

ANALES

ISSN 0365-1185



Tomo 74

BUENOS AIRES - 2023

**ANALES
de la
ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS
EXACTAS, FÍSICAS y NATURALES**

TOMO 74

**BUENOS AIRES
2023**

Comisión de Biblioteca, Publicaciones y WEB
Dr. Demetrio Boltovskoy, Dr. Osvaldo Civitarese, Dr. Mario
Mariscotti, Ing. Carlos Muravchik

Lugar y fecha de edición
Buenos Aires, Argentina, mayo 2023

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

Toda la correspondencia referente a esta publicación debe dirigirse a:
All enquires regarding this publication should be addressed to:

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

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

Fax: (54-1) 4811-6951

E-mail Secretaría: acad@ancefn.org.ar

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

Sitio web: www.ancefn.org.ar

CONTENIDO

Contenido	3
Estructura y actividades de la Academia	5
Autoridades y Miembros.....	6
Mesa Directiva.....	6
Comisión fiscalizadora.....	6
Secciones	6
Comisiones	7
Académicos Titulares	8
Académicos Eméritos.....	9
Académicos Honorarios	9
Académicos Correspondientes Nacionales	9
Académicos Correspondientes en el Exterior.....	10
Sesiones Ordinarias	13
Divulgación Científica	14
Publicaciones	16
Participación en Reuniones y Comunicación Institucional	17
Instituto de Botánica Darwinion	18
Incorporaciones de Académicos	19
Homenajes	21
Dr. Hugo J. F. Maccioni.....	22
Dra. Eleonor Ofelia Harboure	23
Dr. Alberto Sirlin	25
Ing. Horacio Reggini	27
Dr. Peter Thieberger.....	29
Dr. Arturo López Dávalos.....	34
Dr. Néstor O. Bianchi	36
Reconocimientos	37
Dr. Alberto Kornblihtt	38
Dr. Galo A. Soler Illia	38
Dr. Gabriel Rabinovich.....	39
Ing. Teresa Pérez	41
Dra. Norma Sbarbati Nudelman.....	41
Dra. Alicia Dickenstein.....	42

Dr. Pablo A. Ferrari	43
Premios ANCEF	46
Apertura del acto de entrega de premios.....	47
Premios Consagración	51
Premio en Innovación Tecnológica.....	51
Premios Estímulo.....	51
Premio ANCEF Junior 2022-Concurso de Videos	53
Becas	55
Comunicaciones científicas	57
El carbonato de sodio y Ernest Solvay, creador de un imperio industrial y promotor de las ciencias. homenaje en el centenario de su fallecimiento (E. J. Baran).....	58
Metales críticos para el desarrollo de nuevas tecnologías energéticas (E. J. Baran)	77
Innovación tecnológica para valorizar el glicerol en entorno de una biorrefinería (Ezequiel H. Promancio, Fernando E. Tuler, Raúl A. Comelli)	105
Alien invasive species: A major driver of native species declines and extinctions? (Nancy Correa, Demetrio Boltovskoy)	131
Acerca de los avances en fusión nuclear anunciados recientemente (Alfredo Caro, Mario A. J. Mariscotti)	140
Instrucciones para autores	143

ESTRUCTURA y ACTIVIDADES DE LA ACADEMIA

Señores Académicos:

El 2022 después del año anterior que estuvo dominado por la persistencia de la pandemia de SARS-COVID 19, fue un período de transición a la normalidad. Las diez reuniones de la mesa directiva, de las secciones y los plenarios entre marzo y diciembre se realizaron en forma presencial. El primer semestre tuvo un componente mixto dado que los plenarios y el trabajo en algunas secciones se realizó tanto en forma virtual como presencial. Poco a poco se pudo recuperar la actividad presencial y la Academia volvió a trabajar con cierta normalidad.

Sin embargo, la participación de la Academia en las reuniones de la Mesa Directiva de IANAS fueron exclusivamente virtuales. Las reuniones del Science 20, preparatorias para el G20 en Jakarta, Indonesia, fueron totalmente virtuales. A pesar de ello la Academia siempre estuvo presente con sus ponencias y participó activamente de las discusiones.

El Consejo Interacadémico que reúne a las veintidós academias nacionales que venía actuando en forma virtual, también comenzó a sesionar en forma presencial lo que permitió nuevamente un buen intercambio de ideas y enriquecedoras discusiones sobre los tópicos seleccionados.

Como corolario de este año de transición se puede decir que la Academia, no sin dificultades, ha podido reiniciar sus actividades específicas y cumplir con los objetivos programados

Víctor A. Ramos

Presidente

Buenos Aires, 31 de marzo de 2023

AUTORIDADES y MIEMBROS

MESA DIRECTIVA (2022-2024)

Presidente: Dr. Víctor A. Ramos
Vicepresidente: Dra. Gloria Dubner
Secretario General: Ing. Miguel Laborde
Secretaria de Actas: Dra Zulma Brandoni
Tesorera: Dra. Alicia Dickenstein
Protesorera: Dra. Cristina Mandrini
Suplente: Dr. Galo Arturo J. de A Soler Illia
Suplente: Dr. Demetrio Boltovskoy
Presidente saliente: Dr. Roberto Williams

COMISION FISCALIZADORA

Dr. Roberto J. J Williams, Dra. Noemí Zaritzky

SECCIONES

Sección de Matemática, Física y Astronomía

Presidente: Dra. Gloria Dubner
Secretario: Dr. Jorge E. Solomín

Miembros:

Dra. Graciela Boente Boente
Dr. Osvaldo Civitarese
Dr. Daniel de Florian
Dra. Alicia Dickenstein
Dra. Gloria Dubner
Dr. Ricardo Durán
Dr. Huner Fanchiotti
Dr. Pablo Ferrari
Dra. Cristina Mandrini
Dr. Mario A. J. Mariscotti
Dr. Félix Mirabel
Dr. Jorge Solomín

Sección de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología

Presidente: Dr. Ing. Raul Lopardo
Secretario: Ing. Teresa Pérez

Miembros:

Dr. Alfredo Calvelo

Ing. Luis de Vedia
Dr. Eduardo N. Dvorkin
Dr. Miguel Angel Laborde
Dr. Ing. Raúl A. Lopardo
Ing. Carlos H. Muravchik
Ing. Teresa Pérez
Dra. Marta Rosen
Dr. Ricardo Sánchez Peña
Dr. Sebastián Uchitel
Dr. Roberto J. J. Williams
Dra. Noemí Zaritzky

Sección de Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas

Presidente: Dra. Norma Sbarbati Nudelman

Secretario: Dr. Galo Juan de Ávila Arturo Soler Illia

Miembros:

Dr. Carlos Ballaré
Dr. Miguel Angel Blesa
Dr. Demetrio Boltovskoy
Dra. Zulma Brandoni
Dr. Alberto Kornblihtt
Dr. Gabriel Rabinovich
Dr. Víctor A. Ramos
Dr. Carlos W. Rapela
Dra. Norma Sbarbati Nudelman
Dr. Galo Juan de Ávila Arturo Soler Illia
Dra. Carolina Vera
Dr. Fernando Zuloaga

COMISIONES

Comisión de Becas y Premios

Dr. Huner Fanchiotti, Dra. Noemí Zaritsky

Comisión de Biblioteca, Publicaciones y Web

Dr. Demetrio Boltovskoy, Dr. Osvaldo Civitarese, Dr. Mario Mariscotti, Ing. Carlos Muravchik

