodos químicos y mecánicos o enzimáticos y mecánicos. De esta forma es posible obtener celulosa microfibrilar (MFC) y, acidólisis mediante, nanocristales de celulosa (CNC), que son las dos formas de nanocelulosa en las que se va a enfocar este artículo.

La Figura 2a muestra una imagen TEM de MFC, que aparece como una red enmarañada de fibrillas. El espesor de estas fibrillas suele variar entre 20 y 50 nm mientras que su longitud es de varios micrones. La imagen sugiere que pueden doblarse con relativa facilidad y eso es porque en su estructura conviven dominios cristalinos y amorfos (Fig. 1d), y estos últimos son los responsables de la flexibilidad observada. La Figura 2b corresponde a una imagen TEM de CNC. Estos se obtienen por ataque ácido controlado de los dominios amorfos de las fibrillas y en general aplicación de energía mecánica para dispersar los nanocristales obtenidos. Habitualmente se utiliza ácido sulfúrico concentrado y se limita el ataque a la celulosa, mediante el control de la temperatura y el tiempo de la reacción. Los cristales obtenidos tienen grupos sulfato sobre su superficie lo que hace que las suspensiones acuosas resultantes sean muy estables por lo voluminoso de los aniones sulfato y la repulsión de las cargas superficiales. A diferencia de la MFC, los CNC tienen aspecto de bastones rígidos o pequeñas agujas, con un espesor aproximado de entre 3 y 15 nm (no son cilindros como suelen representarse para simplificar la estructura) y longitud en el orden de los cientos de nanometros.



**Fig. 2.** (a) Imagen TEM de una celulosa microfibrilar obtenida de remolacha azucarera [adaptada de refer. [8]] (b) Imagen TEM de nanocristales de celulosa (la escala abajo a la izquierda corresponde a 20 nm).

Cualquiera de estas formas de nanocelulosa puede ser modificada químicamente usando los mismos métodos ya conocidos para carbohidratos. Así puede modificarse la superficie de una nanocelulosa para aumentar su compatibilidad con diferentes materiales. La facilidad para dispersar nanocelulosas en medio acuoso y su baja toxicidad las hacen sumamente

atractivas para utilizarlas como espesantes y como agentes emulsionantes (suspensiones y emulsiones tipo Pickering) [9]. Además, las excelentes propiedades mecánicas alcanzables con el uso de ambos tipos de nanocelulosa, su baja densidad, amplia disponibilidad y la posibilidad de modificación superficial, las hacen muy interesantes para ser incorporadas como refuerzos de diferentes matrices poliméricas.

Finalmente, se puede obtener nanocelulosa de origen bacteriano y fibras o partículas de diferentes dimensiones a partir de celulosa regenerada, pero estas formas de celulosa no serán discutidas en este trabajo.

## **Modificadores de viscosidad y percolación**

Para ilustrar estas características, se consideró una mezcla líquida de un macrodiol y un polioliol con un poliisocianato, MDI polimérico. La relación de grupos isocianato a OH se mantuvo constante e igual a 1.3 [10]. Cuando se hace reaccionar térmicamente esta mezcla se obtiene una red entrecruzada de poliuretano.

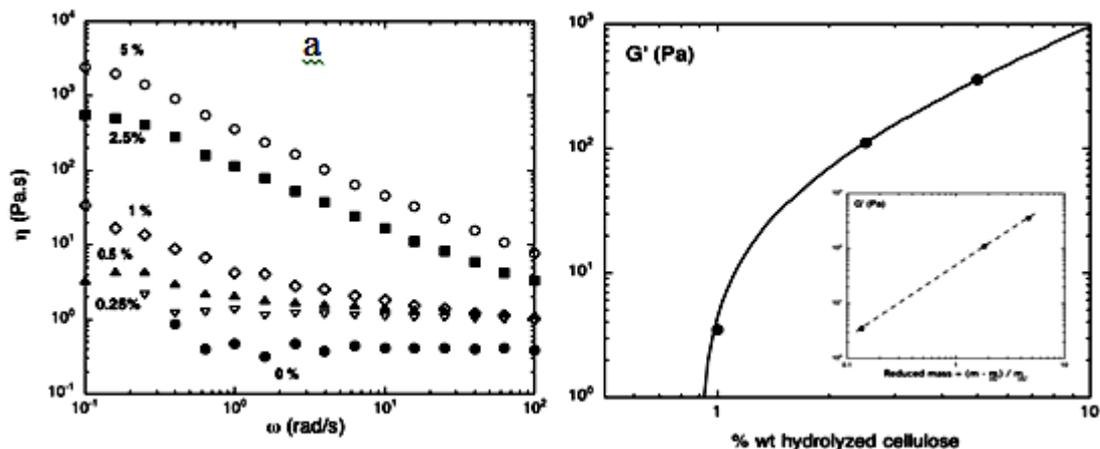
Se prepararon CNCs a partir de celulosa microcristalina (MCC) mediante acidólisis ( $H_2SO_4$  conc.) y ultrasonificación. La MCC es un excipiente farmacéutico de uso común en la fabricación de pastillas y consiste en un polvo de alta pureza donde las microfibrillas de celulosa están aglomeradas en partículas de más de 30-50 micrones. Mediante secado crioscópico se evitó la rereaglomeración de los nanocristales, que se redispersaron en dimetilformamida.

Posteriormente se agregó la dispersión de CNC a la mezcla de polioles mencionada anteriormente y se dejó evaporar el solvente a  $70^\circ C$  hasta peso constante. Una vez enfriada esta primera mezcla, se agregó el poliisocianato y se mezcló nuevamente. La formulación no incluyó catalizador para disponer de tiempo suficiente para realizar la caracterización de la mezcla sin reaccionar (lo que fue confirmado experimentalmente).

El comportamiento reológico de las mezclas no reaccionadas (respuesta dinámica mecánica a bajas deformaciones, rango viscoelástico lineal) se muestra en la Figura 3a.

La viscosidad de la mezcla de reactivos sin CNC se mantuvo constante durante toda la medición en el rango de frecuencias considerado, mientras que el módulo de almacenamiento estuvo siempre por debajo de la capacidad de medición del equipo, como es de esperar de un líquido viscoso y sin elasticidad. Sin embargo, el comportamiento reológico cambió con el agregado de pequeñas cantidades de CNC, así la muestra con sólo 0.25% en peso de CNC ya presentó comportamiento viscoelástico [10]. Las curvas de las muestras preparadas con 0.5 a 1 % en peso de CNC presentaron cambios de comportamiento, una meseta a

bajas frecuencias y clara pseudoplasticidad en el intervalo de frecuencias considerado. Esto es resultado de las interacciones entre los nanocristales que forman asociaciones estables a bajas frecuencias y que se rompen a frecuencias más altas. El agregado de concentraciones más altas de CNC, 2.5 y 5 % en peso, resultó en un comportamiento pseudoplástico en todo el intervalo de frecuencias analizado.



**Fig. 3.** (a) Viscosidad compleja vs. frecuencia angular para mezclas líquidas (polioles+poliisociano) con distintas concentraciones de CNC. (b) Módulo de almacenamiento a bajas frecuencias vs contenido de CNC. Inset muestra el ajuste obtenido usando el modelo de percolación [10].

En la Tabla I se muestran los valores de viscosidad obtenidos a bajas frecuencias.

**Tabla I.** Propiedades de los materiales preparados con diferentes contenidos de CNC antes (viscosidad,  $\eta$ ) y después (módulo en tracción) de la reacción de polimerización para obtener el poliuretano elastomérico.

% peso de CNC	0	0.25	0.5	1.0	2.5	5.0
Fracción volumétrica, $\Phi$	1.0	0.0016	0.0033	0.0066	0.0165	0.0333
$\eta/\eta_0^\dagger$	1.0	5.3	19.8	82.2	1337.7	5952.2
Módulo en tracción (MPa)	41.2±14.1	--	63.9±3.0	62.0±7.2	83.5±6.5	100.3±12.3

$^\dagger \eta_0$  corresponde al valor de la viscosidad de la mezcla sin agregado de CNC

Como puede observarse, bajas concentraciones de CNC son suficientes para aumentar notablemente la viscosidad del sistema. Esto es característico de los sistemas en los que se ha logrado una buena dispersión de las nanopartículas o nanofibras. En particular, el cambio cualitativo observado alrededor del 1% en peso se corresponde con la percolación de los nanocristales. La Figura 3b muestra

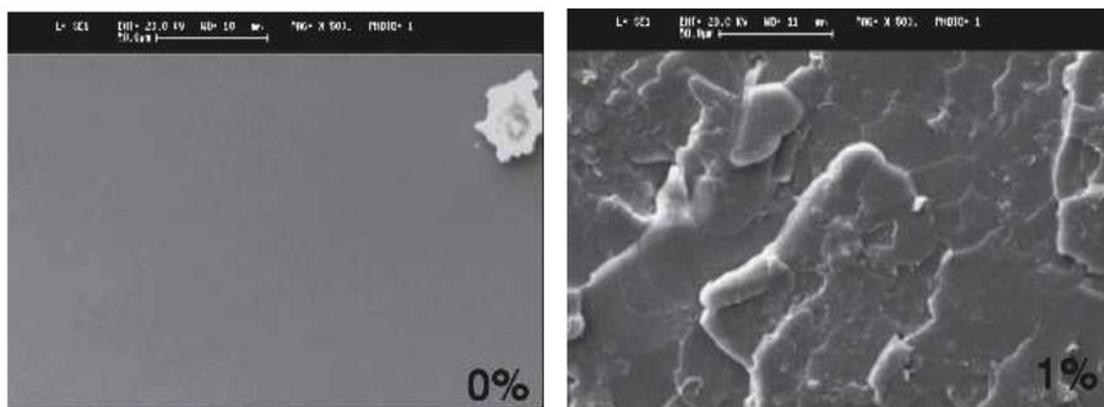
los valores del módulo de almacenamiento,  $G'$ , medidos a baja frecuencia y graficados vs. el porcentaje en peso de CNC. La línea curva se obtuvo usando la ecuación

$$G' \propto (m - m_{cG'})^{\beta_G} \quad (\text{ecn.1})$$

que es válida a concentraciones por encima de y cercanas a la concentración de umbral de percolación. En la expresión mostrada  $m$  es el porcentaje en masa de CNC,  $m_{cG'}$  es  $m$  en el umbral de percolación,  $\beta_G$  es un exponente que depende de las características del sistema. Mientras que el gráfico principal permite visualizar fácilmente el valor de la concentración umbral, el gráfico pequeño insertado en la figura resalta el muy buen ajuste obtenido con el modelo. De lo anterior, resulta que el umbral de percolación para este sistema (CNC y mezcla líquida polimérica no reaccionada) es de 0.88 % en peso, en coincidencia con la valoración cualitativa de las curvas de viscosidad dinámica.

### Nanocelulosa como nanorefuerzo

El mismo sistema considerado hasta aquí, fue entrecruzado térmicamente [10]. Durante la reacción de polimerización, los grupos isocianato reaccionan con los hidroxilos de la mezcla de polioles y de los CNC para formar uniones covalentes uretano. La Figura 4 muestra las superficies de fractura (en  $N_2$  líquido) de los films obtenidos. Mientras que la muestra de polímero sin refuerzo muestra una superficie lisa, el agregado de CNCs altera el avance de la fractura para dar lugar a la creación de superficies rugosas en los nanocompuestos.



**Fig. 4.** Imágenes SEM de las superficies de fractura ( $N_2$  liq.) del poliuretano sin nanocelulosa y con 1% en peso de CNC (*izq.* y *der.*, respectivamente) [10].

Las muestras se ensayaron también en tracción y los valores del módulo medidos se informan también en la Tabla I. El aumento del módulo es destacable dadas las bajas concentraciones de CNC usadas: se registró un aumento del 50% con el agregado de sólo un 1% en peso de CNC. Sin embargo, el

aumento observado en el módulo está muy debajo del incremento observado para la viscosidad de las muestras no reaccionadas. Esto ocurre por la formación de uniones covalentes entre los CNCs y el poliisocianato. Luego de la reacción, las uniones entre nanocristales pasan a ser uniones "blandas" (soft links) que ocurren a través de las cadenas poliméricas [10].

### **Efecto de la nanocelulosa sobre las propiedades de la matriz polimérica**

La calidad de la dispersión de las nanopartículas, así como la intensidad y extensión de las interacciones interfaciales desarrolladas en los nanocompuestos resultan primordiales para obtener materiales de alta performance. El siguiente ejemplo contribuye a ilustrar a este punto.

Se preparó un nanocompuesto a partir de celulosa microfibrilar (MFC) dispersada en un poliuretano de base acuosa (waterborne polyurethane, WBPU) [11].

Los poliuretanos tradicionales son solubles en solventes orgánicos y cuando estas soluciones se aplican como recubrimientos, los solventes se evaporan y son liberados en la atmósfera. Para lograr una aplicación más amigable con el medio ambiente, se desarrollaron los WBPU, poliuretanos en suspensión acuosa. De este modo, al ser aplicados, el solvente que se elimina es agua. También se pueden obtener films de estos materiales y a continuación se analiza una de estas suspensiones poliméricas cargada con cantidades mínimas de MFC para modificar las propiedades finales, en particular las propiedades mecánicas.

Como en un poliuretano tradicional, la preparación de WBPU requiere de un componente con grupos hidroxilo y otro con grupos isocianato, pero además en esta formulación debe agregarse un componente que incorpore centros iónicos en la estructura. La Figura 5 muestra un esquema de los reactivos utilizados y un esquema simplificado de la preparación. El ácido dimetilpropiónico (DMPA) es el reactivo que reacciona por sus grupos alcohólicos con el isocianato e incorpora grupos ácido al polímero. Una vez alcanzado ese punto de la reacción se agrega un componente que aporte contraiones, en este caso trietilamina, lo que es seguido de un último paso consistente en el agregado de agua y agitación enérgica que lleva a la formación de gotas del polímero de entre 20 a 200 nm para dar una suspensión acuosa estable.

Una vez preparada la suspensión acuosa del WBPU, se agregó la suspensión acuosa de MFC para alcanzar concentraciones de 1 y 2 % en peso (base seca). En este sistema, las interacciones desarrolladas entre la matriz y la celulosa fueron de carácter físico, ya que el isocianato ya estaba completamente reaccionado en el momento del agregado de MFC.

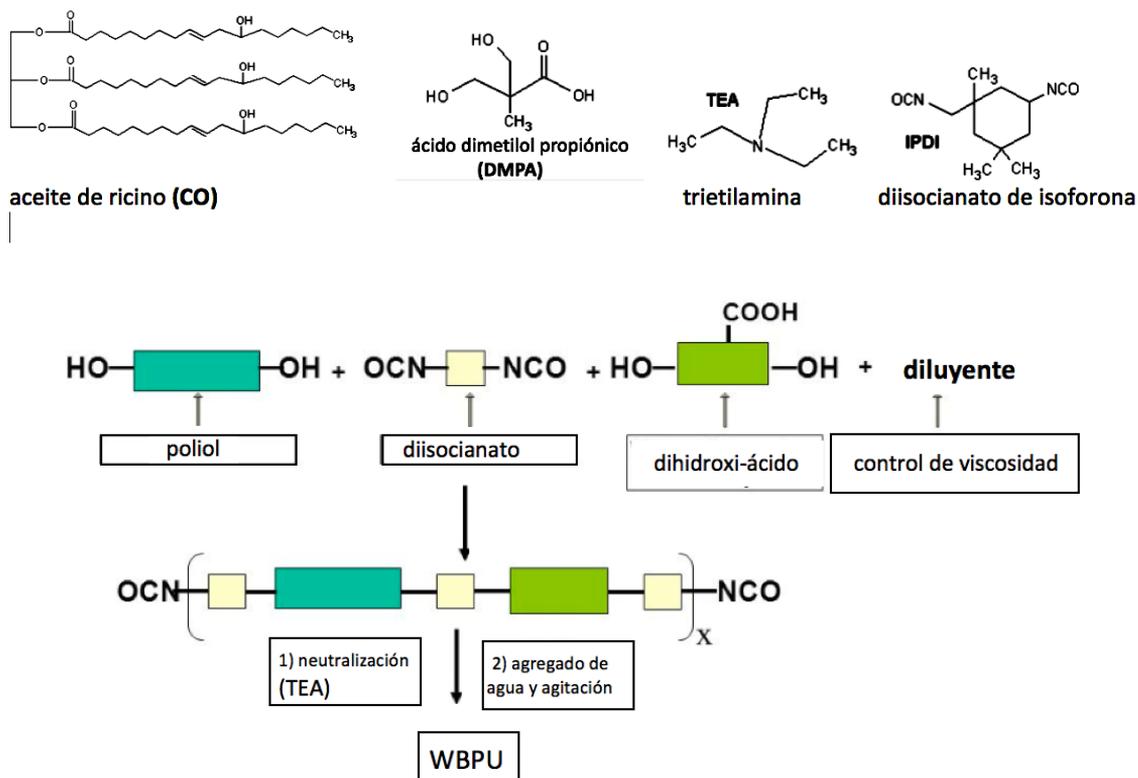


Fig. 5. Reactivos utilizados en la formulación del poliuretano en dispersión acuosa ("waterborne polyurethane", WBPU) y esquema simplificado de la preparación.

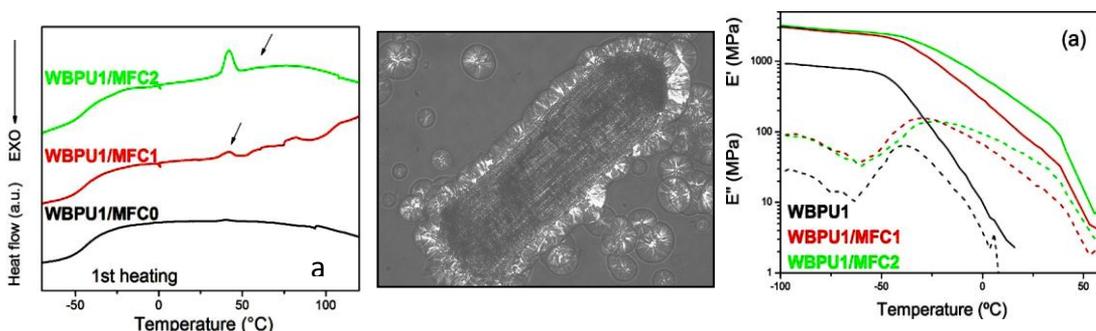


Fig. 6. A) Curvas obtenidas por DSC de los nanocompuestos con distintos contenidos de CNC [11]. B) Nucleación de cristales de polímero sobre la superficie de una fibra vegetal [12]. C) Módulo de almacenamiento y de pérdida vs. temperatura para los nanocompuestos de WBPU [11].

La Figura 6A muestra las curvas obtenidas mediante calorimetría diferencial dinámica (DSC) para el WBPU y dos nanocompuestos conteniendo 1 y 2 % en peso de MFC. Los resultados muestran que la superficie de la MFC favorece la nucleación de los segmentos de policaprolactona del poliuretano. El análisis de los difractogramas de rayos X permitió confirmar que son los segmentos del diol de PCL los que cristalizan [11].

Por otra parte, este efecto no es desconocido, por ejemplo en el caso de micropartículas de madera tratadas para mejorar las interacciones interfaciales con polipropileno, el efecto nucleante de las partículas fue claramente manifiesto (Figura 6B), dando lugar a lo que se conoce como transcristalización y se refiere a los cristales que crecen desde la superficie de la partícula con mayor densidad que los que se están formando en el seno del polímero [12].

En el caso del WBPU analizado, la presencia de la MFC modifica el comportamiento del polímero de base, favoreciendo la cristalización de los "segmentos blandos" de PCL. Obviamente, es de esperar que esta modificación afecte las propiedades del material que estamos analizando lo que podemos observar en su comportamiento dinámico mecánico en función de la temperatura.

La Figura 6C muestra que la adición de 1-2 % en peso de MFC prácticamente triplica el valor del módulo de almacenamiento medido en tracción,  $E'$ , en la zona vítrea. Como era esperable el efecto es mucho más notable por encima de la transición vítrea del poliuretano. Esta transición se observa como un ancho pico en el módulo de pérdida,  $E''$ , cuyo máximo se corre a temperaturas mayores en los nanocompuestos, lo que se explica porque la presencia de la MFC reduce la movilidad de las cadenas y la temperatura de transición vítrea aumenta. Por otro lado, alrededor de 40°C se observa una rápida reducción de  $E'$ , lo que corresponde a la fusión de los cristales de los segmentos de PCL, como se observó en las curvas DSC (Figura 6A). Como ya se había mencionado antes, la MFC funciona como agente de nucleación para la cristalización de las cadenas de PCL. Por esta razón el módulo de goma de los films nanocompuestos (por encima de la transición vítrea del polímero) se mantiene mucho más alto que el del polímero sin MFC (que no era cristalino).

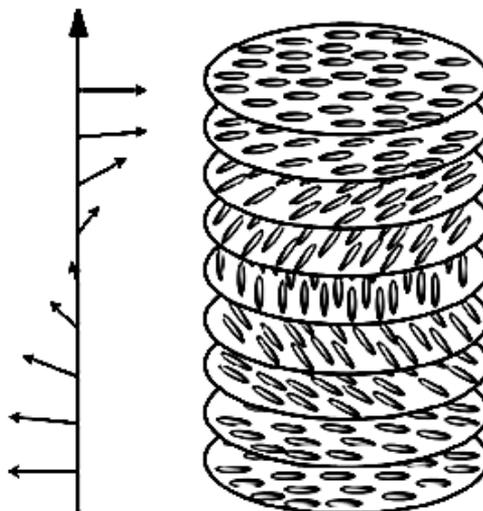
El efecto de la cristalización inducida por la presencia de MFC, sumado al efecto de refuerzo de la red de fibrillas de alto módulo que aporta la MFC, afecta también las propiedades mecánicas, causando el aumento del módulo de Young del material medido a temperatura ambiente ( $2.2 \pm 0.1$  y  $8.9 \pm 0.3$  MPa para las muestras con 0 y 2 % en peso de MFC).

Los ejemplos presentados hasta aquí, permiten destacar la importancia de lograr una buena dispersión de las nanopartículas y del efecto que puede tener el agregado de pequeñas cantidades de nanocelulosa (MFC o CNC) sobre las propiedades finales de los nanocompuestos.

## Nanocristales de celulosa y auto-organización en cristales líquidos

En la naturaleza, la auto-organización de moléculas en mesoestructuras, da por resultado materiales con destacables propiedades estructurales y funcionales. Entre los polisacáridos, la celulosa y la quitina son los materiales que refuerzan y sostienen las estructuras de plantas y algunos animales. Por ejemplo, la quitina se ordena y combina con proteínas y sales para formar el exoesqueleto de insectos y crustáceos [13]. La formulación de dicha combinación, el espesor y la organización de los cristales de quitina permiten alcanzar distintos módulos que satisfacen los requerimientos estructurales de las distintas partes del cuerpo del animal. Además, el ordenamiento mencionado puede dar lugar a interesantes comportamientos ópticos. Por ejemplo, la iridiscencia del caparazón de algunos escarabajos, resulta del ordenamiento de la mesoestructura de forma que se pueden reflejar distintos colores dependiendo del ángulo de la luz incidente.

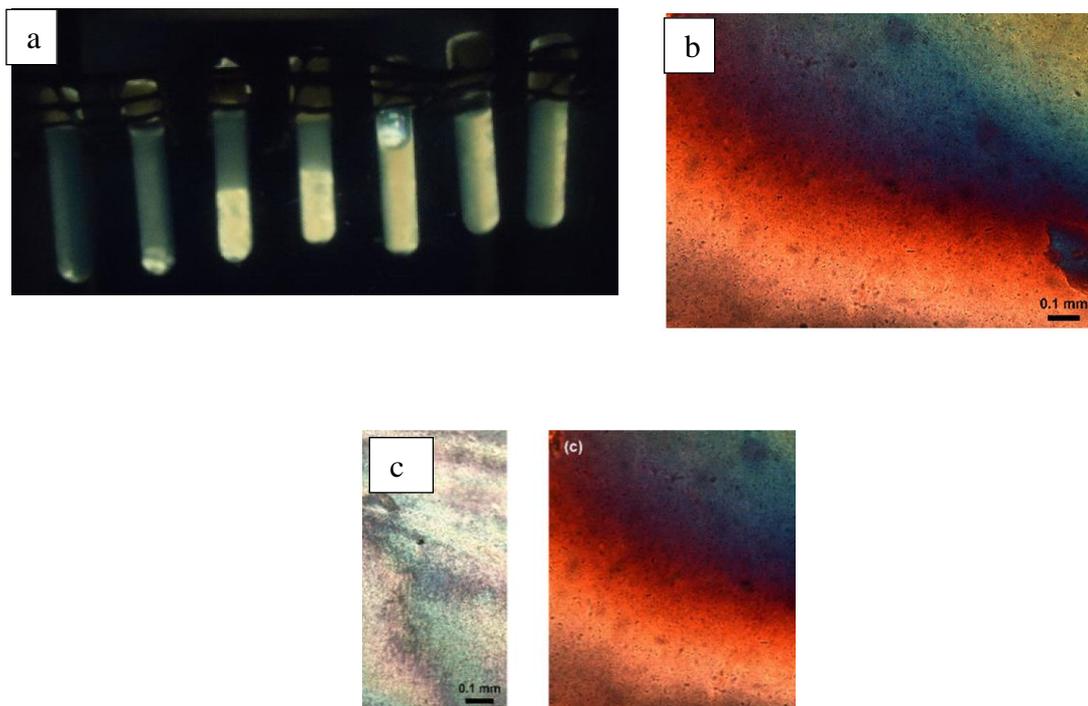
De forma similar, los nanocristales de celulosa en suspensión acuosa pueden auto-asociarse y ordenarse para mostrar comportamiento de cristal líquido (LC) en un intervalo de concentraciones (cristal líquido liotrópico). Estas suspensiones muestran las características de LC con orden quiral nemático, también llamado colestérico [14-15]. La Figura 7 muestra un esquema de dicho arreglo. Como puede verse los CNC tienen una orientación preferencial en cada plano, pero el director (vector que indica la dirección promedio en un dado plano) rota de un plano a otro, de modo que el director genera una hélice con eje perpendicular a esos planos. La distancia a lo largo del eje necesaria para que el director gire  $360^\circ$  se conoce como "pitch". Los colores que se observan en estas muestras dependen del "pitch" del arreglo (Fig. 7) y del ángulo de la luz incidente.



**Fig. 7.** Ordenamiento quiral nemático de los CNC (representados como elipses pequeñas y alargadas). Se muestra el arreglo helicoidal para una distancia de medio "pitch" [15].

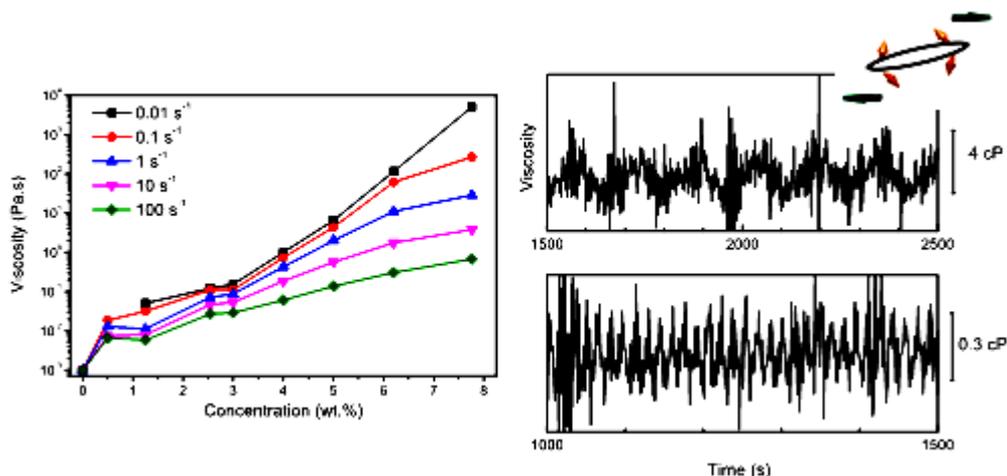
Esta característica hace que estas suspensiones estén siendo estudiadas con mayor profundidad para poder controlar la formación de estos dominios ordenados y de esta forma el color y las propiedades del material. Puede notarse que el arreglo es similar a la disposición (en diferentes ángulos) de las láminas que se utilizan en la fabricación de un compuesto laminado para alcanzar buenas propiedades mecánicas (módulo y resistencia), por lo que es fundamental poder entender y controlar el desarrollo de estas nano/microestructuras.

La Figura 8a muestra tubos de ensayo que contienen suspensiones acuosas con diferentes concentraciones de CNC. Las imágenes se obtuvieron iluminando las muestras por detrás y colocándolas entre polarizadores cruzados. Se puede ver que a bajas concentraciones la muestra es isotrópica. A mayores concentraciones, aparece una fase anisotrópica que corresponde a la fase líquida cristalina de orden quiral nemático y que aparece brillante en la fotografía. La siguiente imagen muestra esta fase a nivel microscópico y nuevamente entre polarizadores cruzados para una suspensión preparada con 6.5 % en peso de CNC (Fig. 8b). En la imagen 8c pueden verse tactoides, que corresponden al inicio de la formación de los dominios ordenados, que más tarde pueden coalescer a medida que la separación de fases avanza hacia el equilibrio. El espaciado entre bandas que se observa está relacionado con el pitch en ese dominio.



**Fig. 8.** a) Separación de fase isotrópica y anisotrópica en suspensiones con contenidos de CNC de 0 a 6.5% en peso. b) Microscopía óptica de la fase anisotrópica entre polarizadores. c) Microscopía óptica mostrando la formación de tactoides [15].

Las propiedades macroscópicas de estas suspensiones, entre ellas su comportamiento reológico, dependen fuertemente de la morfología desarrollada. Varios ensayos permiten identificar el efecto de la presencia de los CNC en el medio; en particular, la viscosidad de corte vs. concentración de CNC muestra un aumento no monótono (Figura 9a).



**Fig. 9.** Izq.) Viscosidad de corte vs. contenido de CNC en las suspensiones acuosas de CNC (generado a partir de curvas de viscosidad vs. velocidad de corte). Der.) Ensayo de arranque de corte estacionario: viscosidad vs. tiempo a dos velocidades de corte constantes ( $1 \text{ s}^{-1}$  y  $10 \text{ s}^{-1}$  curva superior e inferior respectivamente) [15].

Se puede observar un cambio en la velocidad de crecimiento de la viscosidad entre 1 y 3 % en peso de CNC, que coincide con la aparición de la fase anisotrópica alrededor de 2.5 a 3 % en peso. A concentraciones menores, los cristales rotan libremente sobre su eje mayor para orientarse en la dirección del flujo, lo que requiere un gran volumen excluido y consecuentemente, el aumento en la concentración produce un aumento importante de la viscosidad. Cuando aparece la fase anisotrópica, hay más interacciones entre los cristales que forman dominios ordenados. El tipo de flujo cambia y se produce el deslizamiento de unos dominios sobre otros, lo que reduce la velocidad de crecimiento de la viscosidad con la concentración. A concentraciones aún mayores, el contenido de CNC es controlante y la viscosidad vuelve a subir, alcanzándose un estado de gel [15,16].

Una característica muy interesante que aparece en cristales líquidos nemáticos (ya sea que se trate de soluciones de moléculas rígidas o como en el presente caso, de suspensiones de nanobastones) es la oscilación persistente del valor de la viscosidad de corte en ensayos de arranque de corte estacionario. Cuando se inicia el corte a velocidad constante, un líquido viscoelástico tradicional responde con un aumento rápido de la viscosidad hasta alcanzar un valor de estado estacionario. En el transitorio inicial puede haber un máximo o no, lo que dependerá del líquido considerado y de la velocidad de corte aplicada. Sin embargo, las suspensiones acuosas de CNC en lugar de alcanzar un valor constante de viscosidad a tiempos largos, muestran las oscilaciones que se

muestran en la Fig. 9 (Der.). La intensidad de las oscilaciones y el período disminuyen con la viscosidad de corte. La razón para este comportamiento es que los nanocristales presentan un movimiento oscilatorio al orientarse preferencialmente con el flujo ("wagging", esquematizado en Fig. 9).

Cuando el movimiento Browniano se puede despreciar, el período de las oscilaciones,  $T$ , se puede calcular como [17]:

$$T = \frac{2\pi}{\dot{\gamma}} \left( p_e + \frac{1}{p_e} \right) \quad (\text{ecn. 2})$$

donde  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de corte y  $p_e$  es la relación de aspecto efectiva de las partículas en la suspensión. Si además las nanopartículas tienen una alta relación de aspecto, la expresión anterior puede reducirse a:

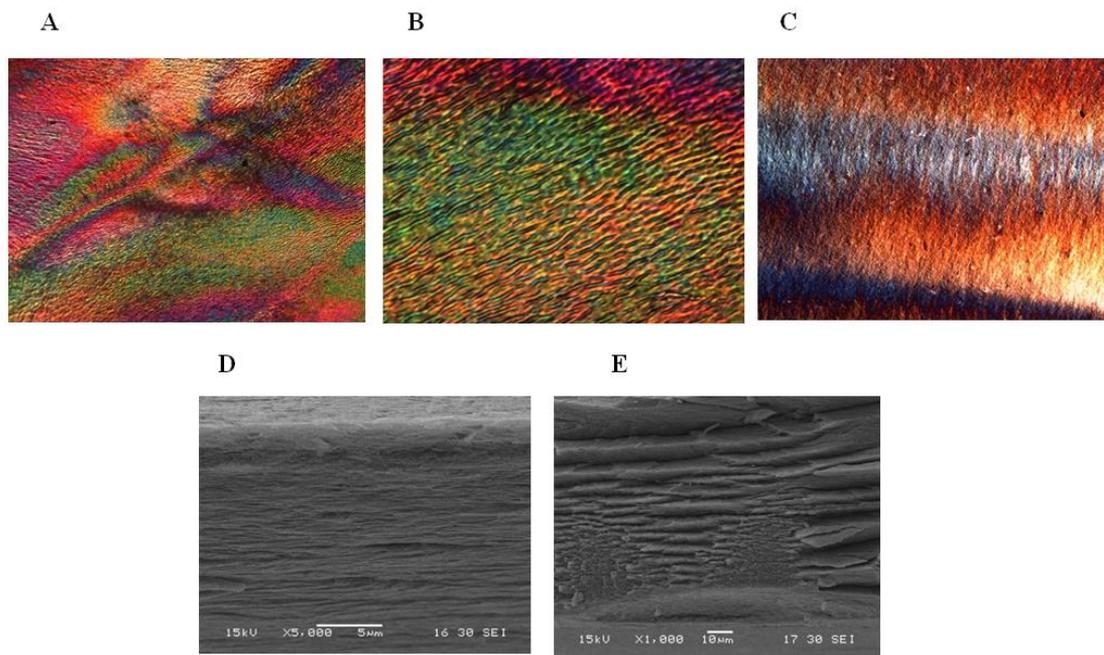
$$\log T = \log 2\pi \cdot p_e - \log \dot{\gamma} \quad (\text{ecn.3})$$

De esta expresión simplificada puede despejarse  $p_e=L/d$ , donde  $L$  y  $d$  son el largo y diámetro efectivos de la nanopartícula en suspensión. En el presente caso,  $p_e$  resultó igual a 22.2, en muy buen acuerdo con las imágenes obtenidas por microscopía.

Para mayores detalles sobre estos ensayos y otros que completan la caracterización reológica de las suspensiones acuosas de estos CNC y de nanocristales modificados superficialmente, el lector puede consultar el trabajo original [15].

Cuando estas suspensiones se secan pueden, en condiciones controladas mantener el orden logrado, lo que podría aprovecharse para obtener papeles de seguridad [18]. La figura 10a muestra imágenes obtenidas con un microscopio óptico de transmisión usando luz polarizada de los films transparentes producidos a partir de las suspensiones de CNC. Las características de la imagen obtenida muestran que se capturó el ordenamiento quiral nemático presente en dominios, aunque se trata de un material multidominios. Además del color de la imagen, en algunas zonas es fácil observar una estructura de bandas o franjas (ampliación en Figura 10b) Esta morfología es característica de estos sistemas ("fingerprint") y tal como se explicó para las suspensiones, está relacionada con el "pitch" del sistema.

La Figura 10c muestra que es posible variar el arreglo de los cristales según se deje evaporar el agua libremente o se aplique cizalla sobre la suspensión depositada sobre un vidrio. Las imágenes SEM que se incluyen muestran el arreglo en láminas que puede obtenerse en estos films y permiten ver que con un secado rápido los films quedan formados por dominios orientados en diferentes ángulos.



**Fig. 10.** Imágenes obtenidas por microscopía óptica con luz polarizada (A) secado libre, (B) Imagen con mayor aumento del sector inferior derecho de la micrografía anterior que permite ver una región con las características bandas paralelas ("worms") de un arreglo colestérico. (C) Microscopía obtenida sobre un films secado luego de aplicar corte con una cuchilla sobre una gota de la suspensión de CNC. (D) y (E) Imágenes SEM del espesor de un film fracturado (depositado sobre el vidrio portamuestras, aplicando corte y con secado rápido).

## Conclusiones

Los ejemplos presentados permiten resaltar la importancia de aprovechar los recursos naturales en la fabricación de nuevos materiales. Si bien no se puede esperar un cambio inmediato para reemplazar materiales basados en recursos no renovables, también es cierto que debemos prepararnos para alcanzar una producción sostenible de nuevos materiales. Dada la variedad y disponibilidad de los materiales de partida de origen biológico, es esperable la obtención de variados materiales con funcionalidades a medida, pero esto requiere de la atención de actores en el medio académico y en el productivo. Dado que nuestro país es un principal productor agropecuario, el desarrollo y agregado de valor a materiales de base biológica es con toda razón una prioridad.

Esta breve presentación, se centró en materiales desarrollados a partir de la celulosa en particular los que incorporan o están completamente formulados a partir de nanocelulosa. Los ejemplos elegidos muestran la versatilidad y excelentes propiedades de la celulosa microfibrilar y los nanocristales de celulosa como modificadores de viscosidad, como refuerzos en nanocompuestos y como cristales líquidos que resultan en interesantes funcionalidades ópticas, área

donde todavía se necesita desarrollar un cuidadoso control de las mesoestructuras generadas.

## Agradecimientos

Deseo agradecer a los numerosos coautores de los artículos originales sobre los que se basó este trabajo y que incluyen colaboradores locales y extranjeros. Agradezco también a las instituciones que financiaron los proyectos: la Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, ANPCyT, la Fundación Guggenheim y el 7mo. Programa Marco de la Comunidad Europea (PIRSES-Marie Curie). Finalmente, quiero agradecer particularmente a la ANCFEN por haberme otorgado el premio Consagración en Ciencias de la Ingeniería (2018) y por esta oportunidad para hacer conocer una parte del trabajo de mi grupo de investigación.

## Referencias

- [1] N.E. Marcovich, M.M. Reboredo & M.I. Aranguren, Natural Fiber Thermoplastic Composites. En: *Handbook of Thermoplastics*, 2nd. Edit., (O. Olabisi & K. Adewale, Editores), pp. 727-751, Taylor & Francis- CRC Press Plastics Engineering Series #41, Boca Ratón, 2016.
- [2] K. Oksman Niska & M. Sain (Editores), *Wood polymer composites*, Woodhead Publish. Ltd., Cambridge, 2008.
- [3] Y. Habibi, L.A. Lucia & O.J. Rojas, *Chem. Rev.* **110**, 3479 (2010).
- [4] R.H. Marchessault, F.F. Morehead & N.M. Walter, *Nature* **184**, 632 (1959).
- [5] J.F. Revol, H. Bradford, J. Giasson, R.H. Marchessault & D.G. Gray, *Int. J. Biol. Macromol.* **14**, 170 (1992).
- [6] S.J. Eichhorn, A. Dufresne, M.I. Aranguren, N.E. Marcovich, J.R. Capadona, S.J. Rowan, C. Weder, W. Thielemans, M. Roman, S. Renneckar, W. Gindl, S. Veigel, J. Keckes, H. Yano, K. Abe, M. Nogi A.N. Nakagaito, A. Mangalam, J. Simonsen, A.S. Benight, A. Bismarck, L.A. Berglund & T. Peijs, *J. Mater. Sci.* **45**, 1 (2010).
- [7] M. Paeaeekoe, M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykaenen, S. Ahola, M. Oesterberg, J. Ruokolainen, J. Laine, P.T. Larsson, O. Ikkala & T. Lindstroem, *Biomacromolecules* **8**, 1934 (2007).
- [8] S. J. Eichhorn, C. A. Baillie, N. Zafeiropoulos, L. Y. Mwaikambo, M. P. Ansell, A. Dufresne, K.M. Entswistle, P. J. Herrera-Franco, G. C. Escamilla, L. Groom, M. Heghes, C. Hill, T.G. Rials & P.M. Wild, *J. Mater. Sci.* **36** 2107 (2001).
- [9] M. Pereda, A. Dufresne, M.I. Aranguren & N. Marcovich, *Carbohydr. Polym.* **101**, 1018 (2014).
- [10] N. E. Marcovich, M. L. Auad, N. E. Bellesi, S.R. Nutt & M.I. Aranguren, *J. Mater. Res.* **21**, 870 (2006).
- [11] M.E.V. Hormaiztegui, V. Mucci, A. Santamaria-Echart, M. A. Corcuera, A.

- Eceiza & M.I. Aranguren, *J. App.Polym.Sci.* **133**, 44207 (2016).
- [12] A. J. Nuñez, B. A. Acha, M. M. Reboredo, M.I. Aranguren & N. E. Marcovich, Transcrystallinity in natural fillers-polypropylene composites. En: *Quantitative Level of Chemical Reactions*, (G.E. Zaikov & A. Jimenez, Editores), pp. 217- 232, Nova Science Publishers Inc., New York, 2003.
- [13] O.F. Aguilar Gutierrez & A.D. Rey, *J. Renewable Mater.* **4**, 241 (2016).
- [14] X. Mu & D.G. Gray, *Langmuir* **30**, 9256 (2014).
- [15] J.M. Buffa, U. Casado, V. Mucci & M. I. Aranguren, *Cellulose* **1** (2019) <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02278-3>.
- [16] E.E. Ureña-Benavides, G. Ao, V.A. Davis & C.L. Kitchens, *Macromolecules* **44**, 8990 (2011).
- [17] J. Mewis & N.J. Wagner, *Colloidal Suspension Rheology*, 1st edn. University Press, New York, 2012.
- [18] S. Beck, J. Bouchard & R. Berry, *Biomacromolecules* **12**, 167 (2011).

*[Este trabajo está basado principalmente en los resultados publicados en las referencias [10], [11] y [15]].*

*Manuscrito recibido el 15 de marzo de 2019.  
Aceptado el 30 de marzo de 2019.*

## ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DOSIMÉTRICAS DE TOPACIOS SINTÉTICOS

*Salvador Julián Marcazzó*

Instituto de Física Arroyo Seco (UNCPBA) y CIFICEN (UNCPBA – CICPBA –  
CONICET), Pinto 399, 7000 Tandil, Argentina  
(Email: jmarcass@exa.unicen.edu.ar)

### Resumen

Cuando un material dieléctrico o semiconductor es irradiado, las cargas excitadas por la radiación ionizante pueden relajar a través de transiciones radiativas emitiendo luz (*radioluminiscencia*, RL) o pueden quedar atrapadas en centros metaestables o trampas por tiempos muy largos. Una vez finalizada la irradiación, la relajación radiativa de estas cargas atrapadas puede estimularse aumentando la temperatura del material (*termoluminiscencia*, TL) o estimulándolo ópticamente (*luminiscencia estimulada ópticamente*, OSL). Como en general la intensidad de la luz emitida durante la irradiación es proporcional a la tasa de dosis y la emitida durante los procesos de TL u OSL es proporcional a la dosis absorbida, estos fenómenos se han aprovechado tanto en dosimetría personal, ambiental e industrial. Si bien se han estudiado y caracterizado un gran número de materiales luminiscentes, varios de ellos suelen presentar una sub- o sobre- respuesta comparada con la dosis depositada en tejido humano debido a que estos materiales no son tejido-equivalentes (T-E). Esto hace que dichos compuestos se comporten frente a la radiación de manera diferente al tejido tratado, dificultando así su aplicabilidad directa en radioterapia. En este contexto, este trabajo presenta las propiedades dosimétricas de topacios sintéticos para su posible aplicación como dosímetro.

*Palabras clave:* Dosimetría, radioterapia, materiales tejido-equivalentes

### Abstract

**Study of dosimetric properties of synthetic topazes.** When a dielectric or semiconductor is irradiated, charges excited by ionizing radiation can relax through radiative transitions emitting light (radioluminescence, RL) or can be trapped in metastable centers or traps for very long times. Once the irradiation is completed, the radiative relaxation of these trapped charges can be stimulated by increasing the temperature of the material (thermoluminescence, TL) or by stimulating it optically (optically stimulated luminescence, OSL). Since in general the intensity of the light emitted during irradiation is proportional to the dose,

both phenomena have been applied in personal, environmental and industrial dosimetry. Although a large number of luminescent materials have been studied and characterized so far, several of them usually present a sub- or over-response compared with the dose deposited in human tissue because these materials are not tissue-equivalent (T-E). This causes such compounds to behave upon radiation differently from the treated tissue, its direct application in radiotherapy is not straightforward. In this context, this work focuses on the dosimetric properties of synthetic topaz for its possible application as dosimeter.

*Key words:* Dosimetry, radiotherapy, tissue-equivalent materials

## 1. Introducción

En la actualidad existen varios tratamientos terapéuticos como la radioterapia de intensidad modulada, la radioterapia helicoidal, la radiocirugía y la radioterapia estereotáxica entre otros, que dan lugar a deposición de altas dosis de radiación en campos pequeños [1] y en este aspecto, se requiere de una dosimetría en vivo y en tiempo real (EV-TR). Entre las tecnologías disponibles para dosimetría EV/TR podemos mencionar las cámaras de ionización, los diodos y los detectores de diamante pero las cámaras no son utilizadas para dosimetría in-vivo debido a su fragilidad, su gran tamaño y la necesidad de conexiones eléctricas con alta tensión. Los diodos sí se utilizan habitualmente para dosimetría EV/TR pero su respuesta presenta fluctuaciones con la temperatura y la dosis acumulada [2] y como su respuesta no es equivalente al tejido blando es necesario encapsularlos aumentando el tamaño del dispositivo y haciendo prohibitivo su uso en ciertos tipos de dosimetría en campos pequeños [3]. Por último, los detectores de diamante que sí son tejido-equivalentes y proveen una alta resolución espacial, presentan dependencia con la tasa de dosis, son costosos y requieren protocolos de pre-irradiación antes de su uso [4-6]. En los últimos tiempos, la técnica de dosimetría por fibra óptica parece ir ganando terreno a la hora de una nueva opción para mediciones EV/TR debido a que provee alta resolución espacial, no requiere conexiones eléctricas en la proximidad del paciente, es reusable, mecánicamente robusta y de bajo costo [7]. El desafío actual consiste en el desarrollo de nuevos materiales luminiscentes para ser aplicados por medio de esta técnica.

Existen dos técnicas las cuales pueden ser utilizadas para dosimetría EV/TR, la RL y la OSL. Por un lado tenemos la RL, la cual la podemos asociar directamente con la técnica de dosimetría por fibra óptica (DFO). La DFO consiste en el uso de un material centellador de muy pequeño tamaño o polvo, adherido al extremo de una fibra óptica (FO). Al ser irradiado, la luz emitida por el centellador (RL) es transportada por la FO hasta su otro extremo, donde un detector de luz adecuado mide su intensidad. A partir de esta última y de una adecuada calibración, es posible determinar la tasa de dosis absorbida por el centellador en tiempo real [8]. Además, la DFO provee alta resolución espacial, no requiere

conexiones eléctricas en la proximidad del paciente, es reusable, mecánicamente robusta y de bajo costo [7]. Por otro lado tenemos a la dosimetría por OSL con la cual también se pueden realizar mediciones EV/TR a través de puntas dosimétricas, colocando un dosímetro OSL en el extremo de una FO y estimulando el dosímetro por el otro extremo de manera pulsada a través de un láser mientras se está irradiando. Luego, midiendo la señal de luz que llega del dosímetro a través de la FO hasta un detector de luz situado al otro extremo de la FO y mediante una correspondiente calibración, se puede obtener la dosis depositada [9].

Si bien se han estudiado y caracterizado un gran número de materiales luminiscentes para ser utilizados como dosímetros RL, OSL y TL [10-20], se ha encontrado que a la hora de evaluar su aplicabilidad como dosímetros en radioterapia estos materiales suelen presentar una sub- o sobre-respuesta comparado con la dosis real depositada debido principalmente a que la mayoría de los materiales investigados no son tejido-equivalentes (T-E) ( $Z_{\text{eff}} \approx 7,4$ ) lo que hace que se comporten frente a la radiación de manera diferente a la del tejido blando tratado.

En este trabajo se presenta la caracterización luminiscente y dosimétrica de diferentes topacios sintéticos cuyo número atómico efectivo ( $Z_{\text{eff}} \approx 11$ ) es bastante más cercano al del tejido blando que el de los demás compuestos investigados anteriormente. Finalmente, se evalúa su posible aplicación como dosímetro.

## 2. Experimental

Las muestras estudiadas en este trabajo fueron fabricadas en el grupo del Dr. M.I. Pech-Canul del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Saltillo, Coahuila, México. La síntesis de los topacios se realizó de manera sistemática y metodológica por la técnica de Deposición Química de Vapor (CVD - Chemical Vapor Deposition) en sistemas híbridos usando como precursor hexafluorosilicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) y como reactivos óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) o caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) [21-23]. Luego, las muestras se trituraron en un mortero de ágata y se tamizaron.

Todas la irradiaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente con una fuente de electrones de  $^{90}\text{Sr}$  de  $3.7 \times 10^8$  Bq, lo que entrega una tasa de dosis de  $0.022 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$  en la posición de la muestra.

Las mediciones de RL se obtuvieron en función del tiempo con la misma fuente de electrones de  $^{90}\text{Sr}$ . La luz emitida por las muestras se recogió por medio de una fibra óptica de comunicación de 1 mm de diámetro y se proyectó en un tubo fotomultiplicador Sens-Tech P25PC-02 (PMT) de conteo de fotones con sensibilidad entre 180 y 630 nm.

Los espectros de RL se registraron mediante un monocromador Acton Research SP-2155 de 0.150 m con el PMT mencionado anteriormente. Todos los espectros se midieron a una velocidad de 10 nm.min<sup>-1</sup>. Las muestras se colocaron en la ranura de entrada y se irradiaron con la fuente de electrones, que estaba situada a 1 cm de distancia de la muestra. Tanto las ranuras de entrada como de salida se ajustaron a un ancho de 3 mm durante las mediciones, lo que resultó en una resolución de aproximadamente 10 nm.

Para la estimulación óptica en las mediciones de OSL se utilizaron tres diferentes LEDs: un LED verde Luxeon V Star con máxima emisión a 530 nm, un LED azul Luxeon V Star con máxima emisión a 470 nm y un LED rojo Luxeon III Star con máxima emisión a 627 nm. En cada caso, la luz LED se filtró por medio de dos filtros pasa-altos Schott de 3 mm de espesor antes que llegue a la muestra. En particular, se usaron filtros de pasa-altos Schott OG570, OG530 y GG420 cuando se estimulaba con rojo, verde y azul, respectivamente.

Para eliminar la luz de estimulación, se interpusieron dos filtros pasa-banda Hoya B-390 o dos Hoya U-340 de 3 mm de espesor con transmisión entre 320 y 500 nm y 250 y 390 nm, respectivamente; entre la muestra y el detector de luz. La señal OSL fue detectada por medio del PMT mencionado anteriormente. Para todas las mediciones, tanto la irradiación como la estimulación se aplicaron a la misma cara de la muestra desde la cual se detectó la luz emitida.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. El topacio (Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(OH,F)<sub>2</sub>)

El topacio es un mineral perteneciente al grupo de los aluminosilicatos, su fórmula empírica es Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(OH,F)<sub>2</sub> en donde parte del flúor es comúnmente remplazado por grupos hidroxilo. Como se mencionó anteriormente, la síntesis de los topacios se realizó por medio de la técnica de Deposición Química de Vapor (CVD) usando como precursor hexafluorosilicato de sodio (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) y como reactivos óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hidróxido de aluminio (Al(OH)<sub>3</sub>) y caolinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) [21-23]. En este trabajo se analizarán las propiedades luminiscentes y dosimétricas de cada una de las síntesis propuestas.

La Figura 1 muestra el análisis de difracción de rayos X de las muestras obtenidas por CVD. Se puede ver la presencia de topacio Al<sub>2</sub>F<sub>1.44</sub>(OH)<sub>0.56</sub>SiO<sub>4</sub> (◇) (ICDD 01-076-0480) tanto en la muestra obtenida a partir del hidróxido de aluminio (Al(OH)<sub>3</sub>) como en la obtenida a partir del óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En esta última, también puede verse fluoruro de aluminio AlF<sub>3</sub> (●) (ICDD01-080-1007) y alumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□) (ICDD 00-043-1484). Por otro lado, en la muestra obtenida a partir de la caolinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) puede verse también topacio Al<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>) (◆) (ICDD 01-087-0576) junto con óxido de silicio SiO<sub>2</sub> (\*) (JCPDS No. 33-1161) y Al<sub>4.52</sub>Si<sub>1.48</sub>O<sub>9.74</sub> (°) (JCPDS No. 79-1457).

A la derecha de la Fig. 1 se observan las micrografías SEM (Scanning Electron Microscope) representativas de la microestructura de las muestras estudiadas. Se puede ver que la micrografía SEM procesada a partir de caolinita muestra una morfología acicular, mientras que las procesadas a partir de óxido de aluminio se observan fibras y barras rectangulares en forma de dientes de león [22].

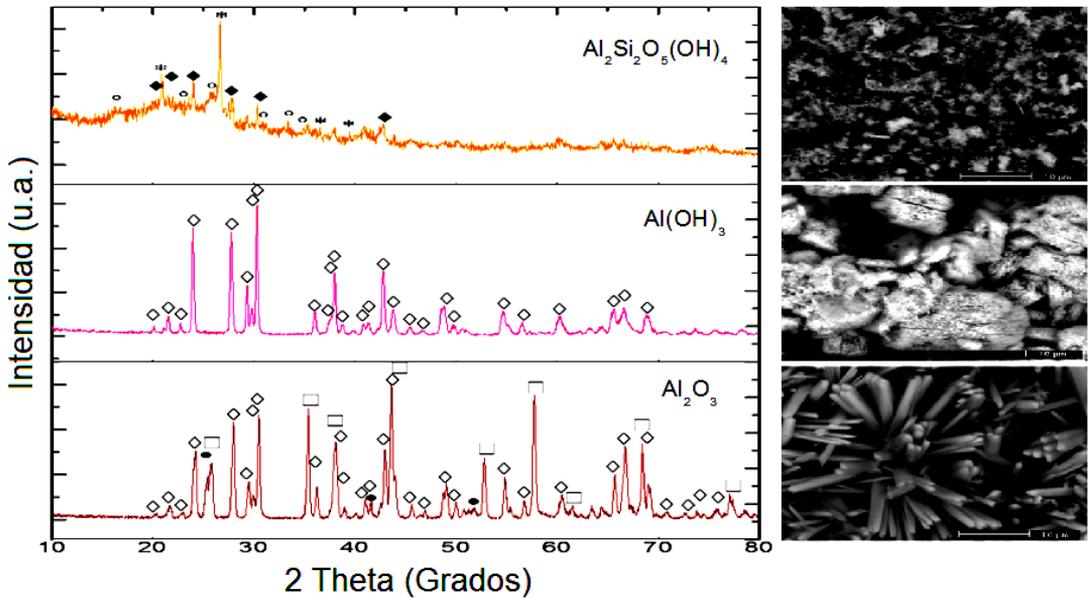


Fig. 1. Difracción de rayos X y micrografías SEM de las muestras obtenidas por CVD.

### 3.2 Caracterización de la emisión RL

En la Figura 2 se observan los espectros RL de las muestras estudiadas. Como puede verse en la figura, los espectros tienen una amplia banda de emisión centrada en 390 nm, la cual puede ser atribuida a centros  $(\text{H}_3\text{O}_4)^0$  también presentes en algunos cuarzos [24]. En general dos centros de color  $(\text{AlO}_4)^0$  y  $(\text{H}_3\text{O}_4)^0$  son observados típicamente en los cuarzos los cuales emiten en 460 y 380 nm, respectivamente.

Se puede ver también que el topacio formado a partir del hidróxido de aluminio tiene la máxima respuesta RL, la cual es más de dos y cinco veces mayor que la de las muestras procesadas a partir del óxido de aluminio y la caolinita, respectivamente. Este comportamiento podría deberse a la concentración de los centros de color  $(\text{H}_3\text{O}_4)^0$  mencionados anteriormente. Como estos defectos se forman cuando un ion  $3\text{H}^+$  sustituye un  $\text{Si}^{4+}$ , es decir, este centro está directamente relacionado con la presencia de iones de hidrógeno, es esperable que estos centros se produzcan en mayor concentración cuando se utiliza el hidróxido de aluminio  $(\text{Al}(\text{OH})_3)$  como reactivo en la síntesis. Además, mediciones adicionales realizadas

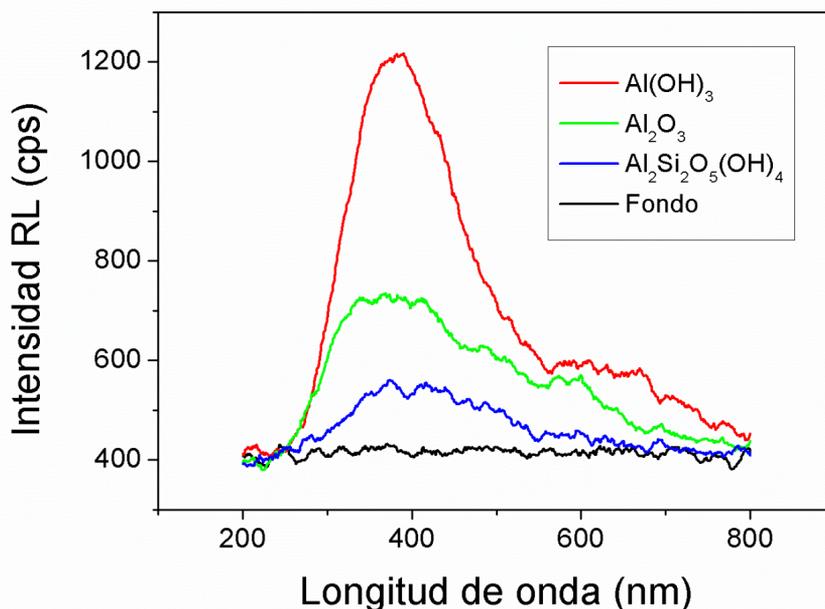


Fig. 2. Espectros RL de los diferentes topacios. La línea negra es la señal de fondo.

en muestras de topacio a partir de hidróxido de aluminio calentadas a 500°C mostraron que en todas ellas desaparece completamente la respuesta RL. Esto se encuentra en concordancia con estudios de otros autores que mencionan que el centro  $(\text{H}_3\text{O}_4)^0$  decae significativamente cuando la temperatura supera los 150°C [25]. Por lo tanto, la falta de respuesta RL después de los tratamientos térmicos y amplia banda de emisión centrada en 390 nm podrían justificar el postulado de que el centro  $(\text{H}_3\text{O}_4)^0$  es responsable de la emisión radioluminiscente en las muestras preparadas a partir del hidróxido de aluminio.

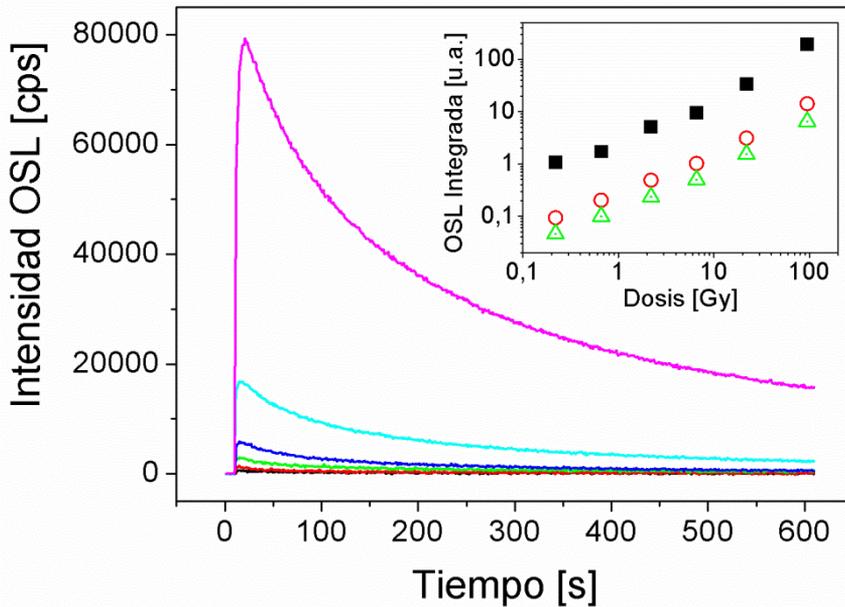
### 3.3 Caracterización de la OSL

En lo que respecta a las propiedades de la OSL de los topacios, en primer lugar se realizaron mediciones preliminares de la señal OSL seleccionando las dos configuraciones de filtros de emisión y las tres fuentes de luz de estimulación (rojo, verde y azul) como se detalló en la parte Experimental.

Cuando las muestras se estimularon con luz roja y verde, se evaluaron ambas configuraciones de filtros de emisión (Hoya B-390 y Hoya U-340), mientras que cuando se estimularon con luz azul, solo se investigó la configuración con los Hoya U-340 debido a la superposición de la longitud de onda entre esta la luz azul y los Hoya B-390. De todas las configuraciones investigadas, sólo cuando se estimuló con luz azul y se usó los filtros de emisión Hoya U-340, se obtuvo respuesta OSL, independientemente del topacio estudiado. En este contexto, los

resultados que se muestran a continuación se obtuvieron con esta última configuración.

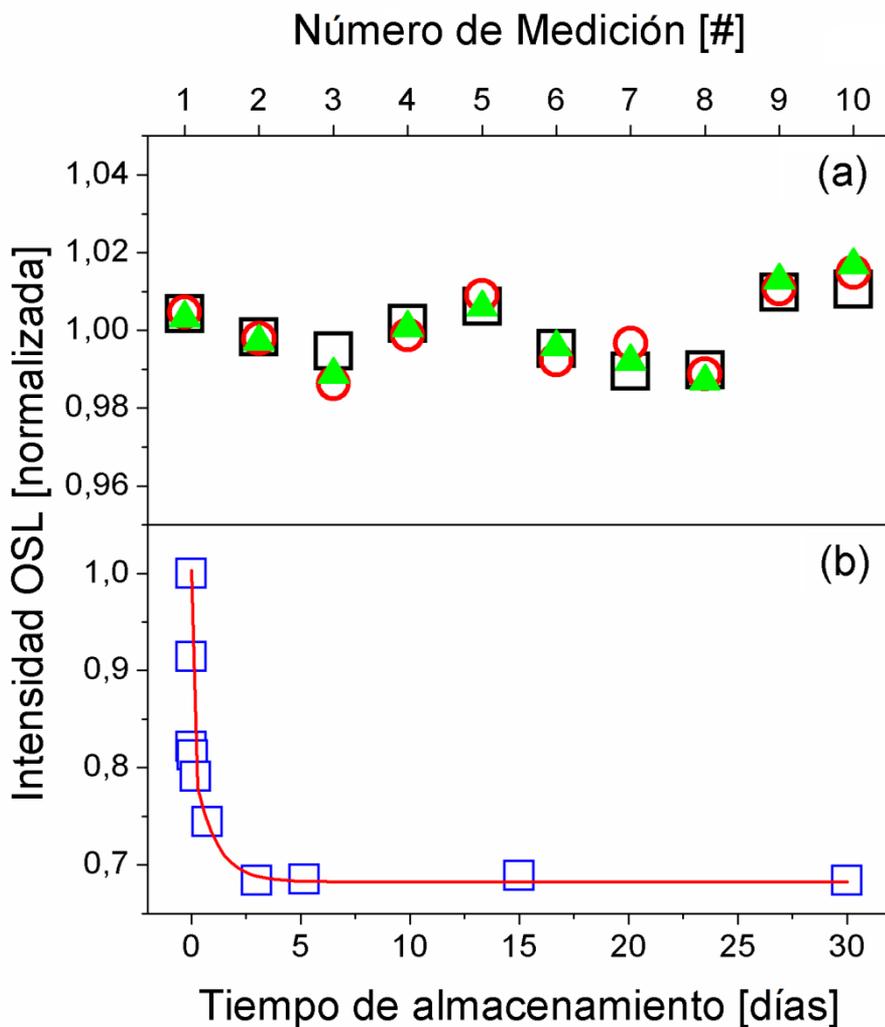
De los topacios analizados, se encontró que el topacio sintetizado utilizando óxido de aluminio como reactivo muestra la mayor respuesta OSL, mientras que las muestras procesadas a partir de hidróxido de aluminio y caolinita muestran respuestas que son más de dos órdenes de magnitud menor que las del primero. Esto está en concordancia con un trabajo previo [21] donde se obtuvo un comportamiento similar para la TL de los topacios.



**Fig. 3.** Curvas OSL del topacio sintetizado a partir del óxido de aluminio. En el recuadro, respuesta en dosis cuando se integran los primeros 10 (triángulos verdes), 20 (círculos rojos) y 600 (cuadrados negros) segundos, respectivamente.

La Figura 3 muestra las curvas OSL del topacio más eficiente, es decir, el sintetizado usando el óxido de aluminio como reactivo. Se puede ver en la figura las curvas OSL cuando se irradia la muestra con una dosis de 0.22, 0.66, 2.2, 6.6, 22 y 100 Gy, de abajo hacia arriba, respectivamente. En el recuadro inserto en la figura 3, se muestra la respuesta OSL en función de la dosis cuando se integra los primeros 10 (triángulos verdes), 20 (círculos rojos) y 600 s (cuadrados negros) de la curva OSL. Se puede obtener una buena linealidad en el rango de dosis de 0.22–22 Gy y un comportamiento supralineal si se tiene en cuenta la última dosis de 100 Gy. Si se realiza una regresión lineal en todo el rango de dosis, se encuentra un coeficiente de regresión igual a 0.999 para los dos primeros casos (10 y 20 s.) y de 0.996 para los 600 s. En este último caso, es posible que el coeficiente de regresión sea más bajo que el de los otros, porque mientras que para las dosis bajas las curvas OSL llegaron a cero, no sucede lo mismo para las dosis altas. De todas

formas, es posible mejorar más aún el coeficiente de regresión si se analiza el rango de dosis acotado sin tener en cuenta la dosis mayor, es decir, de 0,22 a 22 Gy.



**Fig. 4.** (a) Repetitividad de la respuesta OSL cuando se integra los primeros 10 (círculos rojos), 20 (triángulos verdes) y 600 (cuadrados negros) segundos, respectivamente. (b) Respuesta OSL en función del tiempo de almacenamiento.

Para evaluar la viabilidad de utilizar este compuesto como dosímetro OSL, se determinaron además otras propiedades dosimétricas de OSL, como la repetitividad de la señal OSL, el fading (desvanecimiento de la señal de OSL en función del tiempo de almacenamiento) y la dosis mínima detectable. La figura 4 (a) muestra la repetitividad de la señal OSL normalizada cuando se integra los primeros 10 (triángulos), 20 (círculos) y 600 (cuadrados) segundos de la curva OSL, encontrando una desviación estándar de la respuesta de 1.5, 1.7 y 1.1%, respectivamente. En todos los casos, las muestras se irradiaron con una dosis de

2.2 Gy y se leyeron 2 h después de la irradiación para eliminar completamente la componente rápida de fading.

Con respecto al fading de la señal OSL, la figura 4 (b) muestra los resultados del fading de la señal OSL para diferentes tiempos de almacenamiento en oscuridad y a temperatura ambiente. La muestra fue irradiada con una dosis de 2.2 Gy y se observa que la señal OSL disminuye hasta un 70%, después de lo cual la señal permanece constante. Para caracterizar el decaimiento de la señal OSL, se realizó un ajuste con una función doble exponencial y se obtuvieron tiempos de vida de 0.23 y 23 h, respectivamente. Este hecho evidencia que al menos dos tipos de trampas están involucradas en el mecanismo OSL. El mismo comportamiento se observó en un trabajo anterior [21] para el estudio del fading TL de este compuesto, el cual podría relacionarse con las trampas poco profundas presentes en el topacio.

Finalmente se calculó la dosis mínima detectable (MDD) la cual se define como  $MDD = 3 \sigma_{BG}$ , siendo  $\sigma_{BG}$  la desviación estándar experimental de la señal de fondo medida utilizando el mismo detector y una muestra no irradiada. El valor obtenido para la muestra más eficiente, es decir, el topacio sintetizado usando el  $Al_2O_3$  como reactivo, fue  $MDD = 0.01$  Gy.

#### 4. Conclusiones

En este trabajo se presenta el estudio de las propiedades RL y OSL de topacios sintetizados por deposición química de vapor utilizando  $Na_2SiF_6$  como precursor y tres reactivos compactos diferentes, como son el óxido de aluminio, el hidróxido de aluminio y la caolinita. Se encontró que el topacio se forma en una gran variedad de morfologías y la mayor respuesta RL se encontró en las muestras de topacio sintetizadas utilizando hidróxido de aluminio como reactivo. Esto se puede explicar por la existencia de centros de color  $(H_3O_4)^0$ , los cuales emiten en 390 nm y están relacionados con la presencia de hidrógeno, que es más probable que esté presente en muestras preparadas a partir de hidróxido de aluminio que en muestras procesadas a partir de los otros reactivos. La atribución de la RL a los centros de color  $(H_3O_4)^0$  se corroboró calentando las muestras a 500 °C, después de lo cual no se observó emisión de RL.

En cuanto a las propiedades dosimétricas OSL, el topacio sintetizado utilizando  $Al_2O_3$  como reactivo fue el que mostró la mayor respuesta OSL, mientras que las muestras procesadas con hidróxido de aluminio y caolinita muestran una respuesta dos órdenes de magnitud inferior a la primera. Independientemente del topacio estudiado, solo cuando se estimuló las muestras con una longitud de onda centrada en azul, se obtuvo una respuesta OSL. Con esta configuración, se encontró que el topacio sintetizado utilizando  $Al_2O_3$  como reactivo presentó una respuesta lineal en el rango de dosis estudiado (0.2 - 22 Gy) y una dosis mínima detectable de 0.01 Gy. Además, el estudio de repetitividad de la señal OSL mostró una desviación estándar de 1.5, 1.7 y 1.1% cuando se integra los primeros 10, 20 y 600 s de la curva OSL, respectivamente. El estudio de fading mostró que la señal OSL

disminuye hasta 70% y luego permanece constante. Dicho fading se caracterizó con una doble función exponencial con dos tiempos de vida de aproximadamente 0,23 y 23 h, respectivamente. Este hecho evidencia que al menos dos tipos de trampas están involucradas en el mecanismo OSL que podría estar relacionado con las trampas poco profundas presentes en el topacio.

Los resultados de este trabajo muestran que el topacio sintético cuyo número atómico efectivo es cercano al del tejido blando, podría considerarse tanto como dosímetro RL (si se usa el topacio sintetizado utilizando hidróxido de aluminio como reactivo) u OSL (usando el topacio sintetizado a partir del óxido de aluminio).

## Agradecimientos

Este trabajo es parcialmente financiado por el proyecto PICT 2015-2647 (ANPCyT, Argentina) y se basa principalmente en las referencias [21-23]. Agradezco a mis colegas M.I. Pech-Canul, E. Trujillo-Vázquez y L. Camargo, co-autores de dichos trabajos y al Instituto de Física Arroyo Seco (IFAS), al Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires (CIFICEN), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA).

## Referencias

- [1] M. Taylor, T. Kron & R.D. Franich, *Acta Oncol.* **50**, 483 (2011).
- [2] E. Spasic, S. Magne, I. Aubineau-Laniece, L. de Carlan, C. Malet, C. Ginestet & P. Ferdinand, *Adv. Nucl. Instrum. Meas. Meth. Appl. (ANIMMA)* Proceed. 1 (2011).
- [3] J. Morin, D. Béliveau-Nadeau, E. Chung, J. Seuntjens, D. Thériault, L. Archambault, S. Beddar & L. Beaulieu, *Med. Phys.* **40**, 011719 (2013).
- [4] C. Angelis, M. Bucciolini, D. Viscomi, B. Marczevska & S. Onoria, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **612**, 576 (2010).
- [5] D.A. Low, J.M. Moran, J.F. Dempsey, L. Dong & M. Oldham, *Med. Phys.* **38**, 1313 (2011).
- [6] R. Melendrez, M. Schreck, V. Chernov, S. Preciado, M. Pedroza & M. Barboza, *Phys. Stat. Sol. A: Appl. Mater. Sci.* **12**, 3167 (2012).
- [7] K.-A. Kim, W.J. Yoo, K.W. Jang, J. Moon, K.-T. Han, D. Jeon, J.-Y. Park, E.-J. Cha & B. Lee, *Rad. Prot. Dosim.* **153**, 294 (2013).
- [8] A.S. Beddar, T.R. Mackie & F.H. Attix, *Phys. Med. Biol.* **37**, 1883 (1992).
- [9] C.E. Andersen, S. Greilich & J. Helt-Hansen, *Med. Phys.* **36**, 708 (2009).
- [10] J. Marcazz, M. Santiago, E. Caselli, N. Nariyama & N.M. Khaidukov, *Opt. Mater.* **26**, 65 (2004).

- [11] J. Marcazzó, J. Henniger, N.M. Khaidukov, V.N. Makhov, E. Caselli & M. Santiago, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 5055 (2007).
- [12] J. Marcazzó, M. Santiago, C. Dangelo, C. Furetta & E. Caselli, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **268**, 183 (2010).
- [13] J. Marcazzó, E. Cruz-Zaragoza, Vu Xuan Quang, N.M. Khaidukov & M. Santiago, *J. Lumin.* **131**, 2711 (2011).
- [14] P. Molina, M. Santiago, J. Marcazzó, F. Spano, N. Khaidukov & E. Caselli, *Rad. Meas.* **46**, 1361 (2011).
- [15] M. Santiago, J. Marcazzó, C. Grasselli, A. Lavat, P. Molina, F. Spano & E. Caselli, *Radiat. Meas.* **46**, 1488 (2011).
- [16] P. Molina, M. Santiago, J. Marcazzó, F. Spano, J. Henniger, W. Cravero & E. Caselli, *Appl. Radiat. Isot.* **71**, 12 (2012).
- [17] J. Marcazzó, M. Santiago, V.N. Makhov, Vu Phi Tuyen, N.M. Khaidukov & E. Caselli, *J. Lumin.* **140**, 82 (2013).
- [18] C. Guarneros-Aguilar, E. Cruz-Zaragoza, J. Marcazzó, R. Palomino-Merino, & J. E. Espinosa, *AIP Conf. Proceed.* **1544**, 70 (2013).
- [19] J. Marcazzó, L. Camargo, N.M. Khaidukov & M. Santiago, *J. Lumin.* **164**, 112 (2015).
- [20] L. Camargo, L. Pérez Cruz, E. Cruz-Zaragoza, S. Martínez Ovalle & J. Marcazzó, *Appl. Radiat. Isot.* **141**, 219 (2018).
- [21] E. Trujillo-Vázquez, M.I. Pech-Canul & J. Marcazzó. *J. Alloys Compd.* **689**, 500 (2016).
- [22] E. Trujillo-Vázquez, M.I. Pech-Canul & J. Marcazzó. *J. Alloys Compd.* **701**, 574 (2017).
- [23] L. Camargo, E. Trujillo-Vázquez, M.I. Pech-Canul & J. Marcazzó. *Radiat. Meas.* **107**, 23 (2017).
- [24] D.N. Souza, J. Fernandes de Lima, M.E.G. Valerio, C. Fantini, M.A. Pimenta, R.L. Moreira & L.V.E. Caldas, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B*, **191**, 230 (2002).
- [25] N. Kristianpoller, R. Chen & M. Israeli, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **7**, 1063 (1974).

*Manuscrito recibido el 18 de marzo de 2019.*

*Aceptado el 29 de marzo de 2019.*

# OPTIMIZACIÓN DE ESTRATEGIAS PARA LA RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO MEDIANTE DIÓXIDO DE CARBONO

Demian J. Presser<sup>1,2</sup>, Vanina G. Cafaro<sup>1,2</sup> & Diego C. Cafaro<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (UNL),  
Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina

<sup>2</sup>Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC (UNL-CONICET),  
Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina  
(\*e-mail: dcafaro@fiq.unl.edu.ar)

## Resumen

En este trabajo se presenta una herramienta de toma de decisiones mediante programación matemática mixta entera no lineal (MINLP) que permite definir la mejor estrategia de operación de proyectos de recuperación de petróleo con dióxido de carbono (EOR-CO<sub>2</sub>). El enfoque surge de la necesidad de contar con herramientas prácticas para decidir acerca de la conveniencia de profundizar en iniciativas avanzadas para la producción de hidrocarburos, evitando incurrir en costosas simulaciones geológicas en casos donde los indicios de rentabilidad no sean lo suficientemente alentadores. De esta manera, el modelo propuesto busca establecer las mejores condiciones de operación para un proyecto EOR-CO<sub>2</sub> estimando el máximo Valor Actual Neto (VAN) esperable. El objetivo es seleccionar convenientemente los pozos productores e inyectores a operar en cada período, fijar la tasa de CO<sub>2</sub> a inyectar en cada pozo, y diagramar el plan de mantenimiento de pozos y conversiones requeridas para maximizar la productividad. Si bien el modelo formulado busca definir lineamientos para la explotación de campos maduros mediante representaciones confiables del comportamiento de los yacimientos, no pretende agotar en profundidad los aspectos técnicos vinculados a estos proyectos. El aporte fundamental de la herramienta es la determinación de una estrategia de explotación de recursos mediante EOR-CO<sub>2</sub> cuando el VAN esperado es positivo, y un criterio preciso para descartar casos en los cuales, aún en las mejores condiciones, la inversión no se justifique.

*Palabras clave:* EOR, dióxido de carbono, recuperación terciaria, optimización, programación matemática.

## Abstract

**Optimal strategies for carbon dioxide enhanced oil recovery.** This work presents a decision-making tool based on a mixed-integer nonlinear mathematical programming (MINLP) formulation to determine the best operation strategy for Carbon Dioxide Enhanced Oil Recovery (EOR-CO<sub>2</sub>) projects. The work is motivated by the need of a practical tool to decide

whether or not to carry out a deeper analysis on the development of mature oil fields, avoiding the use of sophisticated geologic simulations when there is not enough evidence that the project will be profitable. In this context, our mathematical formulation attempts to find the best operating conditions for an EOR-CO<sub>2</sub> project by maximizing the expected Net Present Value (NPV). The aim is to properly select the wells to be operated as injectors and producers during every time period, to establish the rate of CO<sub>2</sub> to inject into the wells, and plan the well maintenance and conversion tasks in order to maximize productivity. Although the proposed formulation provides general guidelines for the development of mature fields using reliable models to represent the behavior of the reservoirs, it does not pretend to exhaust technical details related to these projects. The main contribution of this work is the definition of strategic directions for the development of EOR-CO<sub>2</sub> in mature fields when the expected NPV is positive, and accurate criteria for discarding cases where, even under the best conditions, the project would be unprofitable.

*Key words:* EOR, carbon dioxide, tertiary recovery, optimization, mathematical programming.

## 1. Introducción

La denominación de yacimientos maduros se emplea, en forma general, para referirse a aquellos reservorios naturales de hidrocarburos en donde la productividad obtenida mediante métodos primarios o secundarios (inyección de agua), ya no es sostenible en términos económicos. Esto es, el caudal de petróleo producido en instancias tradicionales es demasiado bajo. La recuperación mejorada de petróleo (EOR, por sus siglas en inglés) es un concepto que refiere a un conjunto de metodologías o técnicas empleadas en yacimientos maduros, con la finalidad de extender su vida económica y alcanzar una recuperación mayor. Con ese objetivo se busca modificar las propiedades fisicoquímicas de los fluidos remanentes en la formación, de modo de favorecer la recuperación. Mientras que los métodos primarios y secundarios de recuperación permiten obtener entre un 25 y un 45% del petróleo original en sitio (OOIP, por sus siglas en inglés), ciertas técnicas de EOR logran rendimientos de hasta un 20% adicional.

Por su parte, la denominación EOR-CO<sub>2</sub> refiere a un tipo particular de técnicas EOR en la cual se emplea dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como agente de recuperación. Si bien la técnica es conocida, con un importante desarrollo en los Estados Unidos y Canadá, en nuestro país se percibe como una nueva alternativa para aprovechar las reservas disponibles en yacimientos convencionales que no son fácilmente extraíbles mediante métodos primarios y secundarios. El interés por estos métodos surge de su excelente versatilidad en cuanto a las características geológicas y técnicas complementarias del campo donde se puede aplicar, así como también de la necesidad de encontrar una alternativa rentable para las enormes cantidades de CO<sub>2</sub> antropogénico que se emiten al medioambiente. En resumen, la

técnica EOR-CO<sub>2</sub> presenta posibilidades concretas, no sólo para la utilización del CO<sub>2</sub> como agente de recuperación de petróleo, sino también para su captura y secuestro natural.

Si bien muchas de las instalaciones remanentes de la producción secundaria se aprovechan en proyectos de recuperación terciaria con dióxido de carbono (perforaciones, baterías de almacenamiento, instrumental, etc.), existen numerosas inversiones a realizar en una eventual implementación. Éstas están referidas al retrabajo de pozos existentes para su operación con CO<sub>2</sub>, instalaciones para suministrar CO<sub>2</sub> al sitio productivo, plantas de reciclaje y acondicionamiento, perforación de nuevos pozos, caracterización de sitio, equipos de instrumentación y monitoreo, entre otros.

El modelo de programación matemática mixta entera no lineal (MINLP) que se propone en este trabajo constituye una herramienta rigurosa de toma de decisiones para determinar la mejor estrategia de operación de un proyecto EOR-CO<sub>2</sub>, sobre la base de un conjunto de decisiones claves. Para modelar el sistema productivo y predecir su comportamiento se emplean dos modelos sencillos combinados: (a) Modelo de Capacidad-Resistencia (Capacitance-Resistance Model o CRM) [1,2] y (b) Modelo de Flujo Fraccional (Fractional Flow Model o FFM) [3]. Mientras que el método CRM busca representar el comportamiento del reservorio asignando coeficientes de conectividad a cada par de pozos, el modelo FFM intenta predecir la proporción de petróleo en el caudal producido mediante ajustes de datos históricos del yacimiento [4]. Finalmente, el programa matemático planteado asume un carácter técnico-económico y permite evaluar a priori el potencial de un proyecto EOR-CO<sub>2</sub>.

## **2. Definición del problema**

Bajo la premisa de establecer un plan técnico-económico de operación de proyectos EOR-CO<sub>2</sub> maximizando el Valor Actual Neto esperado se definen variables de decisión críticas que buscan: (a) determinar qué pozos de un conjunto dado, incluyendo pozos nuevos y existentes, deben operarse en el proyecto; (b) establecer bajo qué modalidad deben operarse esos pozos, esto es, en modo inyector o productor, y su respectiva capacidad; (c) determinar en qué momento del horizonte conviene comenzar a operar cada uno de los pozos; (d) indicar cuándo es conveniente realizar un cambio de modo de operación en pozos inicialmente operados como productores; (e) cuantificar la tasa óptima de inyección de CO<sub>2</sub> en cada período, para cada pozo inyector; (f) disponer de un programa de mantenimiento preventivo para cada pozo según las frecuencias predeterminadas exigidas por la industria; y (g) definir, en última instancia, si es conveniente o no invertir (luego de profundizar estudios) en el proyecto.