Comisión de Supervisión del Instituto de Botánica Darwinion

Dr. Carlos Ballaré, Dr. Demetrio Boltovskoy

Comisión de Interpretación y Reglamento

Dra. Cristina Mandrini, Dr. Roberto J. J. Williams

Comisión de Educación en Ciencias

Dr. Osvaldo Civitarese, Dra. Zulma Brandoni, Dr. Raúl Lopardo

Comisión para la ciudad de La Plata

Dra. Zulma Brandoni, Dra. Noemi Zaritsky

**ACADÉMICOS TITULARES
y fechas de incorporación**

Dr. Carlos Ballaré	30-07-2021
Dr. Miguel Angel Blesa	28-08-2020
Dra. Graciela Boente Boente	24-04-2019
Dr. Demetrio Boltovskoy	29-06-2018
Dra. Zulma Brandoni	29-06-2012
Dr. Alfredo Calvelo	01-06-2007
Dr. Osvaldo Civitarese	28-05-2021
Dr. Daniel de Florian	30-04-2021
Ing. Luis A. de Vedia	29-05-2009
Dra. Alicia Dickenstein	27-07-2018
Dra. Gloria Dubner	29-09-2018
Dr. Ricardo Durán	31-08-2007
Dr. Ing. Eduardo N. Dvorkin	31-05-1996
Dr. Huner Fanchiotti	28-06-1991
Dr. Pablo Ferrari	30-07-2019
Dr. Alberto R. Kornblihtt	25-04-2014
Dr. Miguel Angel Laborde	25-10-2013
Dr. Ing. Raúl A. Lopardo	24-11-1995
Dra. Cristina Mandrini	23-03-2018
Dr. Mario A. J. Mariscotti	25-04-1986
Dr. Félix Mirabel	25-04-2014
Ing. Carlos H. Muravchik	28-04-2017
Ing. Teresa Pérez	29-05-2015
Dr. Gabriel Rabinovich	27-08-2021
Dr. Victor A. Ramos	29-11-2013
Dr. Carlos W. Rapela	01-06-2007
Dra. Marta Rosen	25-04-2008
Dr. Ing. Ricardo Sanchez Peña	25-10-2013
Dra. Norma Sbarbati Nudelman	25-06-2004
Dr. Galo Arturo Soler Illia	29-04-2016
Dr. Jorge Solomín	24-06-2005
Dr. Sebastian Uchitel	13-12-2019
Dra. Carolina Vera	25-10-2019
Dr. Roberto Williams	27-03-2009
Dra. Noemí Zaritzky	29-09-2017
Dr. Fernando Omar Zuloaga	28-03-2014

ACADÉMICOS ELECTOS (aún no incorporados)

Dra. Ana Belén Elgoyen

Dra. Ursula Molter

ACADÉMICOS EMÉRITOS

Dr. Enrique J. Baran

Dr. Gustavo Corach

Dr. Francisco de la Cruz

Dr. Norberto A. Fava

Dr. Roberto J. Fernández Prini

Dr. Armando Parodi (desde el 25-03-2022)

Dr. Roberto P. J. Perazzo

Ing. Horacio C. Reggini (fallecido 27-06- 2022)

Dr. Héctor Vucetich (fallecido 31 de marzo de 2023)

Dra. Mariana D. Weissmann

Dr. Víctor Yohai (desde el 25-03-2022)

ACADÉMICOS HONORARIOS

Dr. Daniel R. Bes

Dr. Yuan Tseh Lee

Dr. Pierre Louis Lions

Dr. Chintamani N. R. Rao

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES NACIONALES

Dr. Nicolás Andruskiewitsch (Córdoba)

Dr. Carlos Balseiro (Bariloche)

Dr. Néstor O. Bianchi (La Plata; fallecido el 04-02-2023)

Dr. Alberto Caneiro (Bariloche)

Dr. Alfredo Caro (Washington, USA)

Dr. Hernán Cendra (Bahía Blanca)

Ing. Roberto O. Cudmani (S. M. de Tucumán)

Dr. Ing. Rodolfo F. Danesi (S. M. de Tucumán)

Dr. Diego de Mendoza (Rosario)

Ing. Luis D. Decanini (Córdoba)

Dr. Pedro Depetris (Córdoba)

Dra. Sandra Díaz (Córdoba)
Dr. Alejandro Fainstein (Bariloche)
Dr. Ricardo N. Farías (S. M. de Tucumán)
Dra. Karen Hallberg (Bariloche)
Dra. Eleonor Ofelia Harboure (Bahía Blanca; fallecida el 15-01-2022)
Ing. Luis J. Lima (La Plata)
Dr. Arturo López Dávalos (Bariloche; fallecido el 21-12-2022)
Dr. Hugo J. F. Maccioni (Córdoba; fallecido el 08-03-2022)
Dr. Roberto A. Macías (Santa Fe)
Dr. Ezio Marchi (San Luis)
Dr. Jorge Eduardo Marcovecchio (Bahía Blanca)
Dr. Rafael Panzone (Bahía Blanca)
Dr. Rubén D. Piacentini (Rosario)
Dra. María Ines Platzcek (Bahía Blanca)
Ing. Carlos A. Prato (Córdoba)
Ing. Juan Carlos Reimundín (S. M. de Tucumán)
Ing. Jean Riubrugent (La Plata)
Dr. Juan A Tirao (Córdoba)
Ing. Jorge R. Tosticarelli (Rosario)
Dr. Walter E. Triaca (La Plata)
Dr. Rubén H. Vallejos (Rosario)
Dr. Alejandro Vila (Rosario)
Dra. Noemi Walsoë de Reca (Ciudad Autónoma de Buenos Aires)

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES EN EL EXTERIOR

Dr. Miguel Angel Alario y Franco (Madrid, España)
Dr. Jorge E. Allende (Santiago de Chile, Chile)
Dr. Daniel Amati (Trieste, Italia)
Dr. Eduardo J. Ansaldo (Saskatchewan, Canadá)
Dr. Francisco E. Baralle (Trieste, Italia)
Dr. Allen J. Bard (Texas, Estados Unidos)
Dr. Miguel A. S. Basei (San Pablo, Brasil)
Dr. Klaus-Jürgen Bathe (Massachusetts, Estados Unidos)
Dr. José Luis Bernabeu Alverola (Valencia, España)
Dr. David I. Blockley (Bristol, Inglaterra)
Dr. Kare Bremer (Estocolmo, Suecia)
Dr Oscar P. Bruno (California, Estados Unidos)
Dr. Luis A. Caffarelli (New Jersey, Estados Unidos)
Dr. César A. Carranza Saravia (Lima, Perú)
Dr. Eduardo E. Castellano (San Pablo, Brasil)
Dra. Catherine Cesarsky (París, Francia)
Dr. Michael Clegg (California, Estados Unidos)
Dr. Juan Alberto Costamagna (Santiago de Chile, Chile)