### 3. Hipótesis principales

Algunas de las hipótesis más importantes para el abordaje, formulación y resolución del problema se resumen a continuación:

1. Se asume que los yacimientos sobre los cuales se aplica la herramienta fueron explotados mediante recuperación secundaria (por inyección de agua), de modo que se cuenta con información suficiente para modelar conectividades entre pozos y funciones estimadas de declinación productiva mediante los modelos CRM y FFM.
2. Se supone que los períodos transientes para alcanzar un estado de respuesta estable en pozos productores son irrelevantes para la toma de decisiones. La resolución temporal normalmente adoptada en el modelo involucra varios meses, mientras que los transientes están generalmente en el orden de unos pocos días. Este aspecto consigue una simplificación del modelo CRM, como se explica en la Sección 4.
3. Se asume que la conectividad entre pozos no varía en el tiempo. Esto implica que las líneas de flujo se mantienen a lo largo de todo el proyecto.
4. Se propone un modelo de programación matemática, mixto-entero lineal (MILP), para el hallazgo de una solución inicial. En esta aproximación se plantea una declinación de la productividad independiente del caudal de producción del pozo. Este artificio permite eliminar la no linealidad del problema en una primera instancia de resolución.
5. Tanto los precios de venta del petróleo producido como los de adquisición y suministro del CO<sub>2</sub> son inciertos. Para su pronóstico se supone que todas las compras y ventas se realizan al precio promedio del período anual en el que se efectúan. A su vez, a medida que se obtienen revisiones de pronósticos en el tiempo, el modelo puede adaptarse e ir corrigiendo estrategias.
6. Se asume una tasa de reciclaje de CO<sub>2</sub> fija y parámetros económicos determinísticos (tasa de descuento, costos operativos e inversiones, entre otros).
7. Los caudales producidos e inyectados son incompresibles, lo cual es acertado para fluidos como el petróleo, el agua y el dióxido de carbono en estado supercrítico, a las presiones normales de los reservorios. Sin embargo, pueden existir otros componentes en la mezcla de salida que no revistan esta condición. Se asume que el caudal producido puede evaluarse como una mezcla bifásica petróleo-CO<sub>2</sub> (el volumen de agua producida es bajo).
8. En la práctica, pueden existir más alternativas de inversión en términos de capacidad disponibles para cada pozo. A modo representativo, en este trabajo se consideran dos capacidades posibles para cada modo de operación.

### 4. Metodología empleada

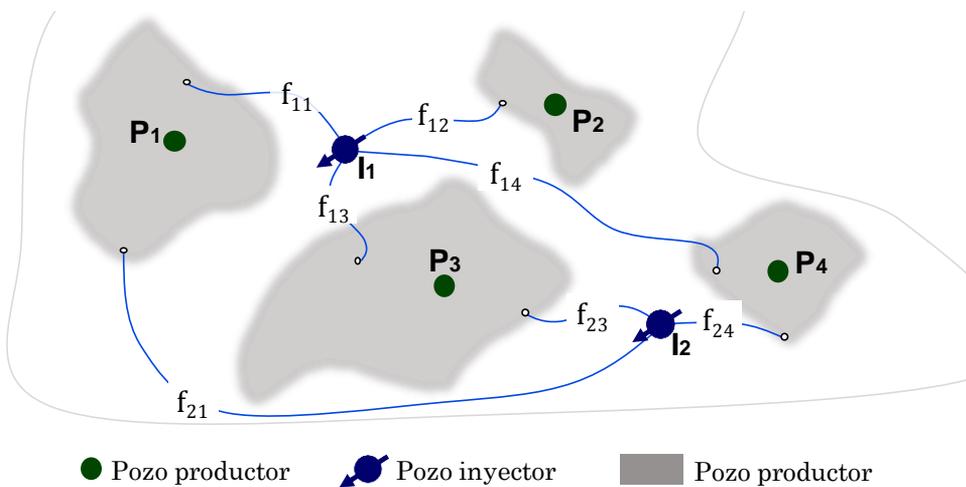
Para el abordaje del problema se formula un modelo de programación matemática mixto entero no lineal (MINLP), buscando un balance adecuado entre

simplicidad de cómputo y rigurosidad en la representación del comportamiento técnico-productivo. Con esta finalidad se integran en la formulación los dos modelos de uso extendido en la industria presentados anteriormente: el modelo Capacitivo-Resistivo (CRM) y el método de Flujo Fraccional (FFM).

El modelo CRM se emplea frecuentemente en el análisis del comportamiento productivo de reservorios en recuperación secundaria y terciaria [5-7]. El mismo utiliza dos parámetros esenciales: una constante de tiempo y un factor de conectividad asociado a cada par de pozos, basados en la respuesta inyección-producción histórica o prevista. El modelo CRM es capaz de lograr muy buenas representaciones del comportamiento con estos dos parámetros, cuyos valores están asociados a la permeabilidad e interacciones propias de la formación geológica que vincula a ambos pozos [2]. Básicamente, se busca predecir qué proporción de la cantidad inyectada en un pozo  $i$  impactará en el flujo de salida de un determinado pozo productor  $j$  [8]. La conectividad entre cada par de pozos hace referencia a la fracción del volumen inyectado en  $i$  que fluye hacia el área de drenaje de  $j$  en estado estacionario, y se denota con  $f_{i,j}$ . La constante de tiempo  $\tau_j$  refiere al período transiente necesario para que el productor  $j$  responda a la inyección y alcance el estado estacionario. Típicamente, las proporciones de flujo que se desplazan desde un inyector hacia los productores totalizan 100% en un sistema cerrado, o a veces menos, si existen fugas en el sistema tales como acuíferos conectados, fallas o trampas [9]. El concepto del parámetro  $f_{i,j}$  puede visualizarse en la Figura 1. Las Ecuaciones 1a y 1b presentan las condiciones que pesan sobre los coeficientes  $f_{i,j}$ .

$$f_{i,j} \geq 0 \quad \forall i \in I, j \in J \quad (1a)$$

$$\sum_{j \in J} f_{i,j} \leq 1 \quad \forall i \in I \quad (1b)$$



**Fig. 1.** Conceptualización de conectividad entre pozos inyectores y áreas de drenajes de pozos productores.

En cuanto a la constante de tiempo  $\tau_j$ , la industria sugiere que los tiempos de respuesta de un pozo productor van desde los 7 a los 30 días. En este trabajo se propone una discretización semestral del horizonte de evaluación, cuya extensión se fija en 10 años. Por ende, los tiempos de estado transiente, donde el volumen producido en un pozo productor crece gradualmente hasta alcanzar el volumen de producción a estado estacionario, pueden resultar irrelevantes y complejizar computacionalmente el modelo en aspectos cuya contribución resultaría insignificante. En este sentido, de la ecuación principal de CRM (Ecuación 2a) puede obtenerse una simplificación razonable (Ecuación 2b) al evaluar el valor absoluto del exponente del número de Euler como suficientemente grande.

$$QT_{j,t} = QT_{j,t_0} e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau_j}} + \left(1 - e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau_j}}\right) \sum_{i \in I} f_{i,j} QI_{i,t} \quad \forall j \in J, t \in T \quad (2a)$$

$$QT_{j,t} = \sum_{i \in I} f_{i,j} QI_{i,t} \quad \forall j \in J, t \in T \quad (2b)$$

Siendo  $QT_{j,t}$  el caudal total producido por el pozo productor  $j$  en el período semestral  $t$ ;  $QI_{i,t}$  el caudal total inyectado en el pozo productor  $i$  en el período semestral  $t$ ;  $\tau_j$  la constante de tiempo del pozo productor  $j$  expresada en las mismas unidades que  $t$  y  $f_{i,j}$  el factor de conectividad entre el pozo inyector  $i$  y el pozo productor  $j$ .

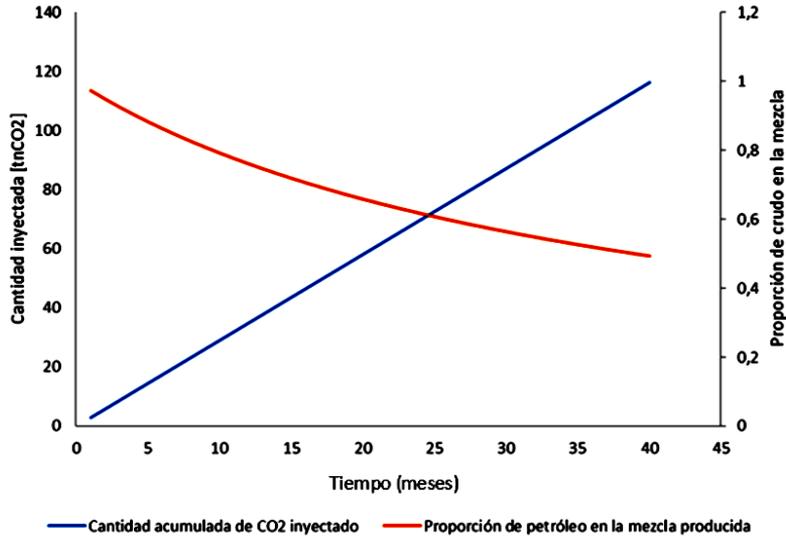
De esta manera, el modelo CRM puede reducirse, para este caso particular, a la estimación de un único parámetro  $f_{i,j}$  referido a la conectividad entre pozos. El ajuste de este parámetro puede realizarse, con muy buenos resultados, mediante información histórica de la operación del yacimiento [2].

Por su parte, el método FFM presenta una forma de predecir la proporción de petróleo en el caudal volumétrico de un pozo productor  $j$ , tomando como referencia el volumen inyectado que ha alcanzado a dicho productor hasta el momento. Para ello, se asume que la mezcla de salida en un productor se compone de dos fases incompresibles, y se ajustan dos parámetros típicos para cada pozo  $j$ . Más específicamente, los parámetros  $a_j$  y  $b_j$  permiten modelar la reducción de la proporción de crudo en el caudal de salida a medida que la producción acumulada se incrementa, tal como se desprende de las Ecuaciones 3a y 3b,

$$Qoil_{j,t} = \frac{QT_{j,t}}{1 + a_j CGI_{j,t}^{b_j}} \quad \forall j \in J, t \in T \quad (3a)$$

$$CGI_{j,t} = \sum_{t' < t} \sum_{i \in I} f_{i,j} QI_{i,t'} \quad \forall j \in J, t \in T \quad (3b)$$

En dichas ecuaciones, la variable  $Qoil_{j,t}$  representa el caudal de petróleo producido por el pozo productor  $j$  en el período semestral  $t$ , mientras que la variable  $CGI_{j,t}$  refiere al caudal volumétrico acumulado de  $CO_2$  que alcanzó al productor  $j$  hasta el período semestral  $t$ . La Figura 2 ejemplifica la evolución de la proporción de petróleo en el caudal de salida de un pozo de recuperación terciaria ante una inyección a tasa constante, esto es, incrementando la variable  $CGI_{j,t}$  en forma lineal.



**Fig. 2.** Ejemplo FFM: evolución hiperbólica de la proporción de petróleo en el caudal de salida ante una acumulación lineal de  $CO_2$  alcanzando al pozo productor.

Es de desatacar que ambos modelos (CRM y FFM), con modificaciones menores, se integran a la formulación matemática propuesta mediante el concepto de arco. La entidad “arco”  $i$ - $j$  constituye una abstracción que vincula a dos pozos  $i$  y  $j$ , y se modela mediante una variable binaria que se activa cuando estos pozos operan como inyector y productor, respectivamente. Estas relaciones se establecen en las Ecuaciones 4a, 4b y 4c.

$$XArc_{i,j,t,ci} \geq \sum_{cp \in CP} Pr_{j,t,cp} + Iny_{i,t,ci} - 1 \quad \forall i \in I, j \in J, t \in T, ci \in CI \quad (4a)$$

$$\sum_{ci \in CI} XArc_{i,j,t,ci} \leq \sum_{cp \in CP} Pr_{j,t,cp} \quad \forall i \in I, j \in J, t \in T \quad (4b)$$

$$XArc_{i,j,t,ci} \leq Iny_{i,t,ci} \quad \forall i \in I, j \in J, t \in T, ci \in CI \quad (4c)$$

$XArc_{i,j,t,ci}$  es una variable binaria cuyo valor es igual a 1 si los pozos  $j$  e  $i$  operan como productor e inyector (este último con capacidad  $ci$ ) respectivamente, en el semestre  $t$ . Por su parte, la variable binaria  $Iny_{i,t,ci}$  toma

valor 1 si el pozo  $i$  se opera como inyector en el semestre  $t$  con capacidad  $ci$ . Finalmente, la variable binaria  $Pr_{j,t,cp}$  adopta valor 1 si el pozo  $j$  se opera como productor en el semestre  $t$ , con capacidad  $cp$ .

Mediante la Ecuación 5 se indica que el caudal volumétrico fluyendo entre pozos queda restringido a la proporción prevista para esa dirección según el modelo CRM. Sobre la base del mismo modelo, la cantidad a inyectar en un determinado un pozo  $i$  se limita de acuerdo con la cantidad de pozos productores conectados al mismo, según la Ecuación 6. Esto es relevante ya que habiendo pozos a través de los cuales no pueda fluir el caudal inyectado, la presión no debería crecer en forma ilimitada, sino ajustarse a la presión máxima admitida para el reservorio. Esta representación guarda una fidelidad razonable con situaciones prácticas.

$$QTArc_{i,j,t} \leq f_{i,j} QI_{i,t} \quad \forall i \in I, j \in J, t \in T, i \neq j \quad (5)$$

$$QI_{i,t} \leq \sum_{ci \in CI} \left( CapI_{ci} \sum_j f_{i,j} XArc_{i,j,t,ci} \right) \quad \forall i \in I, t \in T \quad (6)$$

En las ecuaciones anteriores, la variable  $QTArc_{i,j,t}$  representa el caudal volumétrico que fluye entre los pozos  $i$  y  $j$  durante el período  $t$ , mientras que el parámetro  $CapI_{ci}$  refiere a la capacidad de inyección en unidades de volumen por unidad de tiempo para la denominación  $ci$ .

Existen otras ecuaciones que restringen la circulación a través de un arco o área de drenaje al único caso en que la binaria asociada esté activa (Ecuación 7), y redistribuyen los flujos cuando no todos los pozos productores que tienen algún grado de conectividad con un determinado inyector están operando (Ecuación 8). Por su parte, las Ecuaciones 9 y 10 se encargan de modelar la declinación productiva que sufren los arcos a causa de su operación histórica, entre otras ecuaciones que modelan aspectos técnicos y contribuyen a la representación productiva del campo.

$$QTArc_{i,j,t} \leq CapMAX \sum_{ci \in CI} XArc_{i,j,t,ci} \quad \forall i \in I, j \in J, t \in T \quad (7)$$

$$QTArc_{i,j,t} f_{i,i'} \leq QTArc_{i,i',t} f_{i,j} + CapMAX \sum_{cp \in CP} (2 - Pr_{i',t,cp} - Pr_{j,t,cp}) \quad (8)$$

$$\forall (i, i') \in I, j \in J, t \in T, i \neq i' \neq j$$

$$CGIJ_{i,j,t} \geq \sum_{t' < t} QTArc_{i,j,t'} + \sum_{t' < t} QTArc_{j,i,t'} \quad \forall i \in I, j \in J, t \in T \quad (9)$$

$$QoilArc_{i,j,t} \leq \frac{QTArc_{i,j,t}}{1 + a_j CGIJ_{i,j,t}^{b_j}} \quad \forall i \in I, j \in J, t \in T \quad (10)$$

En forma análoga a la variable  $CGI_{i,t}$ , la variable  $CGIJ_{i,j,t}$  representa el volumen acumulado de  $CO_2$  inyectado en el pozo  $i$  que alcanzó al productor  $j$  hasta el período  $t$ .

Es importante destacar que la Ecuación 10 representa la declinación hiperbólica de productividad que se observa cuando se analizan datos de producción de pozos en EOR. Dicha ecuación, esencialmente derivada del modelo FFM, determina que la formulación matemática sea de tipo no lineal. Sin embargo, puede realizarse una aproximación lineal conservadora para obtener una primera solución y así reducir considerablemente los tiempos de cómputo en la resolución del problema. Tal abordaje consiste en suponer que cada pozo seleccionado como productor obtiene un volumen de fluido máximo constante, impulsado por los arcos que lo vinculan con pozos inyectoros. De esta manera, se convierte la dependencia volumétrica de la productividad de un pozo en una dependencia temporal, asumiendo que en cada pozo la proporción de petróleo se reduce en el tiempo del mismo modo en que lo haría produciendo a máxima capacidad, comenzando en el momento en que inicia su operación.

Finalmente, dado que la herramienta de optimización pretende decidir sobre la conveniencia de invertir en un proyecto EOR- $CO_2$ , se propone maximizar una función objetivo de carácter económico: el Valor Actual Neto (VAN) del proyecto, definido en la Ecuación 11.

$$Max \quad VAN = -I_0 EOR + \sum_{k \in K} \frac{FC_k}{(1+r)^k} \quad (11)$$

En la función objetivo, el parámetro  $I_0$  refiere a la inversión inicial requerida para emprender el proyecto, mientras que la variable  $FC_k$  representa el flujo de caja correspondiente al período anual  $k$ . Por su parte, la variable binaria  $EOR$  toma valor 1 sólo en caso de que se decida ejecutar el proyecto. Por lo tanto, maximizar la función objetivo presentada en (11) implica maximizar la variable  $FC_k$  cuya conformación vincula aspectos técnicos y económicos del proyecto. Cada flujo de caja está directamente relacionado a los ingresos, costos fijos, costos variables e inversiones asociados al proyecto. Los ingresos se calculan en forma directa mediante la producción de petróleo y el precio promedio para cada período anual  $k$  (Ecuación 12).

$$Ing_k = \sum_{i \in I} \sum_{t \in U(k)} Qoil_{i,t} Poil_k \quad \forall k \in K \quad (12)$$

En la Ecuación 12, la variable  $Ing_k$  da cuenta de los ingresos previstos para el año  $k$ ,  $Poil_k$  es un parámetro que refiere al precio promedio pronosticado para el año  $k$ , y  $U(k)$  es el subconjunto de semestres contenidos en el año  $k$ .

Adicionalmente, la formulación incluye restricciones de naturaleza económica que por cuestiones de simplificación no se presentan en el trabajo. Los costos fijos se modelan en función de la cantidad de pozos operando en cada período, mientras que los costos variables se calculan de acuerdo con la cantidad de CO<sub>2</sub> adquirida, la cantidad de CO<sub>2</sub> reciclada, y los caudales producidos de cada componente de la mezcla (petróleo + CO<sub>2</sub>) que deben transportarse, separarse y eventualmente almacenarse. Las inversiones, por otra parte, toman en consideración desembolsos vinculados al retrabajo de pozos existentes para su operación en EOR, la conversión de pozos productores a inyectores que puedan sugerirse, la caracterización inicial del sitio, la instrumentación de instalaciones, los equipos de acondicionamiento de CO<sub>2</sub> de acuerdo con los volúmenes previstos para la operación, la perforación y terminación de pozos nuevos, entre otros.

Por otra parte, se incluyen inversiones diferenciadas en el modelado de pozos productores e inyectores en términos de capacidad. Se asumen diferentes capacidades posibles para el equipamiento de operación, y la existencia de cierta economía de escala aprovechable. Dicho de otro modo, la inversión en capacidades mayores reduce los costos operativos e inversiones por unidad producida.

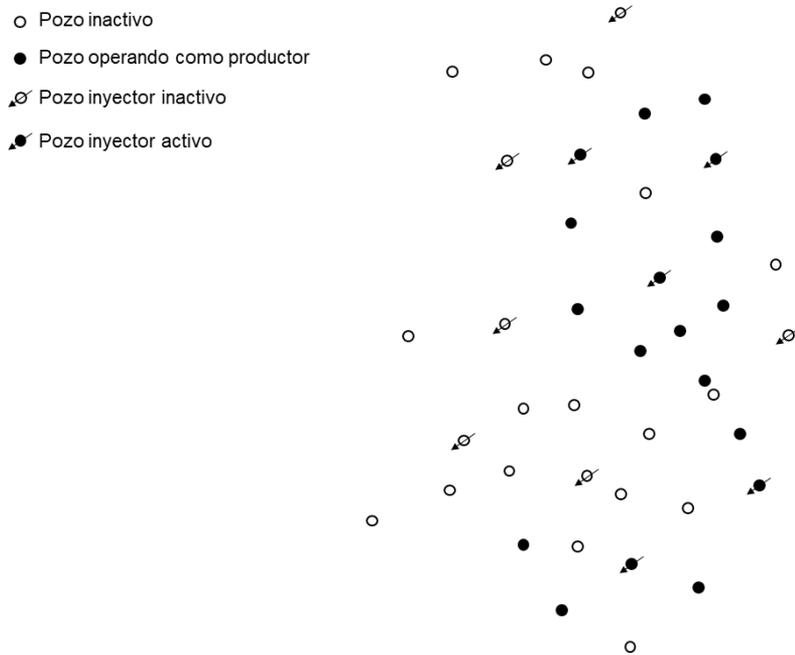
De esta manera, y combinando las decisiones sobre múltiples variables críticas, se pretende maximizar el valor esperado del proyecto EOR-CO<sub>2</sub> y definir sobre la conveniencia de invertir en la estrategia.

## 5. Caso de estudio

A modo ilustrativo, la formulación matemática propuesta se ha aplicado a un caso de estudio real, en un yacimiento localizado en la provincia de Mendoza, Argentina. El área de reserva evaluada está constituida por dos regiones diferenciadas como Sur y Norte, que están en operación desde el año de su descubrimiento, en 1954. La región Sur, por un lado, debido a sus características, continúa en operación mediante métodos primarios, mientras que la región Norte es actualmente operada mediante inyección de agua salada de formación.

La región Norte es de particular interés para la aplicación de la herramienta desarrollada. Su factor de recuperación actual, debido a la aplicación de técnicas secundarias, alcanza el 14,5%, con una recuperación económica prevista inicialmente en 14,9%. Se observa, en efecto, una alta proporción de agua en los caudales producidos, pudiendo catalogarse esta área de reserva como de alta

maduración. Esto es, un área de reserva de especial interés para la formulación de técnicas EOR que permitan extender su vida útil. La producción actual del yacimiento es considerablemente baja, con 18 pozos activos, de los cuales 5 son inyectores y 13 productores, y se encuentra actualmente operando bajo un esquema similar al que se muestra en la Figura 3.

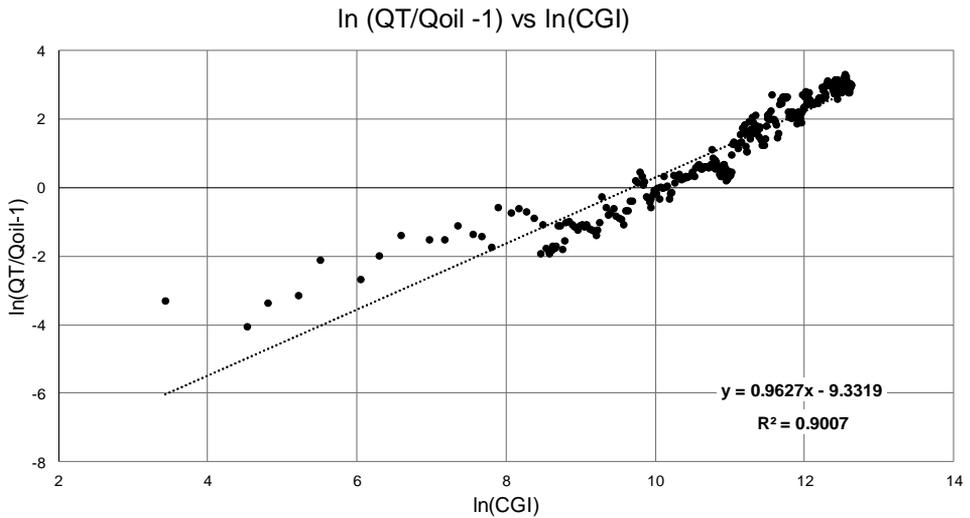


**Fig. 3.** Disposición actual de pozos en la región Norte del yacimiento testigo.

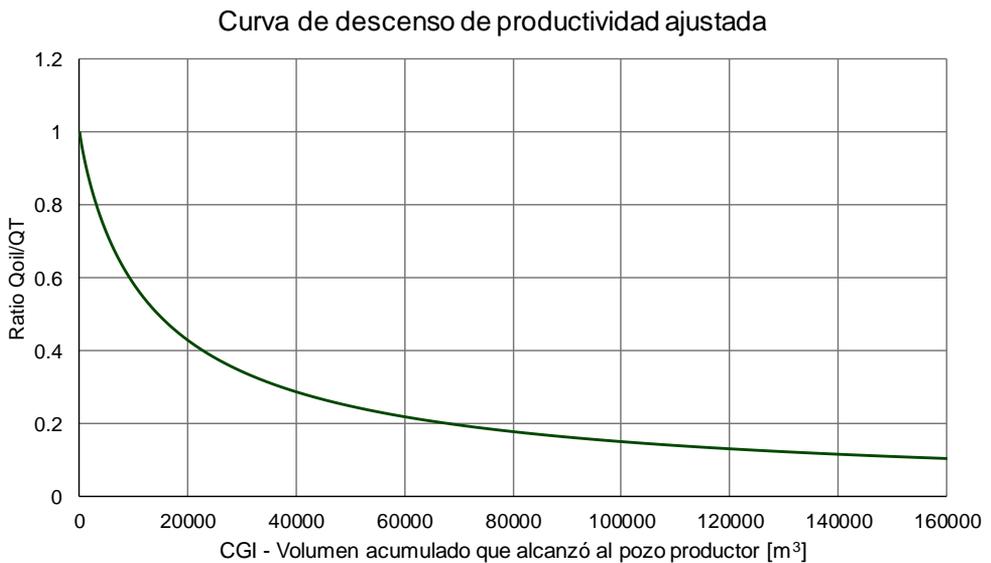
Para resolver el problema se cuenta con la historia de producción del área de reserva, así como de cada uno de los pozos que fueron utilizados alguna vez. Estos datos se emplean para estimar los parámetros principales del modelo FFM. Para ello, se opera algebraicamente sobre la expresión 3a, obteniendo la Ecuación 13.

$$\ln\left(\frac{QT_{j,t}}{Q_{oilj,t}} - 1\right) = \ln(a_j) + b_j \ln(CGI_{j,t}) \quad \forall j \in J, t \in T \quad (13)$$

Bajo la forma matemática de la Ecuación 13, y utilizando los datos históricos, se emplean regresiones lineales para obtener los valores de los parámetros  $a_j$  y  $b_j$  que mejor se ajustan al comportamiento de cada uno de los pozos que alguna vez operaron como productores. De este modo, se logra estimar la curva característica de decrecimiento de productividad, tal como se muestra en las Figuras 4a y 4b. El procedimiento no se aplica a pozos que ya han operado como inyectores, dado que éstos no pueden revertir su modo de operación.

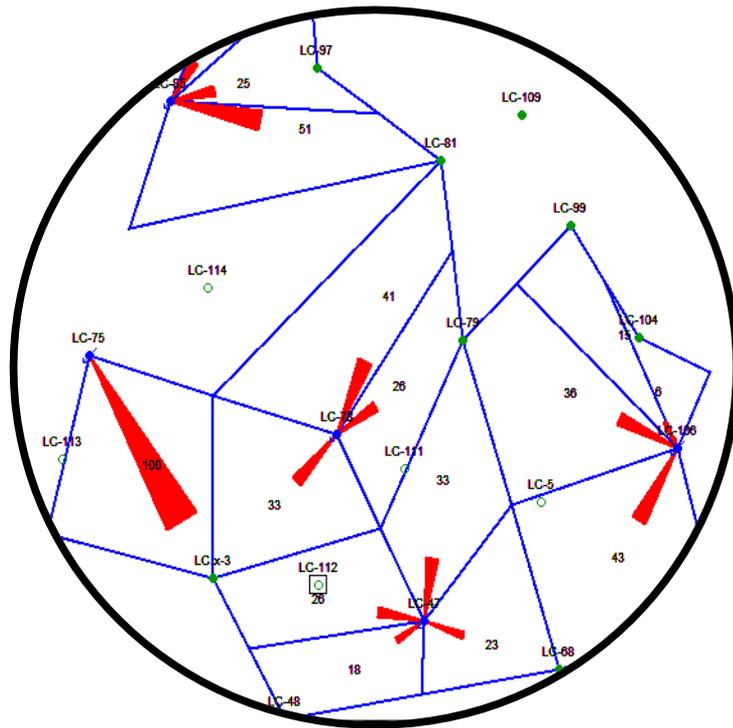


**Fig. 4a** Ajuste lineal realizado sobre la base de información productiva histórica de un pozo productor



**Fig. 4b** Curva característica de productividad, estimada para el pozo de la Fig. 4a

Por su parte, los coeficientes de conectividad entre pozos también se obtienen a partir de información histórica. Para ello se emplea un software específico de visualización y análisis de reservorios que permite estimar las líneas de flujo para las perforaciones ya realizadas, ajustando los datos históricos disponibles y consiguiendo una representación de mallas fidedigna. Este procedimiento permite obtener los valores estimados de proporciones de flujos ( $f_{i,j}$ ) entre cada par de pozos, tal como se muestra en la Figura 5.



**Fig. 5.** Construcción de mallas y cálculo de proporciones de flujos entre pozos, sobre la base de datos históricos.

La Figura 5 constituye una representación del concepto de conectividad mediante vectores. Un vector de mayor módulo indica una mayor proporción de flujo dirigida en esa dirección, ante una eventual inyección en el nodo donde éste se origina.

Estos procedimientos permiten obtener los coeficientes asociados a cada par de pozos existentes, así como los respectivos parámetros del método FFM para aquellos pozos que puedan convertirse en productores. Una vez fijados los parámetros técnicos del modelo y recopilados los parámetros económicos, se pueden emplear técnicas de pronósticos para predecir el comportamiento de precios a futuro. Para ello, se optó por emplear suavización exponencial doble. Sin embargo, es necesario destacar que el carácter errático de los precios internacionales de petróleo podría hacer necesaria la revisión de los pronósticos período a período y ajustar la estrategia de operación que sugiere la herramienta [10].

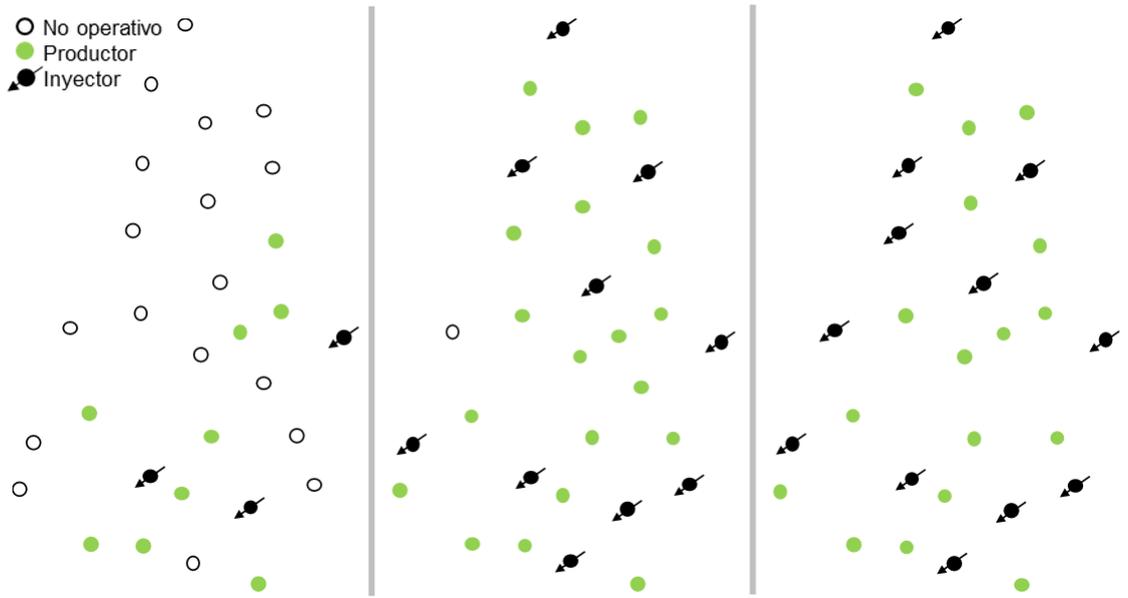
La formulación matemática del caso de estudio testigo antes descrito se implementa en la plataforma de modelado algebraico GAMS [11], y se resuelve utilizando el algoritmo CPLEX. El modelo comprende más de 90.000 ecuaciones y 50.000 variables, de las cuales 28.000 son discretas. Su resolución insume gran cantidad de tiempo de CPU, superando las 36 horas de cálculo en una PC Intel Core i7 4800MQ, 32 GB de RAM y GPU NVIDIA Quadro K3100M.

La mejor solución encontrada para el caso testigo indica que el proyecto no debería ejecutarse si los precios del crudo se mantienen en niveles inferiores a los 95 dólares por barril. En esas condiciones, no hay estrategia de operación posible bajo la técnica de recuperación EOR-CO<sub>2</sub> que garantice su viabilidad económica.

Se propone entonces un artilugio para analizar exhaustivamente los resultados que habría arrojado el modelo en caso de que la solución indicara la conveniencia de ejecutar el proyecto de recuperación terciaria para el área de reserva bajo estudio. Más precisamente, para visualizar la estrategia óptima sugerida por la herramienta de decisión en caso de que el proyecto fuera rentable, se activa la variable binaria que decide por la ejecución del proyecto, forzándola a tomar valor igual a 1. En este caso, el tiempo insumido para la resolución del modelo MILP es de 133.685 segundos de CPU. Los resultados productivos son, en efecto, muy alentadores, previéndose una producción adicional de aproximadamente un 10% del OOIP para 10 años de operación en EOR-CO<sub>2</sub>. Esto es, en forma comparativa, un 10% más de lo que se obtuvo por producción secundaria en 10 años, y un 90% más respecto a la producción primaria extraída en un período similar. Sin embargo, en términos económicos, esta alta productividad no es suficiente para compensar las inversiones requeridas, motivo por el cual la solución original sugiere no emprender el proyecto.

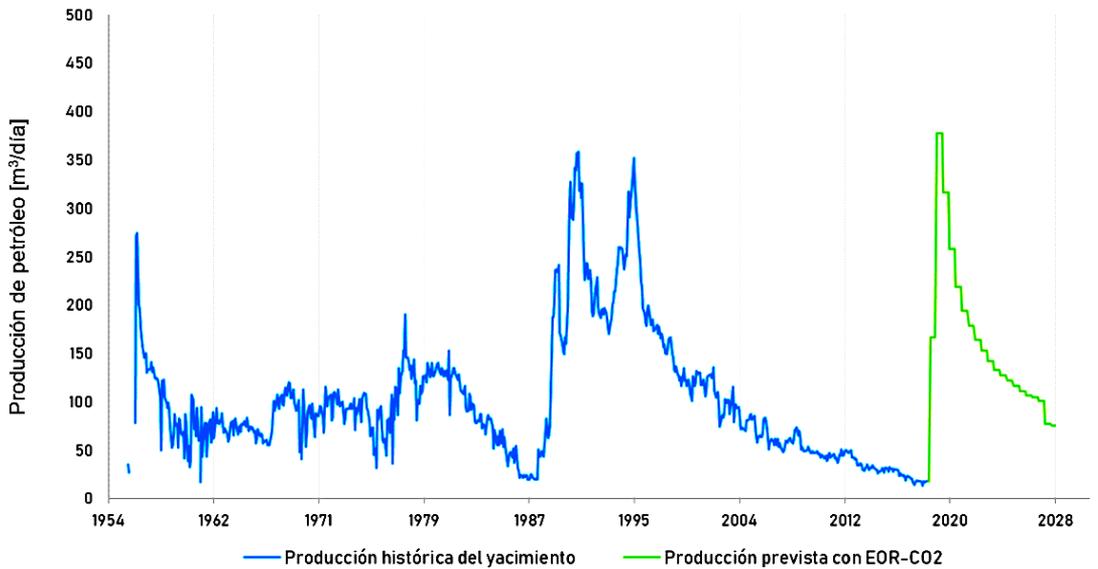
En la Figura 6 pueden apreciarse tres momentos diferenciados del horizonte temporal que muestran cómo evoluciona la operación de pozos diagramada por la herramienta, bajo la hipótesis de forzar la ejecución del proyecto EOR. Una primera observación sugiere que los precios iniciales del crudo, un tanto bajos, podrían postergar las inversiones productivas hacia momentos en donde se prevé una mayor rentabilidad económica. Esto es coherente con la importancia temporal de los ingresos y las erogaciones. Tanto los desembolsos como las recaudaciones impactan de mayor manera en el VAN cuanto más recientes son. Esto implica que realizar inversiones muy elevadas en los primeros períodos, en donde los ingresos podrían verse afectados por bajos precios del crudo, no sería razonable. Por lo anterior, tanto las inversiones como la producción se postergan a la espera de contextos más favorables.

Por otra parte, la posibilidad de cambiar el modo de operación de ciertos pozos productores a inyectores hacia el final del horizonte sugiere un agotamiento de recursos en las inmediaciones de dichos pozos y la necesidad de aprovechar otros vínculos que podrían ser más rentables.



**Fig. 6.** Disposición de pozos y modo de operación en los periodos semestrales 1, 10 y 20, respectivamente.

La Figura 7 muestra una estimación de la reactivación productiva del yacimiento bajo la modalidad EOR. La curva verde representa una proyección de la producción de petróleo luego de la implementación del proyecto, con las variables de decisión fijadas en valores óptimos.



**Fig. 7.** Evolución productiva EOR-CO<sub>2</sub> prevista para el yacimiento a partir de optimizar variables críticas del proyecto.

## 6. Conclusiones

Como corolario de este trabajo se puede afirmar que la herramienta de programación matemática desarrollada configura una forma original y rigurosa de abordar decisiones críticas en proyectos de recuperación mejorada de petróleo con CO<sub>2</sub>. El mayor aporte de la formulación propuesta radica en arrojar resultados a priori acerca de la conveniencia de seguir explorando técnicas avanzadas de producción, todo esto sin involucrar modelos detallados de simulación geológica de reservorios, de elevado consumo de tiempo y recursos. Respuestas positivas de la herramienta podrían dar sustento a análisis más profundos, mientras que resultados desalentadores permitirían descartar proyectos no rentables muy rápidamente.

En casos en los cuales la decisión sea no invertir en EOR-CO<sub>2</sub>, los resultados podrían inducir a planificadores y analistas de proyectos a evaluar la iniciativa de manera diferente y testear la validez de nuevas estrategias. Por ejemplo, podría evaluarse la integración de diferentes proyectos que compartan inversiones en infraestructura, tales como yacimientos maduros en regiones cercanas, cuya productividad pueda ser potenciada con técnicas EOR. Promover resultados sinérgicos para reducir el nivel de emisiones de la propia industria con un fin productivo, que permita no sólo obtener ganancias sino también ahorros en penalidades o multas, podría ser la clave para volver rentables estas iniciativas.

En síntesis, la propuesta desarrollada ha permitido poner a disposición una herramienta ágil para la toma de decisiones, en la etapa de pre-inversión de proyectos EOR-CO<sub>2</sub>.

Si bien los resultados para el caso de estudio testigo se obtienen en tiempos de cómputo aceptables, las líneas generales de mejora sugieren reducir el uso de CPU, intentado aproximar de mejor manera funciones de producción y lógicas de representación del problema. Se espera luego incorporar elementos estocásticos y de escenarios al análisis [10], y en última instancia extender el concepto a herramientas análogas para otros métodos EOR.

## Agradecimientos

Agradecemos el financiamiento recibido de parte del CONICET y la Fundación YPF a través del proyecto PIO 13320150100009CO y de la Universidad Nacional del Litoral a través del proyecto CAI+D 2016-101. También agradecemos a la empresa YPF S.A. por los datos provistos para el caso testigo abordado en la Sección 5.