Dr. Ubiratan D'Ambrosio (Campinas, Brasil)
Dra. Angela F. Danil de Namor (Surrey, Inglaterra)
Dr. Walter F. Davidson (Ontario, Canadá)
Dr. Antonio F. R. de Toledo Piza (San Pablo, Brasil)
Prof. Patrick J. Dowling (Surrey, Inglaterra)
Dr. Horacio A. Farach (South Caroline, Estados Unidos)
Dr. Ricardo Fraiman Maus (Montevideo, Uruguay)
Dr. Rodolfo Gambini (Montevideo, Uruguay)
Dra. Marcela Ganduglia Pirovano (Madrid, España)
Dr. Eduardo D. Glandt (Pennsylvania, Estados Unidos)
Dra. Gabriela González (Louisiana, Estados Unidos)
Dr. Ing. Rafael A. Guarga Ferro (Montevideo, Uruguay)
Dr. Cristian Gutiérrez (Pennsylvania, Estados Unidos)
Dr. Francisco Hervé Allamand (Santiago de Chile, Chile)
Dr. Shyam L. Kalla (Maracaibo, Venezuela)
Dr. Eugenia Kalnay (Maryland, Estados Unidos)
Dr. Bernt Krebs (Münster, Alemania)
Dr. Michio Kuriyagawa (Kyoto, Japon)
Prof. Pierre Lená (Paris, Francia)
Dr. Enrique P. Lessa (Montevideo, Uruguay)
Dr. Eduardo A. Lissi Gervaso (Santiago de Chile, Chile)
Dr. Max Lu (Surrey, Reino Unido)
Prof. Achim Müller (Bielefeld, Alemania)
Dr. Daniele Mundici (Firenze, Italia)
Dra. Miriani Pastoriza (Porto Alegre, Brasil)
Dr. Rafael Radi (Montevideo, Uruguay)
Dr. Peter H. Raven (Missouri, Estados Unidos)
Dr. Lázaro Recht (Caracas, Venezuela)
Ing. Daniel Resasco (Oklahoma, Estados Unidos)
Dr. Ing. Jorge Riera (Porto Alegre, Brasil)
Dr. Juan G. Roederer (Alaska, Estados Unidos)
Dr. Herbert W. Roesky (Göttingen, Alemania)
Ing. Agr. Osvaldo E. Sala (Providence, Estados Unidos)
Ing. Agr. Juan Carlos Santamarina (Georgia, Estados Unidos)
Dr. Alberto Sirlin (New York, Estados Unidos; fallecido el 23-02-2022)
Dr. Igal Szleifer (Evanston, Illinois, USA)
Dr. Peter Thieberger (New York, Estados Unidos; fallecido el 30-09-2022)
Prof. Dr. Tan Tjong-Kie (Taipei, Taiwan)
Dr. José Luis Torrea Hernández (Madrid, España)
Dr. Sergio Trasatti (Milán, Italia)
Prof. Ing. Walter Wittke (Aachen, Alemania)
Dr. Rubén H. Zamar (Vancouver, Canadá)

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES ELECTOS EN 2021-2022 (aún no incorporados)

Dra. Marcela Carena (Estados Unidos; electa el 30-07-2021)
Dr. Alfredo Caro (Estados Unidos; electo el 29-07-2022)
Dra. Gaciela Gemini (Estados Unidos; electa el 29-07-2022)

Dr. Matías Zaldarriaga (Estados Unidos; electo el 30-07-2021)

SESIONES ORDINARIAS

Las Sesiones Ordinarias se realizaron entre marzo y diciembre de 2022 en formato híbrido (remoto y presencial), a través de la plataforma zoom, cedida por la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (el detalle correspondiente puede ser consultado en la Memoria 2022 de la página web de la ANCEF N).

El plenario de noviembre cedió su lugar a la entrega de premios ANCEF N, realizada en el auditorio del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación productiva (C3).

DIVULGACIÓN CIENTÍFICA

La Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales apoya y promueve la divulgación de la cultura científica en todo el país. De acuerdo con su mandato estatutario, la ANCEFNN propone la realización del Ciclo de Divulgación Científica, cuyos antecedentes datan del año 2005. Se trata de un ciclo, orientado a un público no especializado, en formato de charlas de café.

Durante el año 2022 este ciclo, denominado “Encuentro con la Academia”, continuó con la modalidad remota mediante plataforma virtual desde el canal de YouTube del Centro Cultural de la Ciencia-C3.

Las charlas, coordinadas por la prestigiosa periodista científica Nora Bär, permitieron convocar a numerosos científicos y público en general que no residen en Buenos Aires, incrementando exponencialmente el interés en los temas a través de las visitas realizadas a los videos subidos luego a nuestro canal de YouTube.

Las actividades organizadas en 2022 fueron las siguientes:

"Cómo nació el Universo? El BigBang y los agujeros negros en épocas tempranas". A cargo de los doctores Félix Mirabel (IAFE, CONICET-UBA) y Cora Dvorkin (Univ. de Harvard, EEUU) (abril).

"Hacia la transición energética. Panorama del Hidrógeno y el Litio en Argentina". A cargo de los doctores Miguel Laborde (CONICET) y Ernesto Calvo (INQUIMAE, CONICET-UBA) (mayo).

"Cambio climático y humedales. Por qué estos temas se encuentran hoy en la agenda pública" A cargo de los doctores Carolina Vera (CIMA, UBA-CONICET) y Rubén Quintana (UNSAM) (junio).

"Un diálogo entre la ciencia y el arte". A cargo de los doctores Marta Maier (UBA), Laura Malosetti Costa (UNSAM), y Gabriela Siracusano (MATERIA, UNTREF) (julio).

"Inteligencia artificial ¿Máquinas que piensan?". A cargo de los doctores Sebastián Uchitel (ICC, UBA-CONICET) , Laura Alonso Alemany (FAMAF, UNC) y Enzo Ferrante (SINC(I), CONICET-UNL) (agosto).

"La tierra de los fuegos. Pobladores, tierra y mar". A cargo de los doctores Víctor Ramos (ANCEFNN), Andrea Raya Rey (CADIC, UNTDF), Atilio Zangrando (CADIC- CONICET) (septiembre).

"Nanotecnologías: la belleza de un pequeño mundo". A cargo de los doctores Galo Soler Illia (INS, UNSAM) y Andrea Bragas (FCEN, UBA) (octubre).

"Ciencia Joven. Un encuentro para conocer el potencial científico de jóvenes científicos premiados por ANCEFEN en 2022". A cargo de los doctores Ariel Salort, Laura Serkovic Loli, Federico García, Carolina Evangelista, Sebastián Suárez, Guido Gianni y María Inés Pérez Millán (noviembre).

PUBLICACIONES

Durante 2022, se editaron las siguientes publicaciones, en formato papel y/o digital:

En mayo de 2022 se completó la edición del Tomo 73 de los Anales de la ANCEFN.

Libro Interacadémico, en participación con el resto de las Academias Nacionales (Academia Nacional de Agronomía y Veterinaria, Academia Nacional de Bellas Artes, Academia Nacional de Ciencias de Córdoba, Academia Nacional de Ciencias de la Empresa, Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires, Academia Nacional de Ciencias Económicas, Academia Nacional de Derecho, Academia Nacional de Educación, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Academia Nacional de Farmacia y Bioquímica, Academia Nacional de Folklore, Academia Nacional de Geografía, Academia Nacional de la Historia, Academia Nacional de Ciencias Morales y Políticas, Academia Nacional de Ingeniería, Academia Nacional de Letras, Academia Nacional de Medicina, Academia Nacional de Odontología, y la Academia Nacional de Periodismo) titulado: “Problemática de la Educación en la Argentina. Una mirada interdisciplinaria” (Academia Nacional de Ciencias Morales y Políticas, Ciudad Autónoma de Buenos Aires; ISBN 978-987-99575-5-4; https://anm.edu.ar/wp-content/uploads/2022/12/Academias_2022_WEB.pdf). El capítulo de esta Academia, “La educación necesaria: ciencia y pensamiento crítico”, fue redactado por los Acad. Alicia Dickenstein, Karen Hallberg, Marta Rosen, Norma Sbarbati Nudelman, Galo Soler Illia y Carolina Vera.