### **Nomenclatura**

*Conjuntos*

*CI*: capacidades posibles para pozos inyectoros

*CP*: capacidades posibles para pozos productores

$I \equiv J$ : pozos existentes o nuevos, con ubicación predefinida

*K*: períodos anuales

*T*: períodos semestrales

$U(k)$ : períodos semestrales contenidos en el año  $k$

### *Parámetros*

$a_j$ : coeficiente de declinación inicial de productividad asociado al pozo  $j$

$b_j$ : exponente de declinación de productividad asociado al pozo  $j$

$CapI_{ci}$ : caudal máximo de inyección de CO<sub>2</sub> para la capacidad  $ci$

$CapMAX$ : caudal máximo absoluto en unidades de volumen por semestre

$f_{i,j}$ : coeficiente de conectividad asociado a un par de pozos  $i-j$

$I_0$ : inversión inicial requerida por el proyecto

$Poil_k$ : precio promedio del barril de petróleo pronosticado para el período  $k$

$r$ : tasa de descuento del capital para evaluar el proyecto

$\tau_j$ : constante de tiempo asociada al estado transiente del pozo  $j$

### *Variables*

$CGI_{j,t}$ : volumen acumulado de CO<sub>2</sub> que alcanzó al pozo  $j$  hasta el semestre  $t$

$CGI_{i,j,t}$ : cantidad total de CO<sub>2</sub> inyectada en  $i$  que alcanzó al pozo productor  $j$  hasta el semestre  $t$

$EOR$ : variable binaria que indica la conveniencia de continuar explorando la iniciativa de recuperación terciaria con CO<sub>2</sub>

$FC_k$ : flujo de caja correspondiente al período  $k$

$Ing_k$ : Ingresos económicos correspondientes al período  $k$

$Iny_{i,t,ci}$ : variable binaria que indica que el pozo  $i$  opera como inyector, con capacidad  $ci$ , durante el semestre  $t$

$Pr_{j,t,cp}$ : variable binaria que indica que el pozo  $j$  opera como productor, con Capacidad  $cp$ , durante el semestre  $t$

$QI_{i,t}$ : volumen de CO<sub>2</sub> inyectado en el pozo  $i$  durante el semestre  $t$

$QoilArc_{i,j,t}$ : cantidad de petróleo que fluye a través del vínculo entre los pozos  $i$  y  $j$  durante el semestre  $t$

$Qoil_{j,t}$ : volumen de petróleo producido por el pozo  $j$  durante el semestre  $t$

$QTArc_{i,j,t}$ : volumen total que circula entre los pozos  $i$  y  $j$  durante el semestre  $t$

$QT_{j,t}$ : volumen total producido por el pozo  $j$  durante el semestre  $t$

$XArc_{i,j,t,ci}$ : variable binaria que indica que los pozos  $i$  y  $j$  operan como inyector, con capacidad  $ci$ , y como productor, respectivamente, en el semestre  $t$

$VAN$ : Valor actual neto del proyecto

## Referencias

- [1] M. Algharaib & N. A. Al-Soof, *Petrol. Sci. Technol.* **28**, 198 (2012).
- [2] Q. Tao & S. L. Bryant, *SPE Journal* **20**, 5 (2015).
- [3] S. E. Eshraghi, M. R. Rasaei & S. Zendenhboudi, *J. Nat. Gas Sci. Engn.* **32**, 304 (2016).
- [4] A. Jamali & A. Ettehadtavokkol, *Petrol. Explorat. Develop.* **44**, 132 (2017).
- [5] A. Albertoni & L. Lake, *SPE Reservoir Evaluat. & Engn.* **6**, 6 (2003).
- [6] P. H. Gentil, *The use of multilinear regression models in patterned waterfloods: physical meaning of the regression coefficients*, University of Texas, Austin (MSc Thesis), 2005.
- [7] K. Lee, A. Ortega, A. Ghareloo & I. Ershaghi, *SPE Reservoir Evaluat. Engn.* **14**, 433 (2011).
- [8] W. Wang, T. W. Patzek & L. W. Lake, SPE paper 146366, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2011.
- [9] M. Soroush, D. Kaviani & J. L. Jensen, *J. Petrol. Sci. Engn.* **122**, 616 (2014).
- [10] M. G. Drouven, D. C. Cafaro, & I. E. Grossmann, *Amer. Instit. Chem. Engn. J.* **62**, 4297 (2017).
- [11] A. Brooke, D. Kendrick, A. Meeraus & R. Raman. GAMS - A User's Guide. GAMS Development Corporation: Washington, DC, 2006.

*Manuscrito recibido el 6 de abril 2019.  
Aceptado el 26 de abril de 2019.*

**IV**  
**COMUNICACIONES DE ACADÉMICOS**

## COBALTO: UN ELEMENTO CRÍTICO Y ESTRATÉGICO

*Enrique J. Baran*

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

### Resumen

Se presentan los aspectos más importantes de la química del cobalto, comenzando con una breve introducción histórica y con algunos comentarios de los depósitos de cobalto en nuestro país así como sobre su presencia en sistemas biológicos. A continuación se discute la obtención y las principales propiedades del metal, presentando luego sus compuestos más importantes, incluyendo sus complejos de coordinación y compuestos organometálicos. Luego se analizan sus aplicaciones y usos más importantes, enfatizando especialmente su utilización en las nuevas tecnologías energéticas.

*Palabras clave:* Cobalto; descubrimiento; minerales de cobalto en Argentina; cobalto en sistemas biológicos; obtención y propiedades del metal; compuestos más importantes; complejos de coordinación del cobalto; usos y aplicaciones; nuevas tecnologías energéticas.

### Abstract

**Cobalt: A new strategic element.** The most important aspects of the chemistry of cobalt are presented, beginning with a brief historical introduction and with some comments of cobalt deposits in our country and with its presence in biological systems. Also, the preparation and principal properties of the metal and of its most important compounds, including coordination complexes and organometallic compounds are discussed. Finally, the applications and most important uses of the element are analyzed, with particular emphasis on its applications in the new energy-related technologies.

*Key words:* Cobalt; discovery; cobalt minerals in Argentina; cobalt in biological systems; isolation and properties of the metal; most important compounds; coordination compounds of cobalt; uses and applications; new energy-related technologies.

### Introducción

En un artículo reciente analizamos el posible potencial estratégico del vanadio por su creciente relación con las nuevas tecnologías energéticas [1]. En este trabajo hemos realizado un estudio similar para el cobalto, otro elemento metálico

que está generando creciente interés y ganando importancia en este campo, a tal punto que recientemente se ha dicho de él, que es el “Rey de los Metales Críticos” [2].

El tema, incluso, ha adquirido ya una cierta trascendencia en los medios de comunicación y también la prensa escrita de nuestro país comienza a reflejar ese interés (ver p.ej. [3,4]).

A pesar de que el mercado mundial del cobalto es relativamente pequeño, cada día gana más relevancia estratégica. En 2017 la producción mundial fue de 123.000 toneladas y el 50% fue destinado a la fabricación de baterías recargables. El principal productor mundial es la políticamente inestable República Democrática del Congo, que concentra un 52% del mercado con una producción de 64.000 toneladas durante 2017, muy por delante de otros productores que apenas alcanzan a sobrepasar las 5.000 toneladas anuales.

Uno de los principales productores privados del mundo es el grupo minero suizo *Glencore*, que controla dos grandes yacimientos en el Congo y que a mediados de 2017 firmó un acuerdo de cuatro años con el fabricante chino de baterías *Contemporary Amperex Technology* (CATL) para suministrarle 20.000 toneladas de cobalto. Vale agregar que la principal potencia mundial en cobalto refinado es precisamente China, que refinó 45.000 toneladas en 2016 y por su parte las baterías chinas CATL tendrán como principal destino los automóviles eléctricos que tiene previsto fabricar la empresa Volkswagen en los próximos años [3].

Por otra parte *Glencore* tiene como objetivo duplicar su producción de cobalto en 2020, llegando hasta 39.000 toneladas, para satisfacer el aumento de la demanda, aspirando a controlar el 40% del mercado a partir de 2019. También está en negociaciones con los grupos Tesla y Apple para abastecerlos en forma directa. Evidentemente, el escenario futuro consistirá en que los fabricantes de baterías eléctricas y de automóviles, junto a las grandes empresas tecnológicas, seguirán invirtiendo en acumular cobalto en los próximos años para mitigar los riesgos de suministro. De esta manera, los acuerdos que están firmando *Glencore* y otros productores con los fabricantes serán la práctica habitual y mantendrán el precio del cobalto en niveles elevados [3].

Otro artículo periodístico de difusión muy interesante sobre el cobalto, su geoquímica, química y aplicaciones más importantes, fue publicado en 2017 por el brillante y reconocido científico argentino Ricardo N. Alonso en el periódico salteño *El Tribuno*. Esta publicación ilustra acerca del descubrimiento del elemento, sus depósitos naturales más importantes, incluyendo los argentinos, así como sus propiedades químicas y físicas más notables, enfatizando luego la multiplicidad de sus posibles y variadas aplicaciones [4].

## 1. Aspectos generales de la Química del cobalto

### 1.1. Datos básicos

El cobalto es un metal de la primera serie de transición, ubicado en el grupo 9 de la Tabla Periódica de los Elementos. Su número atómico es  $Z = 27$  y su estructura electrónica  $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ . Posee un solo isótopo natural estable ( $^{59}\text{Co}$ ). Su peso atómico es de 58,9332. Su radio metálico (coordinación 12) es de 1,25 Å y su densidad es 8,90 g/cm<sup>3</sup>; su punto de fusión es de 1495 °C y el de ebullición 3100 °C [5]. A temperatura ambiente su estructura es un empaquetamiento hexagonal compacto ( $\alpha$ -Co), a temperaturas por encima de 417 °C la estructura cúbica compacta pasa a ser la modificación más estable ( $\beta$ -Co) [6]. Es uno de los tres metales magnéticos existentes en la naturaleza (los otros dos son hierro y níquel).

### 1.2. Breve historia de su descubrimiento

Desde el punto de vista histórico, el descubrimiento del cobalto tiene el interés de haber sido el primer metal no conocido en la Antigüedad que pudo ser aislado y caracterizado. Su descubridor, Georg Brandt, es usualmente considerado como uno de los primeros químicos importantes del s. XVIII y uno de los iniciadores de la química en Suecia [7-9].

Brandt nació en Riddarhyttan, en la provincia de Västmanland, Suecia, el 21 de julio de 1694. Su padre Jürgen Brandt había sido propietario de una farmacia en Estocolmo, pero ya en 1690 comenzó a dedicarse, con bastante éxito, a explotaciones mineras de cobre y hierro en la región de Riddarhyttan. De esta forma, el joven Georg tuvo desde muy joven la oportunidad de estar en contacto con actividades mineras, químicas y procesos metalúrgicos, vinculados a esas explotaciones.

A partir de 1714 entró en el servicio civil sueco, trabajando durante siete años en la Oficina de Minas en Estocolmo, la que por esa época atravesaba un período crítico, con escasos recursos y pocas actividades de interés. En ese momento Brandt decidió mejorar e intensificar su formación y para ello se trasladó a Holanda y estudió durante tres años en la Universidad de Leyden, bajo la dirección del entonces muy afamado químico Herman Boerhaave (1668-1738). Simultáneamente estudió también Medicina y al final su estancia en Leyden se trasladó a Reims donde logró obtener su grado de Doctor en Medicina, aunque posteriormente nunca ejerció esa profesión. Luego de ello, realizó una serie de estudios relacionados a la explotación minera en la región del Harz, en Alemania, retornando finalmente a Suecia. Allí se reincorporó a la Oficina de Minas, donde se le encomendó la reestructuración y reordenamiento de su laboratorio químico. Y poco tiempo después le fueron encomendadas también tareas en la Real Casa de Moneda [8,9].

Este fue uno de los períodos de mayor actividad química en la vida de Brandt, ya que junto a sus colaboradores, Henrik T. Scheffer y Axel F. Cronstedt (el futuro descubridor del níquel), realizó una importante cantidad de investigaciones. La mayoría de sus trabajos científicos fueron publicados entre 1741 y 1764, casi siempre en idioma sueco, y en los *Transactions* de la Real Academia Sueca de Ciencias, que había empezado a organizarse en 1739 [9]. Los trabajos de Brandt cubren aspectos muy diversos como la química de los ácidos nítrico, sulfúrico y clorhídrico, el estudio de diversas sales, compuestos de arsénico y zinc, así como estudios sobre el oro, la plata, el bismuto y el estaño y diversas cuestiones vinculadas a sus procesos metalúrgicos. Sin embargo, su mayor logro fue el de haber aislado por primera vez el cobalto metálico, descubrimiento que publicó en 1735 en *Acta Literaria y Scientiarum Sveciae*, órgano de difusión de la Academia de Artes y Ciencias de Uppsala, de la cual era miembro desde 1731 [8,9].

Varios de los minerales de cobalto que genéricamente solían denominarse “esmaltes” se utilizaban ya desde la Antigüedad para impartir color azul a vidrios y cerámicas. De uno de estos minerales, la linneita,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , obtenida de una de las minas familiares, Brandt logró extraer un régulo de metal impuro al que denominó *Cobaltus Rex* [8,9]. Este nombre, aparentemente, proviene de la palabra germana *Kobold*, que se aplicaba a algunos de estos minerales que ahora sabemos contienen cobalto, pero con ese nombre los antiguos mineros nórdicos denominaban también a gnomos malignos que, supuestamente, se ocultaban en las minas y afectaban su trabajo, ya que se presumía que eran ellos los que durante los procesos de fundición no permitían muchas veces obtener el metal esperado sino que además generaban, durante estos procesos, humos fuertemente tóxicos (hoy sabemos, óxidos de arsénico y/o azufre!) [7,8].

Posteriormente a su descubrimiento, Brandt describió diferentes propiedades del nuevo elemento y aún así dentro de la comunidad química de la época hubo algunas dudas acerca de todos estos trabajos y de la naturaleza del cobalto, hasta que unos años después de su muerte, acaecida en Estocolmo, el 29 de abril de 1768, otro famoso químico sueco, Torbe Olof Bergman (1735-1784), reconfirmara plenamente todos esos resultados [8,9].

### 1.3. El cobalto en la Naturaleza

En la corteza terrestre, el cobalto es el trigésimo elemento en abundancia (0,0029% p/p), y si bien se encuentra profusamente distribuido, es el menos abundante de todos los metales de la primera serie de transición, a excepción del escandio (0,0025% p/p) [5]. En las aguas de mar, la concentración media de cobalto parece ser extremadamente baja existiendo, incluso, una gran discrepancia en los valores reportados por diferentes autores. Dado que el cobalto es un elemento de considerable importancia en los procesos biogeoquímicos que ocurren en los océanos [10-12], esta información aparece como muy relevante y valiosa. Con anterioridad a 1965 las únicas concentraciones de cobalto

habitualmente reportadas en la literatura provenían de aguas costeras que usualmente resultan atípicas para las condiciones oceánicas. En estos casos se reportaron concentraciones en el orden de 100-700 ng Co/L [10,11]. Trabajos posteriores mostraron concentraciones marcadamente más bajas, aunque bastante variables. Así, las concentraciones superficiales en el Océano Pacífico Norte-Central están en el orden de los 10 ng Co/L, en el Océano Pacífico tropical NE son del orden de los 20 ng Co/L, mientras que en el Mar de Bering y en el Mediterráneo los valores se ubican en 30 y 20 ng Co/L, respectivamente [11]. Finalmente, es interesante de mencionar que la fuertemente heterogénea distribución de cobalto en los océanos permanece, en gran parte, inexplicable [11].

### 1.3.1. Minerales de cobalto

Se conocen más de doscientos minerales conteniendo cobalto [5], pero sólo unos pocos alcanzan a tener valor comercial o industrial. Los más importantes son algunos arseniuros y sulfuros. En ellos el cobalto está invariablemente asociado con níquel, cobre o plomo y es obtenido habitualmente como subproducto en la recuperación de esos otros metales. Entre los minerales más importantes suelen mencionarse la cobaltita,  $\text{CoAsS}$ , la safflorita,  $\text{CoAs}_2$ , y la linneita,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ . Existen también en la Naturaleza algunas sales simples del metal, pero que no tienen importancia práctica, entre ellas podemos mencionar la cobaltocalcita,  $(\text{Ca},\text{Co})\text{CO}_3$ , la esferocobaltita,  $\text{CoCO}_3$ , la roselita,  $\text{Ca}_2\text{Co}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , la schneebergita,  $\text{BiCo}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , la eritrina,  $(\text{Co},\text{Ni})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  y la bieberita,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

La producción de cobalto está relacionada claramente con la de cobre y níquel, de cuyos procesos metalúrgicos el cobalto constituye un subproducto. El principal productor mundial de cobalto es la República Democrática del Congo (Kinshasa), responsable de un poco más de la mitad de toda la producción de este elemento. A este país, le siguen en orden de importancia, pero en una magnitud mucho menor, Rusia, Australia y Canadá. Durante 2017 la producción mundial alcanzó un volumen de 110.000 toneladas y en la Tabla I se muestra la producción aportada por los diferentes países productores [13].

Las fuentes y depósitos terrestres identificados más importantes se encuentran en forma de depósitos de cobre sedimentarios en el Congo y en Zambia, en depósitos lateríticos de níquel localizados en Australia e islas circundantes y en Cuba, así como en depósitos magmáticos de sulfuros de níquel y cobre ubicados en Canadá, Australia, los Estados Unidos de NA y Rusia [13].

Como ya se mencionara en la Introducción, China es el principal productor mundial de cobalto refinado. Su producción se origina básicamente en minerales y en cobalto parcialmente refinado, ambos importados del Congo. China es también el país que más cobalto consume en la actualidad y ya cerca del 80% del metal refinado que produce lo dedica a la industria de las baterías recargables [13].

**Tabla I.** Producción mundial de cobalto (Ton.) en 2017 (tomado de [13])

<b>País</b>	<b>Producción</b>
Congo (Kinshasa)	64.000
Rusia	5.600
Australia	5.000
Canadá	4.300
Cuba	4.200
Filipinas	4.000
Madagascar	3.800
Papúa-Nueva Guinea	3.200
Zambia	2.900
Nueva Caledonia	2.800
Sudáfrica	2.500
EEUU de NA	650
Otros países	5.900

En nuestro país, tanto los depósitos de cobalto como los de níquel, son relativamente escasos, y en varios casos ambos elementos aparecen como componentes minoritarios en otras menas [14]. El único depósito importante de cobalto parece ser la mina *King Tut*, situada en el faldeo occidental del macizo de Famatina (La Rioja), en la cual el elemento se encuentra en forma de arsenopirita cobaltífera,  $(\text{Fe,Co})\text{AsS}$  y cobaltita,  $\text{CoAsS}$ , con tenores de cobalto que van desde 0,20 a 2,45%.

Desde el punto de vista histórico es interesante de mencionar que un mineral relativamente raro de cobalto, fue descubierto inicialmente en nuestro país, en 1882, por M. E. Bertrand. Se trata de la cobaltomenita,  $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que fue encontrada en los yacimientos seleníferos de Cacheuta (Mendoza) [4,15]. Por otra parte, existen hallazgos y descripciones de otros minerales de cobalto hallados en nuestro país, que describiremos también muy brevemente a continuación [16]:

- Ya se ha mencionado que en la mina *Kung Tut* existen formaciones de arsenopirita cobaltífera (mineral también llamado glaucodoto) y cobaltita. Este último mineral también se ha encontrado en la mina *Las Águilas* (unos 30 Km al NE de la ciudad de San Luis) y en la llamada manifestación *Beatriz*, localizada a unos 15 Km de Ushuaia y a unos 200 m de la costa del canal de Beagle. En *King Tut* también se ha reportado la existencia de eritrina,  $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , la que también fue encontrada en la mina *Caldera Vieja*, en la sierra de Famatina, y en la región Tocota, Departamento Iglesia (provincia de San Juan).

- La formación de carrolita,  $\text{Cu}(\text{Co,Ni})_2\text{S}_4$ , fue descrita en el yacimiento *Tío*, Calamuchita, Córdoba, y la de cobalto-pentlandita,  $(\text{Co,Fe,Ni})_9\text{S}_8$ , en la mina *Salamanca*, ubicada en el sector oriental de la cuchilla de Guarguaraz, provincia de Mendoza.

- Un depósito de linneita,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , fue descrito en la mina *La Esperanza*, localizada en el Departamento de Iruya, provincia de Salta, mientras que la presencia de safflorita,  $(\text{Co,Fe})\text{As}_2$ , fue reportada en la mina *La Peregrina* ubicada en el distritito argentífero Cerro Negro, Departamento de Chilecito, provincia de La Rioja.

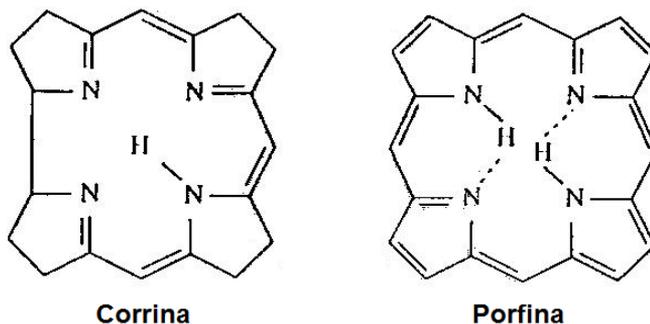
### 1.3.2. Cobalto en sistemas biológicos

El cobalto es un elemento esencial para los animales y el Hombre aunque está involucrado en una única pero muy importante función biológica, y esta es su presencia en la coenzima  $\text{B}_{12}$  (corrientemente llamada vitamina  $\text{B}_{12}$ ), la que participa como cofactor en un importante y amplio grupo de reacciones enzimáticas. Un adulto humano normal posee en torno a 1 mg de cobalto, y aproximadamente una décima parte del mismo está en forma de coenzima  $\text{B}_{12}$ .

La coenzima  $\text{B}_{12}$  es uno de los compuestos de coordinación naturales más complejos e intrincados, siendo especialmente remarcable la presencia en ella de un enlace metal-carbono, que la convierte en el primer, y hasta ahora único ejemplo de un compuesto organometálico natural [17,18].

La estructura de esta coenzima, que es relativamente compleja, fue resuelta durante el año 1955 por Dorothy Crowfoot Hodgkin (1910-1994), considerada como una de las pioneras en la cristalografía de rayos X de proteínas. Diez años antes había logrado resolver la estructura de la penicilina y en 1969 la de la insulina. En 1964 obtuvo el Premio Nobel de Química por estos importantes trabajos.

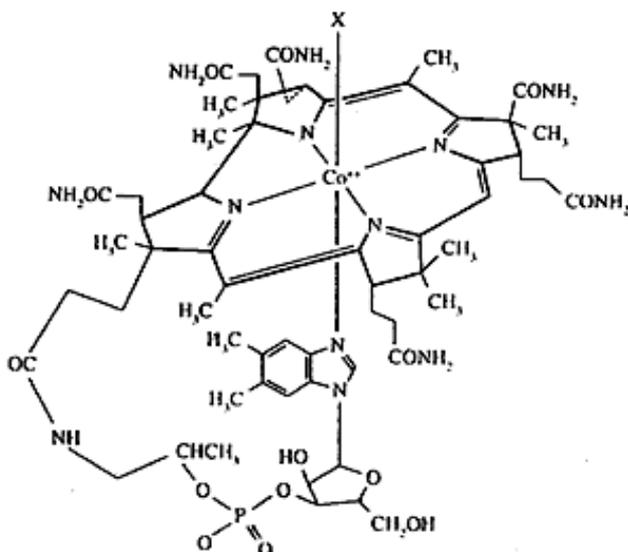
La coenzima  $\text{B}_{12}$  es una molécula de tamaño mediano (peso molecular alrededor de 1.350) y la presencia en ella de cobalto no deja de ser asombrosa, dada la baja concentración del metal en la Naturaleza, como se mencionara más arriba, hecho que sugiere un valor funcional único de la misma. Esta idea se ve reforzada adicionalmente con el reconocimiento de que en este sistema aparece involucrado también un ligando único, solamente utilizado por esta coenzima. Este ligando es la corrina y que presenta un anillo similar, pero no igual al de la porfirina (veáse Fig.1) que aparentemente ha sido diseñado sólo para captar este elemento y creando así un sistema de propiedades muy peculiares.



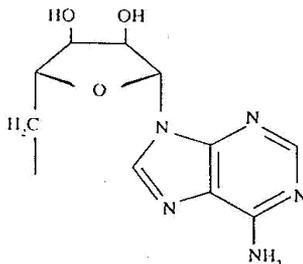
**Fig.1.** Relación estructural entre los anillos de corrina y porfirina.

La estructura de la vitamina B<sub>12</sub> se muestra en la Fig. 2 y, como puede apreciarse, consiste de cuatro componentes principales:

- a) El recién mencionado ligando corrina, con varios sustituyentes.
- b) Un ión Co(III).
- c) Un resto orgánico complejo, constituido por un grupo fosfato, un azúcar y una base orgánica. Esta última (benzilimidazol) es la que se une al átomo metálico través de uno de sus átomos de N.
- d) Un sexto ligando, indicado con X en la Fig. 2. En la coenzima B<sub>12</sub> esta posición está ocupada por el radical 5'-deoxiadenosilo, mostrado en la Fig.3. Sin ligando en la posición X el sistema se denomina simplemente cobalamina y esta posición de coordinación es muy lábil, puede estar ocupada por otros ligandos (p.ej. H<sub>2</sub>O (acuocobalamina), CH<sub>3</sub>- (metilcobalamina), CN<sup>-</sup> (cianocobalamina) y a través de ella la coenzima B<sub>12</sub> participa de las reacciones enzimáticas [17].



**Fig.2.** Estructura esquemática de la cobalamina.



**Fig.3.** Estructura del grupo 5'-deoxiadenosilo.

La coenzima B<sub>12</sub> participa en numerosas e importantes reacciones biológicas. Algunas de ellas son típicas reacciones redox, como por ejemplo, la reducción de trifosfato ribonucleótidos a los correspondientes deoxiribonucleósidos, mientras que muchas otras son simplemente reacciones de reordenamiento en las que la coenzima participa junto a la acción de otras enzimas (p.ej. glutamato mutasa, diol dehidrasa, L-β-lisina mutasa, metionina sintetasa, ornitina mutasa, etc.) [17,18].

Durante las reacciones en las que la coenzima participa ocurren frecuentemente cambios en el estado de oxidación del centro metálico, a través de pasos de un electrón: Co(III) → Co(II) → Co(I) y a estas tres especies se las suele denominar B<sub>12</sub>, B<sub>12r</sub> y B<sub>12s</sub>, respectivamente [17].

Por otra parte, vale la pena recordar también que la metil-cobalamina juega un rol importante en los procesos de biometilación que tienen un papel central en los procesos de detoxificación de metales pesados en la naturaleza [17].

Los alimentos más ricos en vitamina B<sub>12</sub> son el hígado (de vaca o de cordero), la carne de algunos tipos de peces (sardina, arenque, salmón) y algunos cereales [19].

## 1.4. Cobalto metálico y sus compuestos inorgánicos simples

### 1.4.1. Cobalto metálico

Como ya se mencionara, el cobalto se recupera como subproducto durante los procesos extractivos de otros metales, esencialmente, cobre o níquel. Usualmente, el mineral enriquecido por flotación es tostado y luego tratado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Luego, el hierro se precipita por agregado de cal y de inmediato se precipita el cobalto en forma de CoO(OH) por adición de NaOCl. Por calentamiento, este precipitado es convertido en Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y este óxido puede ser reducido al metal, mediante uno de los procesos pirometalúrgicos más habituales, esto es, tratándolo con carbón a altas temperaturas [5,20].

### 1.4.2. Haluros de cobalto

El cobalto forma los cuatro haluros de estequiometría  $\text{CoX}_2$ , con los diferentes halógenos, combinándose en forma directa con el cloro, bromo y yodo. Por su parte, el  $\text{CoF}_2$  puede obtenerse calentando  $\text{CoCl}_2$  en una corriente de  $\text{HF}$ . Por otro lado, el tratamiento de cobalto con  $\text{F}_2$  elemental, permite obtener  $\text{CoF}_3$ , en cambio los otros tres trihaluros simples no se conocen [20].

### 1.4.3. Óxidos de cobalto

El cobalto sólo forma dos óxidos, el  $\text{CoO}$  y el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . El óxido cobaltoso,  $\text{CoO}$ , de color verde-oliva claro se puede obtener fácilmente por calentamiento del metal en corriente de aire o por descomposición térmica del  $\text{CoCO}_3$  [5,20]. Este óxido presenta la estructura de  $\text{NaCl}$  y es antiferromagnético a temperatura ambiente. Su calentamiento al aire o en corriente de oxígeno a temperaturas por encima de los  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , lo convierte en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Este óxido debe escribirse como  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_4$  y presenta la estructura cúbica de espinela normal [5,20].

La oxidación de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  o el agregado de álcali concentrado a complejos de  $\text{Co}(\text{III})$  produce un material de color pardo-oscuro, que secado a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  genera el compuesto  $\text{CoO}(\text{OH})$  [5]. La descomposición térmica de este oxo-hidróxido permite obtener también el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , a temperaturas relativamente bajas ( $12\text{ CoO}(\text{OH}) \rightarrow 4\text{ Co}_3\text{O}_4 + 6\text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ) [21].

### 1.4.4. Sulfuros de cobalto

Diversos compuestos han sido reportados en el sistema  $\text{Co/S}$ , aunque no todos ellos están bien caracterizados. Entre los ya bien establecidos debemos mencionar el  $\text{CoS}_2$ , con estructura de pirita, el  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , con estructura de espinela, y el  $\text{Co}_{1-x}\text{S}$ , con estructura de  $\text{NiAs}$  y deficiencia de cobalto [5,20].

### 1.4.5. Compuestos de coordinación del cobalto

La Química de Coordinación del cobalto es extraordinariamente rica y variada. De hecho, los inicios de la moderna Química de Coordinación a través de la obra de Alfred Werner, y que culminó con la obtención de su Premio Nobel de Química en 1913, estuvieron fuertemente ligados a la química de coordinación de este elemento [22,23].

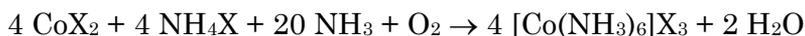
El  $\text{Co}(\text{II})$  es el único catión con configuración electrónica  $3d^7$  encontrado más frecuentemente. Sus complejos más habituales presentan coordinación octaédrica o tetraédrica, aunque también se conocen complejos cuadrado-planares y ejemplos de especies de coordinación 5 [20]. Un hecho remarcable es que existen

más complejos tetraédricos de Co(II) que de cualquier otro metal de transición [20, 24]. Muchos de estos complejos presentan la estequiometría  $[\text{CoX}_4]^{2-}$  y generalmente se forman con ligandos monodentados como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  u  $\text{OH}^-$  o también con mezclas de ellos; la combinación de dos de estos ligandos con especies neutras genera complejos tetraédricos del tipo  $\text{CoX}_2\text{L}_2$  [24].

Las soluciones acuosas de sales de Co(II) en agua, son de color rosado y contienen la especie octaédrica  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

Existe un número extremadamente grande de complejos de Co(III). Este centro metálico, de configuración electrónica  $3d^6$  tiene una fuerte preferencia por ligandos nitrogenados, razón por la cual la mayoría de los trabajos pioneros con este tipo de complejos, mencionados más arriba, fue realizado con cobalto-aminas.

En general, estos complejos se obtienen por oxidación de soluciones de Co(II) en agua, usando diverso tipo de oxidantes. Por ejemplo, si se pasa una corriente vigorosa y continua de aire a través una solución de una sal de Co(II) en agua, conteniendo  $\text{NH}_3$ , la correspondiente sal de amonio y carbón activado (que funciona como catalizador), es relativamente sencillo obtener el hexammin-complejo con muy buenos rendimientos [24]:



A la gran cantidad de complejos mononucleares de Co(III) conocidos hay que agregar también una larga lista de complejos polinucleares, conteniendo grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), peroxo ( $\text{O}_2^{2-}$ ), amido ( $\text{NH}_2^-$ ) y otros, como puentes. Otros complejos significativos son el hexaciano complejo,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , y los complejos conteniendo ligandos oxigenados, por ejemplo el  $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$  y el *cis*- $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{py})_2]$ , el complejo de acetilacetato,  $[\text{Co}(\text{acac})_3]$  y sales del anión *tris*-oxalatocobaltato(III) [24].

Aparte de los dos estados de oxidación usuales y comunes, Co(II) y Co(III), existen solo unos muy pocos ejemplos de compuestos en otros estados de oxidación diferentes de estos. En general, y como ocurre para otros metales de transición, estados de oxidación más elevados a los usuales (a veces llamados anómalos) suelen estabilizarse solo con fluoruro u óxido como ligandos. En el caso del cobalto se conocen especies de este tipo conteniendo, formalmente, Co(IV). Por ejemplo, el  $\text{Cs}_2\text{CoF}_6$  puede obtenerse por reacción de  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  con  $\text{F}_2$  elemental a temperaturas por encima de los  $800^\circ\text{C}$  [20,24]. Por otro lado, haciendo reaccionar una mezcla íntima de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  con  $\text{BaCO}_3$ , en relación molar 1:2, en corriente de  $\text{O}_2$  y a una temperatura de  $1050^\circ\text{C}$ , se puede obtener el  $\text{Ba}_2\text{CoO}_4$  en forma de un polvo microcristalino pardo-rojizo [24,25].

También se conocen ejemplos de complejos de cobalto en estados de oxidación más bajos que los dos habituales. Este tipo de compuestos usualmente sólo pueden obtenerse utilizando fosfinas o fosfitos, solos o conjuntamente con otros ligandos. Algunos ejemplos típicos son los siguientes:  $\text{K}[(\text{N}_2)\text{Co}(\text{PMe}_3)_3]$  y

$M[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ), en los que el cobalto está formalmente como  $\text{Co}(-\text{I})$ ,  $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ , conteniendo  $\text{Co}(0)$  o  $\text{CoCl}(\text{PR}_3)_3$ ,  $\text{HCo}(\text{PMe}_3)_3$  y  $\text{ClCo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$  conteniendo  $\text{Co}(\text{I})$  [24].

### 1.5. Compuestos organometálicos de cobalto

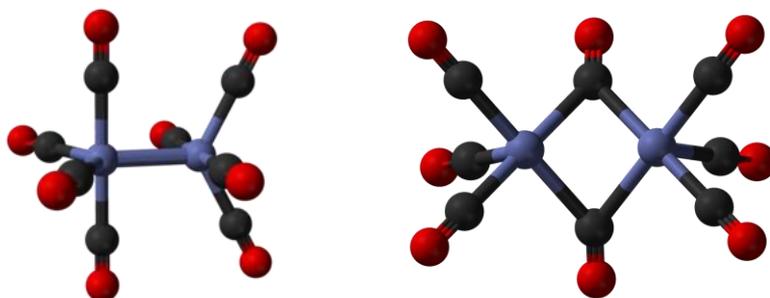
La química de los compuestos organometálicos del cobalto tiene ciertas semejanzas con la del hierro, que ha sido una de las más intensivamente estudiadas.

Debido a que el cobalto posee un número impar de electrones de valencia, se puede predecir que, para cumplir con la regla de los 18-electrones [24,26], sus carbonilos deben ser polinucleares, con la presencia de enlaces Co-Co. De esta forma el carbonilo binario más sencillo es el  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . En solución, esta estructura (simetría  $D_{3d}$ ) está en equilibrio con otra, que puede describirse como  $(\text{CO})_3\text{Co}(\mu\text{-CO})_2\text{Co}(\text{CO})_3$  (simetría  $C_{2v}$ ). Es decir, en este último caso, los dos átomos de cobalto quedan puenteados por dos grupos CO [26]. Ambas estructuras se muestran en la Fig. 4. Este carbonilo tiene importantes aplicaciones prácticas como catalizador en diversos procesos industriales relevantes (ver Secc. 2.4).

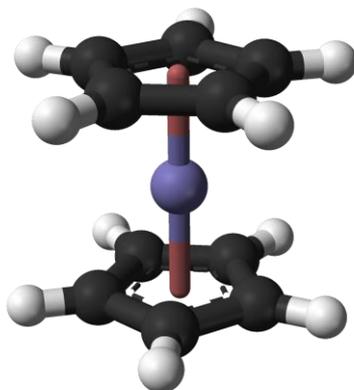
La reducción del  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  con, por ejemplo, amalgama de sodio en benceno, genera la especie monomérica tetraédrica  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  cuya acidificación produce el hidruro  $[\text{HCo}(\text{CO})_5]$  [5].

Existen otros dos carbonilos binarios más, que son el  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  y el  $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$  [5,26].

Al igual que otros metales de transición, el cobalto también forma complejos con el ciclopentadieno. En este caso, el más simple de estos complejos es el llamado cobaltoceno  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$ , que puede ser preparado por reacción entre el pentadienilato de sodio y  $\text{CoCl}_2$  anhidro en solución de THF y que habitualmente se presenta en forma de finas agujas cristalinas de color negro [5], y cuya estructura se muestra en la Fig. 5.



**Fig.4.** Estructuras del  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ : simetría  $D_{3d}$  (izq.); simetría  $C_{2v}$  (der.)



**Fig. 5.** Estructura del cobaltoceno,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$ .

Este complejo que tiene una configuración electrónica con 19-electrones, muestra una fuerte tendencia a perder un electrón para alcanzar la configuración más estable de 18-electrones, generando el llamado catión cobalticinio,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+$  [5,26]. Este catión es sumamente estable a la oxidación, aún en  $\text{HNO}_3$  concentrado [5,26].

Por otro lado, hay que mencionar que no han sido preparados alquil o aril complejos homolépticos simples de cobalto, de tipo  $[\text{CoR}_x]$  [5].

## 2. Aplicaciones y usos del cobalto

Tanto el cobalto metálico como muchos de sus compuestos han encontrado importantes y variadas aplicaciones en diversos campos de la tecnología moderna y en las siguientes secciones de este artículo analizaremos brevemente las más importantes, enfatizando aquellas que hacen del cobalto un elemento crítico o estratégico.

### 2.1. Aleaciones de cobalto

Como un grupo, las aleaciones basadas en cobalto generalmente se describen como aleaciones resistentes al desgaste, a la corrosión y a la temperatura. Esto es, aleaciones fuertes aún a temperaturas elevadas [27].

Históricamente las primeras aleaciones que comenzaron a desarrollarse, a principios del siglo XX, fueron las aleaciones ternarias de Co/Cr/Mo y Co/Cr/W que mostraron una elevada resistencia a la tensión y a la corrosión. Se las denominó genéricamente *stellite* (del latín *stella*, estrella) por su brillo. Se las utilizó inicialmente para la fabricación de herramientas de corte y materiales resistentes al desgaste [27].

Debido a sus excelentes características, después de la I. Guerra Mundial estas aleaciones comenzaron a utilizarse intensivamente, como capas protectoras superficiales soldadas en numerosos dispositivos industriales, alcanzando amplia difusión en la protección de válvulas y asientos de válvulas en numerosos tipos de máquinas y motores [27]. Y, entre 1930 y 1940 se continuaron desarrollando nuevas aleaciones basadas en cobalto para ser aplicadas como protectores a la corrosión y en sistemas que funcionan a temperaturas elevadas. La diferencia fundamental entre esas *stellitas* y muchas de las desarrolladas posteriormente y hasta la actualidad, está en sus contenidos en wolframio y en carbono y, por consiguiente, en la cantidad y tipo de carburos generados en la microestructura durante el proceso de solidificación [27]. El contenido en carbono como el de wolframio influyen fuertemente sobre la dureza, ductilidad y resistencia al desgaste abrasivo [27].

Las composiciones de varias de las aleaciones más utilizadas basadas en cobalto [27] se reúnen en la Tabla II.

**Tabla II.** Composiciones de algunas aleaciones basadas en cobalto (peso%) <sup>a)</sup>

Nombre	Cr	W	Mo	C	Fe <sup>b)</sup>	Ni	Si	Mn
Stellite-1	31	12,5	1 <sup>b)</sup>	2,4	3	3 <sup>b)</sup>	3 <sup>b)</sup>	1 <sup>b)</sup>
Stellite-6	28	4,5	1 <sup>b)</sup>	1,2	3	3 <sup>b)</sup>	2 <sup>b)</sup>	1 <sup>b)</sup>
Stellite-12	30	8,3	1 <sup>b)</sup>	1,4	3	3 <sup>b)</sup>	2 <sup>b)</sup>	1 <sup>b)</sup>
Stellite-21	28		5,5	0,25	2	2,5	2 <sup>b)</sup>	1 <sup>b)</sup>
Haynes alloy 6B	30	4	1	1,1	3	2,5	0,7	1,5
Tribaloy T-800	17,5		29	0,08				
Stellite-F	25	12,3	1 <sup>b)</sup>	1,75	3	22	2 <sup>b)</sup>	1 <sup>b)</sup>
Haynes alloy 25	20	15	0,10		3	10	1 <sup>b)</sup>	1,5
MAR-M alloy 509	22,5	7		0,60	1,5	10	0,4 <sup>b)</sup>	0,1 <sup>b)</sup>
MP35N	20		10			35		

<sup>a)</sup> El balance de la aleación consiste en Co.

<sup>b)</sup> Valores reportados corresponden a valor máximo.

Las seis aleaciones más populares son las primeras listadas. Las *Stellitas* 1, 6 y 12 son las aleaciones iniciales de Co/Cr/W y se caracterizan por sus contenidos en C y W. La *Stellita*-1 es la más dura, menos dúctil y más resistente al desgaste por abrasión. La *Stellita*-21 se diferencia de las otras tres por el hecho de que en ella se utiliza Mo en lugar de W para reforzar la aleación y además contiene mucho menos C que las otras tres. La aleación Haynes 6B se diferencia de las otras en que se trata de un producto forjado, disponible en forma de láminas, hojas o varillas. La aleación Tribaloy T-800 fue desarrollada por DuPont a comienzos de la década de 1970; el exceso de Mo presente en la misma genera la formación de fases intermetálicas llamadas fases de Laves que le confieren una notable resistencia a la abrasión, aunque le resta ductilidad [27].

El cobalto se utiliza también como componente de aleaciones basadas en níquel y utilizadas como aleaciones muy estables a temperaturas elevadas. Las aleaciones Stellite-21 y Haynes 25, también muestran excelente comportamiento frente a altas temperaturas [27]. Por su parte, la aleación MP35N es muy resistente a la corrosión acuosa y se ha hecho muy popular en la fabricación de cables y diversos otros implementos marinos, así como en la construcción de bombas y sistemas de válvulas [27].

Asimismo, hay que destacar que varias aleaciones a base de cobalto juegan un papel sumamente importante en la tecnología armamentista, siendo esta una de las razones que han convertido al elemento en un metal estratégico para varias de las grandes potencias mundiales. Así, por más de cincuenta años las fuerzas armadas de los EEUU de NA han utilizado a la aleación Stellite-21 como recubrimiento para los caños de ametralladoras y otras armas a efectos de reducir su desgaste y erosión [28]. También en los rotores y en las hélices de helicópteros y en varias partes importantes de los aviones de combate se utilizan aleaciones basadas en cobalto [27,29]. Por otro lado, muchos de los sistemas de comunicaciones utilizados por las fuerzas armadas emplean imanes permanentes derivados de aleaciones del elemento [29] (ver también Secc.2.5.).

El cobalto aparece también involucrado en la producción de las aleaciones llamadas HMTS (heavy-metal tungsten alloys) ampliamente utilizadas en la producción de municiones de alto poder penetrante y que han alcanzado una amplia difusión en las fuerzas armadas de numerosos países del mundo. Las dos aleaciones más comunes de este tipo son las llamadas *rWNiCo* (W (91-93%), Ni (3-5%) y Co (2-4%) y *rWNiFe* (en éstas el Co se reemplaza por Fe).

## 2.2. Aleaciones de cobalto en ortopedia y ciencias de la salud

Las aleaciones de Co/Cr se han transformado también en uno de los materiales más utilizados en implantes ortopédicos. Después del uso de otros metales, como oro y platino, a partir de la primera mitad del s. XX se concluyó que estas aleaciones ofrecían un conjunto de propiedades ideales para estas aplicaciones [27]. Una de estas aleaciones, con el nombre comercial de *Vitallium* fue, inicialmente, una de las más difundidas. Una aleación típica de *Vitallium* contiene 62% Co, 30% de Cr y 5% Mo.

Debido a su excelente resistencia a la degradación en el entorno bucal, la primera aplicación médica de estas aleaciones fueron los moldes de implantes dentales. Una variedad de ensayos, tanto *in vitro* como *in vivo*, han demostrado que esas aleaciones son biocompatibles y aptas para su uso en implantes quirúrgicos. Actualmente se las usa principalmente en prótesis ortopédicas de rodilla, hombro y cadera, así como en los dispositivos de fijación de fracturas [30].

La composición de dos de las aleaciones más utilizadas en la actualidad se muestra en la Tabla III. A ellas se agrega una tercera, llamada ASTM F799, que es una ligera variante de la F75 [31].

**Tabla III.** Composición de dos de las aleaciones de cobalto más utilizadas actualmente en implantes quirúrgicos (peso %)

Aleación	Co	Cr	Mo	C	Otros elementos
F75	balance	30	6	0,20	0,80
F1537	balance	27	6	0,04	1,80

También se han utilizado exitosamente válvulas mitrales basadas en aleaciones de Co/Cr (conocidas con el nombre de Starr-Edwards prosthesis) en cirugías cardíacas [32].

### 2.3. Cobalto en esmaltes y pigmentos cerámicos

Como se mencionara más arriba, algunos minerales conteniendo cobalto ya se usaban desde muy antiguo para dar color a cerámicas y vidrios. Se suele admitir que los Egipcios fueron la primera cultura en utilizar esta fuente de pigmentación, mientras que en Oriente su uso recién parece haberse iniciado en el siglo VI. En Europa, el estado del arte en la utilización de estos pigmentos es mencionado en dos bien conocidas obras del siglo XVI, *Pirotecnia* de Vannoccio Biringuccio (1540) y *De Re Metalica* de Georg Agrícola (1556) y en 1792, unos años después del descubrimiento del elemento, aparece un libro de F. Kapff con el título “Beiträge zur Geschichte des Kobolts, Koboltbergbaues in der Blaufarbenwerke”, esto es “Contribuciones a la Historia del Cobalto, a la Minería del Cobalto y a la Manufactura de Pigmentos Azules” [33].

En la actualidad muchos de los pigmentos industriales basados en cobalto están protegidos por patentes [34], pero en general podemos decir que existen dos grandes grupos de pigmentos de este tipo los llamados “azules de cobalto” y los llamados “verdes de cobalto”. En ambos casos se trata de materiales oxídicos que presentan la estructura de espinela [34].

La estructura básica de los azules de cobalto es  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  y, generalmente, poseen una ligera deficiencia en cobalto. Presentan un color azul brillante, con un ligero tinte rojizo. Existen variantes, en la que parte del Co(II) se reemplaza por Zn(II) o Mg(II); si se incorpora algo de Cr(III) en lugar del Al(III) el color adquiere un tinte verdoso y la brillantez decrece con el aumento de la concentración de Cr(III) [34].

La incorporación de Co(II) en las espinelas inversas de titanio  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  y  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  produce color verde o verde azulado y los materiales tienen la composición

$Mg_aCo_bZn_cTiO_4$ . Un color verde brillante puede lograrse reemplazando Mg(II) por Ni(II), logrando la estequiometría aproximada de  $NiCo_{0.5}Zn_{0.5}TiO_4$ . Espinelas color turquesa se obtienen por inclusión de litio,  $Li_2(Co,Ni,Zn)Ti_3O_8$  [34].

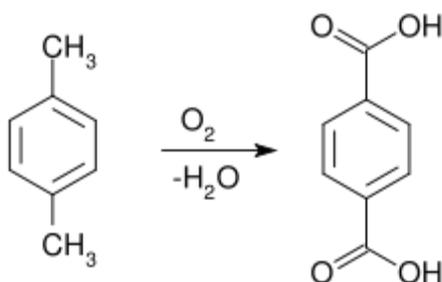
Otros pigmentos azules pero químicamente diferentes a los anteriores, son el  $Co_2SiO_4$  (estructura de olivino) y el  $(Co,Zn)_2SiO_4$  (estructura de willemita) [35]. También se conocen algunos pigmentos basados en cobalto, que presentan color violáceo (es el caso de  $(Mg_xCo_{3-x})(AsO_4)_2$ , del  $Co_3(PO_4)_2$  y del  $NH_4Co(PO_4) \cdot nH_2O$  [36]) o púrpura (caso del  $Co_2B_2O_5$  [37]).

## 2.4. Cobalto en catálisis

La facilidad con la que el cobalto produce reacciones de óxido reducción ha impulsado su amplia utilización en el campo de la catálisis [38]. Esto se da tanto a escala de laboratorio como a escala industrial.

En la Tabla IV se reúnen algunos de los procesos industriales más importantes que emplean catalizadores basados en compuestos de cobalto y los mismos se comentarán, brevemente, en lo que sigue:

- La oxidación de p-xileno a ácido tereftálico (Fig. 6), es de gran importancia industrial ya que este producto es la materia prima para la obtención del conocido poliéster PET (polyethylene terephthalate) utilizado para la confección de botellas y otros envases plásticos. En este proceso, conocido industrialmente como proceso Amoco se utiliza ácido acético como solvente y oxígeno del aire como oxidante. El catalizador es una mezcla de sales de cobalto y manganeso, generalmente los respectivos acetatos, en presencia de una fuente de bromuro (NaBr, HBr o tetrabromoetano) [39]. El mismo sistema catalítico (Co/Mn) se utiliza también en la obtención del dimetiltereftalato, también utilizado en la síntesis del PET y algunos otros poliésteres similares.



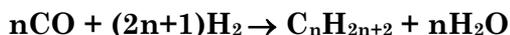
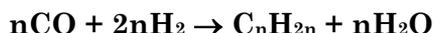
**Fig. 6.** Oxidación de p-xileno a ácido tereftálico.

**Tabla IV.** Ejemplos de procesos catalíticos industriales importantes basados en compuestos de cobalto

Proceso	Producto(s)
Oxidación de p-xileno	Ácido tereftálico
Hidrodesulfurización	Petróleos libres de derivados con S
Síntesis de Fischer-Tropsch	Hidrocarburos a partir de CO/H <sub>2</sub>
Síntesis OXO	Aldehidos por adición de CO/H <sub>2</sub> a olefinas
Reacción de Pauson-Khand	Ciclopentenonas
Fluoración	Compuestos perfluorocarbonados
Oxidación de tolueno	Acido benzoico
Oxidación de ciclohexano	Ciclohexanol y ciclohexanona

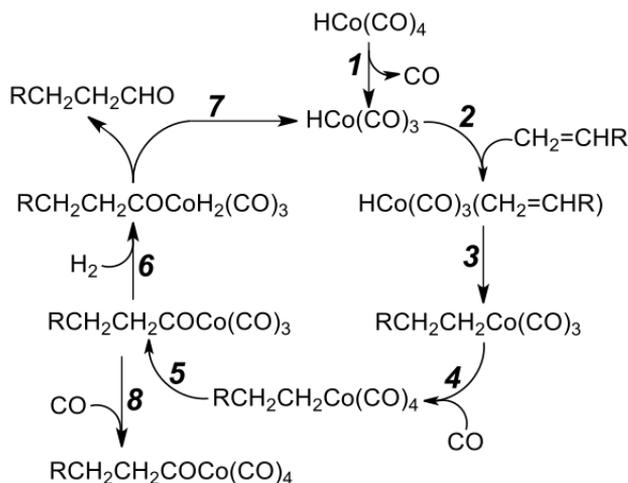
- El proceso de hidrodesulfurización es utilizado para eliminar compuestos sulfurados (mercaptanos, sulfuros de dialquilo/diarilo, tiofenos o benzotiofenos, etc.) de petróleos o sus derivados. Para ello se utilizan catalizadores metálicos del tipo Mo/Co, soportados en alúmina [40,41]. Sistemas similares de tipo Co/Mo/X, incluyendo un tercer metal activo, son utilizados también como catalizadores en algunos otros procesos petroquímicos.

- El proceso de Fischer-Tropsch permite obtener hidrocarburos y compuestos oxigenados (alcoholes, cetonas, ácidos) por reacción entre CO e H<sub>2</sub> trabajando en presencia de catalizadores adecuados y a presiones relativamente elevadas. Los hidrocarburos que constituyen la mayor parte del producto son, en general, parafinas de cadenas lineales y olefinas lineales con los dobles enlaces en los extremos de las mismas [42]. Todos los metales de los grupos 8 á 10 del Sistema Periódico presentan interesante actividad catalítica para esas reacciones [42,43]:



El rutenio, junto con el hierro, cobalto y níquel resultan ser los más activos para este proceso de hidrogenación. De todas maneras, en las condiciones habituales de trabajo el Ni produce demasiado metano y el Ru resulta demasiado costoso. Por ese motivo, tanto el Fe como el Co son los dos elementos que han sido los más utilizados como catalizadores para este proceso. Y, si bien el Co es más caro, resulta más resistente a la deactivación y en ciertas condiciones de operación resulta más eficiente que el Fe. Los catalizadores basados en cobalto habitualmente se preparan soportando el metal en algún tipo de soporte oxídico adecuado (sílice, alúmina, zeolitas) para aumentar su superficie específica [43]. El catalizador es muy sensible a la presencia de compuestos sulfurados.

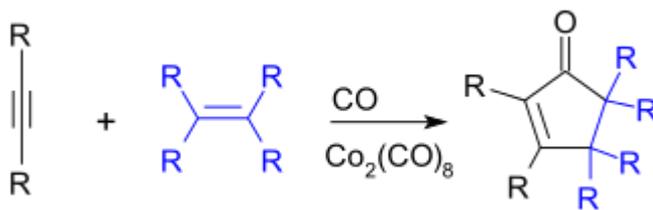
- En la llamada síntesis OXO, también conocida como reacción de hidroformilación se produce la adición de CO y H<sub>2</sub> a una olefina, utilizando como catalizador el carbonilo de cobalto, Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>. Según las condiciones de trabajo, reguladas por parámetros externos (presión, temperatura, concentración de los reactivos) se pueden producir aldehidos o alcoholes (como producto secundario) [24,26,44]. El compuesto clave de este proceso parece ser el hidruro de carbonilo HCo(CO)<sub>4</sub> obtenido por reacción entre el carbonilo original con hidrógeno (Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> + H<sub>2</sub> → 2 HCo(CO)<sub>4</sub>). En la Fig. 7 se esquematiza el mecanismo propuesto para esta síntesis.



**Fig.7.** Mecanismo de la reacción de hidroformilación catalizada por cobalto.

El proceso se inicia con la disociación de uno de los ligandos CO del hidruro de carbonilo (etapa 1) seguida del enlace del alqueno, por formación de un complejo  $\pi$  (etapa 2). Por transferencia del H se produce la formación de un complejo metal-alquilo que posee un enlace Co-C (etapa 3). La captación de una nueva molécula de CO genera un complejo alquil-tetracarbonilo (etapa 4), seguido de la migración de un CO (etapa 5). La adición oxidativa de hidrógeno genera un complejo de dihidruro (etapa 6) el que en la etapa siguiente (7) desprende el aldehido y regenera el intermediario catalítico. La reacción 8 es una reacción colateral improductiva. Habitualmente el proceso se desarrolla trabajando a presiones entre 200 y 400 bar y a temperaturas del orden de 100 a 180 °C [26,44].

- También la llamada reacción de Pauson-Khand, utiliza Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> como catalizador. En la misma, se hacen reaccionar un alquino, un alqueno y monóxido de carbono para generar una ciclopentanona [45,46], tal como se ve en la Fig. 8.

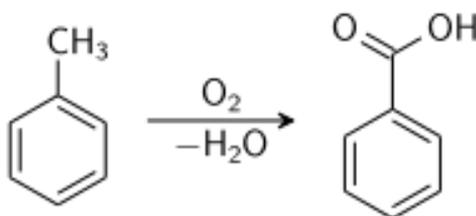


**Fig. 8.** Esquema de la reacción de Pauson-Khand

- Una metodología muy adecuada para obtener compuestos orgánicos perfluorados (p.ej. parafinas, éteres, etc.) es el tratamiento de los respectivos precursores con  $\text{CoF}_3$  o con  $\text{F}_2$  elemental en presencia de  $\text{CoF}_3$  [45], por ejemplo:



- El ácido benzóico es uno de los ácidos orgánicos simples más importantes en la industria química moderna, ya que es el intermediario para la síntesis de varios otros productos. Habitualmente se lo produce, con excelente rendimiento, por oxidación parcial del tolueno con oxígeno en presencia de naftenato de cobalto como catalizador [48] (ver Fig. 9).



**Fig.9.** Oxidación de tolueno a ácido benzóico.

- El mismo catalizador, naftenato de cobalto, es utilizado en la oxidación de ciclohexano para producir ciclohexanol ( $\text{C}_6\text{H}_{12} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ ) y ciclohexanona ( $\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_2)_5\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) [38]. Ambos compuestos son intermediarios importantes en la síntesis del nylon.

En años recientes también ha habido mucha actividad en el desarrollo de nuevos complejos de cobalto para su utilización en la activación de enlaces C-H [49,50], trabajos que han tenido y siguen teniendo un fuerte impacto en el campo de la síntesis orgánica.

## 2.5. Cobalto en imanes

El cobalto forma parte de numerosas aleaciones utilizadas como imanes permanentes, algunas de las cuales tienen propiedades sumamente interesantes y permiten una variedad de aplicaciones. Dos de las aleaciones magnéticas, conteniendo cobalto, más largamente conocidas son las llamadas Permendur y Alnico.

Permendur es una aleación, desarrollada en los EEUU de NA alrededor de 1920 y que, inicialmente, contenía partes iguales de Co y Fe y una muy pequeña cantidad de carbono. Más adelante, apareció en el mercado una nueva formulación denominada Permendur 49 (comercializada por Goodfellow Corp.), conteniendo 49% de Co, 49% de Fe y 2% de V, composición que le daba mejores propiedades mecánicas y facilitaba su procesamiento. Más adelante se introdujeron las aleaciones denominadas Supermendur, 2V-Supermendur e Hiperco 50. Todas ellas tienen la misma composición de Co/Fe/V, pero con adición de trazas de Nb, Si y Mn [51,52]. El Permendur tiene una densidad bastante elevada (8,3 g/mL) y un elevado punto de fusión (1470 °C) [51].

El Alnico es una aleación formada principalmente por cobalto, aluminio y níquel, que usualmente contiene también hierro y a veces pequeñas cantidades de cobre o titanio y comenzó a desarrollarse en Japón alrededor de 1930. Alnico es un acrónimo que se refiere a los metales que básicamente componen la aleación: aluminio (Al), níquel (Ni) y cobalto (Co). Las composiciones más habituales contienen 8-12% Al, 15-26% Ni, 5% Co, hasta el 6% de Cu, y un 1% de Ti y el resto es Fe. Estas aleaciones generan fuertes imanes permanentes que generan campos muy intensos, pudiendo producir fuerzas de campo magnético en sus polos tan altas como 1500 Gauss, o sea unas 3000 veces la fuerza del campo magnético terrestre [51].

Ambos tipos de imanes son ampliamente utilizados en aplicaciones industriales y en sistemas donde se necesitan campos magnéticos muy intensos y permanentes, como en motores eléctricos, micrófonos, sensores, altavoces e imanes de herradura.

Los avances más recientes en las tecnologías magnéticas han ido permitiendo diseñar imanes cada vez más pequeños y más eficientes [38], especialmente mediante la utilización de algunos elementos del grupo de los lantánidos. También en estos nuevos desarrollos el cobalto sigue desempeñando un papel sumamente importante. En la actualidad, los imanes permanentes del tipo Tierra Rara/Metal de Transición (RE-TM) tales como Nd-Fe-B y Sm-Co constituyen materiales esenciales para una gran variedad de aplicaciones, incluyendo componentes de motores eléctricos para automóviles, almacenamiento de datos, magnetoelectrónica e implementos electromecánicos y electrónicos [53].

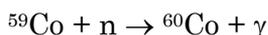
Los primeros imanes de este tipo en ser desarrollados fueron las aleaciones de Sm/Co [54,55]. Las mismas comenzaron a investigarse a comienzos de la década de 1960 y habitualmente se agrupan en dos series, la serie 1:5 y la serie 2:17. A la primera pertenece el SmCo<sub>5</sub>, material caracterizado por poseer una muy elevada fuerza coercitiva. El Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> pertenece a la segunda serie; es un material rico en cobalto y a veces contiene también pequeños agregados de Fe y Cu y, en otros casos, además Zr o Hf.

Ambas series de imanes tienen una elevada estabilidad térmica, lo que los hace adecuados para ser utilizados aún a temperaturas elevadas (250-550 °C), también poseen elevadas temperaturas de Curie (entre 700 y 800 °C): su mayor inconveniente práctico es que son quebradizos y se astillan con facilidad. En la actualidad, para muchas aplicaciones y usos prácticos estos imanes de Sm-Co se han ido reemplazando por los de neodimio. Estos están basados en una aleación de Nd/Fe/B de composición Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B y son los imanes permanentes más fuertes conocidos hasta el presente. Incluso, desde el punto de vista de su costo son mucho más económicos que los de Sm-Co, aunque uno de sus inconvenientes principales radica en su fuerte tendencia a la corrosión atmosférica [54].

De todos los materiales mencionados existe, a nivel comercial, una gran variedad de variaciones composicionales. Así, en los imanes de la serie 1:5 existen aleaciones en la que parte del Sm ha sido reemplazado por otra tierra rara (p.ej. Pr o Gd), mientras que en las de tipo 2:17 se comercializan imanes en los que parte del Co se ha sustituido por Fe y además se han agregado pequeñas cantidades de Cu, Ti, Zr y Hf, reemplazando parte del Sm. Y aún existen composiciones más complejas constituidas por Co/Fe y Sm/Er/Cu/Ti/Hf/Zr. También en el caso de los imanes Nd-Fe-B hay materiales en los que parte del Fe se ha sustituido por Co o parte del Nd por otra tierra rara (p.ej. Dy) [54].

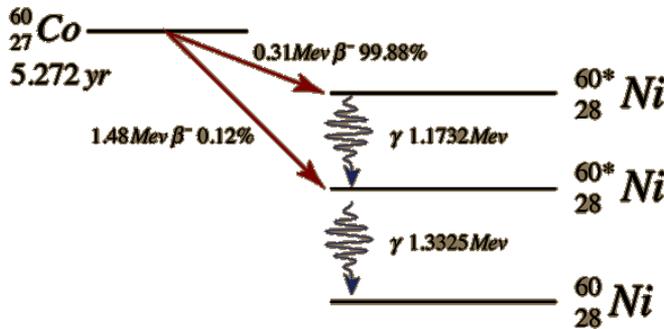
## 2.6. <sup>60</sup>Co y sus aplicaciones médicas y tecnológicas

El <sup>60</sup>Co es uno de los radionúclidos sintéticos más utilizados con fines prácticos. Incluso, es relativamente sencillo de obtener, por reacción de <sup>59</sup>Co con neutrones térmicos, según:



El <sup>59</sup>Co tiene una excelente sección eficaz de captura para neutrones térmicos (37,2 barns) [56,57]. Esta reacción produce simultáneamente <sup>60</sup>Co y <sup>60m</sup>Co; éste último que tiene un tiempo de semidesintegración de 10.47 min se va transformando, por transición isomérica, en <sup>60</sup>Co (emitiendo radiación gamma de 58,6 keV), mientras que el tiempo de semidesintegración del <sup>60</sup>Co es de 5.272 años [57,58].

El  $^{60}\text{Co}$  se desintegra por decaimiento beta(-) a dos estados excitados de  $^{60}\text{Ni}$ , los que a su vez decaen emitiendo radiación gamma al estado fundamental de este isótopo del níquel, como puede verse claramente en el diagrama de desintegración presentado en la Fig. 10.



**Fig. 10.** Esquema de desintegración del  $^{60}\text{Co}$  (no se muestra la presencia del isómero  $^{60\text{m}}\text{Co}$ , que decae rápidamente a  $^{60}\text{Co}$ , ver texto).

La ventaja más notable del  $^{60}\text{Co}$ , en comparación con otros radionúclidos, es que es un emisor gamma de alta energía, con una vida media relativamente larga, comparada con la de otros emisores gamma de similar intensidad. La energía de sus radiaciones beta es baja y puede ser fácilmente apantallada, mientras que su radiación gamma muestra energías del orden de 1,3 MeV y es altamente penetrante.

El  $^{60}\text{Co}$  fue inicialmente, y hace ya más de 60 años, uno de los radionúclidos más difundidos y utilizados en Medicina. En estos casos, se utiliza la radiación gamma que el mismo emite para irradiar tumores, generalmente trabajando a cortas distancias fuente - paciente o, a veces, insertando directamente la fuente emisora de radiación en las cercanías del tejido tumoral. Con el correr del tiempo esta aplicación se ha ido dejando gradualmente de lado y ha sido reemplazada por los aceleradores lineales.

También suelen utilizarse otros dos isótopos de cobalto para desarrollar el llamado *test de Schilling* [59], estos son el  $^{57}\text{Co}$  ( $t_{1/2} = 270$  d) y el  $^{58}\text{Co}$  ( $t_{1/2} = 70,8$  d) [58]. En estos casos, se marca el cobalto presente en la vitamina B<sub>12</sub> con alguno de estos radioisótopos y ello permite verificar si el paciente está absorbiendo correctamente la vitamina.

Una aplicación médica adicional muy importante, utilizada en muchos países es la utilización de  $^{60}\text{Co}$  para esterilizar materiales e insumos médicos diversos, tales como instrumental quirúrgico, guantes de látex, implantes, etc. En estos casos, los materiales pueden estar debidamente envueltos y se los esteriliza con la radiación, quedando aptos para su uso, al retirarlos de sus envolturas [60].

Este mismo tipo de tratamientos se pueden utilizar en la tecnología de alimentos, donde la irradiación gamma destruye microorganismos y parásitos

presentes en los alimentos, previniendo la descomposición de productos almacenados y reemplazando a preservantes y pesticidas químicos utilizados habitualmente para esos fines [61,62].

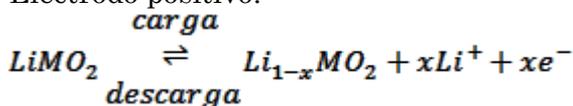
El  $^{60}\text{Co}$  también puede ser utilizado con fines radiográficos (las llamadas *radiografías  $\gamma$* ). El poder penetrante de su radiación gamma es superior al de los rayos X generados por las fuentes más usuales y, por lo tanto, puede ser útil para investigar materiales de mayor espesor [56,63].

## 2.7. Cobalto en las nuevas tecnologías energéticas

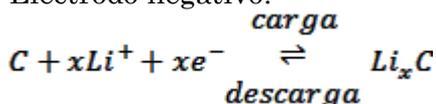
Junto al litio, el cobalto ha adquirido una importancia central en el diseño de las nuevas baterías destinadas a su empleo en vehículos eléctricos o para el almacenamiento de energía y esto ha hecho que ambos elementos sean considerados actualmente como materiales estratégicos para las nuevas tecnologías energéticas.

Para iniciar la discusión, analicemos brevemente la electroquímica del funcionamiento de una batería recargable de litio. La misma consiste de dos electrodos sumergidos en una solución de electrolito separados por una membrana polimérica permeable. Ambos electrodos son materiales de intercalación de litio. Las reacciones de electrodo que ocurren son las siguientes [64]:

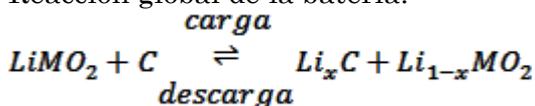
Electrodo positivo:



Electrodo negativo:



Reacción global de la batería:



El grafito es el material más común de electrodo negativo, dado que posee una estructura ordenada en capas que puede acomodar e intercalar los iones  $\text{Li}^+$  entre esas capas. Y en el electrodo positivo los iones  $\text{Li}^+$  se intercalan reversiblemente en las estructuras de ciertos óxidos de metales de transición, como la espinela cúbica  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  o los óxidos de estructura laminar  $\text{LiCoO}_2$  o  $\text{LiNiO}_2$  [64]. El más utilizado de estos materiales ha sido hasta ahora el  $\text{LiCoO}_2$ , o, eventualmente, óxidos similares en los que parte del cobalto se ha reemplazado por níquel,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  [64,65]. La propiedad de estos óxidos es que el cobalto puede cambiar de estado de oxidación cuando el  $\text{Li}^+$  se desintercala: Cuando un ión  $\text{Li}^+$

sale de la red cristalina un cobalto cambia su estado de oxidación de  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{4+}$ , manteniendo la electroneutralidad de la red [64].

Los electrolitos utilizados en estas baterías incluyen el carbonato de etileno, combinado con carbonatos de alquilo, tales como dimetil carbonato o dietil carbonato y etil metil carbonato, con sales como  $\text{LiPF}_6$  o  $\text{LiBF}_4$ , para aumentar la conductividad [64].

Muchas de las actuales investigaciones en este campo están centradas en encontrar nuevos materiales de electrodo, para reemplazar al grafito y/o al  $\text{LiCoO}_2$  por otros compuestos que generen una mayor capacidad y al mismo tiempo permitan reducir los costos. Asimismo, se continúa en la búsqueda de nuevas y mejores soluciones electrolíticas [64,66,67]. Entre los posibles sustitutos para el  $\text{LiCoO}_2$  se han hecho ensayos con algunos óxidos de titanio, así como con en el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Este material, aparecía inicialmente como muy promisorio pero se mostró inestable en las soluciones electrolíticas durante su empleo. Otro tipo de materiales que ha comenzado a ensayarse son algunos óxidos relacionados estructuralmente al olivino, tales como  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  y  $\text{LiCoPO}_4$  [66]. No obstante, hasta el presente el  $\text{LiCoO}_2$  sigue apareciendo como el material catódico más adecuado [66].

En lo que sigue nos referiremos a los aspectos más característicos y salientes de este óxido doble.

Diversos métodos de preparación se han propuesto para la síntesis del mismo y los describiremos brevemente:

a) El método cerámico clásico, haciendo reaccionar  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  con  $\text{CoCO}_3$  o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (o eventualmente directamente con Co metálico) en atmósfera de  $\text{O}_2$  a temperaturas elevadas [68-70]. También se lo ha obtenido calentando los hidróxidos respectivos, al aire, y a temperaturas de 200-300 °C [71].

b) En vez de utilizar la calcinación directa de materiales oxídicos también se ha propuesto emplear el calentamiento controlado por microondas, partiendo de soluciones de los acetatos de litio y cobalto. El producto así obtenido es muy puro y posee una granulometría muy uniforme [72].

c) Nanopartículas del óxido pueden ser obtenidas por calcinación de mezclas de  $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  con  $\text{LiOH}$  a temperaturas entre 750 y 900 °C [73].

d) Partículas nanocristalinas de  $\text{LiCoO}_2$  pueden obtenerse también por el método *sol-gel*, partiendo de los acetatos de cobalto y litio y trabajando con ácido cítrico como complejante. El gel, una vez seco, se calcina a temperaturas de unos 550 °C [74]. También se han hecho preparaciones utilizando glicina, almidón y gelatina como complejantes [75].

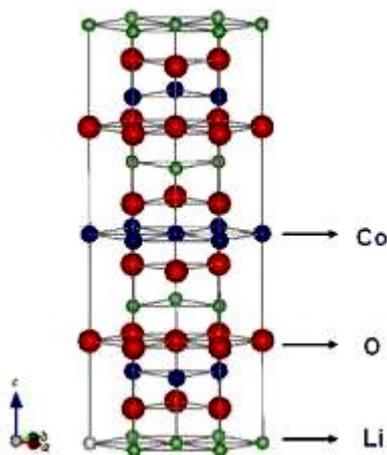
e) Polvos ultrafinos pueden obtenerse también por vía hidrotérmica suave, haciendo reaccionar mezclas de soluciones acuosas de nitrato de cobalto e hidróxido de litio, en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a temperaturas entre 150-250 °C [76].

Desde el punto de vista estructural el  $\text{LiCoO}_2$  presenta dos formas cristalinas, una cúbica y otra hexagonal, llamadas habitualmente  $\text{LiCoO}_2$  de baja

temperatura y  $\text{LiCoO}_2$  de alta temperatura, respectivamente. Las dos formas están basadas en el mismo tipo de red cristalina y sólo se distinguen por el ordenamiento espacial de los cationes [77].

Según Rossen *et al.* [78] la forma de baja temperatura adopta una estructura relacionada a la de espinela (grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ ), basada en un empaquetamiento cúbico compacto con capas alternadas de cationes de composición 0,75 Co, 0,25 Li y 0,75 Li, 0,25 Co, perpendicular a cada una de las cuatro direcciones cúbicas [111] [77,78].

La forma de alta temperatura cristaliza en el sistema trigonal, grupo espacial  $R(-3)m$  y  $Z = 3$  con  $a = 2,815 \text{ \AA}$  y  $c = 14,05 \text{ \AA}$  y posee una densidad de 5,06 g/mL. Presenta una estructura en capas en la cual planos de Co y Li se alternan en el empaquetamiento ABCABC [69,77], tal como se muestra esquemáticamente en la Fig. 11.



**Fig.11.** Representación estructural esquemática de la forma de alta temperatura del  $\text{LiCoO}_2$ .

En este óxido, y durante el funcionamiento de la pila, el litio puede desintercalarse e intercalarse, generando las fases de composición  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ .

### 3. El cobalto como elemento estratégico

Básicamente, el interés en torno al cobalto se ha hecho notable debido a su relativamente baja disponibilidad en relación a la de otros metales. Además, su extracción implica la manipulación y procesamiento de grandes cantidades de mineral, siendo, habitualmente, sólo un subproducto de la producción de otros metales. Por lo tanto, el interés en su extracción también depende fuertemente del precio de esos otros metales.

Por otro lado, y como en el caso de otros metales críticos, el abastecimiento de cobalto está continuamente en riesgo debido a que la mayoría

de su producción proviene solo de unos muy pocos países. Y, en este caso concreto el mayor productor es la República Democrática del Congo, un país con problemas geopolíticos y una marcada inestabilidad política, situación que afecta directamente los precios del metal.

De todas formas, y en base todo el análisis previo realizado en este trabajo, resulta claro que el cobalto ya juega y jugará en el futuro próximo un rol muy importante, fundamentalmente en el campo que ha dado en llamarse como “economía energética verde”, fundamentalmente por su uso en las baterías recargables de ión-litio, utilizables en vehículos eléctricos y en muchos otros dispositivos electrónicos de uso diario. Dentro de este mismo campo, también se lo ha comenzado a utilizar en la construcción de paneles solares y en la de imanes y hélices de turbinas eólicas.

Como ya se mencionara también más arriba, varias aleaciones de cobalto se utilizan en tecnologías militares y aeroespaciales, lo que lo convierte en un material crítico por sus aplicaciones en defensa.

Finalmente, hay que recordar sus variadas aplicaciones como catalizador en diversos procesos industriales importantes, que han ido creciendo en años recientes.

Y, desde el punto de vista estratégico, hay que remarcar una vez más que China, a través de sus convenios con la República Democrática del Congo, se ha asegurado prácticamente la retención de la mayor parte del cobalto producido a nivel mundial y es, actualmente, el principal productor mundial de cobalto refinado, habiéndose agregado en años recientes Finlandia y Canadá como productores del mismo, aunque con una producción mucho más baja [2].

## Referencias

- [1] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **69**, 84 (2017).
- [2] R. Mills, Cobalt is the King of Critical Metals/MINING.com. ([www.mining.com/cobalt-is-the-king-of-critical-metals/](http://www.mining.com/cobalt-is-the-king-of-critical-metals/)).
- [3] J.G. Herrera, *Ámbito Financiero*, Buenos Aires, 18.04.2018.
- [4] R.N. Alonso, *El Tribuno*, Salta, 25.09.2017.
- [5] N.N. Greenwood & A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford. 1984.
- [6] H. Krebs, *Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie*, F. Enke, Stuttgart, 1968.
- [7] M.E. Weeks, *J. Chem. Ed.* **9**, 22 (1932).
- [8] M.E. Weeks, *The Discovery of the Elements*, Journal of Chemical Education, Eaton, PA, 1960.
- [9] E.M. Gusenius, *Transact. Kansas Acad. Sci.* **70**, 413 (1967).
- [10] I.H. Carr & K.K. Turekian, *Geochim. Cosmochim. Acta* **23**, 9 (1961).
- [11] D. Robertson, *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 553 (1970).

- [12] E.D. Swanner, N.J. Planavsky, S.V. Lalonde, L.J. Robbins, A. Bekker, O.J. Rouxel, M.A. Saito, A. Kappler, M.J. Mojzsis & K.O. Konhauser, *Earth Planet. Sci. Lett.* **390**, 253 (2014).
- [13] U.S. Department of Interior, U.S. Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries 2018*.
- [14] V. Angelelli, *Yacimientos Metalíferos de la República Argentina*, Vol. 1, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, La Plata, 1984.
- [15] M.K. de Brodtkorb, M.A. Galliski, M.F. Márquez-Zavalía & F. Colombo, *Las Especies Minerales de la República Argentina Descubiertas entre 1828 y 2014*. Asociación Mineralógica Argentina y Fundación Empremin, Buenos Aires, 2014.
- [16] M.K. de Brodtkorb, *Las Especies Minerales de la República Argentina*, Asociación Mineralógica Argentina y Fundación Empremin, Buenos Aires, 2015.
- [17] E.J. Baran, *Química Bioinorgánica*, McGraw-Hill Interamericana de España S.A., Madrid, 1995.
- [18] S.A. Lippard & J.A. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1994.
- [19] P. Mason, *Dietary Supplements*, Pharmaceutical Press, London, 2001.
- [20] R.B. Heslop & H. Jones, *Inorganic Chemistry. A Guide to Advanced Study*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [21] J-W. Park & C-M. Park, *RSC Advances* **7**, 10618 (2017).
- [22] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **65**, 7 (2013).
- [23] E.J. Baran, 1913-Alfred Werner-Inicios de la Química de Coordinación. En: *Los Premios Nobel en Química Inorgánica*, pp. 37-49, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires, 2015.
- [24] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo & M. Bochmann, *Inorganic Chemistry*. 6<sup>th</sup>. Edit., J. Wiley, New York, 1999.
- [25] R. Scholder & W.E. Klemm, *Angew. Chem.* **66**, 461 (1954).
- [26] C. Elschenbroich & A. Salzer, *Organometallics. A Concise Introduction*, 2<sup>nd</sup>. Edit., Verlag Chemie, Weinheim, 1992.
- [27] F.G. Hodge & L. Dominey, Cobalt and Cobalt Alloys. En: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, 2010.
- [28] W.S. de Rosset & J.S. Montgomery, *Wear* **316**, 119 (2014).
- [29] D.S. Abraham, *The Elements of Power. Gadgets, Guns, and Struggle for a Sustainable Future in the Rare Metal Age*, Yale University Press, New Haven, 2105.
- [30] A. Marti, *Injury* **31**, Suppl. 4: D18-D21 (2000).
- [31] B. Patel, G. Favaro, F. Inam, M.C. Reece, A. Angadji, W. Bonfield, J. Huang & M. Edirisinghe, *Mater. Sci. Engn.* **C32**, 1222 (2012).
- [32] V. Tarzia, T. Bottio, L. Testolin & G. Gerosa, *Interact. CardioVasc. Thorac. Surg.* **6**, 570 (2007).
- [33] F. Morral, *J. Chem. Ed.* **34**, 185 (1957).
- [34] G. Buxbaum, *Industrial Inorganic Pigments*, 2<sup>nd</sup>. Edit., Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

- [35] M. Llusar, A. Forés, J.A. Badenes, J. Calbo, M.A. Tena & G. Monrós, *J. Europ. Ceram. Soc.* **21**, 1121 (2001).
- [36] F. Casadio, A. Bezúr, I. Fiedler, K. Muir, T. Trad & S. Maccagnola, *J. Raman Spectr.* **43**, 1761 (2012).
- [37] T. Mimani & S. Ghosh, *Curr. Sci.* **78**, 892 (2000).
- [38] W. Hawkins, *Appl. Earth Sci.* **110**, 66 (2001).
- [39] Y. Xiao, W.P. Luo, X.Y. Zhang, C.C. Guo, Q. Liu, G.F. Jiang & Q.H. Li, *Catal Lett.* **134**, 155 (2010).
- [40] R.J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **21**, 387 (1988).
- [41] P.T. Vasudevan & J.L.G. Fierro, *Catal.Rev.-Sci.Eng.* **38**, 161 (1996).
- [42] M.J. Astle, *Petroquímica*, Ed. Kapelusz, Buenos Aires, 1962.
- [43] A.I. Khodakov, W. Chu & P. Fongarland, *Chem. Rev.* **107**, 1692 (2000).
- [44] F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie*, Otto Salle Verlag, Frankfurt, 1979.
- [45] P.L. Pauson & I.U. Khand, *Ann. New York Acad. Sci.* **296**, 2 (1977).
- [46] J. Blanco-Urgoiti, L. Añorbe, L. Pérez-Serrano, G. Domínguez & J. Pérez-Castells, *Chem. Soc. Rev.* **33**, 32 (2001).
- [47] D.D. Moldavskii, G.G. Furin, L.V. Shkul'tetskaya & B.Ya. Eifman, *Russ. J. Appl. Chem.* **75**, 959 (2002).
- [48] L.G. Wade, *Organic Chemistry*, Harlow Pearson, London, 2014.
- [49] M. Moselage, J. Li & L. Ackermann, *ACS Catal.* **6**, 498 (2016).
- [50] P. Gandeepan & C.H. Cheng, *Acc. Chem. Res.* **48**, 1194 (2015).
- [51] E.P. Wohlfarth (Edit.), *Ferro-Magnetic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [52] A. Goldman, *Handbook of Modern Ferromagnetic Materials*, Kluwer, Boston, 1999.
- [53] J. Lee, T.Y. Hwang, M.K. Kang, H.B. Cho, J. Kim, N.V. Myung & Y.H. Choa, *Front. Chem.* **6**, 18 (2018).
- [54] K.J. Strnat, *Proc. IEE* **78**, 923 (1990).
- [55] O. Gutfleisch, High-Temperature Samarium Cobalt Permanent Magnets, en *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, J.P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch & D.J. Sellmyer (Eds.), Springer, New York, 2009, pp. 337-372.
- [56] M. Haïssinski, *Nuclear Chemistry and its Applications*, Addison Wesley, Reading, MA, 1964.
- [57] M. Takiue & H. Ishikawa, *Nucl. Instr. Meth.* **148**, 157 (1978).
- [58] W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig & H. Münzel, *Nuklidkarte*, 4ta. Ed., Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, 1974.
- [59] L.S. Zuckier & L. Rao Chervor, *J. Nucl. Med.* **25**, 1932 (1984).
- [60] R.M. Brinston & J.L. Norton, *Med. Device Technol.* **5**, 14 (1994).
- [61] M.C. Lagunas-Solar, *J. Food Protect.* **58**, 186 (1995).
- [62] S. Gautam & J. Tripathy, *Indian J. Exper. Biol.* **54**, 700 (2016).
- [63] *Manual of Gamma Radiography*, International Atomic Energy Agency, Viena, 1996.
- [64] E.J. Calvo, Litio en Baterías, en *Litio, Un Recurso Natural Estratégico*, E.J. Baran (Ed.), Academia Nacional de Cs. Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires, 2107, pp. 145-161.

- [65] J.-M. Tarascon & M. Armand, *Nature* **414**, 359 (2001).
- [66] B. Scrosati & J. Garchi, *J. Power Sour.* **195**, 2419 (2010).
- [67] M.V. Reddy, G.V. Subba Rao & B.V.R. Chowdary, *Chem. Rev.* **113**, 5364 (2013).
- [68] O. Jankovsky, J. Kovarik, J. Leitner, K. Ruzicka & D. Sedmidubsky, *Thermochim. Acta* **634**, 26 (2016).
- [69] H.J. Orman & P.J. Wiseman, *Acta Crystallogr.* **40C**, 12 (1984).
- [70] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman & J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **15**, 783 (1980).
- [71] Y.M. Chiang, Y.I. Jang, H. Wang, B. Huang, D.R. Sadoway & P. Ye, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 887 (1998).
- [72] H. Yan, X. Huang, Z. Lu, H. Huang, R. Xue & L. Chen, *J. Power Sour.* **68**, 530 (1997).
- [73] Z. Qi & G.M. Koenig, jr., *Chem. Select* **1**, 3996 (2016).
- [74] W. Tang, L.L. Liu, S. Tian, L. Li, Y.B. Yue, Y.P. Wu, S.Y. Guan & K. Zhu, *Electrochem. Comm.* **12**, 1524 (2010).
- [75] B.A. Freitas, J.M. Siqueira, jr., L.M. da Costa, G.B. Ferreira & J.A.L.C. Resende, *J. Braz. Chem. Soc.* **28**, 2254 (2017).
- [76] A. Burukhin, O. Brylev, P. Hany & B.R. Churagulov, *Sol. State Ionics* **151**, 259 (2002).
- [77] E. Antolini, *Sol. State Ionics* **170**, 159 (2004).
- [78] E. Rossen, J.N. Reimers & J.R. Dahn, *Sol. State Ionics* **62**, 53 (1993).