PARTICIPACIÓN en REUNIONES NACIONALES e INTERNACIONALES y COMUNICACIÓN INSTITUCIONAL

La Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales mantiene un alto perfil en su interrelación con instituciones internacionales. Durante el 2021, las reuniones realizadas en forma virtual permitieron a la Academia participar de diferentes programas y discusiones. La participación a través de nuestros representantes incluyó los siguientes eventos:

IANAS CE (Acad. Presidente Víctor A. Ramos)
IAP (Acad. Presidente Víctor A. Ramos)
IANAS-SEP (Acad. Norma Nudelman)
IANAS Agua (Acad. Raúl Lopardo)
IANAS Women for Sciences (Acad. Gloria Dubner)
S20 anfitrión India (Acad. Presidente Víctor A. Ramos y Acad. Roberto J. J. Williams)
COMITÉ INTERACADEMICO (Acad. Alicia Dickeintein)
IANAS-IAP (Acad. Roberto J. J. Williams)

La página web <http://www.ancefn.org.ar> se continuó actualizando permanentemente con novedades, noticias, publicaciones, etc. Esta página refleja las noticias y actividades desarrolladas e impulsadas por la Academia y sus académicos. Teniendo en cuenta la importancia que tienen hoy en día las redes sociales, también se cuenta con una página de Facebook e Instagram (@ancefn9) para la difusión de novedades, convocatorias y comunicaciones con el objeto de ampliar el acceso a una creciente cantidad de interesados en las actividades promovidas.

Se otorgaron los siguientes apoyos internacionales:

Apoyo, conjuntamente con ANC, en IANAS para postular a Dr. Enrique Forero como miembro del Comité Ejecutivo del IAP (Interacademy Partnership).

Apoyo a la iniciativa de la American Physical Society solicitando que UNESCO declare 2025 como el Año Internacional de la Cuántica.

Reuniones Nacionales:

Ministerio de Educación - Acad. Presidente Víctor A. Ramos

INSTITUTO de BOTÁNICA DARWINION

La ANCEFAN, desde 1934, y luego conjuntamente con el CONICET, tiene bajo su dependencia el Instituto de Botánica Darwinion (IBODA), donado por quien fuera Académico Titular, el Dr. Cristóbal M. Hicken, y situado en el barrio Parque Aguirre, en la localidad de San Isidro, provincia de Buenos Aires. El IBODA está dedicado especialmente a estudios taxonómicos de la flora argentina.

Posee un herbario con más de 600.000 ejemplares, existiendo una importante y valiosa cantidad de material del siglo XIX. El incremento anual es del orden de los 7.000 ejemplares, por nuevas colecciones y canjes con otras instituciones nacionales e internacionales. Su biblioteca, conformada por unos 60.000 volúmenes, de los cuales alrededor de 100 son obras del siglo XVIII y algunas de suma rareza del siglo XVI, es una de las más completas y dinámicas de América Latina en el campo de la Botánica. El IBODA edita la mundialmente prestigiosa revista "Darwiniana", dedicada a difundir primordialmente trabajos originales sobre sistemática, florística, palinología, etnobotánica, etc. Asimismo, edita el boletín "Hickenia", cuyo objetivo es la publicación rápida de artículos breves con novedades botánicas, tales como la descripción de taxones nuevos y la resolución de problemas taxonómicos y de nomenclatura. El sitio Web del IBODA (www.darwin.edu.ar), permite el acceso al Catálogo de la Flora Vascular de Argentina y a los resúmenes de los trabajos publicados en "Hickenia" y "Darwiniana".

La Academia tiene un programa de apoyo de financiamiento de las actividades ordinarias del Instituto.

El Instituto de Botánica Darwinion eleva anualmente la rendición de los gastos incurridos por el Instituto con los fondos provistos por esta Academia y por el resto de las instituciones que apoyan financieramente el desarrollo del Instituto.

INCORPORACIONES de ACADÉMICOS

Dra. Marcela Ganduglia Pirovano. Incorporada como Académica Correspondiente en Madrid, España (29 de abril de 2022). Luego de ser presentada por la Académica Titular Marta Rosen disertó sobre “Diseño racional de materiales para producción de energía y un futuro más limpio”

Dr. Alberto Caneiro. Incorporado como Académico Correspondiente en Bariloche (26 de agosto de 2022). Luego de ser presentado por el Académico Titular Eduardo Dvorkin disertó sobre “La celda combustible de alta temperatura: ¿hay ciencia madura en la Argentina? ...y la tecnología?”

Dr. Max Lu. Incorporado como Académico Correspondiente en Surrey, Reino Unido (22 de octubre de 2022). Luego de ser presentado por la Académica Correspondiente Ángela de Namor, disertó sobre "Green hydrogen production and storage: Materials innovation”

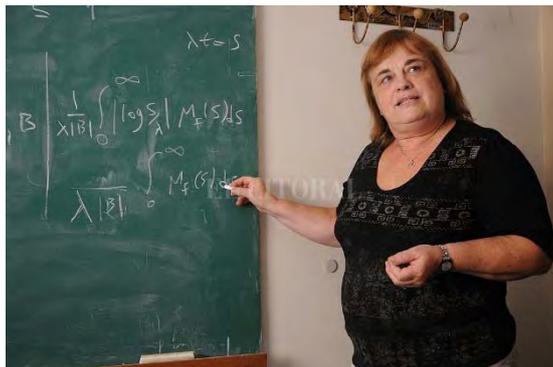
HOMENAJES

Dr. Hugo J. F. Maccioni (1941-2022)



El 9 de marzo de 2022 falleció el Académico Correspondiente de la ANCFN, Prof. Dr. Hugo J. F. Maccioni, quien tuvo un vasto desempeño institucional como Director de Departamento, Vicedecano, Consejero del H. Consejo Directivo y Consiliario Titular en el H. Consejo Superior en la Universidad Nacional de Córdoba, trascendiendo el ámbito de esta Universidad ya que fue Investigador Superior del CONICET en el Centro de Investigaciones en Química Biológica de Córdoba (CIQUIBIC), Miembro Titular de la Academia Nacional de Ciencias (Córdoba), Miembro Correspondiente Nacional de la ANCFN, y otras academias e instituciones científicas de reconocido prestigio internacional.

Dra. Eleonor Ofelia Harboure (1948-2022)



Dra. Eleonor Ofelia Harboure

Eleonor Ofelia Harboure, más conocida por su sobrenombre Pola, nació en Haedo, Provincia de Buenos Aires, el 15 de junio de 1948.

Fue una investigadora que alcanzó gran reconocimiento internacional por sus trabajos en el área del Análisis Armónico. Su talento, sumado a su entusiasmo e iniciativa para generar nuevos proyectos, la convirtieron en una figura de enorme importancia en el desarrollo de la Matemática en la Argentina en las últimas décadas del siglo XX.

Cursó la Licenciatura en Matemática en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, graduándose cuando tenía veintidós años. Luego de un tiempo de trabajar como docente auxiliar en la misma facultad, obtuvo un cargo de Profesora en la Universidad Nacional de Río Cuarto. Paralelamente, comenzó su trabajo de investigación publicando su primer artículo en 1972.

En 1974 viajó a Estados Unidos para realizar estudios de posgrado en la Universidad de Minnesota, donde había un grupo importante de matemáticos en el área de Análisis Armónico. Allí trabajó bajo la dirección del conocido matemático argentino Néstor Riviere obteniendo su título de Doctora en 1978. Al mismo tiempo que terminaba su tesis de doctorado planeaba su regreso a la Argentina recibiendo ofrecimientos para volver a Buenos Aires o a Río Cuarto. Sin embargo, en Minneapolis supo, por ingenieros que había conocido allí, que en el INTEC (Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química), dependiente del CONICET y con sede en la ciudad de Santa Fe, estaban muy interesados en desarrollar diversas áreas científicas de importancia para los temas del instituto, en particular, la matemática. Fue así que partió a la ciudad de Santa Fe para trabajar como investigadora del CONICET en dicho instituto.

Cuando Pola llegó a Santa Fe no había matemáticos trabajando en investigación en el lugar. Es decir que ella con Néstor Aguilera, quien llegó junto con ella, habiendo terminado recién el doctorado y sin ninguna experiencia en gestión ni en dirección de alumnos, se enfrentaban a la difícil

tarea de organizar un grupo de trabajo desde la nada. El tiempo demostró que lo lograron ampliamente convirtiendo a Santa Fe en uno de los principales centros matemáticos del país.