*Manuscrito recibido el 29 de junio de 2018.*  
*Aceptado el 31 de agosto de 2018.*

## **HISTORIA, TRAGEDIA, FORTUNA Y EXPERIENCIAS EN SALTOS DE ESQUÍ**

*Raúl A. Lopardo*

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

### **Resumen**

Para restituir al río la energía cinética de los gastos excedentes en presas de gran altura, la tecnología francesa desarrolló bajo la concepción de André Coyne la solución de una lámina lanzada hacia el valle mediante el diseño denominado "salto de esquí". Ese notable ingeniero francés, tuvo además una destacada participación como aviador en la primera guerra mundial y defensor de su país en la segunda. Fundó una prestigiosa firma consultora y llegó al máximo reconocimiento como ingeniero de obras hidráulicas. Sin embargo, con la falla total de la presa francesa de Malpasset, proyectada por esa firma, que tuvo enormes perjuicios económicos y pérdida de vidas, lo alcanzó la tragedia y no resistió el dolor. Por otra parte, la publicación de una modesta fórmula simplificada para el cálculo de la profundidad de erosión aguas abajo de saltos de esquí en Argentina, tomó hace más de treinta años un inesperado reconocimiento internacional, en gran medida debido a afortunadas coincidencias, que tienen alguna relación extraña con la trágica guerra de Malvinas. Sin embargo, la expresión se conoce como "fórmula del INCYTH", entidad que ya no existe hoy con ese nombre ni se menciona el nombre del autor principal de la publicación original en las referencias, lo que es desafortunado. Además, la aplicación de la fórmula no alcanza a resolver el problema en su conjunto, por lo que sigue siendo necesaria la investigación experimental.

*Palabras clave:* Saltos de esquí; André Coyne; presa de Malpasset; "fórmula del INCYTH"

### **Abstract**

**History, tragedy, fortune and experiences in ski jumps.** To avoid expensive energy dissipators, French technology developed, under the conception of André Coyne, the solution by means of the so-called "ski jump" design, which purpose is to direct the high velocity jets sufficiently far downstream the toe of the spillway structure. That remarkable French engineer, also had an outstanding participation as an aviator in the First World War and defender of his country in the Second World War. He founded a prestigious consulting firm and reached the maximum recognition as a hydraulic works engineer. However, with the total failure of the French Dam of Malpasset, projected by that firm, which had enormous economic losses and human victims, the tragedy reached him.

On the other hand, the publication of a modest simplified equation for the calculation of the maximum depth of erosion downstream of ski jumps in Argentina, more than thirty years ago, attained an unexpectedly wide international recognition, due in part to lucky coincidences, which have some strange relationship with the tragic war of the Malvinas. However, the expression is known as the "INCYTH formula", an entity that does not exist more with that name, and nobody mentions the name of the main author of the original publication in the references, which is unfortunate. In addition, the application of the equation does not solve the problem as a whole, and experimental research is still necessary.

*Key words:* Sky jumps; André Coyne; dam of Malpasset; "INCYTH-formula"

## **Introducción: André Coyne y el salto de esquí**

En los primeros años del siglo XX los ingenieros franceses se dedicaron a la construcción de presas en valles angostos, lo que requería que la estructura de la central y el vertedero formaran un conjunto. Se debe exclusivamente a la imaginación de André Coyne el desarrollo de un nuevo diseño que sería denominado años más tarde "salto de esquí", por el que se lanzan al aire hacia el valle de aguas abajo los caudales que vierte el aliviadero [1]. Esta tecnología se hizo muy popular en Francia, España y Portugal, siendo las primeras presas con aliviadero en salto de esquí Marèges en 1931, L'Aigle, Saint Etienne-Cantalès en 1938 y Chastang en 1943.

En muchos casos anteriores al uso de esta tecnología, el lecho del río estaba conformado por macizos rocosos de excelente calidad y notable resistencia, por lo que en general no se tenía gran preocupación por el tema de la erosión al pie de presa. Se consideraba axiomático que, en caso de que el lecho de aguas abajo fuera erosionable, se debía disponer de una cámara de aquietamiento, con la misión de disipar la energía cinética antes de egresar el agua a la zona de restitución.

Los resultados de esas cámaras presentaron múltiples problemas cuando recibían láminas importantes, en especial si funcionaban a menudo. Según la opinión de un eminente consultor argentino [2] podría atribuirse a esta razón el punto de partida de la utilización de saltos de esquí sobre lechos erosionables. En este caso, la disipación de energía no se produce en la obra sino sobre el propio lecho fluvial, aguas abajo de la estructura [3].

André Coyne (Fig. 1) nació en París el 10 de febrero de 1891. Egresó en 1910 entre los mejores alumnos de la famosa École Polytechnique de París y prosiguió su formación como ingeniero en la también prestigiosa École de Ponts et Chaussées.

Durante la primera guerra mundial combatió como oficial en el frente oriental, al comienzo como ingeniero y luego como piloto de combate, siendo distinguido con la Cruz de la Legión de Honor [4]. En 1920 fue designado para integrarse al denominado “Servicio Marítimo” del puerto de Brest, donde tomó contacto con los eminentes Caquot y Freyssinet, éste último diseñador del gran puente de Plougastel, cuyo control de construcción le fue confiado al Ingeniero Coyne. Allí tuvo la ocasión de poner en práctica varias de sus invenciones, dos en particular: la utilización de muros de sostenimiento en escalones, cuyos paramentos están anclados en el macizo a sostener y la auscultación de obras mediante cuerdas vibrantes. Es designado en 1928 ingeniero jefe del servicio del proyecto de la Alta Dordoña, lo que para Coyne fue un punto de partida en su brillante carrera de constructor de grandes presas. Con el paso del tiempo, se le reconocieron importantes innovaciones en la ingeniería civil [5].

Resulta emotivo observar la placa colocada en el año 1983 por el gobierno francés en la presa de l’Aigle, en reconocimiento a André Coyne, los profesionales y los obreros que retrasaron su construcción hasta el fin de la guerra evitando que manos enemigas, pudieran utilizar la energía en contra de su país. En virtud de ello, a ese verdadero nido de águilas le fue asignado el nombre de “Le barrage de la résistance”.

En 1947 se retira de la administración pública para fundar con Jean Bellier su oficina de consultoría para estudios y proyectos “Coyne y Bellier”, que aún tiene actividad, desde 2009 dentro del marco de la compañía belga Tractebel. En Argentina se recuerda la participación de esa empresa en el diseño de la presa de Potrerillos, sobre el río Mendoza, aunque con un aliviadero sin salto de esquí, a fines del siglo pasado.

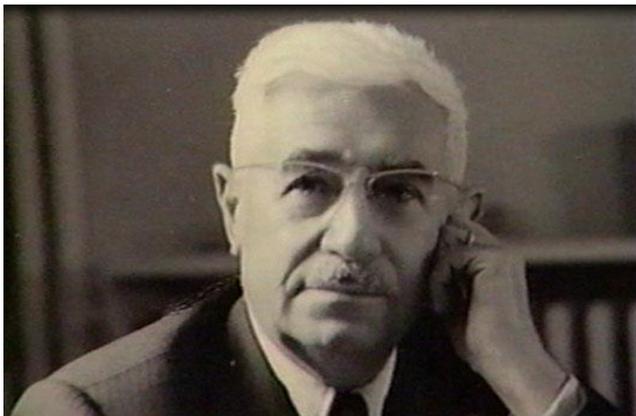


Fig.1. André Coyne

Además de haber contribuido en un centenar de obras hidráulicas (en particular presas en bóveda) en Francia, entre las que se destacan Grandval y Roselend, participó en diversas grandes obras en otros trece países. Son ejemplo de ello la presa Daniel-Johnson, sobre el río Manicouagan en Quebec, Canadá, compuesta por trece arcos y la monumental obra de Kariba sobre el río Zambeze,

frontera entre Zambia y Zimbabwe. En 1953 le otorgaron el “Grand Prix d’Architecture” en virtud del diseño y construcción de grandes obras hidráulicas.

Sin embargo, el 2 de diciembre de 1959 se produjo la rotura de la presa de Malpasset, en las cercanías de la ciudad francesa de Fréjus, con proyecto de la empresa Coyne y Bellier, que generó una ola de 40 metros de altura, devastando 3.200 hectáreas y provocando la muerte de 423 personas.

André Coyne falleció el 21 de julio de 1960, abrumado por la catástrofe de la caída de Malpasset, ocurrida siete meses antes, que si bien no fue debido a un error de sus cálculos, nunca pudo superar [6].

De la gloria a la tragedia es posible transitar en un tiempo sumamente breve...

### Profundidad de erosión aguas debajo de salto de esquí

La máxima profundidad de erosión "y" medida desde la superficie libre del agua en la zona de restitución (Fig. 2) resulta en términos generales función la masa específica  $\rho$  del líquido, de la viscosidad  $\mu$ , del diámetro representativo  $d_s$  del material del lecho, de su masa específica  $\rho_s$ , del gasto específico "q", del desnivel entre embalse y restitución  $\Delta H$ , del tirante de restitución  $h_r$ , de las fuerzas de masa por unidad de masa actuantes  $g (s - 1)$  donde "s" es la relación  $\rho_s/\rho$ , y del ángulo  $\alpha$  de lanzamiento de la lámina. Mediante la técnica del análisis dimensional, suponiendo invariable la relación de pesos específicos "s" y despreciando los efectos viscosos, puede simplificarse la relación funcional previamente expuesta llevándola a la forma:

$$y/\Delta H = F(Z^*, h_r/\Delta H, d_s/h_r, \alpha) \quad (1)$$

donde  $Z^*$  es el "número de caída  $Z^* = q/\sqrt{g \Delta H^3}$ .

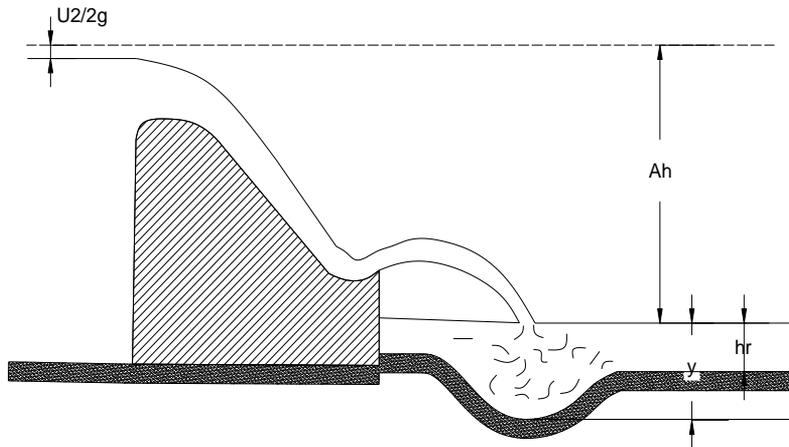


Fig.2. Variables del fenómeno

Existen numerosas fórmulas que tratan de expresar a través de resultados experimentales la relación funcional (1) con mayor o menor grado de simplificación. Las más sencillas son aquellas que se basan en una relación funcional que incluye sólo los parámetros  $y/\Delta H$  y  $Z^*$ , como la fórmula desarrollada en el Laboratorio de Hidráulica del entonces INCYTH [7] que puede ser expresada como:

$$y/\Delta H = K' Z^{*0.5}, \quad (2)$$

con  $K' = 2,5$ , sobre la base de sesenta y seis datos de modelos físicos y estudios de laboratorio (con  $\sigma = 18\%$ ) y diecisiete resultados de prototipo (con  $\sigma = 26\%$ ).

Varias fórmulas tienen en cuenta la influencia del tamaño de material componente del lecho, en particular una desarrollada en Inglaterra [8], que además incluye la influencia del nivel de restitución  $h_r$ . Existen además expresiones de cálculo que tienen en cuenta el ángulo de lanzamiento  $\alpha$  o el de incidencia  $\beta$  de la lámina, pero su participación no es demasiado relevante. Otras fórmulas incluyen la expansión de la lámina, la aireación de la misma, la macro turbulencia del flujo en la fosa y características del material cohesivo del lecho. Como puede fácilmente apreciarse, las virtudes teóricas y experimentales de estas expresiones están en realidad oscurecidas por la complejidad de su utilización práctica, al requerirse datos que en la etapa de proyecto no son casi nunca conocidos o calculables.

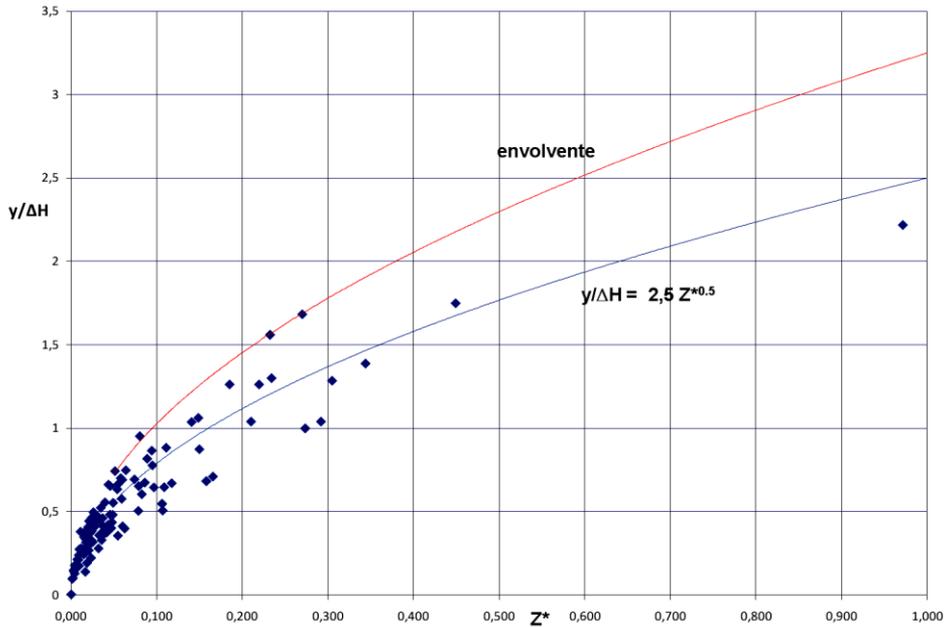
Por otra parte, la dispersión de los resultados obtenidos en obras reales obliga a tomar con mesura la supuesta mayor precisión que ellas pretenden brindar en los cálculos. El comportamiento sorprendentemente excelente de una fórmula exageradamente sencilla como la (2) superó las expectativas de los autores que la consideraban útil sólo para cálculos muy preliminares, con la ventaja de no requerir el conocimiento del tamaño de los bloques de roca formados por fractura del lecho. Sin embargo, ha respondido notablemente a la exigencia de nuevos resultados de obras reales tomados en campaña, como en los casos de las presas de Colbún en Chile [9] (ver Fig. 3), Tarbela en Pakistán [2,10], Cabora Bassa en Mozambique [11] y numerosas presas de la República Popular China [12].



**Fig.3.** Salto de esquí de la presa de Colbún sobre el río Maule, Chile

En general, podría afirmarse que todas las expresiones empíricas responden acertadamente a los resultados que utilizó su propio autor para su formulación. Por ello, transcurridos diez años de su utilización, se efectuó una verificación de la fórmula (2) “del INCYTH” con la introducción de resultados provenientes de otros autores en referencias posteriores a su publicación, efectuándose una nueva consideración de la misma [13], que se expone en la Fig.4, con la siguiente envolvente:

$$y/\Delta H = \varphi 2,5 (Z^*)^{0,5} .$$



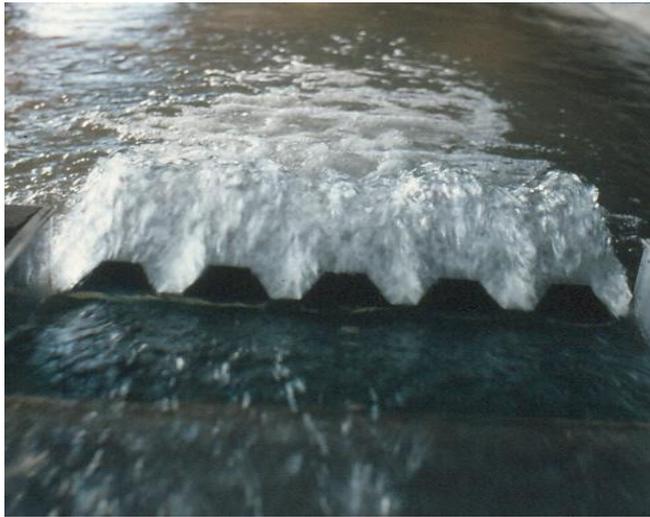
**Fig.4.** Profundidad máxima de erosión aguas abajo de salto de esquí

Tomando un coeficiente de seguridad del orden de  $\varphi = 1.3$  (habitual en el proyecto de enrocados de protección de márgenes) quedan cubiertos todos los datos de prototipo y modelo que se obtuvieron de las publicaciones posteriores, de modo que (aunque a veces pueda llevar a resultados algo exagerados) ante condiciones de riesgo se recomendó adoptar esa expresión de erosión máxima aguas abajo de saltos de esquí.

Ante la insólita repercusión de la fórmula a nivel internacional, que se citara con el nombre de la institución y no de su primer autor de la publicación original (como es habitual) cabe preguntarse los motivos de ambas cuestiones, que parten de un hecho fortuito.

En efecto, durante el desarrollo de los estudios sobre modelo del aliviadero con salto de esquí de la presa Casa de Piedra, sobre el río Colorado, al norte de la Patagonia, desarrollados en el Laboratorio de Hidráulica Aplicada del INCYTH, en Ezeiza (Fig. 5), la firma consultora Alexander Gibb & Partners

destacó como inspector del estudio al Dr. Peter J. Mason, especialista en aliviaderos de ese tipo. El equipo local contaba con experiencia obtenida en estudios previos y había desarrollado esa fórmula sencilla para determinar la máxima profundidad de erosión en modelos, para evitar que la fosa llegara al piso de cemento del laboratorio. Debido al conflicto armado entre Argentina e Inglaterra por las Islas Malvinas, que se desencadenó el 2 de abril de 1982, las firmas inglesas debieron retirarse del país, por lo que Mason volvió a Inglaterra con los datos y la expresión de cálculo, un año antes de su presentación efectiva [7] y la citó en su trabajo en una revista de alta difusión científica y técnica [8] como “fórmula del INCYTH”, lo que le dio una visibilidad inesperada.



**Fig.5.** Salto de esquí dentado del aliviadero de Casa de Piedra, río Colorado (Argentina)

Es necesario destacar que a fines de la década del noventa y comienzos del nuevo siglo el Instituto Nacional de Ciencia y Técnica Hídricas (INCYTH) cambió su denominación, pasando a llamarse Instituto Nacional del Agua (INA), con lo que ni el primer autor ni el centro de investigaciones quedaron reflejados en las referencias de la mayor parte de otros autores, con excepción de algunas en castellano. De todas maneras, la expresión de cálculo en sí misma, resultó afortunada.

A pesar de haber sido una fórmula empírica que nació con el objetivo limitado de servir para la construcción de modelos físicos en aliviaderos con salto de esquí y ser presentada en idioma español en tiempos en que no se tomaba nota de las referencias bibliográficas como en la actualidad, la fórmula del INCYTH ha sido citada al menos en cuarenta referencias de autores extranjeros en libros de texto, tesis, publicaciones periódicas y memorias de congresos. No cabe duda que su presencia en libros especializados [14-18] y su utilización práctica en proyectos de diversos países, ha sido resultado de una serie de sucesos afortunados.

## **Experiencias y modelación física de lechos erosionables**

Debe tenerse presente que la profundidad máxima de erosión por impacto en el lecho no es el único aspecto de interés que debe considerarse en cuanto al efecto erosivo de una lámina lanzada en salto de esquí. Los procesos en la fosa de erosión son tridimensionales y es necesario conocer la forma y dimensiones en planta de esa socavación, así como su eventual interferencia con las márgenes o estructuras proyectadas en la zona de impacto [19].

En los modelos físicos a fondo móvil se representa el material del lecho del río, siempre que sea de grava, con material granular del mismo peso específico (por ejemplo en el modelo arena) cuya curva granulométrica corresponda a la disminución proveniente de la escala de longitudes, que será muy raramente distorsionado. En caso de cumplirse todas las hipótesis adecuadas, los resultados finales de erosión y deposición obtenidos en el modelo serán válidos tanto en cuanto a sus valores finales como en sus resultados transitorios. En razón de una economía razonable, es habitual utilizar un material de lecho en modelo de diámetro razonablemente constante (arena o piedra partida uniforme), cumpliendo con la condición de igualdad de escalas de diámetros y longitudes para el valor de diámetro medio.

Es importante destacar que los modelos a fondo móvil, además de cumplir con la ley de semejanza hidráulica de Froude y la de simulación de iniciación de arrastre, deben satisfacer las reglas de semejanza de las pérdidas de energía por rugosidad del cauce. Los efectos del rozamiento del flujo sobre el lecho son generados por algunas causas de distinto origen: la variación de las condiciones geomorfológicas del cauce, tales como presencia de meandros, brazos, cambios de sección, la presencia de formas de fondo (dunas, rizos o barras) y la rugosidad propia de la altura de los granos componentes del lecho del río. En general, es muy difícil lograr un material graduado en modelo que asegure todas las condiciones de escala, por lo que se recomienda dar prioridad al cumplimiento de la condición correspondiente al diámetro medio representativo. La experiencia ha demostrado que la rugosidad del grano es habitualmente pequeña respecto de la resultante de las formas de fondo y despreciable frente a la que generan espigones de protección u obras asociadas, en caso que existan en el tramo en estudio. En cuanto a la porción más fina de la muestra es interesante destacar que el diámetro mínimo de la curva granulométrica representada en el modelo debe satisfacer una condición tal que garantice la imposibilidad de generación de rizos parásitos.

Sin embargo, en numerosas ocasiones, el mayor problema se ocasiona por corrientes de recirculación que nacen de la acción de la lámina sobre el colchón de agua y tienden a afectar seriamente las márgenes del curso fluvial aguas abajo y, a veces, el propio pie de la obra. La turbulencia de la lámina ingresante y las tensiones tangenciales entre el fluido en movimiento y el fluido en reposo crean una fuerte corriente en la región de contacto. Teniendo en cuenta el carácter

estrictamente tridimensional del fenómeno, su configuración macro turbulenta y la influencia decisiva de aspectos topográficos y geométricos, para la determinación de las corrientes de recirculación es imprescindible la utilización de modelos físicos en escala adecuada y representación completa del cauce en la restitución.

Aún así, la simulación en modelo físico de márgenes degradables mediante el uso en escala de materiales sueltos puede conducir a errores en la interpretación de resultados. Al no existir simultaneidad temporal del proceso de erosión de márgenes con el de erosión del lecho por la lámina lanzada, es frecuente que estén subvaluadas las velocidades en contacto con las laderas. En principio, ante la dificultad real de estimar un comportamiento de los materiales de las márgenes ante la acción tangencial de corrientes, se sugiere efectuar el estudio en modelo utilizando márgenes "a fondo fijo" y medir cuidadosamente las velocidades máximas instantáneas en contacto con la misma, para así proyectar mediante cálculo las eventuales protecciones.

Para disminuir la magnitud de las velocidades de recirculación y evitar también la formación de barras de materiales sueltos provenientes del pozo de erosión aguas abajo de la obra, algunos autores sugieren una pre excavación en el cauce, acercándose a las formas de la erosión final del pozo. La evaluación de esas piletas, que en general requieren alto costo de movimiento de suelos, también justifica su verificación y optimización mediante modelo físico.

Luego, la aplicación de cualquier fórmula de profundidad máxima de erosión aguas abajo de salto de esquí sólo tendrá utilidad práctica en cálculos preliminares.

## Conclusiones

El ingenioso inventor del salto de esquí en el año 1930, héroe de dos guerras mundiales, presidente de 1943 a 1953 de la *International Commission on Large Dams*, prestigioso fundador y conductor de la consultora Coyne y Bellier, constructor de un centenar de presas en catorce países, que parecía estar tocado por la varita mágica del éxito, no alcanzó a asimilar el vuelco del destino en aquel mes de diciembre de 1959, cuando en Malpasset una pared de agua de cuarenta metros de altura se llevó cuatrocientas veintitrés vidas. A pesar de no haber sido inculpado, él se sintió culpable. La tragedia lo afectó de tal modo que, lenta y silenciosamente, André Coyne se dejó morir.

Luego de más de treinta años de la publicación de la fórmula simplificada "del INCYTH" para la estimación de la profundidad máxima de erosión aguas abajo de saltos de esquí, resulta sorprendente su vigencia, tal vez explicable por múltiples motivos, entre los que no puede descartarse una razonable dosis de fortuna. Sin embargo, ni el INCYTH existe hoy con ese nombre ni se menciona el nombre del autor principal de la publicación original en las referencias. Por otra parte, ese valor es un dato insuficiente para la verificación del comportamiento de una obra con aliviadero en salto de esquí respecto de la

estabilidad del cauce y las márgenes del río aguas abajo de las presas, por lo que el estudio sobre modelo físico a escala generosa aún es estrictamente recomendable. A veces, la buena fortuna no alcanza para eliminar la experimentación en cada caso particular, indispensable en este caso, como en otros tantos de la especialidad.

## Referencias

- [1] R.M. Khatsuria, *Hydraulics of Spillways and Energy Dissipators*, Taylor & Francis, London, 2004.
- [2] A. Balloffet, *Anales Primer Seminario Argentino sobre Grandes Presas*, vol. II, pp. 151-189, Ituzaingó, 1987.
- [3] A. de Maublanc, *La Houille Blanche* **5-6**, 393 (1982).
- [4] *Travaux* Nr. 311 p. 581, setiembre de 1960.
- [5] J. Billoré, *Water Power Dam Construct.* **43**, 47 (1991).
- [6] *Le Genie Civil, Revue générale des industries françaises et étrangères* **3529**, 508 (1960).
- [7] M.F. Chividini *et al.*, *Proceedings XI. Congreso Nacional del Agua*, Córdoba, vol. **6**, pp. 187-206 (1983).
- [8] P.J. Mason & K. Arumugam, *ASCE J. Hydr. Engin.* **4**, 220 (1985).
- [9] R. Riedel Grunwaldt, *IX. Congreso Soc. Chilena Ing. Hidráulica*, Santiago.
- [10] K.J.W. Spurr, *Water Power Dam Construct.* **7**, 81 (1985).
- [11] F.O. Lemos & C.M. Ramos, Hydraulic modeling of free jet energy dissipation, en *Symposium on Scale Effects in Modeling Hydraulic Structures* (H. Kobus, Ed.), Esslingen/Neckar, pp. 7.6/1-7.6/5 (1984).
- [12] A. Keming & W. Chuanlong, *XII. Congrès de la IAHR, Seminaire sur Dissipation d'énergie*, Lausanne, 1987.
- [13] R.A. Lopardo & E. Sly, *Rev. Latinoamer. Hidrául.* **4**, 7 (1992).
- [14] D.L. Vischer & W.H. Hager, Energy Dissipators, en *IAHR Hydraulic Structures Design Manual* Nr. 9, A.A. Balkema Publish., Rotterdam, 1995.
- [15] G.J. Hoffmans & H.J. Verheij, *Scour Manual*, A.A. Balkema Publish., Rotterdam, 1997.
- [16] E. Alegret Breña & R. Pardo Gómez, *Diseño Hidráulico de Aliviaderos para Presas Pequeñas*, Ed. Felix Varela, La Habana, 2001.
- [17] A.J. Schleiss & E. Bollaert, *Rock Scout due to Falling High Velocity Jets*, A.A. Balkema Publish., Lisse, 2002.
- [18] P. Novak *et al.*, *Hydraulic Structures*, 4th.edit., Taylor & Francis, London, 2007.
- [19] Lopardo, D. Bacchiega & M.C. Lopardo, *XXVII Congreso Latinoamericano de Hidráulica*, IAHR, Lima, pp. 4813-4821 (2016).

*Manuscrito recibido el 3 de octubre de 2018.*

*Aceptado el 30 de octubre de 2018.*

## TADEO HAENKE: PRIMER NATURALISTA DEL VIRREINATO DEL RÍO DE LA PLATA

*Victor A. Ramos<sup>1</sup> y Ricardo N. Alonso<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

<sup>2</sup> Universidad Nacional de Salta y CONICET (CEGA-INSUGEO). FCN-Geología, Avda. Bolivia N° 5150, Castañares, 4400-Salta

### Resumen

En este trabajo se dan a conocer las importantes observaciones realizadas en el Virreinato del Río de La Plata por Thaddaeus Peregrinus Xaverius Haenke, naturalista de la Expedición de Malaspina que se afincó en estas tierras después de varios años de recorrer el mundo en las postrimerías del Siglo XVIII. Si bien hay una profusa literatura sobre este naturalista, donde se destacan diferentes aspectos de sus contribuciones, no existía una evaluación desde el campo de la geología. En aquellos tiempos la Historia Natural, abarcaba una amplia y extensa serie de disciplinas, hoy independientes, dentro de las cuales estaba la Mineralogía. Por ello sus observaciones en esta disciplina abarcaron un amplio campo de las Ciencias de la Tierra en su concepto actual. Para poder comprender sus aportes se realizará una breve reseña de su formación académica, de las inquietudes que se discutían en las academias donde estudió y de su azarosa vida de naturalista. Sus contribuciones tienen un fuerte vínculo con Buenos Aires, en su mayor medida por ser la sede del virreinato, y por ser donde se las dieron a conocer en numerosas entregas publicadas en el *Telégrafo Mercantil*, primer periódico de Buenos Aires. El análisis de estas contribuciones y otras posteriores, destaca la sólida formación académica de Haenke, su espíritu de explorador y la justicia de quienes lo consideraron un antecesor de Alexander von Humboldt en estas tierras. Como objetivo final se valoran sus acertadas observaciones y se rescata su memoria que ha trascendido escasamente en el campo de la geología.

*Palabras clave:* Historia natural; mineralogía; salitre; pólvora; yacimientos minerales.

### Abstract

**Tadeo Haenke: First naturalist of the Viceroyalty of the Río de La Plata.** In this work we present the important observations made in the Viceroyalty of the Rio de La Plata by Thaddaeus Peregrinus Xaverius Haenke, naturalist of the Malaspina Expedition who settled in these lands after several years of traveling the world in the last years of the XVIII century. While there is a profuse literature on this naturalist, which highlights different aspects of their contributions, there was no evaluation from the field of geology. In those times the Natural History, included a

wide and extensive series of disciplines, today independent, and within which Mineralogy was. Therefore, his observations within this discipline covered a broad field of Earth Sciences in its current concept. In order to understand his contributions, a brief review of his academic background will be made, of the concerns that were discussed in the academies where he studied, and of his hazardous life as a naturalist. His contributions have a strong link with Buenos Aires, to a greater extent because it was the seat of the viceroyalty, where they were made known in numerous articles published in the *Telégrafo Mercantil*, the first newspaper of Buenos Aires. The analysis of these contributions and subsequent ones highlights the solid academic training of Haenke, his spirit of explorer, and the justice of those who considered him an ancestor of Alexander von Humboldt in these lands. The final objective is to value his accurate observations and rescue his memory, which has transcended scarcely in the field of geology.

*Keywords:* Natural history; mineralogy; saltpeter; gunpowder; mineral deposits.

## Introducción

Thaddaeus Peregrinus Xaverius Haenke (Fig.1), más conocido como Tadeo Haenke (1761-1816), fue uno de los naturalistas que participó en la Expedición Malaspina, primera expedición científica organizada por la corona española a sus colonias entre 1789 y 1794, y que posteriormente permaneció hasta su muerte en estas tierras.



**Fig.1.** Tadeo Haenke en su juventud.

Sus destacados méritos se evidencian por su obra científica dada a conocer a fines del siglo XVIII y albores del siglo XIX. La comunidad científica chilena lo reconoció con su obra “*Descripción del Reyno de Chile*” publicada en 1942, mientras que los peruanos a su vez han publicado su “*Descripción del Perú*” en 1901 bajo la dirección de Ricardo Palma. Es interesante destacar que ambas obras atribuidas a Tadeo Haenke han generado profundas polémicas. La primera de ellas, estaba basada en unos archivos identificados por Edwards [1] como de Haenke en el *British Museum*, los que años más tarde se aclaró pertenecían a otros miembros de la Expedición Malaspina, tales como los oficiales José Espinosa y Felipe Bauzá, sobre la base de documentos existentes en los archivos del Museo Naval de Madrid [2,3]. La segunda despertó una polémica similar entre la obra editada por Palma, dadas las críticas realizadas previamente por Groussac [4], críticas que fueron avaladas posteriormente por Ovando Sanz [5] en su “*Tadeo Hanke, su obra en los Andes y la selva boliviana*”. Es importante analizar las razones que llevaron a tanta polémica con respecto a su obra original. Con excepción de algunas obras publicadas en Viena y Dresde, antes de su viaje a América del Sur, sobre diferentes temas botánicos, lo que nos ha legado son manuscritos en su mayor parte inéditos. Estos manuscritos a su muerte se han dispersado en diferentes instituciones. Entre ellas se destaca el que enviara en 1799 al Virrey del Río de la Plata y que fuera usado en diferentes publicaciones posteriores realizadas en Buenos Aires.

En forma previa a la evaluación de sus aportes se esbozarán los antecedentes más destacados de su vida y formación académica en Europa [6], su participación en la Expedición Malaspina, para luego analizar su obra.

## **Su formación académica**

Haenke había nacido el 6 de diciembre de 1761 en Kreibitz una pequeña ciudad alemana al norte de Bohemia, hoy parte de la República Checa. Fue uno de 12 hijos de una de las familias más respetadas de esa ciudad. El padre agricultor y juez, tenía una cultura muy superior a la media, inculcó el amor a la música a sus hijos y los hizo estudiar a todos. Como hijo de agricultor desde chico se educó en la naturaleza, lo que le sirvió luego en sus viajes. El pequeño Haenke aprendió música con su padre, lo que le permitió pagarse sus estadías como profesor de música en los primeros años en Praga y Viena. Destacan sus biógrafos que fue un excelente pianista.

A los once años inicia sus estudios secundarios en Praga y en 1778 comienza la universidad para estudiar matemáticas con Stanislaus Wydra y con Antón Strnd astronomía. Praga tenía la gran tradición de Tycho Brahe y de Johannes Kepler. Tuvo la oportunidad de conocer y estudiar en el observatorio de la Universidad y en 1782 recibe el “*Eruditor Henke, Thaddäus, Boh Thaddäus, Kreibicenni Phys. Et Math. Cand*” su título de Magíster en Física y Matemáticas,



**Fig. 2.** a) Su profesor de botánica Nikolaus J. Jacquin (1727-1817);  
b) Su profesor de mineralogía Ignaz von Born (1742-1791).

hoy conocido como Doctor en Filosofía. Praga en ese entonces era un centro donde se cultivaban las nuevas ideas del esclarecimiento de Kant, junto con los principios de libertad y derechos del hombre. Estas ideas habían sido introducidas desde Viena a Praga por Ignaz von Born, quien tenía en su casa de campo un parque botánico, una biblioteca, una colección de monedas y manejaba un teatro. Era el prototipo de un esclarecedor. Born creó en Praga la “*Asociación privada de la ciencia*” que en 1784 fue aprobada por el Kaiser Josef II como “*Asociación real de las ciencias de Bohemia*”. Haenke tenía una fuerte amistad con Born y era partidario de sus pensamientos, aunque las ciencias naturales eran sus preferidas. Ya en su “*Descripción del Perú*” manifestaba que es mejor observar la naturaleza que entender preguntas filosóficas. En 1782 se inscribió en Medicina, pero al mismo tiempo no dejaba su preferida botánica. En ese entonces conoció al Dr. Josef Gottfried Mikan, profesor de medicina, botánica y química, quien lo acomodó en su casa como educador de su hijo, mejorando su situación económica para dedicarse de lleno a la botánica y la medicina. En esa época inició sus primeras excursiones botánicas. Haenke decidió seguir sus estudios con el famoso botánico Jacquin y el médico Stoll y se fue caminando a Viena en 1786.

En Viena ingresa a la escuela de medicina donde enseñaba Maximilian Stoll, de ahí en más su maestro. Prefiere pasar hambre y vivir en Viena debido a los excelentes profesores. Recibe un reconocimiento de Praga y una medalla de honor por sus estudios, que llama la atención de los vieneses quienes se fijan en este joven científico y le conceden financiamiento. Viena como capital del reino era más importante que Praga, y como en Francia, existían los salones en los que se discutían las principales novedades. En la casa de Nikolaus J. Jacquin (1727-1817) se reunían los amigos de las ciencias naturales, así como el famoso mineralogista Ignaz von Born (1742-1791), iniciando así una gran amistad con von Born y

Jacquin (Fig.2). Continuó con sus exploraciones botánicas para conocer la flora de los Alpes, caminando más de 140 millas en cuatro semanas, encontrando plantas que aún no se conocían.

Escribió en latín sus observaciones botánicas de Bohemia, Austria y otras regiones que aparecieron en el tomo II de Jacquin "*Collectanea ad botanicam, chemiam et historiam naturalem Vindobonae*" en 1788. Al mismo tiempo Haenke elaboró y adaptó la 8va. edición del "*Genera Plantarum*" de Linneo que se publicó recién en 1791, pero fue una obra de referencia durante varias décadas.

Haenke les declaró a sus padres que no quería ser médico rural y que deseaba hacer investigación en medicina, pero para ello necesitaba estudiar otras disciplinas, en especial botánica.

En el trabajo conjunto con Jacquin contribuyó con los conocimientos de la flora germana; Jacquin describe la centroeuropea y Haenke la austro-húngara. Haenke aspiraba ser profesor universitario. Como botánico había conocido bien la flora centroeuropea y la de los Alpes, pero le interesaba conocer la flora tropical. Las descripciones de Jacquin sobre sus viajes y vivencias en América Central despertaron nuevas inquietudes en Haenke.

El gobierno español estaba preparando una expedición al Pacífico y en España faltaban botánicos. Jacquin lo recomendó y le escribió al embajador austriaco en Madrid: "*Haenke es muy trabajador, si España lo acepta tendrá muchas ventajas, Austria honores, y la ciencia tendrá nuevos conocimientos*". Lo recomendó también el mineralogista von Born, quien tenía buenas relaciones con España, ya que había elaborado una nueva técnica de amalgamación conocida como el método de los toneles para recuperar plata de baja ley. Primero el Kaiser Josef II, emperador de Austria, no lo quería dejar ir para no perder a un buen investigador, pero finalmente cedió [6].

Por iniciativa de los reyes Carlos III y IV (1788-89) España decidió realizar su primera gran expedición científica a las Américas. El primer viaje se realizó con el capitán de fragata Alejandro Malaspina y las corbetas Descubierta con 34 cañones y la Atrevida con 28 cañones, cuyo comandante era el capitán Bustamante y Guerra. Malaspina se ocupó de todo el equipo y compró libros e instrumental en Londres y París. El propósito era ir por la costa occidental de América hasta Alaska, cruzar a las Filipinas y volver por el Cabo de Hornos. La expedición debía hacer observaciones astronómicas y el estudio hidrográfico de las costas. Se pretendía conocer a su paso las condiciones de los territorios en sus aspectos relacionados a la fauna, la flora, los minerales, los productos naturales, idiomas y costumbres de sus habitantes. El 30 de julio de 1789 partió la expedición de Cádiz, siendo designado Haenke como "*físico-botánico comisionado por su Majestad Católica*" (es conveniente recordar aquí que *físico* era utilizado como médico).

Con apuro debió primero partir a Madrid y luego a Cádiz. En Cádiz Haenke se debía presentar al capitán Alejandro Malaspina, pero éste había partido unas horas antes. Le recomendaron que busque otro barco y que alcance a Malaspina en Montevideo. Tenía entonces 28 años.

### **Su cruce de los Andes y su incorporación a la expedición Malaspina (1789-1793)**

Haenke se embarcó en la “Nuestra Señora del Buen Viaje”, para tres meses después llegar al Río de La Plata, donde el barco encalló con unas rocas en la Punta de las Carretas y se hundió lentamente. Unos botecitos socorrieron a los pasajeros y los llevaron a Montevideo. Haenke perdió todo su equipaje y salvó solo los documentos reales y un tomo de Linneo. Haenke se enfermó y lamentó mucho la pérdida de sus libros e instrumental. Llegó tarde a esta ciudad una vez más, ocho días después que Malaspina partiera hacia las Islas Malvinas. En ese mes juntó plantas en los alrededores de Montevideo y mandó la colección a Cádiz. A fines de 1789 pudo salir finalmente para Buenos Aires.



**Fig. 3.** Buenos Aires en la época en que Haenke la visitó. Cuadro realizado en 1794 por Fernando Brambilla pintor de la Expedición Malaspina.

Buenos Aires (Fig. 3), en ese entonces una ciudad de unos 40.000 habitantes, era el asiento del Virrey del Río de la Plata, Nicolás de Arredondo, quien le brindó su hospitalidad. Por sus recitales de piano fue rápidamente aceptado en las tertulias por la sociedad, la que después de su estadía de más de dos meses, lamentó mucho su partida. La junta local le negó los auxilios necesarios

para continuar su travesía, hasta que de España recibió 800 pesos para reponer sus pérdidas y poder reiniciar su viaje para reencontrarse con la expedición.

Parte el 24 de febrero de 1790, viajando solo por las pampas argentinas hasta Mendoza. Describe con sorpresa su territorio plano y con mucho pasto, en los que se encontraban millones de vacas y hermosos caballos, con ranchos de paja en los que se podían cambiar los caballos cada 15 o 20 millas alemanas. Es consciente de su suerte dado que cerca de Córdoba se encontraban indígenas muy salvajes, Puelches y Peguerches (*sic*), que robaban los animales y mataban a los pasajeros. Llegó a Mendoza en 20 días haciendo 500 millas alemanas (en realidad unos 1000 km).