El trabajo incansable de Pola no sólo fue fundamental para la formación de nuevos investigadores, habiendo sido directora de numerosas tesis de doctorado, sino también para crear el doctorado en Matemática en la Universidad Nacional del Litoral (UNL). Así mismo fue fundadora y directora del IMAL (Instituto de Matemática Aplicada del Litoral) dependiente del CONICET y de la UNL. Además de Análisis Armónico, con la que se comenzó a desarrollar el grupo, actualmente hay investigadores trabajando en una gran diversidad de áreas de la Matemática tanto en el IMAL como en el Departamento de Matemática de la Facultad de Ingeniería Química de la UNL (en la cual se dicta la Licenciatura en Matemática).

Pola fue Presidenta de la Unión Matemática Argentina, siendo la primera mujer en ocupar ese cargo, y también la primera mujer en el área de Matemática en llegar a la categoría Superior de la carrera de Investigador del CONICET.

Además de todo, era una gran persona con quien era un gusto charlar e intercambiar ideas y una excelente expositora.

Falleció en la ciudad de Santa Fe el 15 de enero de 2022, cuando aún podría haber dado mucho más ya que seguía trabajando en problemas de matemática entusiastamente.

Bibliografía seleccionada

- Harboure E, Macías RA, Segovia C (1988) Extrapolation results for classes of weights. *American Journal of Mathematics*, 110:383-397.
- García-Cuerva J, Harboure E, Segovia C, Torrea JL (1991) Weighted norm inequalities for commutators of strongly singular integrals. *Indiana University Mathematical Journal*, 40:1397-1420.
- Bongioanni B, Harboure E, Salinas O (2011) Classes of weights related to Schrödinger operators. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 373:563-579.
- Bongioanni B, Harboure E, Salinas O. Commutators of Riesz transforms related to Schrödinger operators. *Journal of Fourier Analysis and Applications*, 17:115-134.
- Bongioanni B, Harboure E, Quijano P (2019) Weighted inequalities for Schrödinger type singular integrals. *Journal of Fourier Analysis and Applications*, 25:595-632.

Ricardo Durán

Dr. Alberto Sirlin (1930-2022)



Dr. Alberto Sirlin

Alberto Sirlin nació en la ciudad de Buenos Aires, en 1930 y falleció en la ciudad de New York el 20 de febrero de 2022. Entre 1948 a 1952 estudió en la Universidad de Buenos Aires donde realizó investigación en física clásica no lineal bajo la dirección de Ricardo Gans, y en 1953 obtuvo el título de doctor en Ciencias Físico Matemáticas de la misma universidad, En ese mismo año fue becario del Centro Brasileño de Pesquisas Físicas en Río de Janeiro, donde realizó investigaciones y asistió a cursos para graduados. Uno de estos cursos fue dictado por Richard Feynman y Alberto siempre lo recordaba con mucho cariño en conversaciones entre amigos y discípulos.

En 1954 inicio sus tareas de investigación en la Universidad de California en los Ángeles sobre física de interacciones electromagnéticas y débiles, en colaboración con Robert Finkelstein y Ralph Behrends. Su próximo paso fue la Universidad de Cornell en 1955, obteniendo allí su segundo PhD en 1958 por sus investigaciones en interacciones débiles en colaboración con el Profesor Toichiro Kinoshita. Posteriormente fue investigador asociado en la Universidad de Columbia. Más tarde alcanzó el grado de Profesor Asistente de Física en la Universidad de New York en 1959, pasando a ser Profesor Asociado en 1961 y finalmente Profesor Titular (full professor) en 1968, en el año 2008 se retira manteniéndose en la Universidad como Profesor Emérito.

A lo largo de su carrera científica Sirlin se ha interesado fundamentalmente en la física de las interacciones electrodébiles de precisión. Pero muchos otros tópicos han sido de su interés como la fenomenológica de las interacciones débiles, la búsqueda de simetrías más altas en el caso de las interacciones fuertes, los solitones no topológicos, los teoremas de ruptura de simetría, algunos aspectos de la cromodinámica cuántica (QCD), la regularización dimensional de divergencias infrarrojas, el estudio de singularidades de masa y el tratamiento teórico de partículas inestables. Todos ellos reflejados en muy importantes publicaciones que le dieron un gran reconocimiento y prestigio a nivel internacional.

Sirlin fue miembro electo de la American Physical Society. En 1983 recibió la beca Guggenheim y fue miembro del jurado para América Latina de esa institución. En 1997 recibió el premio Alexander von Humboldt y en 2002 compartió con W. J. Marciano el Premio J. J. Sakurai para la Física Teórica de Partículas, otorgado por la American Physical Society.

Nos conocimos en el año 1972 cuando Alberto visitó el Departamento de Física de la Universidad Nacional de La Plata. En aquellos años nuestro departamento tuvo el privilegio de contar como profesores a Carlos Bollini y J. J. Giambiagi, quienes por razones de intolerancia ideológica habían debido renunciar a sus cargos en la Universidad de Bs. As. Alberto, atraído por la resonancia que estaban teniendo los trabajos de Bollini y Giambiagi en La Plata, pasó un semestre sabático entre nosotros e introdujo en La Plata y en la Argentina el modelo Standard de las interacciones fundamentales, que acababan de proponer S. Weinberg y A. Salam. Dio una serie de clases a las que asistíamos teóricos de La Plata y de Bs As. Durante aquella visita tuve la oportunidad trabajar con él y establecer una amistad a lo largo del tiempo que siempre me ha honrado. A través de los años ha continuado visitando a su familia en Argentina y siempre se hizo un lugar en su agenda personal para llegarse hasta La Plata a dar un seminario y discutir temas de investigación con nuestro grupo y aún hasta Bariloche en ocasión del “IV Simposio Argentino de Partículas y Campos” de 1989 donde dio seminarios sobre las correcciones a las interacciones electrodébiles en cual era el mayor experto internacional reconocido. En octubre de 2000, en ocasión de su septuagésimo cumpleaños se celebró un simposio en la Universidad de Nueva York en su homenaje bajo el título de “50 años de física electrodébil” que posteriormente fue publicado en el Journal of Physics G de Inglaterra. De esa publicación quisiera destacar el prólogo que el Prof. T. D. Lee, premio Nobel de Física (1957) por haber introducido el concepto de violación de paridad en las fuerzas débiles de la naturaleza, le dedica al Prof. Sirlin y que dice: “El progreso de la física depende críticamente de la comparación entre los cálculos teóricos precisos y las medidas experimentales precisas. El acuerdo entre ellos proporciona los fundamentos de la física y el desacuerdo obliga a cambios necesarios en ella. La evolución de la electrodinámica cuántica y de las interacciones débiles hasta la construcción de la teoría electrodébil en los últimos cincuenta años constituye uno de los más vívidos ejemplos de este profundo proceso. Mucho de eso ha estado íntimamente relacionado con la labor de Alberto Sirlin, un verdadero grande de la física moderna”.

Junto a los miembros de esta Academia, lamentamos enormemente su desaparición con la seguridad de que lo tendremos siempre presente.

Huner Fanchiotti

Ing. Horacio Reggini (1933-2022)



Ing. Horacio Reggini

La Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (ANCEFN) lamenta con pesar el fallecimiento del Académico Emérito Horacio Reggini el día 27 de junio de 2022. Reggini nació en Bahía Blanca en 1933, se graduó como Ingeniero en la Universidad Nacional del Sur a la edad de 21 años y realizó estudios postdoctorales en la Universidad de Columbia (Nueva York). Se incorporó como Académico Titular a la ANCEFN en 1987 y fue designado Académico Emérito en 2017.