Hizo observaciones en el extremo sur de las Sierras de Córdoba, ascendió el cerro del Morro y el de la Punta de la Sierra de San Luis, lugares donde coleccionó plantas y minerales. Deja constancia que a unas 50 millas antes de llegar a Mendoza se observaba el Tupungato, al que identifica como un volcán. Al pie de la cordillera menciona la existencia de manantiales con aguas calientes. Inicia su cruce a la Cordillera en mula, y destaca que desde la primer precordillera se observan en el valle evidencia de los terremotos, destacando la posición de las rocas, su dirección, sus diferentes tipos y menciona que hay muchos minerales de plata, cobre y hierro, con explotaciones muy irregulares. Sus descripciones nos indican su cruce a través de la cuesta de Villavicencio, por la presencia de aguas termales, y las numerosas evidencias de manifestaciones minerales conocidas desde las primeras épocas de la colonia en los Paramillos de Uspallata. Necesitó 12 días para llegar, de “precordillera en precordillera” y pasar por la cordillera al otro lado. La colección de plantas en la cumbre de la cordillera lo sorprende y espera que lleguen bien a Europa.

En una carta a su maestro Jacquin le escribe que “*gracias a almas caritativas no tuvo problemas al atravesar tremendas quebradas y sufrir la puna*”. Al día 17 llegó a la capital de *Chily, St. Yago*. Malaspina comenta más tarde en un informe que Haenke juntó 1400 plantas, muchas aun no descriptas. En los alrededores de Santiago coleccionó durante tres semanas diferentes plantas. Malaspina había ido de Valparaíso a Santiago a encontrarse finalmente con él y los dos volvieron a Valparaíso, embarcándose en la Descubierta.

Haenke comenzó sus investigaciones en Chile y Perú ya como parte de la expedición Malaspina, donde se destacan además de sus aportes botánicos, sus estudios mineralógicos, geográficos, químicos, entre otras disciplinas, abarcando el amplio campo de la Historia Natural. A pocos días de llegar a Valparaíso zarpó en la Descubierta para Coquimbo. Es así que en sus 10 días de estadía en este puerto aprovechó para hacer una visita a las minas de Andacollo y Punitaqui, antiguas minas de la época prehispánica. Entre sus contribuciones está la escisión en dos segmentos de las montañas de los Andes, en una “Cordillera interior” para la Cordillera Principal y una “Cordillera exterior”, para la de la Costa, describiendo sus producciones minerales y salinas.

Su próxima escala es Arica, donde permanecen cinco días, para llegar después al Callao. En Lima (Fig. 4) permanecen cinco meses, los que aprovechó Haenke para cruzar la Cordillera Occidental por Oroya y llegar hasta Tarma. Visitó las minas de Cerro de Pasco [4], y continuó hasta Huánuco. En esta localidad reconoce que su río desagua hacia el este en la cuenca de Marañón, y que es navegable, especulando que se podría llegar hasta el Atlántico. Esta preocupación la retoma mucho más tarde en su informe de 1799 sobre *“Memoria sobre el Marañón y sus afluentes”*. Su próxima escala es Guayaquil de donde continúan hacia el norte hasta Acapulco. En este puerto están dos meses, los que Haenke aprovecha para seguir a caballo hasta México. Finalmente, en diciembre de 1791, dejan las costas de América hacia el Pacífico occidental, regresando de las Filipinas y Australia a fines de julio de 1793, atracando nuevamente en el Callao.



**Fig. 4.** Lima en la época de su desembarco. Cuadro realizado por Fernando Brambilla pintor de la Expedición Malaspina.

Es interesante mencionar que durante el viaje mereció constantes elogios de Malaspina, como lo asentaba diariamente en las páginas de su diario de a bordo, donde destaca sus actividades como explorador, cuidadoso colector y preparador de especies desconocidas de la fauna y la flora. Consigna a cada paso sus investigaciones en el terreno de la geografía y de la etnografía y aun en otras en que se revelaba su cultura [7]. Esto lleva a Malaspina a decidir, con la

aprobación del Virrey del Perú y para aprovechar mejor a los naturalistas, que estos se dirijan por tierra hasta Buenos Aires, mientras la expedición daba la vuelta por el Cabo de Hornos. Tadeo Haenke desembarca de la expedición en el Callao, y teóricamente caminaría a Buenos Aires por Huancavelica, el Cuzco y Potosí, atendiendo no sólo a la botánica, sino también a la zoología y litología. Por la extensión del país que había de recorrer y por la importancia de los conocimientos que podía producir, tuvo permiso en sus instrucciones para dilatar la llegada a Buenos Aires hasta octubre o noviembre del año siguiente de 1794.

### **Sus actividades en el Virreinato del Río de la Plata**

Es esta la parte más prolífica en realizaciones de Haenke. Los primeros meses marcha a Chile para reponerse de una enfermedad que lo afectaba [7]. A su vuelta al Perú en 1794 recorre las famosas minas de azogue de Huancavelica. Éstas ubicadas en las proximidades de la Villa Rica de Oropesa, proveían de mercurio a los virreinos del Perú y México desde 1571, mineral esencial para la amalgamación y extracción del oro y la plata. Cuando las visita Haenke estaban ya en decadencia y reconoce que, a pesar de su importancia, habían sido muy mal explotadas. Siguió al sur por Cuzco y Arequipa. En esta ciudad escala el Volcán Misti, siendo uno de los primeros en llegar a su cumbre que establece en 5.316 m (hoy día sabemos que su altura es de 5.850 m s.n.m.). Continúa hacia el sur hasta La Paz, desde donde inicia sus exploraciones en los yungas. Recorre las nacientes de los ríos Yacuma y Guapay, hoy Río Grande, en cumplimiento de las exploraciones encomendadas. Sus investigaciones de la región comprendida entre los ríos Beni y Mamoré, las comarcas de Mojos y Chiquitos, producen importantes observaciones y colecciones. A fines de 1794 se dirige desde Santa Cruz de la Sierra hasta Cochabamba.

En busca de tranquilidad y descanso decide establecer su residencia en Cochabamba, elegida por su buen clima, la que se convierte en su segunda patria. A sus padres les escribe que tiene un clima privilegiado, que las largas guerras en Alemania y los problemas políticos no le agradan. En 1800 les escribe que enseña física, química, matemáticas y ciencias naturales, siendo el primero que las enseña. Además de su actividad científica trabajaba como médico y se dedicaba a la música. En Cochabamba tiene un ama de casa, Sebastiana Orozco, con la que tuvo un hijo Francisco, del cual se encuentran hoy descendientes en Cochabamba.

Haenke no acepta el pedido de Malaspina de volver a España y con el apoyo y la protección de Francisco de Viedma, Gobernador de la provincia que abarcaba hasta Santa Cruz de la Sierra, e Intendente de Cochabamba, se queda en esta ciudad y traba con él una larga amistad. Éste intercede ante las autoridades españolas para prolongar su estadía en Sudamérica como naturalista pensionado y le solicitó diversos servicios. Es interesante de mencionar que el mencionado es el mismo Francisco de Viedma que realizara importantes expediciones a la Patagonia y fundara la ciudad de Carmen de Patagones.

Desde Cochabamba hace excursiones cortas y largas (ver Fig. 5), investiga problemas botánicos, hace mapas y estudia las condiciones geográficas y mineralógicas, que da a conocer en diferentes manuscritos inéditos sobre la “*descripción geográfica, física e histórica de las Montañas*” al norte de esta localidad [4]. Desde febrero de 1800 hasta fin de 1801 es comisionado a estudiar las pampas alrededor de Santa Cruz de la Sierra como base para crear una nueva provincia, Santa Cruz. Llegó hasta la cordillera de San Fernando en la frontera Bolivia - Brasil donde navegó por el Mamoré y descubrió la victoria regia.



**Fig. 5.** Mapa indicando los recorridos de las exploraciones de Tadeo Haenke sobre la base de sus descripciones y análisis posteriores (véase [8], entre otros).

La describe y le da el nombre de Reina Victoria. Va a Chiquitos a estudiar sus salinas a comienzos de 1803, y a su regreso le pide a un hermano que le envíe partituras para su pianoforte. En esa época compra en la región de los Yuracarés una hacienda de campo, la estancia de Santa Cruz de Elizona, a 150 km de Cochabamba, donde pasa sus últimos años. En esta región explota una mina de plata que estaba en su propiedad. También menciona un cierto cansancio y no se siente muy sano [6].

A pesar de ello el gobierno le propone un viaje al país de los Chiriguanos y solicita a amigos en España que le compren instrumental en Londres. En 1806 el gobierno lo envía y parte a la tierra de los chiriguanos al sur de Santa Cruz de la

Sierra en el límite norte del Gran Chaco, en una zona muy salvaje y virgen. Es interesante mencionar que los chiriguanos fueron uno de los pueblos que más tenazmente supo resistir, primero a la invasión de los incas, y poco después la conquista española, dado que no se integraron al sistema colonial y solo lo hicieron en una etapa ya muy avanzada de la República. Los chiriguanos eran guerreros guaraníes que se asentaron al pie de la cordillera abarcando los valles de las distintas sierras del sistema subandino y el piedemonte chaqueño [9]. Esta zona inexpugnable a los españoles, como lo fuera antes a los incas, resistió varias invasiones, incluso la guerra declarada sin éxito a los chiriguanos por Felipe II en 1584.

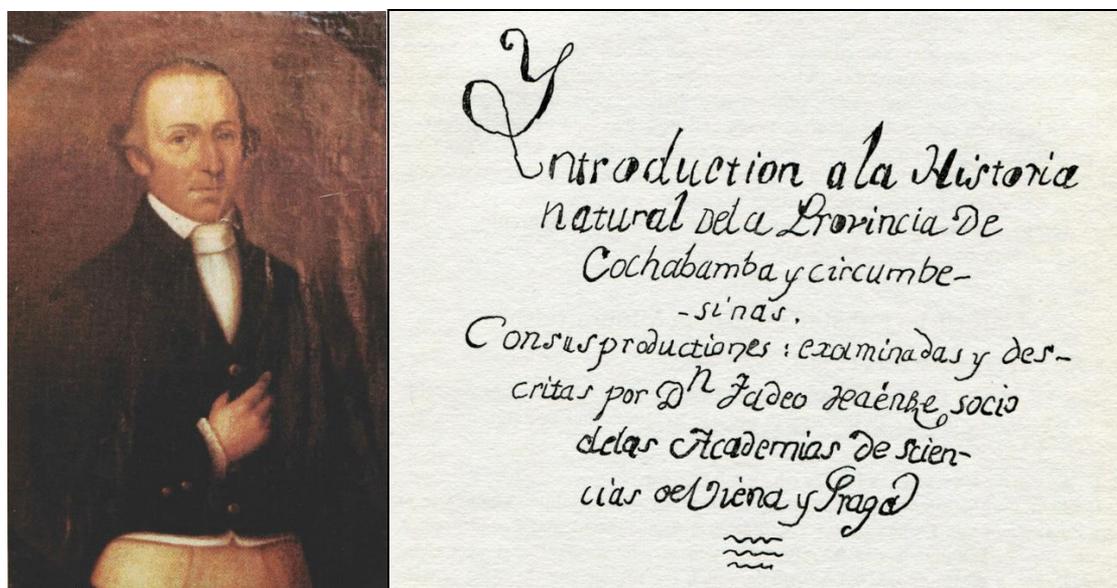
Haenke se queda tres años con los Chiriguanos, aprende su idioma, los ayuda y enseña, mientras establecía su geografía y analizaba su flora. A su vuelta a Cochabamba dice que va a necesitar algunos meses en componerse pero que valió la pena por agrandar sus conocimientos en ciencias naturales y geografía [6].

A través de sus numerosos viajes había acumulado conocimientos y colecciones que quería ordenar y trabajó incansablemente en terminar las siguientes obras manuscritas: *Introducción a la Historia natural de Cochabamba*; *Descripción del reino del Perú*; *Descripción del reino de Chile*; *Memoria sobre el Marañón y sus afluentes*; *Observaciones sobre el volcán de Arequipa*; *Estudio de las aguas termales de Yura*; *Descripción de las montañas de indios yuracares*; *Artículos sobre el molle y sobre un arbusto alcanforado*; *Itinerario de Oruro á Jujuí*; y *Planos de Chulamani y Oinasuyos* [7].

Gran parte del material colectado, tanto herbarios como muestras de diferentes minerales los envía en 1799 a Buenos Aires, como cabecera del Virreinato del Río de La Plata, en más de cuarenta cajones, junto con un extenso relatorio denominado "*Introducción a la Historia Natural de la provincia de Cochabamba y circunvecinas con sus producciones: Examinadas y descritas por Don Tadeo Haenke, socio de las Academias de Ciencias de Viena y Praga (1799)*". Este manuscrito con su firma original se preserva en la Biblioteca Nacional [10] (ver Fig. 6).

A la muerte de Francisco de Viedma en 1809 comienzan sus problemas con España. En enero de 1810 el nuevo Gobernador de Cochabamba recibe del virrey Baltasar de Cisneros una Real Cédula de la Suprema Junta de Sevilla, disponiendo que el naturalista Tadeo Haenke, que se encontraba desde hace 16 años en esa intendencia «*gozando indebidamente de el sueldo que se le asignó, ha resuelto el Rey nuestro señor D. Fernando VII, y en su real nombre la Junta Suprema gubernativa de estos y esos dominios, que inmediatamente disponga V. E. su regreso á esta Península, y de orden de S. M. lo participo á V. E. á fin de que disponga el cumplimiento*». Haenke le contesta al Virrey por intermedio del gobernador, en una carta esclarecedora en la que le cuenta lo que realizó por España. Dice que dejó patria y familia y en parte su salud. Introdujo la vacunación contra una enfermedad infecciosa, y le dio a la población de Cochabamba muchos remedios. Le dio gratuitamente a la población su método para producir el nitrato

de Chile. De sus excursiones mandó 40 cajones de material botánico y otras rarezas a España. También comenta que en una caída se lastimó su sistema nervioso que un viaje ahora sería su muerte. Pide posponer por un año su regreso a Europa y dejar de cobrar su sueldo de 1800 pesos. Esto fue enviado por el Intendente general de Cochabamba a Cisneros. Esta carta es biográficamente interesante, dado que presenta un detenido relato de sus contribuciones y por otra parte es la última carta auténtica que se conoce de Haenke y que se preserva en Buenos Aires, en el Archivo General de la Nación. Éste nunca recibió contestación a este pedido, a pesar de que el virrey Cisneros con fecha 26 de abril de 1810, le reiterara en forma perentoria la orden. Pocas semanas después el virrey había sido depuesto por la Revolución de Mayo en Buenos Aires. En el Alto Perú las revoluciones libertadoras pusieron al general Goyeneche en Cochabamba y los españoles tenían problemas más serios que pensar en la repatriación de un científico de sus colonias.



**Fig. 6.** a) Tadeo Haenke, cuadro de sus últimos años de vida en la galería honorífica municipal de Cochabamba; b) Facsímil de la portada del manuscrito de la Biblioteca Nacional, Buenos Aires.

Su situación cambió a partir de los levantamientos patriotas, primero en La Paz y luego en Chuquisaca en 1809. Intuía que pronto le llegaría el turno a Cochabamba. Se encuentra en mala situación. Para los locales y los patriotas era un empleado español y además extranjero [6]. Volvemos a saber de Haenke a través de una carta del Presidente interino de la Audiencia de Charcas, don Juan Martín de Pueyrredón quien al frente de las tropas patriotas había tomado la ciudad de Chuquisaca. En mayo de 1811 solicita al gobierno de Buenos Aires la contratación de Haenke “*un virtuoso y sabio extranjero*” que venía desde hace años realizando investigaciones científicas en Cochabamba y a quien el gobierno realista había cortado su pensión. Solicita se lo contrate para que realice el mapa topográfico de los territorios del virreinato [5]. Pocos días después el General Goyeneche entra en Chuquisaca y Pueyrredón debe batirse en retirada.

Empieza el último decenio de la vida de Haenke del que se sabe poco y del que seguramente no se sabrá mucho. Haenke sigue trabajando de 1810 a 1816. Escribe, y trabaja como médico y químico. También parece ser que fabricó una muy buena pólvora para los patriotas que los oficiales usaban en Lima. Se retira a su finca de Elizona y elabora uno de sus trabajos mayores como manifiesta Vicente Pazos en la revista "Hesperus". De sus últimos años de vida no se conoce mucho y sus parientes en Alemania, después de 1811 no reciben más noticias. En el año 1816 muere repentinamente a los 55 años como lo atestigua su partida de defunción encontrada en los archivos de la Iglesia de Santo Domingo en Cochabamba [5], echando por tierra diversas hipótesis fantásticas sobre su muerte [6].

### **Su obra científica**

Para poder evaluar los resultados científicos de la Expedición de Malaspina, debemos tener presente que cómo se dijo en su época *«El viaje de Malaspina es el más brillante testimonio que á fines del siglo pasado dio nuestro Gobierno del laudable interés que se tomaba en aumentar los conocimientos de la ciencia de nuestro globo... Útil para el mundo y honroso para la nación española hubiera sido la publicación de este viaje, coordinado por los oficiales de la expedición y sabios que los acompañaron; pero por un trastorno de ideas inconcebible, las resultas de la desgracia, causa y prisión de su comandante Malaspina, alcanzaron á una empresa que nada tenía que ver con sus supuestos crímenes, y en odio del autor o jefe de la expedición, se sepultaron todos los trabajos propios de los hombres científicos y aplicados que llevó á sus órdenes»* [7].

Los extensos manuscritos de Haenke no tuvieron mejor suerte que las de los otros sabios que participaron de la expedición. Las publicaciones tuvieron para su tiempo importancia científica y siguen teniendo para nosotros su valor histórico, ya que las observaciones que hizo Haenke hace más de 200 años, ya no se pueden hacer por los profundos cambios en los países que visitó. Al juzgar sus obras en su sentido científico hay que recordar los pocos medios, sean instrumentos o literatura con los que contaba. No tuvo contacto con la Europa del final del siglo XVIII en especial en lo referente a las ciencias naturales y la química. Tenía que elaborar todo de sus propias inspiraciones. Si hubiera vuelto a Europa y hubiera aprovechado los conocimientos que adquirió en los 21 años de exploración por el mundo, con las novedades científicas y los métodos adecuados, como lo afirma Paul Groussac, tendría un lugar predominante al lado de un Lavoisier, Scheele y Priestley, y hubiera estado entre las pléyades de la ciencia de fines del siglo XVIII.

A su muerte sus manuscritos fueron dispersados y ha sido difícil valorar su obra íntegramente. Por ejemplo, después de su fallecimiento las autoridades de Cochabamba enviaron a España, donde actualmente se preservan en el Archivo del Jardín Botánico de Madrid, más de 7000 páginas manuscritas en latín, alemán y

español [5]. Otra parte ha quedado en archivos locales como en Bolivia, Perú y Buenos Aires. Estos últimos han sido la base de sus primeras publicaciones sobre esta parte del continente americano.

Su informe sobre *“Introducción a la historia Natural de la provincia de Cochabamba y circunvecinas con sus producciones: Examinadas y descritas por Don Tadeo Haenke, socio de las Academias de Ciencias de Viena y Praga (1799)”*, enviado al Virrey y por su intermedio, a las autoridades peninsulares, junto a 40 cajones con muestras de maderas y elementos químicos fue publicado entre 1801 y 1802 en más de veinte entregas en el *Telégrafo Mercantil* [11], primer periódico de Buenos Aires. Este nos ha servido de base para evaluar sus aportes en el campo de la mineralogía.

Además, el diario *Correo de Comercio* bajo la dirección de Manuel Belgrano publica tres entregas de su informe *“Descripción de las montañas de indios yuracares”*, aunque sin citar la autoría de Tadeo Haenke. Esta descripción de las vecindades donde tiene su estancia de Santa Cruz de Elizona, en su segunda entrega fue realizada en las vísperas de la revolución del 25 de mayo de 1810, la que fue publicada posteriormente en forma integral por Groussac [4]. Merece destacarse la versión francesa de la Historia Natural de Cochabamba publicada por Walckenaer [12] como segundo volumen de *Voyages dans l'Amérique Méridionale par Don Félix de Azara*, la que fue publicada según aclara Azara, sin permiso de Haenke, dado que *“el naturalista bohemio se encontraba en regiones alejadas de Europa y donde le es imposible hacer imprimir el fruto de sus trabajos”* [13].

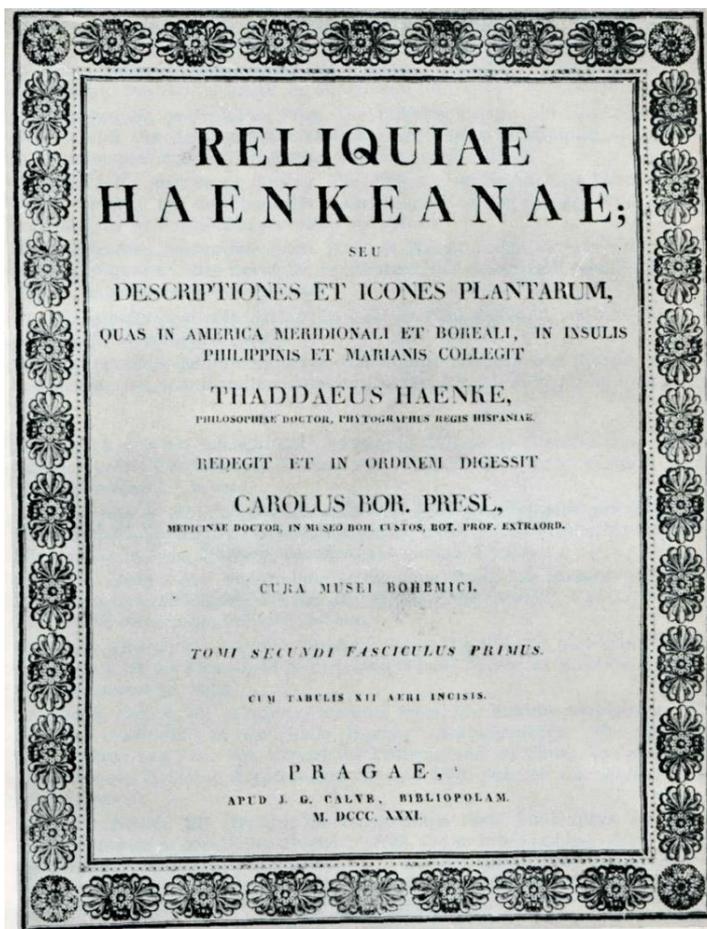
Estas publicaciones son casi las únicas que se realizaron en vida de Haenke, pues la mayor parte de sus obras habían permanecido inéditas y fueron publicadas en los albores del siglo XX, en medio de polémicas sobre la autoría de estos documentos, pero que actualmente gozan de un notable reconocimiento, por ser uno de los naturalistas precursores en el ámbito del Virreinato del Río de La Plata.

Es lamentable que de sus colecciones y escritos llegara tan poco a Europa. Solo algunas cartas y algunos escritos se conservaron en las colecciones que Haenke mandara en siete cajones a Cádiz. El contenido de estos cajones los compró Kaspar von Sternberg para el museo capitalino de Praga, llegando a Haida, Bohemia, en malas condiciones. Von Sternberg trabajó intensamente en estos manuscritos y las plantas recibidas, las que fueron publicados en un hermoso volumen de título: *“Reliquiae Haenkeniane seu Descriptiones et Icones plantarum, quas in America Meridionali et Boreali, in insulis Philippinis et Marianis, collegit Thaddeus Haenke, cura Musei bohemensis redigit et in ordinem digessit, phil. doctor, phytographus regis Hispaniane”* (Fig.7).

La vida y obra de Haenke han sido trágicas, pero su ideal era la ciencia y un conocimiento enciclopédico, donde siempre buscó nuevos horizontes. Sin embargo, los pueblos no lo olvidaron y lo honraron.

## Las observaciones mineralógicas de Haenke

Haenke fue uno de los primeros científicos en realizar observaciones concretas y experimentales sobre el reino mineral en la América Meridional. Haenke antecedió a sabios de fama mundial como Humboldt, D'Orbigny y Darwin. Entre quienes pueden considerarse sus antecesores y que hicieron aportes técnicos de valor se encuentran José de Acosta (1540-1600) y Álvaro Alonso Barba (1569-1662), este último el autor de *"El Arte de los Metales"* (Madrid, 1640) y Bernabé Cobo (1582-1657). Inmediatamente posterior a Haenke y siguiendo casi sus mismas investigaciones se tiene al sabio peruano Mariano Eduardo de Rivero y Ustariz (1798-1857).



**Fig. 7.** Facsímil de la portada de *Reliquiae Haenkenianae seu Descriptiones et Icones plantarum*, una de sus obras más importantes, publicada después de su muerte.

Sus observaciones mineralógicas y químicas las dio a conocer en su estudio sobre la provincia de Cochabamba [14,15].

Uno de los primeros en resaltar la importancia de las observaciones mineralógicas de Haenke ha sido el químico Pedro Arata con motivo de examinar los originales de Tadeo Haenke existentes en la Biblioteca Nacional de Buenos Aires [10]. Este toma conocimiento de los mismos, al leer la pionera obra de Strobel (*Gita dal Passo del Planchon a San Rafael; Atti della Soc. Ital. Sci. Nat. Milano, vol. IX et X: 1866-67*), quien para el reconocimiento de las plantas observadas en su cruce de los Andes se basó en el trabajo de Haenke. Esta información fue recopilada también por Díaz Romero y Ballivián [16], quienes la dieron a conocer en un número especial de la Sociedad Geográfica de La Paz. Mucha de la información contenida en este volumen había sido ya reproducida también en sendos artículos en el *Telégrafo Mercantil* (1801-1802).

Para el reino mineral, Haenke describe 18 sustancias minerales que las clasifica en “A” (Naturales) y “B” (Artefactas). Las “Naturales” comprenden los minerales propiamente dichos mientras que las “Artefactas”, se refiere a las realizadas por el hombre mediante distintas técnicas de beneficio físico-químico o mineralógico. Nombra así 10 sustancias naturales y ocho artefactas.

Entre las naturales describe alumbre nativa, o cachina blanca; alumbre nativa, otra especie o millo; alumbre nativa mezclada con el vitriolo de fierro, o colquemillo; vitriolo de fierro, o caparrosa de piedra; sal de Inglaterra; sal mirable; nitro puro; álcali mineral o sosa nativa; cardenillo nativo, o verde montaña, y oro pimiente del Perú. Entre las artefactas describe el ácido vitriólico; el ácido nitroso; el ácido muriático; el agua regia; el vitriolo de cobre; el tártaro vitriolado; la magnesia blanca, y otros materiales para la fábrica de cristales. En este trabajo haremos referencia únicamente a las sustancias minerales tal como se encuentran en la naturaleza y corresponden a las primeras diez que describe Haenke en su manuscrito.

### **Alumbre nativa. Primera especie llamada Cachina blanca**

Menciona la importancia de sus muchos usos, especialmente como “el alma de los tintes” y que en Europa se encuentra muy mezclada con otras sales y “tierras” lo que obliga a un complejo proceso industrial para lograr su pureza. Sostiene que el mejor es el “alumbre romano”. Luego señala que en la América Meridional se encuentran depósitos puros de alumbre que no requieren de ninguna preparación incluso para usos especiales. Menciona que se encuentran depósitos en los confines de la provincia de La Paz, en forma de vetas contenidas en una matriz de pizarra o eschista (esquistos). Luego da las características físicas del mineral y dice: “Es una sustancia dura, compacta, sólida, más o menos rayada en su fractura, toda ella del blancor de la azúcar, medio transparente a la luz”. Luego señala las características organolépticas y otras generalidades, cuando informa que: “De un sabor estíptico, adstringente, pero al mismo tiempo dulcecito, toda ella soluble en agua y por lo general en pedazos o trozos regulares sin determinada figura”. También explica que: “No todos son de la misma forma medio cristalina y

transparente, sino varios de ellos están íntimamente mezclados por parte con una tierra blanca y aún atravesados de una sustancia dura, pedregosa y oriunda de su matriz, pero su calidad y pureza en todos es la misma”. Hace mención a un ensayo químico lo cual demuestra no sólo sus conocimientos en el tema, sino que tenía un laboratorio adecuado para la preparación de medicamentos y análisis de distintas sustancias a fines del siglo XVIII. Concretamente Haenke se refiere al ensayo de hierro y dice: *“La análisis química mediante el álcali flogisticado, no descubre en ella el más leve vestigio de fierro, que es la sustancia metálica que suele inquinar la piedra alumbre...y que en los tintes altera y oscurece los colores”*. El *“álcali flogisticado”*, también llamado *“prusiato potásico”*, es un nombre antiguo para el cianuro potásico. El hierro es un cromóforo y tiende a manchar (inquinar) las sustancias que se tiñen. De allí la importancia de la pureza del alumbre que se necesitaba como mordiente de los tejidos, o sea para fijar los colores reales al teñirse lanas, sedas o algodones. Como dato de interés aporta: *“El cajón número 1 contiene esta sustancia”*, o sea que da por hecho que contaba con un gabinete mineralógico en la Cochabamba del siglo XVIII o bien que ese material era parte de una colección que enviaba con algún destino. Díaz Romero y Ballivián [16], en nota a pie de página argumentan que la cachina blanca de Haenke sería la que se presenta en numerosas vetas de la provincia de Inquisivi, colindante con el departamento de Cochabamba. Y apuntan: *“Creemos nosotros que en los minerales de Coropachi, debe abundar esta piedra que no debe ser otra que la alumita (sic) de los mineralogistas, por su cristalización en romboedros ligeramente agudos”*. Luego aclaran: *“Para nosotros, la cachina representaría el sulfato puro de aluminio o alumbre nativo”*. Los términos mineralógicos antiguos pueden consultarse en Alonso [17]. Haenke reprodujo su trabajo sobre este alumbre en el *Telégrafo Mercantil* [18].

### **Alumbre nativa. Segunda especie llamada Millo**

Haenke menciona que este otro alumbre de nombre *“millo”* es muy común en eflorescencias en la zona andina, desde la costa y en las distintas quebradas y cordilleras. Aclara que: *“Exige su brote o eflorescencia un temperamento árido, seco, cálido, como lo es el de estas quebradas y únicamente en las serranías de estas pizarras o echista (sic)”*. Sostiene que en las épocas de lluvia la sal se disuelve, pero se vuelve a concentrar en la época seca. Dice que: *“Las referidas costras son alumbre pura y sus principios están perfectamente combinados por mano de la misma naturaleza, solamente con algún exceso de ácido vitriólico, como constantemente en los minerales de esta sal se observa”*. El ácido vitriólico es el antiguo nombre para el ácido sulfúrico. Comenta que tal como se la encuentra, sin preparación ni beneficio alguno, resulta útil para el uso por parte de los tintoreros. Luego explica con detalles como disolverla y recristalizarla para obtener un alumbre puro. Menciona que las muestras de alumbre millo se encuentran en el cajón 2 de su gabinete mineralógico o colección. Díaz Romero y Ballivián [16], en nota a pie de página argumentan que el millo es una sustancia común y muy conocida que venden las mujeres en los mercados de medicamentos o

brujerías (las “chifles”) y que usan los tintoreros. Mencionan que también se utiliza con fines supersticiosos colocando parches de ese millo sobre la piel para extraer las enfermedades generadas por brujerías (“milluchaña”). Señalan finalmente que: “El millo correspondería al alumógeno (*sic*) de los mineralogistas, que es el sulfato de alúmina en costra, con un exceso de ácido sulfúrico, o sea un trisulfato de aluminio”. En conclusión, el millo o millu era una tierra que utilizaban para teñir telas y las había unas que daban color azul y otras que daban un color rojo. Por su estipticidad (astringente), mordacidad y carácter purgante se aprovechaban para curar llagas y lamparones. También preparaban un agua medicinal fuerte utilizando millu, salitre y alumbre. El millu sería un sulfato de hierro y aluminio hidratado del tipo de la halotrichita y sus especies relacionadas.

### **Alumbre nativa íntimamente mezclada con alguna corta cantidad de vitriolo de fierro, llamada colquemillo ó cachina amarilla**

Haenke menciona que en los confines de las provincias de Porco y Chayanta se hallan varias vetas de esta “mina” (mineral), compuesto de alumbre y vitriolo. Usa aquí “vitriolo” en el sentido de sulfato. Téngase presente que antiguamente se distinguían el “vitriolo azul” (sulfato de cobre), “vitriolo blanco” (sulfato de zinc) y “vitriolo verde” (sulfato de hierro). Dice que se asemeja a una variedad a la que llaman “alumbre plumoso” y que pide no confundir con el amianto. Comenta que el colquemillo se encuentra incluido en una “*pizarra aluminosa de color negro más o menos oscuro*”. Precisamente se trata de rocas sedimentarias con algún contenido en materia orgánica y piritita, como las que se presentan en el Ordovícico y que son aptas para la generación de esos sulfatos [19]. Haenke describe al mineral como: “blanco amarillento y algunas veces verdoso. Su textura por lo común es fibrosa, de fibras paralelas y de singular solidez, consistencia y peso. Su sabor es estíptico, adstringente y verdaderamente ácido, por predominar con exceso en ella el ácido vitriólico”. Luego apunta que se disuelve en agua caliente y que se satura la solución y se deja enfriar se producen cristales octaédricos, duros y transparentes. Considera a este mineral como muy bueno para la obtención del ácido vitriólico (sulfúrico). Menciona que salvo algunos tintes, solo se le halló buen uso en el blanqueo de la plata. Díaz Romero y Ballivián [16], en nota a pie de página argumentan que el colquemillo o cachina amarilla correspondería a la halotriquitita y que el único uso que le dan los nativos es como pintura blanca.

### **Vitriolo de fierro o caparrosa de piedra**

Haenke menciona que esta sustancia mineral se encuentra en vetas importantes en la costa de Perú (Tarapacá y Atacama). Menciona que por “*su aspecto exterior, su dureza y solidez más parece ser de una piedra maciza y compacta que de vitriolo de fierro, de modo que a fuerza de la comba se saca de su criadero y solamente a golpes de martillo se logra partirla en pedazos menores*”.

Señala que no se altera a diferencia del *“vitriolo de fierro ordinario”* cuyos cristales verdosos *“expuestos al aire en un temperamento seco pierden en muy poco tiempo este color y su solidez y se reducen a un polvo blanquizco y harinoso”*. Arata [10] al observar esta descripción concluye que no es sulfato de hierro, y que podría ser un Caliche de Tarapacá. Sin embargo, por lo expresado por Haenke, éste se refiere al sulfato de hierro hidratado (melanterita). Apunta que *“por las indicadas razones se asemeja más a las piedras que en la mineralogía se llaman Lapis atramentarios que el vitriolo ordinario”*. El nombre *“Lapis atramentarius flavus”* es sinónimo del mineral llamado copiapita (sulfato básico de hierro hidratado). Describe al mineral como *“una masa sólida, compacta, medio relumbrante, sin figura determinada y de un color que del amarillo tira al verdoso. Su sabor, adstringente, estíptico, cáustico, propio a todas soluciones de fierro”*. Menciona que es un mineral común asociado a las vetas de plata y también presente en las famosas minas de Berenguela. Los sulfatos de hierro se usaron desde la antigüedad para la fabricación de tintas. Precisamente son minerales que organolépticamente se diferencian por su claro sabor a tinta. La caparrosa, recibió también el nombre de collpa, al igual que otros sulfatos del grupo de minerales de los alumbres. La caparrosa era el sulfato de hierro, una de cuyas especies abundantes es la melanterita. Este mineral diluido en agua formaba una tinta negra con tonos azulados excelente para teñir. Los españoles la usaron para escribir logrando una tinta de igual calidad a la que traían de la península.

### **Sal de Inglaterra, sal amarga o magnesia vitriolada**

Comienza Haenke mencionando que de Inglaterra y Alemania llegan estas sales que algunas veces están puras y otras mezcladas. La sal amarga es la epsomita o sulfato hidratado de magnesio. Lo que llama *“sal mirable de Glovero”* es la sal de Glauber o mirabilita, bautizada por el químico alemán Glauber como *“sal admirable”*. Dice Haenke que en este capítulo trata de la primera o sea la que *“consta del ácido vitriólico y de la magnesia blanca”*. Dicha sal de magnesia corresponde generalizadamente al mineral epsomita como ya señalamos. Dice que se encuentra en abundancia y de gran pureza en los países de la América Meridional. Menciona que su *“criadero es la falda oriental de la cordillera en la superficie de aquellas serranías, cuya masa se compone de las diferentes especies de pizarra y especialmente del schistus tegularis”*. Con este nombre se designaba antiguamente a las pizarras que servían para techar. Luego Haenke aborda un tema estrictamente geológico cuando sostiene que: *“La continua acción del tiempo y la intemperie obran con fuerza en la superficie de esta piedra. La descompone al mismo modo que las pizarras aluminosas y poco a poco convierten la piedra dura y maciza en polvos de los cuales brota la magnesia vitriolada enteramente formada. Las quebradas del Río Pilcomayo, Cachimayo, las de esta provincia, en Ayopaya e infinitas otras abundan en todas partes de esta sal, que en los declives de los cerros brota en forma de un polvo blanco, formando algunas veces costras y capas en la superficie de la tierra de considerable grosor y extensión, entre las cuales se suelen encontrar pedazos de media libra y aun de una libra entera de sal purísima”*. Y

señala además que: *“El tiempo cuando abunda más es al fin de los meses de las aguas, porque en los siguientes meses ventosos lleva el viento la mayor parte de ella al aire por la suma ligereza de la magnesia en el estado de fatiscencia”* (sic). Fatiscencia equivaldría a la palabra latina desmoronamiento. Luego informa el método para beneficiar y purificar la sal de magnesia y señala que dada la cantidad existente se podría abastecer a todo el Perú y a todo el orbe. La señala como un medicamento muy recomendable. Menciona que esta sal tanto como mineral bruto y su producto refinado se encuentran en el cajón número cinco. Díaz Romero y Ballivián [16], en nota a pie de página argumentan que la sal de magnesia, eponita (sic) existe pero en pequeñas cantidades y no como la describe Haenke. Haenke reprodujo su trabajo sobre este mineral en el *Telégrafo Mercantil* [20].

### **Sal mirable o álcali mineral vitriolado**

Se trata de la mirabilita, el sulfato de sodio decahidratado. Es la *“sal admirable”* de Glauber también llamada por dicho nombre, pero distinta a la especie glauberita que es el sulfato de sodio y calcio. Haenke la menciona como presente desde el Cuzco hasta Jujuy, en bordes de lagunas como las de Chucuito y Oruro, donde se presenta como una sal blanca en forma de polvo o costras. Menciona que puede distinguirse de la sal común por el sabor salado de esta y el sabor amargo de aquella. Discute los procesos para su extracción y hace referencia al aprovechamiento del frío nocturno que separa las fases salinas, método que se usa aún hoy. Luego señala que la *“sal mirable”* (mirabilita) expuesta al aire se cubre en pocos días de *“un polvo fino y blanco”*. Esto es lo que ocurre cuando se anhídra convirtiéndose en thenardita (antiguamente sal de San Sebastián) y que los mineros de la Puna llaman actualmente *“plumita”*. Menciona que muchas de las sales magnesianas o sulfatadas de Europa se obtienen de fuentes minerales y culmina su análisis con una observación farmacéutica cuando dice: *“El famoso químico sueco Scheele ha enseñado el método de convertir la sal de Inglaterra en sal mirable mediante la sal común por ser esta menos ingrata y amarga para los enfermos que la sal de Inglaterra”*. Haenke se refiere al famoso químico sueco Carl Wilhelm Scheele (1742-1786), descubridor de varios elementos químicos y de sustancias farmacéuticas. Apunta que esta sal se encuentra en su cajón número seis.

### **Nitro puro**

Este título resulta sumamente interesante por lo que va a significar para Haenke en el futuro ya que se va a convertir en el pionero en separar el nitrato de sodio del nitrato de potasio dando inicio a la floreciente industria del salitre en la costa peruana. En su estudio de 1799, Haenke se refiere al nitro que se obtiene como álcali de las plantas en ciertos suelos salinos y que se beneficiaba para la fabricación de la pólvora negra, la que se utilizaba en las minas para las

voladuras. Incluso se atreve a elaborar una teoría sobre su formación ya que le sorprende las cantidades en que se encuentra especialmente en Lampa, Omasuyos, Paria, Oruro y Cochabamba. Su preocupación radicaba en la necesidad de fabricar “agua fuerte” (ácido nítrico) para la separación del oro de la plata en la Casa de la Moneda en Potosí que le generaba grandes pérdidas al “Real Erario”. Lo interesante de su escrito es que menciona de mentas los depósitos del Pacífico, pero su honestidad intelectual le impide darlos por ciertos sin haberlos visto. Dice: *“Me aseguran que en la costa del mar Pacífico en los contornos de Ica y en el partido de Cinti hay llanuras de muchas leguas de extensión cubiertas enteramente de esta sal. Sin embargo, por no haberlas visto yo mismo suspendo mi juicio porque pudiera también ser álcali mineral que igualmente abunda en todas partes”*. Curioso porque al describir más tarde la soda o carbonato de sodio menciona *“las salitreras de Tarapacá, Moquegua, Camaná y Atacama”*. Luego deja sentada una frase premonitoria: *“Como una cosa sumamente rara para la química y la mineralogía, debo advertir que el nitro cúbico se haya con preferencia en estos países, de cuya existencia y formación en el otro continente son rarísimos los ejemplos”*. Nitro cúbico era una forma antigua en que se le llamaba a la nitratina (nitrato de sodio), aunque en verdad los cristales eran pseudocúbicos. De todas maneras, la sola referencia le da prioridad a Haenke sobre tal vez la primera mención del mineral en América, ya que recién comenzaron a mencionarse mineralógicamente en la primera y segunda mitad del siglo XIX. Díaz Romero y Ballivián [16], en nota a pie de página, mencionan las teorías que se habían esbozado para 1900 con respecto a la formación del salitre o caliche. Particularmente sostienen, siguiendo al ítalo-peruano Antonio Raimondi que el nitrato se produjo por sal común de origen marino (sodio) y el ácido nítrico como proveniente de las erupciones volcánicas. También dan el crédito al científico colombiano Mariano Rivero como el primero en describir el salitre cúbico y sus yacimientos. Se refieren al peruano Mariano de Rivero y Ustariz, quien en 1821 describiera el salitre (véase: M. de Rivero (1821) *Annales des mines: 6: 596; as Soude nitratéé native*). Señala Haenke que sus muestras de esta sustancia se encontraban en el cajón número siete. Señalamos aquí que el salitre es una palabra que deriva del latín y significa *“sal nitrum”* o sea un nitrato. Aun cuando en forma generalizada se use para definir eflorescencias salinas en algunos suelos, o exudaciones de paredes o rocas. Pero en concreto los salares andinos no tienen nitratos o los tienen en cantidades ínfimas cuando se comparan con otras sales allí presentes. Donde sí existe una extraordinaria acumulación de salitre en sentido estricto, esto es nitrato de potasio (nitro) mezclado con nitrato de sodio (nitratina) y otras sales alcalinotérreas, es en el norte de Chile y en el sur del Perú, al lado de la costa pacífica. Allí en razón del clima hiperárido y otras complejas condiciones geológicas se ha formado la mayor concentración de nitratos del planeta Tierra dando lugar a los que se denominó como la Provincia Nitratífera Centroandina [21]. La importancia del salitre para los conquistadores radicaba en que su uso mayor era para fabricar la pólvora negra. De allí que se lo proveyeran de cualquier eflorescencia salina, como ocurría en las misiones jesuíticas, recogiendo las costras blancas y haciendo hervir la lejía hasta precipitar dicha sal. Haenke fue el primero en idear un método para el beneficio del salitre o caliche de las pampas nitrateras entonces peruanas. Se le

llamó “*Sistema de Paradas*” o “*De fuego Directo*” y fue utilizado por los pioneros en la industria salitrera en la región de Tarapacá. Era un método muy precario y rudimentario. Se aplicaba a salitres de alta ley, los que eran calentados a fuego directo en fondos para extraer un nitrato más puro. Operaba con exiguos elementos técnicos y de mano de obra, por lo que requería de escaso capital, equipo, y profesionales. Su carácter rudimentario conllevaba pérdidas importantes en salitre y gran consumo de combustible. Por todas estas características, este sistema se ha catalogado como preindustrial, artesanal [22]. Haenke reprodujo su trabajo sobre este mineral en el *Telégrafo Mercantil* [23].