Su vida profesional la desarrolló junto al Ing. Hilario Fernández Long en un estudio dedicado a la consultoría en el campo de las estructuras. Participó en proyectos importantes como el de la Biblioteca Nacional y los de los puentes Zárate-Brazo Largo y Corrientes-Resistencia. Pero su gran pasión provino del contacto con el mundo de las computadoras durante su estadía en Columbia. A principios de los '60, las computadoras tenían un desarrollo incipiente y el manejo de los lenguajes de programación estaba reservado a pocos expertos. Desde 1964 tuvo un contacto estrecho con el célebre Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT), en temas de Ingeniería, Computación e Inteligencia Artificial (un área de gran desarrollo en la actualidad pero con un origen lejano). Reggini fue un pionero en promover el empleo de las computadoras en las escuelas. Tradujo al español el lenguaje LOGO, desarrollado en Estados Unidos como un programa simple de computación con el que los chicos podían aprender a programar en la escuela. Desarrolló en la Argentina la aplicación tridimensional del programa que aún no había sido iniciada en el MIT. Dictó cursos en diversas instituciones sobre el uso de computadoras en campos tan diversos como las ingenierías, la economía y la educación. Difundió esta actividad a través de la publicación de varios libros: Simulación en Computadoras, Alas para la Mente: LOGO (traducida al francés y al italiano), Ideas y Formas: 3D-LOGO (traducida al francés y al italiano), Computadoras: ¿Creatividad o Automatismo?, Regular Polyhedra: Random Generation, Hamiltonian Paths and Single Chain Nets, Reseña Histórica de los Cables Submarinos de la Comunicación y las Telecomunicaciones, Los Caminos de la Palabra: Las Telecomunicaciones de Morse a Internet (compara la evolución de las comunicaciones desde los

tiempos del telégrafo hasta las posibilidades que ofrecía el incipiente desarrollo de Internet), Sarmiento y las Telecomunicaciones: La Obsesión del Hilo, El Futuro no es más lo que era: La Tecnología y la Gente en Tiempos de Internet.

El Ing. Reggini fue docente en la Universidad Nacional del Sur (UNS), la Universidad de Buenos Aires (UBA) y la Universidad Católica Argentina (UCA), entre otras instituciones de enseñanza superior. Fue Decano de la Facultad de Ingeniería de la UCA. A lo largo de su trayectoria recibió numerosos premios entre los que se destacan el Premio a 10 Jóvenes Sobresalientes (1967) otorgado por la Cámara Junior de Buenos Aires, el Premio Jorge de la Torre (1974) otorgado por el Centro Argentino de Ingenieros, El Premio Enrique Villareal (1981) otorgado por la ANCEF, el Premio Konex de Platino (1983) en Ingeniería Electrónica, Comunicaciones y Computación, otorgado por la Fundación Konex y la Medalla de Oro a la Trayectoria Profesional (1994) otorgada por el Consejo Profesional de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Además de su participación en nuestra Academia, fue Miembro Titular de la Academia Nacional de Educación, la Academia Argentina de Letras y la Academia Argentina de Artes y Ciencias de la Comunicación. Se desempeñó además como Miembro Correspondiente de la Academia de Ingeniería de la Provincia de Buenos Aires.

Roberto J. J. Williams

Dr. Peter Thieberger (1935-2022)



Dr. Peter Thierberger, ex-Miembro Correspondiente de la ANCEF N en Nueva York

Pedro falleció pocas horas antes de nuestra llegada a Long Island el 30 de septiembre de 2022.

Me tomo la libertad de llamarlo Pedro porque así lo hice desde que lo conozco hace 60 años.

El primer encuentro, fugaz, fue en el laboratorio de física nuclear de la Facultad de Ciencias (UBA) en Núñez donde nos habíamos mudado poco antes. Pedro volvía de hacer su doctorado en Suecia con Ingmar Bergstrom e iba camino de retorno a Bariloche de donde había egresado en 1959.

Cuando Bergstrom vino a Argentina como experto de la UNESCO en 1958, propuso hacer un curso de verano en Bariloche con estudiantes de Buenos Aires y del Instituto de Física, creado allí 3 años antes. Pedro fue su estudiante más destacado, de ese curso salió el primer paper sobre un modo original de medir vidas medias con un osciloscopio y Bergstrom ofreció a Pedro hacer el doctorado en el Nobel Institute for Physics y la Universidad de Estocolmo.

En diciembre de 1964, Pedro viajó con su esposa Gloria Rey y su hijo Eduardo de 6 meses a New York donde inició una nueva etapa de su vida profesional que se extendió hasta su fallecimiento, en el Brookhaven National Laboratory (BNL). Amalia y yo con dos hijos viajamos al mismo lugar 3 meses después. Desde allí nuestra amistad con Pedro fue creciendo día a día junto con mi admiración y respeto por su talento y mi aprecio por su generosidad, sin interrupción hasta el día de hoy.

El primer día de nuestra estadía en BNL una situación imprevista me obligaba a hacer un examen urgente en un hospital público de New Jersey. Sin auto y con muy limitadas capacidades idiomáticas fue el primer gran auxilio que recibí de Pedro (a quien, como mencioné, sólo había visto brevemente en Buenos Aires 3 años antes). Me llevó al hospital (a 150 km) y

me acompañó todo el día que demoró el trámite. Allí y así comenzó nuestra amistad.

Durante los casi 6 años de mi estadía en BNL tuvimos nuestras oficinas cercanas, aunque al principio trabajábamos en distintos grupos. Él colaboraba con A. Sunyar en la medición de propiedades nucleares de sustancias radioactivas y yo, en el reactor de grafito, con G. Emery y W. Kane estudiando reacciones de captura radiativa de neutrones. Pero más adelante, comenzamos a usar un viejo ciclotrón para estudiar estados rotacionales, un tópico que se había puesto de moda en esos años. Este período en que pude trabajar codo a codo junto a él fue una experiencia muy enriquecedora para mí que me permitió apreciar de cerca el gran talento de Pedro, tanto en física como en instrumentación. Recuerdo ocasiones en que empezábamos a discutir la factibilidad de un experimento y él, con un lápiz en la mano y una hojita de papel, empezaba por primeros principios y de allí iba construyendo, paso a paso, el andamiaje que llevaba al resultado final. No necesitaba recurrir a ninguna referencia y tampoco necesitaba corregir nada. Avanzaba con una seguridad increíble, sin dudar, sin tener que volver atrás. Era genial. Para mí, una experiencia inolvidable. Entre otras cosas, Pedro desarrolló el método de tiempo diferencial para medir magnetismo nuclear, produjo la primera publicación de lo que después fue la espectroscopía de masa con aceleradores electrostáticos, introdujo un nuevo modo de pulsar haces en estos aceleradores con dos órdenes de magnitud mayor intensidad.



M. Mariscotti y P. Thieberger en la casa del segundo (ca. 1986)

El otro aspecto en el que era inigualable era en el manejo de la instrumentación nuclear. Allí también aprendí muchísimo de él. Él es autor de varias patentes y diseños originales, de equipos de electrónica nuclear, muchos de los cuales fueron luego construidos por la empresa Tennelec de Oak Ridge donde trabajaba Ángel Ferrari, su apreciado compañero de Bariloche. Su lista de publicaciones en tecnología e instrumentación incluye un gran número de dispositivos originales de su invención. En años recientes, colaborando con los trabajos vinculados a la operación y perfeccionamiento del acelerador RHIC (Relativistic Heavy Ion Collider) me impresionaba

cuando me contaba sus ideas y diseños que construía para, por ejemplo, corregir el efecto de vibraciones, en el encuentro de los haces del colisionador RHIC de ¡sólo 1 micrón de diámetro! O medir mediante la dispersión de electrones el comportamiento del haz de protones.