### **Álcali mineral o sosa nativa**

Se refiere al carbonato de sodio que los nativos de los Andes llaman coipa y cuyos nombres mineralógicos son trona (carbonato ácido de sodio hidratado), natrita (carbonato de sodio anhidro) y natrón (carbonato de sodio decahidratado), entre otros. Su nombre antiguo era urao. Su característica organoléptica es la de una sal fresca a ligeramente picante. Haenke menciona que esta sal, se encuentra junto a las otras (sal común, sal mirable, sal de magnesia, etc.), en vastas extensiones del territorio entonces peruano. Dice que el blancor de las superficies de estas sales causa que los rayos de sol lastimen los ojos de los viajeros que recorren muchas leguas en estos terrenos. Esto es lo que en la Puna se llama surumpio. Dice que se explota para la fabricación de vidrio en el valle de Cliza en Cochabamba y que es la misma sal que se obtiene en España de las cenizas de las plantas. Aclara que en la región del Perú la sal crece como una eflorescencia al final de la época de las lluvias en terrenos gredosos y secos pero que es una eflorescencia tan efímera que rápidamente se la lleva el viento. Menciona que si se excava en dichos terrenos la sosa puede estar mezclada con sal común o sal mirable y que resulta difícil separarlas entre ellas. Resalta la importancia de esta sal como de uso en muchas aplicaciones industriales y la considera “uno de los agentes principales de la química”. Describe su utilidad como la base que da consistencia y solidez a los jabones y permite la metalurgia de los sulfuros de plata. Además de su utilidad en el blanqueo y teñido de toda especie de lencería, así como en la fabricación de vidrios, cristales, loza y porcelana. Menciona que en el cajón número 8 de su gabinete o colección se encuentra una muestra de esta sal recogida por los indígenas en los contornos de la laguna de Oruro. Tanto en el Altiplano boliviano como en la Puna Argentina se conocen varias lagunas con yacencias de carbonato de sodio que son explotadas por los indígenas como un jabón natural para el lavado del cabello, mordiente del teñido de los tejidos, preparación del maíz de la mazamorra, etc. [24].

### **Cardenillo nativo o verde montaña**

“*Cardenillo nativo*” y “*verde montaña*” son los nombres antiguos para designar al mineral malaquita (carbonato básico de cobre). Haenke menciona que “*esta sustancia metálica se halla en las minas de cobre en los partidos de Carangas,*

*Pacages, Lipes, Atacama y en otras inmediatas a la costa y viene por lo común de Oruro*". Lo describe como un mineral de cobre "*calsiforme (sic: carbonático), terroso, fiabre (sic: friable), pulverulento y mineralizado por el ácido aéreo*". El ácido aéreo era como se designaba al gas carbónico. Entre los usos Haenke menciona que se utilizaba como pintura en las puertas y ventanas de las casas y mezclado con plomo o álcali mineral (trona, natrón) en la fabricación de ollas y loza. Menciona que en su gabinete o colección las muestras de este mineral se encuentran en el cajón número cuatro y en la talega (bolsa de tela o cuero) señalada con la letra "B". Díaz Romero y Ballivián [16], en nota a pie de página, señalan las numerosas especies de minerales de cobre en Bolivia y creen que Haenke se refirió a la malaquita. La palabra quechua para cobre es Anta y de allí tomarían su nombre los Andes por la abundancia de minerales de cobre. Lo cierto es que existen cientos de manifestaciones vetiformes y de otros tipos, con mineralizaciones de sulfuros de cobre (calcopirita, bornita, covelina, calcosina, etc.), que al oxidarse en superficie dan lugar a la formación de los carbonatos de cobre como la malaquita (verde) o la azurita (azul). La malaquita se puede utilizar como mena de cobre, como pigmento verde en pinturas, y cuando tiene formas botroidales en joyería y artesanías. Haenke reprodujo su trabajo sobre este mineral en el *Telégrafo Mercantil* [25].

## Oro pimente del Perú

Se refiere al sulfuro de arsénico amarillo llamado oropimente (la variedad naranja es el rejalgar). Ambos son venenosos y se encuentran comúnmente asociados a los yacimientos de boratos y también a los de oro. Haenke menciona que se encuentra "*en varias minas de la cordillera de la costa, pero particularmente en el sitio Parrinacota (sic), distante 25 leguas del pueblo de Carangas*". Dice que por esa razón los nativos del país llaman "parrinacota" al oropimente. Comenta que las sales de arsénico se utilizan para teñir telas, especialmente mezclado con carbonato de sodio para teñir con el azul añil las telas de lino y algodón. También se lo utiliza con el alumbre. Menciona Haenke que en su gabinete o colección las muestras de este mineral se encuentran en el cajón número cuatro y en la talega (bolsa de tela o cuero) señalada con la letra "C". Díaz Romero y Ballivián [16], en nota a pie de página, señalan que el nombre con que conocen los nativos al oropimente es el de Pomacota, por el sitio de donde se lo extrae. Haenke (1801d) reprodujo también su trabajo sobre este mineral en el *Telégrafo Mercantil* [26].

También Haenke hace referencia a otras sustancias minerales tanto naturales como preparadas por él. Entre ellas menciona:

### 1. Vitriolo de cobre, vitriolo azul o vitriolo de Chipre

Se refiere Haenke al sulfato de cobre o calcantita. Dice que: "*La naturaleza ofrece en esta América esta sal neutra metálica, nativa, en varias minas*

*de la Cordillera de la Costa pero en muy corta cantidad. El arte ha sabido imitar esta producción de la naturaleza con feliz éxito a poco costo, poco trabajo, y en gran cantidad. Siendo esta Sal una de las más precisas en la arte de teñir y particularmente en los tintes de Algodón*". Sostiene que mezclando cobre con azufre, disolviendo la solución y luego calcinándola se puede obtener esta sal en forma artificial obteniendo hermosos cristales de color azul. Los sulfatos de cobre, de colores verdes o azules (calcantita, brochantita, antlerita, etc.) son muy comunes en la zona de oxidación de los depósitos de sulfuros de cobre, especialmente en la costa árida del Pacífico donde Haenke los menciona en abundancia [27].

## **2. Mina de plata en barra**

Se atribuye a Haenke un escrito en el *Telégrafo Mercantil* que lleva por título: "*Mina de plata en barra, sin otro beneficio que el de cortarla a cincel llamada mina Hedionda que se halla en la Jurisdicción del Partido de Lipes; y caso raro sucedido con los dueños de ella, según consta de la descripción que de orden del Rey hizo en el año de 1759 el General D. Pedro Ignacio Ortiz de Escobar*". Se le llamaba "plata en barra" a la plata nativa, metálica que se forma excepcionalmente en la parte oxidada de yacimientos de sulfuros y sulfosales de plata. El dato de mayor importancia radica en que menciona que se trata de un lugar de Lipes próximo al pueblo de San Cristóbal. Actualmente se explota allí una de las minas de plata más ricas de Bolivia. Se cuenta en el artículo que los dueños eran portugueses y anticlericales e hicieron apalear al cura que obligaba a los nativos a asistir a la procesión de Corpus Christi. El "castigo de Dios" se hizo sentir derrumbando la mina con todos los que estaban adentro que perecieron y desde entonces se convirtió en un lugar nauseabundo al que no se puede acceder de ningún modo. De allí el título de "Mina Hedionda" con el que pasó a conocerse [28].

## **3. Sal gema y sal de roca**

Al tratar del ácido muriático hace referencia a la sal común y al proceso evaporítico de génesis cuando sostiene que: "*Lagunas enteras de mucha extensión que por el tiempo de las lluvias se llenan de aguas, se cristalizan y se transforman en los siguientes meses de la estación seca en inmensas masas y bancas de esta sal purísima*". Luego menciona que en los procesos metalúrgicos para la obtención de la plata del Potosí se explotaba sal de roca y da sus localidades: "*Además de esta sal cristalizada de las lagunas, hay infinitas vetas de sal de piedra o sal gemina de superior calidad, de que comúnmente se proveen los minerales para el beneficio de la plata, como son las minas inagotables de sal arriba del pueblo de Yocalla en el partido de Porco, que desde el descubrimiento han provisto y siguen proveyendo los trabajos de Potosí. Las de Umata en el partido de Yamparaes, en las inmediaciones de las minas de Siporo y infinitas otras*".

#### 4. Cuarzo

Haenke se refiere a las sustancias necesarias para la fabricación del vidrio y dice que son abundantes en la cordillera. También hace referencia al cuarzo que puede obtenerse del cuarzo aurífero y menciona: *“Innumerables y poderosísimas vetas de quixos (quarzos) la matriz del oro atraviesan esta cordillera por todas partes y en todas direcciones, y todas ellas de un grano finísimo y de un blancor superior que acredita su pureza”*. Los vocablos quixo o quijo, hacen referencia a la ganga cuarzosa [17].

#### 5. La cuestión del alumbre

Como se aprecia Haenke describe especialmente tres especies de alumbre, melanterita, epsomita, mirabilita, nitro, natrón, malaquita y oropimente. Algunas provenientes de la zona de oxidación de yacimientos metalíferos y otras de los salares, salinas o salitres. Haenke hace especial referencia al alumbre. La palabra alumbre aparece ampliamente representada en numerosos topónimos regionales que hacen referencia a cerros, quebradas, ríos y otros parajes. También deformada como alumbrio o alumbrioayoc para designar un lugar donde se encuentra alumbre. En Coranzulí (Jujuy) se encuentra el río Alumbrió, con géiseres boratíferos y depósitos de alumbre. La sierra de la Lumbreira, en el departamento de Anta (Salta), debería su nombre a la presencia de alumbre. Lo mismo ocurre con el yacimiento de oro y cobre de Bajo de la Alumbreira en Catamarca. En Argentina son famosas las alumbreras de Calingasta en San Juan. La cuestión radica en saber a qué se le llamó alumbre, ya que al parecer, bajo esta denominación han caído distintos tipos de sales minerales del grupo de los sulfatos. Si nos remontamos a la historia regional encontramos que ya el licenciado Juan de Matienzo, Oidor de Charcas y autor de la obra *“El Gobierno del Perú”*, escribió una carta al rey, fechada en La Plata (Charcas) el 2 de enero de 1566, la cual contiene importante información sobre caminos, lugares, pueblos y distancias en el norte argentino. Entre otros conceptos, señala: *“Lo que de esta tierra se puede llevar a España, es oro, que hay mucho”*. Luego menciona que: *“podrán enviar a España, cobre y mucho hierro, que llevarán los navíos por lastre, y alumbre, azufre y plata, que hay en abundancia”*. Resulta interesante destacar que en la votación realizada en 1581 por los cabildantes de Santiago del Estero sobre donde debía fundarse la ciudad que había ordenado el Virrey Toledo, el Valle de Lerma le ganó por un voto al Valle Calchaquí (14 a 13). Entre las numerosas razones expuestas a favor de una u otra ubicación, figuraba que en el Valle Calchaquí había abundancia de minas de oro, plata, turquesas y alumbre. El notable vecino de la Salta colonial, don Filiberto de Mena, en un documento fechado en 1791 presenta una relación de sustancias minerales de la región nombrando que hay abundante sal (salinas de Casabindo, hoy Salinas Grandes) y *“...minas de cal, yeso, alumbre, alcaparrosa, azufre y otros materiales”*. Nótese que todas las sustancias mencionadas son de tipos no metálicas, muy importantes en la época para los procesos de beneficio metalúrgico

de la plata. Al hablar de minas hace pensar que se encontraban en explotación o habían sido explotadas y no meros depósitos minerales incultos. Referente a la abundancia de la sal comenta que con ella *“se podría proveer con desahogo todo este Virreinato”*. El sabio escocés Joseph Redhead, quién cumplió un rol importante durante la independencia al lado de Güemes y Belgrano, también tuvo una destacada actuación en el campo de la minería. El capitán Joseph Andrews (1805-1873), viajero minero inglés y sagaz observador que dejó escritas páginas memorables sobre el norte argentino, cita los datos que le diera Redhead sobre los minerales que se encontraban en Salta. Dice Andrews (1826): “Abundan las vetas de oro y plata, sin faltar las de cobre de variada calidad, azufre, alumbre, petróleo y una que otra de estaño y azogue”. El viajero francés Victor Martín de Moussy cita que en la sierra de Santa Bárbara se han encontrado filones de plata y cobre, alumbre cristalizado y betún. Placido Aimó, en un informe estadístico de Salta de 1868 menciona que: El alumbre puro se halla en grande abundancia en la sierra de Lumbreira. La sal hay en abundancia y muy cristalina y de buena calidad”. Con respecto a las sustancias no metalíferas, el alemán Federico Stuart, afincado en Salta, comenta en 1871 que: “Siendo una gran parte del terreno de la provincia de origen volcánico se encuentra el azufre en abundancia y la piedra pómez”. También que “la caparrosa (sulfato de hierro) y alumbre (sulfato de potasa y alúmina) se hallan en la cumbre de la serranía de Santa Bárbara y en los Valles Calchaquíes, extraídos en pequeñas cantidades para suplir las reducidas necesidades de las tintorerías del país, a pesar de que el alumbre se haya mezclado con hierro”. También para 1871, en la Exposición Nacional realizada en Córdoba y organizada por Sarmiento, Francisco Host menciona que al *“Este de la serranía de Alumbre se han encontrado abundantes depósitos de petróleo e inmensas capas de alumbre que dan lugar a una ventajosa explotación”*. En su Memoria Descriptiva de Salta (1889), Manuel Solá señala: *“En varios puntos de la Provincia y sobre todo en los inmediatos a los criaderos de Kerosene, se encuentra un alumbre de tierra, semejante a la alimita (sic) térrea unas veces y porfiroidea otras. En este estado y sin previa purificación se emplea para curtir los cueros de vicuña y demás que se quiere conservar con el pelo”*. Alumbre es un nombre general que se daba a varios compuestos de sulfato de aluminio y sus mezclas. El sulfato de aluminio y potasio hidratado recibía el nombre de “kalinita”. Se trataba en todos los casos de sales sulfatadas blancas, transparentes, muy hidratadas y solubles en agua. De allí que sean comunes en ambientes áridos. Una característica es el sabor astringente. El mineral alunita, sulfato de aluminio y potasio anhidro, se conoce como piedra alumbre y también como *“alumbre romano”*. Los llamados alumbres se forman, en general, cuando hay rocas pizarrosas con piritita (sulfuro de hierro) que se altera dando ácido sulfúrico y atacando a las rocas que lo contienen. También en las bocas de los volcanes o donde hay aguas sulfurosas, especialmente termales, que entran en contacto con rocas aluminosas, feldespáticas, especialmente las de origen volcánico. En la región de la Puna, las gentes de campo buscan estas sustancias para utilizarlas como mordientes para fijar los colores en las lanas, las que son utilizadas en la elaboración de los hermosos tejidos que se fabrican en las regiones serranas. Algunos de los usos antiguos del alumbre eran para impregnar el papel y hacerlo impermeable, preservar de la putrefacción las materias animales, curtido

de pieles, refinado del azúcar, como mordiente en tintorerías, para disminuir la combustibilidad de las maderas, en barnices ignífugos, pintura a la laca, para preservar las pieles de los insectos, etcétera. Las damas antiguas, antes de la noche de boda de las jovencitas, les hacían el "baño de alumbre" para que aparentaran castidad prematrimonial. El alumbre cortado en pequeñas barras era muy utilizado como cicatrizante de las cortaduras superficiales producidas por las hojas de afeitar. En este sentido se aplica como hemostático ya que tiene la propiedad de cortar el flujo de sangre o hemorragia. La misma piedra de alumbre se pasaba por la cara luego del afeitado como desinfectante. En medicina se usa como astringente y, calcinado y reducido a polvo blanco, se utiliza como cáustico ligero. Asimismo se aplica en gargarismos y colutorios para estomatitis y faringitis. También se utilizó en el campo para el tratamiento de parásitos intestinales y como reemplazo de la sal en ganadería. En la región andina su uso está muy arraigado en la medicina tradicional y también en la brujería. Uno de los usos más importantes del alumbre natural fue como floculante y clarificador en el tratamiento de las aguas para consumo humano.

### **Aportes de Haenke a las Salitreras de Tarapacá**

Cuando el Rey de España le hizo llegar su queja sobre sus actividades, Haenke describe sus aportes más trascendentes, como fue el desarrollo de un método para la utilización del salitre de la región de Tarapacá, en aquel tiempo dependiente de Arequipa, para la producción de pólvora. Estas actividades quedaron registradas en un diario de la época en Lima.

*«El periódico Minerva Peruana, publicado en Lima, dio noticia, el 15 de julio de 1809, de que en la provincia de Tarapacá se había descubierto nitrato de soda en un terreno que abrazaba como 30 leguas; que durante diez años se trabajó por los químicos, intentando separar la sosa ó álcali mineral para convertirlo en nitrato de potasa; que habiendo ocurrido D. Sebastián de Ugarriza y D. Matías de la Fuente á D. Tadeo Haenke, que vivía en Cochabamba con renta por el Rey, ocupado de la botánica, practicó la separación y enseñó el beneficio, anunciando que produciría grandes provechos y que de todos modos el salitre sería una riqueza considerable, pues debía explotarse en crecidas cantidades. Llevóse puntualmente á efecto la operación en cantidad conveniente, y se mandaron á España en el navío de guerra «Estandarte», muchos quintales de nitrato de potasa que resultaron confeccionados, y gran cantidad de pólvora de armas, elaborada con aquel ingrediente en la Fábrica de Lima: auxilio que llegó en circunstancias de haber mucha necesidad de pólvora» (Gaceta de Lima, 4 de octubre de 1811).*

Entre 1810 y 1812 se instalaron en la región de Tarapacá, en aquella época parte del Perú, las pampas salitreras de Negreiros, Pampa Negra y Zapiga, 7 u 8 oficinas elaboradoras de salitre denominadas "Paradas", según el sistema ideado por Haenke. Es por ello que se lo considera el padre de la técnica de la elaboración del salitre, dado que fue el que encontró el método de como a partir del

nitrateo de sodio del caliche se podía obtener nitrateo de potasio. En 1809, dio el primer impulso a la explotación con este procedimiento. Entre 1812 y 1813, se enviaron desde Tarapacá al Callao en bergantines y fragatas más de 22.700 quintales españoles de salitre. Este método fue usado hasta 1853, cuando un industrial chileno don Pedro Gamboni obtuvo del gobierno del Perú el privilegio exclusivo para poner en práctica un nuevo sistema en la elaboración del salitre: la aplicación del vapor, en lugar del fuego directo, para el beneficio del caliche. Desencadenada la guerra con Chile en 1879, Iquique sería el primer centro en torno al cual se desarrollarían las operaciones que anticiparon la ocupación definitiva de Tarapacá. El augurio de prosperidad por su explotación de Tadeo Haenke se realizó medio siglo después, llegando a ser portentosa la producción salitrera de Tarapacá [7].

### Consideraciones finales

Tadeo Haenke como primer naturalista del Virreinato del Río de la Plata que se afincó en estas tierras, logra a través de 25 años de exploraciones, contribuciones trascendentales en el campo de la flora y la mineralogía. Sus sólidos conocimientos científicos en el campo de la botánica, la química y la mineralogía, a pesar de la soledad académica donde transcurrieron sus investigaciones, nos muestra a un sabio completo, inteligente y con fuerte vocación de servicio a la comunidad. Su asesoramiento para la producción de nitrateo de potasio en Tarapacá, junto a los distintos servicios prestados a las autoridades de Cochabamba, así lo demuestran.

Otro hecho importante de los servicios prestados que menciona al Rey en su informe (que aparece en una carta del 23 de enero de 1810, cuyo original se conserva en el Archivo Nacional de Buenos Aires) ha sido en 1806, *«con motivo de la invasión de la capital de Buenos Aires por los ingleses, escaseando la pólvora se me comisionó por este gobierno á instruir a los oficiales de su fábrica, en las reglas y principios de la purificación de los salitres y de la exacta proporción de los ingredientes para elaborarla de superior calidad, como se verificó»*.

Sus descripciones de los minerales y su aplicación han sido pioneras en el virreinato, junto con su amplia difusión, primero en las numerosas entregas del *Telégrafo Mercantil*, en el segundo volumen de los viajes de Félix de Azara, en la Revista La Biblioteca y en sus Anales más tarde. Es sin duda un alto honor y responsabilidad que parte de sus manuscritos originales estén en custodia en la Biblioteca Nacional.

Un contraste marcado con Alexander von Humboldt que exploró durante cinco años América unos años más tarde, es que Haenke tomó parte activa en el desarrollo de las colonias [29]. *“No solamente viajó... intervino en sus círculos de acción para realizar su programa y presentó estudios sobre la revalorización de las materias primas, extrajo de ellas medicinas y productos químicos, propugnó mejoras en la explotación minera y trabajó en fábricas de pólvora... Así colaboró no*

sólo en la investigación sino también en el progreso del imperio colonial español y de la actual América del Sur” [30].

Nos gustaría cerrar con las palabras que el profesor Dr. Guillermo Urquidi de Cochabamba dijo con motivo del 50 aniversario de la *Sociedad Científica de Chile* ante investigadores latinoamericanos: «Este inigualable científico sirvió con su persona y sus obras al progreso de las personas del nuevo mundo en especial a los que viven en la maravillosa provincia de Cochabamba. Sus restos descansan gloriosamente en esta tierra en una tumba desconocida»

## Referencias

- [1] A. Edwards, *Descripción del Reyno de Chile*, Edit. Nacimiento, Santiago, 1942.
- [2] L.H. Destéfani & D. Curtis, *Hist. Naval Argent.*, serie B, **10**, 166pp (1966).
- [3] G. Looser, *Rev. Chil. Hist. Geogr.*, **104**, 167 (1944).
- [4] P. Groussac, *Anales Biblioteca Nacional*, **Tomo 1**, 17 (1900).
- [5] G. Ovando Sanz, *Tadeo Haenke: Su obra en los Andes y la Selva boliviana*, Los Amigos de Libro, La Paz-Cochabamba, 1974.
- [6] J. Kühnel, *Thaddeäus Haenke: Leben und Wirken eines Forschers*, Lerche Munich, 1960.
- [7] C. Fernández-Duro, *Bol. Real Acad. Hist.* **III**, 386 (1901).
- [8] G. Schulz, *Bol. Soc. Argent. Est. Geogr.* **12**, 42 (1944).
- [9] T. Saignes, *Historia del Pueblo Chiriguano*, Travaux de l'Institute Français d'Études Andines, vol. **226**, La Paz.
- [10] P. Arata, *Revista La Biblioteca* **1**, 97 (1896).
- [11] N. Calvo & R. Pastore, *Hispanic Enlightenm.* **28**, 23 (2005).
- [12] C.A. Walckenaer, *Voyages dans l'Amérique Méridionale par Don Félix de Azara*, Tomo **II**: pp.389-541, Paris, 1809.
- [13] T. Navallo, *Antítesis* (Londrina) **4**, 703 (2011).
- [14] T. Haenke, *Introducción a la historia natural de la provincia de Cochabamba y circunvecinas con sus producciones examinadas y descritas por Tadeo Haenke*. Manuscrito autógrafo. Cochabamba, 1 de diciembre de 1798, 176 p. Gabinete de Historia Natural, Legajo 23, número 4 (inédito).
- [15] T. Haenke, *Introducción a la historia natural de la provincia de Cochabamba y circunvecinas con sus producciones examinadas y descritas por Tadeo Haenke*. Manuscrito de la colección Mata Linares (Academia de la Historia), Cochabamba, 15 de febrero de 1799, 54 p. (inédito).
- [16] B. Díaz Romero & J.A. Ballivián, *Introducción a la historia natural de la provincia de Cochabamba. Estudios inéditos del explorador don Tadeo Haenke. Escritos de don Tadeo Haenke* (Segunda Serie), Sociedad Geográfica de La Paz, Tipografía Comercial Plaza Alonso de Mendoza,

- La Paz, 1900.
- [17] R.N. Alonso, *Diccionario Minero. Glosario de voces utilizadas por los mineros de Iberoamérica*, CSIC-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1995.
- [18] T. Haenke, *Telégrafo Mercantil*, **T.V**, N° 1-3 (3-IX-1802) (1802)
- [19] R.N. Alonso, T. Ruiz & A.G. Quiroga, *Metalogenia de la Puna en Jujuy en la comarca del Rio Grande de Coranzuli*, 7° Congreso de Mineralogía y Metalogenia, Rio Cuarto, Córdoba, Actas pp. 139-144 (2004).
- [20] T. Haenke, *Telégrafo Mercantil* **T. I**, 237 (1801).
- [21] R.N. Alonso, Depósitos de Litio en Salares de Argentina. En: *Litio: Un Recurso Natural Estratégico* (E.J. Baran, Ed.), pp. 49-68, Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Buenos Aires, 2017.
- [22] O. Bermúdez, *Breve Historia del Salitre. Síntesis histórica desde sus orígenes hasta mediados del siglo XX*, Ed. Pampa Desnuda, Santiago, 1987.
- [23] T. Haenke, *Telégrafo Mercantil* **T. II**, N° 18 (4-IX-1801), 126-128 (1801).
- [24] R.N. Alonso, Los salares de la Puna argentina y su recurso minero. En: *Ciencias de la Tierra y Recursos Naturales del NOA* (C.M. Muruaga & P. Grosse, Eds.), pp. 1018-1038, XX. Congreso Geológico Argentino, S.M. de Tucumán, 2017.
- [25] T. Haenke, *Telégrafo Mercantil* **T.I**. N° 33 (22-VII-1801), 257 (1801).
- [26] T. Haenke, *Telégrafo Mercantil* **T.I**. N° 34 (25-VII-1801) (1801).
- [27] T. Haenke, *Telégrafo Mercantil* **T. III**. N° 7 (14-II-1802), 103 (1802).
- [28] T. Haenke, *Telégrafo Mercantil* **T. IV**. N° 13 (25-VII-1802), 225 (1802).
- [29] E. Nuñez, *Viajes y Viajeros Extranjeros por el Perú. Apuntes Documentales con Algunos Desarrollos Histórico-Geográficos*, CONCYTEC, Lima, 1989.
- [30] J. Glicklhorn & R. Glicklhorn, *Mitt. Geograph. Gess. Hamburg* **47**, 267 (1941).

*Manuscrito recibido el 15 de noviembre de 2018.*

*Aceptado el 14 de diciembre de 2018.*

**V**

**ENSAYOS DE BECARIOS**

## ENSAYOS DE BECARIOS

### Becas “*In Libris Carpe Rosam*”

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

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

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

A continuación se detallan los ensayos que han sido presentados por los beneficiarios de las convocatorias 2015-2017, y que se encuentran disponibles en la página mencionada:

#### 2015:

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

#### 2016:

- Tomás M. Chialina: “*Retrato de la desesperación siria: Europa y la crisis migratoria*”  
“*Sobre la clase política y sus salarios*”  
“*Déficit habitacional en Argentina*”
- Darío M. Aza: “*Reflexiones sobre el feminismo argentino contemporáneo*”
- Bruno Staffa: “*¿Por qué es importante que el Estado invierta en Ciencia básica?*”

#### 2017:

- Ciro Carvalho: “*Educación y movilidad social*”

**VI**  
**INSTRUCCIONES PARA AUTORES**

## 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 y fotografías 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 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:

- [5] F.C Lanning, B.W.X Ponnaya & C.F. Crumpton, *Plant Physiol.* **33**, 339 (1958).  
[12] D.A. Reed & M.M. Olmstead, *Acta Crystallogr.* **B37**, 938 (1981).  
[22] K.V. Krishnamurty & M. Harris, *Chem. Rev.* **61**, 213 (1961).

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.
- [45] R.W. Hay, Plant Metalloenzymes. En: *Plants and the Chemical Elements*, M.E. Farago (Edit.), pp. 107-148, Verlag Chemie, Weinheim, 1994.

## 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  $\text{cm}^{-1}$ ).

## 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  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2]^+$ .

**Fig. 7.** Diagrama de fases del sistema binario Mg/Li (adaptado de refer. [15]).

## **AUTORIDADES**

**Ejercicio 2018 - 2020**

**Presidente**

ROBERTO J. J. WILLIAMS

**Vicepresidente**

TERESA PÉREZ

**Secretario General**

ENRIQUE J. BARAN

**Secretario de Actas**

VÍCTOR RAMOS

**Tesorero**

MARTA ROSEN

**Protesorero**

VÍCTOR YOHAI

**Suplentes**

ROBERTO PERAZZO

## ACADEMICOS EN ACTIVIDAD ACADÉMICOS TITULARES

	<i>Fecha de nombramiento</i>
1. Doctor MARIO A. J. MARISCOTTI	25-04-1986
2. Doctor ALBERTO PIGNOTTI ****	27-05-1988
3. Doctor HUNER FANCHIOTTI	28-06-1991
4. Doctor NORBERTO A. FAVA	29-11-1991
5. Doctor Ingeniero RAÚL A. LOPARDO	24-11-1995
6. Doctora MARIANA D. WEISSMANN***	31-05-1996
7. Doctor ENRIQUE J. BARAN	31-05-1996
8. Doctor EDUARDO H. CHARREAU	31-05-1996
9. Doctor Ingeniero EDUARDO N. DVORKIN	31-05-1996
10. Doctor ROBERTO L. O. CIGNOLI **	24-04-1998
11. Doctor VÍCTOR J. YOHAI	29-10-1999
12. Doctor ROBERTO P. J. PERAZZO	25-04-2003
13. Doctor ARMANDO J. PARODI	25-07-2003
14. Doctora NORMA E. SBARBATI de NUDELMAN	25-06-2004
15. Doctor JORGE E. SOLOMIN	24-06-2005
16. Doctor GUSTAVO CORACH *	29-07-2005
17. Doctor ALFREDO CALVELO	01-06-2007
18. Doctor CARLOS WASHINGTON RAPELA	01-06-2007
19. Doctor RICARDO GUILLERMO DURAN	31-08-2007
20. Doctor HÉCTOR VUCETICH	26-10-2007
21. Doctora MARTA ROSEN	25-04-2008
22. Doctor ROBERTO J. FERNÁNDEZ PRINI	27-06-2008
23. Doctor ROBERTO J.J. WILLIAMS	27-03-2009
24. Ingeniero LUIS DE VEDIA	29-05-2009
25. Doctora. ZULMA NÉLIDA BRANDONI DE GASPARINI	29-06-2012
26. Doctor MIGUEL ANGEL LABORDE	25-10-2013
27. Doctor Ingeniero RICARDO SANCHEZ PEÑA	25-10-2013
28. Doctor VÍCTOR RAMOS	29-11-2013
29. Doctor FERNANDO ZULOAGA	28-03-2014
30. Doctor ALBERTO KORNBLIHTT	25-04-2014
31. Doctor FELIX MIRABEL	25-04-2014
32. Doctora TERESA PÉREZ	29-05-2015
33. Doctor GALO JUAN DE AVILA ARTURO SOLER ILLIA	29-04-2016
34. Ingeniero CARLOS H. MURAVCHIK	28-04-2017
35. Ingeniera NOEMI ZARITZKY	29-09-2017
36. Doctora CRISTINA MANDRINI	23-03-2018
37. Doctor DEMETRIO BOLTOVSKOY	29-06-2018
38. Doctora GLORIA DUBNER	29-09-2018

\* Designado Emérito el 31 de agosto de 2018

\*\* Falleció el 27 de Junio de 2018

\*\*\* Designada Académica Emérita el 27 de abril de 2018

\*\*\*\* Designado Académico Emérito el 1º de junio de 2018

## ACADÉMICOS HONORARIOS

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

## ACADÉMICOS EMÉRITOS

Doctor **Alejandro J. Arvia** (La Plata, Buenos Aires)  
Doctor **Rodolfo R. Brenner** \*(Ciudad Autónoma de Buenos Aires)  
Doctor **Francisco de la Cruz** (San Carlos de Bariloche),  
Ingeniero **Horacio C. Reggini** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires)  
Doctor **Roberto L. O. Cignoli**\* (Ciudad Autónoma de Buenos Aires)  
Doctora **Mariana D. Weissmann** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires)  
Doctor **Alberto Pignotti** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires)  
Doctor **Norberto A. Fava** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires)

\* Falleció el 27 de junio 2018

\*\* Falleció el 3 de julio de 2018

## ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES EN EL EXTERIOR

Doctor **Miguel Angel Alario y Franco** (Madrid, España) **Doctor Jorge E. Allende** (Santiago, Chile), **Doctor Daniel Amati** (Trieste, Italia), **Doctor Eduardo J. Ansaldo** (Saskatchewan, Canadá), **Doctor Francisco E. Baralle** (Trieste, Italia), **Doctor Allen J. Bard** (Austin, Texas, Estados Unidos), **Doctor Klaus-Jürgen Bathe** (Massachusetts, Estados Unidos), **Doctor José Bernabéu Alberola** (Valencia, España), **Doctor David I. Blockley** (Bristol, Inglaterra), **Doctor Kåre Bremer** (Estocolmo, Suecia), **Doctor Luis A. Caffarelli** (New Jersey, Estados Unidos), **Doctor César A. Carranza Saravia** (Lima, Perú), **Doctor Eduardo E. Castellano** (San Pablo, Brasil), **Dra. Catherine Cesarsky** (París, Francia), **Doctor Michael Clegg** (California, Estados Unidos), **Doctor Juan Alberto Costamagna** (Santiago, Chile), **Doctor John C. Crowell** (California, Estados Unidos), **Doctor Ubiratán D'Ambrosio** (Campinas, Brasil), **Doctora Angela F. Danil de Namor** (Surrey, Inglaterra), **Doctor Walter F. Davidson** (Ontario, Canadá), **Doctor Antonio F. R. de Toledo Piza** (San Pablo, Brasil), **Profesor Patrick J. Dowling** (Surrey, Inglaterra), **Doctor Horacio A. Farach** (South Carolina, Estados Unidos), **Doctor Rodolfo Gambini** (Montevideo, Uruguay), **Doctor Eduardo D. Glandt** (Pennsylvania, Estados Unidos), **Doctor-Ingeniero Rafael A. Guarga Ferro** (Montevideo,

Uruguay), Doctor **Cristián E. Gutiérrez** (Philadelphia, Estados Unidos), Doctor **Shyam L. Kalla** (Maracaibo, Venezuela), Doctora **Eugenia Kalnay** (Maryland, Estados Unidos), Doctor **Marcus Karel** (Massachusetts, Estados Unidos), Doctor **Bernt Krebs** (Münster, Alemania), Doctor **Michio Kuriyagawa**, (Kyoto, Japón), Profesor **Pierre Léna** (París, Francia), Doctor **Enrique P. Lessa** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Eduardo A. Lissi Gervaso** (Santiago, Chile), Ingeniero **Giovanni Lombardi** (Locarno, Suiza), , Ingeniero **Mauricio Matos Peixoto** (Río de Janeiro, Brasil), Profesor-Doctor **Achim Müller** (Bielefeld, Alemania), Doctor **Daniele Mundici** (Firenze, Italia), Doctor **Eduardo L. Ortiz** (London, Inglaterra), Doctor **Rafael Radi** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Peter H. Raven** (Missouri, Estados Unidos), Doctor **Lázaro Recht** (Caracas, Venezuela), Doctor **Daniel Resasco** (Oklahoma, Estados Unidos), Doctor **Emilio Luis Riera** (México, México), Doctor Ingeniero **Jorge Riera** (Porto Alegre, Brasil), Doctor **Juan G. Roederer** (Alaska, Estados Unidos), Profesor-Doctor **Herbert W. Roesky** (Göttingen, Alemania), Doctor Ingeniero Agrónomo **Oswaldo E. Sala** (Providence, Estados Unidos) Doctor Ingeniero **Juan Carlos Santamarina** (Georgia, Estados Unidos), Doctor **Alberto Sirlin** (New York, Estados Unidos), , Doctor **José Luis Torrea Hernández** (Madrid, España), Doctor **Sergio Trasatti** (Milán, Italia), 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), **Zamar, Ruben** (Vancouver, Canadá).

## ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES NACIONALES

**Dr. Nicolás Andruskiewitsch**, (Córdoba), Doctor **Néstor O. Bianchi** (La Plata), Doctor **Antonio Blanco** (Córdoba), **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), Dra. **Sandra Díaz** (Córdoba), Dr. **Alejandro Fainstein** (S. C. de Bariloche), Doctor **Ricardo N. Farías** (S.M. de Tucumán), Ingeniero **Pedro Carlos O. Fernández** (Mendoza), **Dra. Eleonor Harboure** (Bahía Blanca), Ingeniero **Luis J. Lima** (La Plata), Doctor **Arturo López Dávalos** (S.C. de Bariloche), Doctor **Hugo J.F. Maccioni** (Córdoba), Doctor **Roberto A. Macías** (Santa Fe), Doctor **Ezio Marchi** (San Luis), , Doctor **Rafael Panzone** (Bahía Blanca), Doctor **Rubén D. Piacentini** (Rosario), Ingeniero **Carlos A. Prato** (Córdoba), Ingeniero **Juan Carlos Reimundín** (S.M. de Tucumán), Ingeniero **Jean Riubrugent** (La Plata), Doctor **Juan A. Tirao** (Córdoba), Ingeniero **Jorge R. Tosticarelli** (Rosario), Doctor **Walter E. Triaca** (La Plata), Doctor **Rubén H. Vallejos** (Rosario), Doctora **Noemí Walsöe de Reca** (Ciudad de Buenos Aires)

## SECCIONES

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

**Presidente:** Dr. Jorge E. Solomín

**Secretario:** Dr. Ricardo Durán

**Miembros** Dr. Gustavo Corach, Gloria Dubner, Dr. Ricardo Durán, Dr. Huner Fanchiotti, Dr. Norberto Fava, Dra. Cristina Mandrini, Dr. Mario A.J. Mariscotti, Dr. Félix Mirabel, Dr. Roberto P.J. Perazzo, Dr. Jorge E. Solomin, Dr. Héctor Vucetich, Dr. Victor Yoha

### **Sección de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología**

**Presidente:** Dr. Ing. Raúl A. Lopardo

**Secretario:** Dra. Teresa Pérez

**Miembros:** Dr. Alfredo Calvelo, Dr. Eduardo N. Dvorkin, Ing. Luis De Vedia, Dr. Miguel Angel Laborde, Dr. Ing. Raúl A. Lopardo, Ing. Carlos H. Muravchik, Dra. Teresa Pérez, Dra. Marta Rosen, Dr. Ricardo Sánchez Peña, Dr. Roberto Williams, Ing. Noemí Zaritzky

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

**Presidente:** Dr. Enrique J. Baran

**Secretario:** Roberto J. Fernández Prini

**Miembros:** Dr. Enrique J. Baran, Demetrio Boltovskoy, Eduardo H. Charreau, Roberto J. Fernández Prini, Dra. Zulma B. de Gasparini, Dr. Alberto Kornbliht, Dra. Norma S. de Nudelman. Dr. Armando J. Parodi, Dr. Víctor Ramos, Dr. Carlos W. Rapela, Dr. Galo Juan de Avila Arturo Soler Illia, Dr. Fernando Zuluaga.

## **COMISIONES**

### **Comisión de Becas y Premios**

Doctores Alfredo Calvelo y Huner Fanchiotti

### **Comisión de Biblioteca, Publicaciones y Web**

Doctores Enrique Baran, Carlos H. Muravchik, Jorge E. Solomín

### **Comisión de Interpretación y Reglamento**

Doctor Roberto Fernández Prini, Cristina Mandrini, Roberto Williams

### **Comisión de Supervisión del Instituto de Botánica Darwinion**

Doctores Armando J. Parodi.

### **Comisión de Educación en Ciencias**

Dra. Norma S. de Nudelman, Ricardo Durán, Raúl Lopardo