A partir del comienzo de las operaciones del nuevo acelerador Tandem de BNL, Pedro fue designado jefe de esa instalación. Como tal también se convirtió en un innovador excepcional introduciendo nuevas técnicas que lograron mejorar significativamente el desempeño de los aceleradores electrostáticos. Otra de sus grandes contribuciones fue el diseño de la construcción de la línea de transmisión de iones desde el Tandem al Sincrotrón de Gradiente Alternado (AGS) (media milla de largo) permitiendo la realización de las primeras investigaciones que se realizaron en el mundo sobre la existencia del plasma quark-gluon (estado de la materia en los primeros milisegundos después del Big Bang). Gracias a él, tuve la oportunidad de participar de esas experiencias pioneras a fines de los 1980's.



En la casa de los Thiebergers (verano de 1987)

También como jefe del Tandem, Pedro se destacó en su capacidad de superar limitaciones presupuestarias al hacer que esta facilidad pudiera prestar servicios a terceros tales como mediciones del daño por radiación cósmica sobre la electrónica, relevantes para los viajes a Marte y la producción de membranas de poros pequeños generados por el pasaje de iones para aplicaciones médicas.



De paseo con Pedro y Gloria. Montauk, 1987 (izquierda), Riverhead, 1989 (derecha)

Una nueva etapa de nuestra colaboración se inició cuando volví a Argentina y comenzamos con nuestro viejo sincrociclotrón a estudiar reacciones del tipo de las que habíamos hecho con Pedro con el ciclotrón de Brookhaven, en este caso para el estudio de estados rotacionales en núcleos con un número impar de protones y neutrones, un campo inexplorado hasta entonces. Realizábamos las mediciones primarias en Buenos Aires (identificación del producto de una cierta reacción, medición de espectros gamma y primer esquema de niveles de energía del núcleo producto) y luego nos íbamos a BNL a dirimir en el Tandem de allá con detectores de más resolución las incógnitas pendientes. Fue una etapa muy fructífera y en esos años los informes anuales de BNL mostraban que la mayoría de los trabajos publicados (en física nuclear) eran aquellos hechos en colaboración con Bs. As.



Pedro presidiendo la sesión de una Conferencia internacional en Buenos Aires (1985)

En 1977 comenzamos con la discusión del contrato con la NEC para la construcción del acelerador TANDAR en Buenos Aires. En esto la contribución de Pedro fue medular. Él se prestó con la mejor buena disposición a colaborar. Con él contamos con uno de los máximos especialistas mundiales en aceleradores electrostáticos. Incontable el número de detalles técnicos discutidos que ayudaron enormemente a mejorar el contrato con la NEC.

Como dije, en 1986-87 y luego 1988-89 me invitó a formar parte del grupo que estudiaba el plasma primigenio de quark-gluons y tuvimos la dicha de pasar nuevas estadías prolongadas con él y Gloria. Cuando llegamos en octubre de 1986, Pedro estaba acampando en los parques Palisades de New Jersey. Allí había montado un experimento increíble propio de su genialidad. En esa época se empezó a hablar de una “quinta” fuerza anti gravitatoria y Pedro diseñó un sistema relativamente simple consistente en un recipiente con agua con una esfera de cobre flotando, muy próximo al filo del acantilado. La conjetura era que la esfera debía moverse hacia el acantilado tantos cm por hora y los resultados la confirmaron con una gran precisión. Un fin de

semana Amalia y yo fuimos a sustituirlo por unas horas. Estos resultados fueron luego presentados en una conferencia internacional en Francia.



Con Pedro en Brookhaven (ca. 2012)

Cierro contando lo que fue nuestra intensa interacción en los últimos 20 años. Poco después de fundar THASA (empresa para el desarrollo y aplicación de la tomografía de hormigón armado), Pedro se mostró interesado en colaborar en este emprendimiento. Fue una oferta inesperada y valiosísima. Nunca podría haber pensado en contar con un socio con sus capacidades y talento. Esto fue en 1993. Desde entonces hemos trabajado juntos en esto. Sus aportes fueron fundamentales. ¡Qué placer los innumerables Skypes y Zooms que hemos mantenido en los últimos años cambiando ideas con él sobre innovaciones tecnológicas y estrategias de negocios!

Pedro, gran amigo, brillante colega, gracias por todo lo que me brindaste. ¡Cuánto me hubiera gustado llegar unas horas antes para poder despedirte!

Mario A. J. Mariscotti
Septiembre 2022

Dr. Arturo López Dávalos (1937-2022)



Dr. Arturo López Dávalos

El 21 de diciembre de 2022 falleció el Académico Correspondiente de la ANCEFN, Arturo López Dávalos, quien fue director del Instituto Balseiro y del Centro Atómico Bariloche desde 1986 hasta 1994.

Dávalos fue autor de más de cincuenta trabajos de investigación original y sobre educación universitaria y miembro correspondiente de la Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales. Además, fue un destacado investigador en el CONICET, la CONEA, la Universidad de Ginebra y el Centro Internacional de Física Teórica, así como profesor en varias universidades tanto del país como del extranjero. Dirigió tesis doctorales y de licenciatura en física y en ingeniería. También escribió dos libros de cuentos y uno biográfico sobre José Antonio Balseiro, este último en colaboración con Norma Badino.

Nació en la ciudad de San Juan el 8 de noviembre de 1937. Tras finalizar sus estudios secundarios en Salta, se trasladó a San Miguel de Tucumán, donde cursó los primeros años de ingeniería en la UNT, antes de mudarse a San Carlos de Bariloche para trabajar en el recién constituido Instituto Balseiro. Aquí obtuvo la licenciatura en Física (en 1962), y en 1969 finalizó el doctorado en Física en la misma institución dependiente de la Universidad Nacional de Cuyo con diploma de honor.

Obtenido su primer título, entró como investigador en el Centro Atómico Bariloche, dependiente de la Comisión Nacional de Energía Atómica, cuyo directorio integró hasta 1970 y volvería a integrar de 1999 a 2000.

Como becario primero del CONICET y luego de la Comisión Nacional de Energía Atómica, realizó un posgrado en el Instituto de Física Teórica de la Universidad de Viena entre 1964 y 1966 dictado por el profesor Walter Thirring. En 1971 y 1973 trabajó en el CONICET, y en 1972 para el Ministerio de Defensa como asesor.

En 1970 dejó la Argentina contratado en calidad de investigador y profesor visitante en la Universidad de Ginebra y de investigador en el Centro Internacional de Física Teórica, con sede en Trieste, donde sería nombrado investigador asociado en 1984. En el extranjero también se desempeñó como profesor visitante en la Universidad de Grenoble y como investigador en la Universidad de California.

En 1976 se trasladó a la ciudad de Salta, donde se desempeñó en calidad de profesor titular en la Universidad Nacional de Salta. También como profesor titular volvió en 1978 a su alma mater, de la que sería vicedirector de 1983 a 1985 y director de 1986 a 1993, intervalo de tiempo durante el cual también dirigió el Centro Atómico Bariloche.

En 1993 recibió el Diploma al Mérito de los Premios Konex. Dos años después de dejar el puesto de director, entró a la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria, de la que sería vicepresidente entre 1996 y 1999.

En 2000 se desempeñó como asesor de la dirección del Instituto Balseiro, en 2001 como miembro del Consejo de Dirección del Centro Atómico Bariloche, y en 2002 como asesor del Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología.

Dr. Néstor Oscar Bianchi (1931-2023)



Dr. Néstor Oscar Bianchi

El 4 de febrero de 2023 falleció el Dr. Néstor Oscar Bianchi, Académico Correspondiente en La Plata de la ANCEF.N.

El Dr. Bianchi era Doctor en Medicina por la Universidad Nacional de La Plata (1955). Fue Profesor Titular de Genética y Biometría en la Facultad de Ciencias Veterinarias en la Universidad Nacional de La Plata en 1970 y Profesor Titular de Citología en el Área Genética del Departamento de Botánica y Biología; Profesor de Genética Molecular de Eucariontes, del Curso de Master en Genética del Instituto Nacional de Tecnología Aplicada (INTA), Pergamino y Profesor Visitante en las universidades de California (USA) Helsinki (Finlandia) y de la Universidad de Siena (Italia).

Obtuvo numerosas becas y fue miembro de distintas instituciones nacionales e internacionales como la Sociedad Médica de la Plata, la Sociedad Argentina de Diabetes, Miembro Fundador de la Asociación Argentina de Genética, Miembro Titular de la American Society for Human Genetics, Miembro de la New York Academy of Science, Académico Correspondiente de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Buenos Aires y Miembro de la Academia Latinoamericana de Ciencias.

Obtuvo premios tales como el «Premio Lucio Cherni 1977», el «Premio Konex 1983» en Genética y Citogenética, y el «Premio Ángel Gallardo» otorgado por la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales en el año 1990.

RECONOCIMIENTOS

Distinción al Dr. Alberto Kornblihtt



A fines de 2021, El Académico Titular Dr. Alberto Kornblihtt ha sido designado Miembro Asociado Extranjero de la Academia de Ciencias de Francia.

La página web de la Academia (<https://www.academie-sciences.fr/fr/Liste-des-membres-de-l-Academie-des-sciences/-/K/alberto-r-kornblihtt.html>) destaca: “Élu associé étranger le 8 décembre 2021. Section. Biologie moléculaire et cellulaire, génomique. Alberto R. Kornblihtt est professeur émérite à l’Université de Buenos Aires, Argentine, chercheur au Conseil national de la recherche scientifique et technique (CONICET), Argentine, et directeur à l’Institut de physiologie, biologie moléculaire et neurosciences (IFIBYNE)”.

Distinción al Dr. Galo A. Soler Illia



En julio de 2022, el Académico Titular Dr. Galo Arturo J. Soler Illia ha sido galardonado en la 59ª Edición del Premio Bunge y Born en el área de Nanotecnología.

En su justificación, el jurado resumió: "El Dr. Soler Illia ha demostrado un liderazgo indiscutible en temas relacionados con nanociencias. Cuenta con una excelente producción científica y numerosas actividades de transferencia tecnológica desarrolladas en el país y en colaboración con prestigiosos investigadores extranjeros. Ha llevado a cabo una importante formación de

recursos humanos, y ha sido director de numerosos proyectos otorgados por organismos nacionales e internacionales, convirtiendo a su grupo de investigación en un centro de referencia en nanotecnología. Su trabajo ha contribuido al fortalecimiento de las nanociencias en Argentina, habiendo realizado, además, una muy destacada difusión de esta disciplina en el país".

Distinción al Dr. Gabriel Rabinovich



El Académico Titular Gabriel Rabinovich ha sido galardonado con el 2022- Karl Meyer Lectureship Award.

Desde el año 1990, SFG- Society for Glicobiology, estableció el premio Karl Meyer Lectureship Award para honrar la distinguida carrera de Karl Meyer y sus destacadas contribuciones al campo de la glicobiología. Este premio internacional reconoce anualmente a un científico excepcional, establecido con un programa de investigación actualmente activo que ha realizado importantes contribuciones ampliamente reconocidas en el campo de la glicobiología.

En su sitio web (<https://www.glycobiology.org/karl-meyer-lectureship-award>), la SFG destaca lo siguiente:

The Karl Meyer Lectureship Award was established in 1990 to honor the distinguished career of Karl Meyer and his outstanding contributions to the field of Glycobiology. This international award is given to well-established scientists with currently active research programs who have made widely recognized major contributions to the field of Glycobiology.

The 2022 Karl Meyer Award will be presented to Dr. Gabriel A. Rabinovich, who is Director of the Laboratory of Glycomedicine at the Institute of Biology and Experimental Medicine (IBYME) at the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas (CONICET), Buenos Aires, Argentina and Professor of Immunology at the Faculty of Exact and Natural Sciences at the University of Buenos Aires. Dr. Rabinovich conducted both his undergraduate and doctoral studies at the Faculty of Chemical Sciences at the National University of Córdoba. Starting from an unexpected discovery in the early 90's, involving the identification of galectin-1 in cells of the monocyte/macrophage

lineage, Gabriel embarked in a long journey dedicated to explore the functions of this glycan-binding protein as well as other members of the galectin family in the regulation of innate and adaptive immune responses. In 1999 he moved to the city of Buenos Aires where he carried out post-doctoral studies and immediately became an independent investigator. During the course of over three decades, Dr. Rabinovich has established himself as a worldwide leading scientist in glycosciences, making highly significant, paradigm-shifting observations from the very basic mechanisms involved in the activity of galectins and their glycosylated ligands on regulation of immune homeostasis, to translational aspects relevant to cancer, autoimmune inflammation, microbial infection, and other aspects of human health and disease. As a result of his efforts and those of his team, Gabriel demonstrated that endogenous galectins can translate glycan-encoded information into novel regulatory programs that control tumor immunity, promote resolution of inflammation and autoimmune diseases, induce fetomaternal tolerance, sustain angiogenesis, modulate cardiovascular pathology, and control host-pathogen interactions by regulating the fate and function of different cell types.

It is noteworthy that Gabriel has developed his scientific career entirely in Argentina, where he successfully established a broad multidisciplinary research program in the field of glycosciences. His contributions, reflected in more than 300 widely cited publications, mostly in high profile journals, as well as several awarded patents, have led to the discovery of novel findings and development of innovative technologies. This translational potential has inspired Gabriel and his team to create a biotech platform called "Galtec Life" focused on the design, early development, and clinical validation of next generation galectin-based therapeutics.

Recognition of Gabriel's standing within the international scientific community has led to his appointment as an international member of the National Academy of Sciences of the USA in 2016, the Third World Academy of Science (TWAS) in 2014, the European Molecular Biology Organization (EMBO) in 2022, and the highest national scientific honors, including the "Outstanding Investigator of Argentina" as well as the Konex and Bunge & Born Awards. Additionally, Gabriel has worked to increase the visibility of glycobiology worldwide by organizing and co-organizing several training courses and scientific meetings, including the First Keystone Meeting in Glycoimmunology in Lake Louise (Canada) and the Glycoimmunology Conference in the context of the World Congress of Immunology in Rio de Janeiro (Brazil) and serving as guest editor of special issues focused on glycosciences in several journals. He also has generously shared his expertise and resources with the scientific community, helping to expand glycobiology into established fields including immunology, oncology, neurobiology, cardiovascular research, hematology, and microbiology. In this regard, he has delivered more than 400 lectures worldwide in prestigious scientific conferences including Gordon, Keystone, Sapporo, EMBO, HHMI, Jenner, and Cell Press. His work has been supported by prestigious national and international agencies and he serves as an Editorial Board member or

Associate Editor of several high-profile journals. Finally, Gabriel has promoted and expanded the field of glycobiology by training numerous students and fellows in Argentina and South America, including undergraduate, graduate, and PhD students, as well as postdoctoral fellows and research associates.

In summary, Gabriel's scientific contributions have been at the forefront of the glycosciences and his work continues to inspire others inside and outside the field. Gabriel is an active, outstanding, and generous scientist with a strong commitment to scientific progress in all areas of basic and translational research, education, mentoring, and service to the community. Thus, Gabriel is a highly deserving recipient of the 2022 Karl Meyer Lectureship Award, the highest award given by the Society for Glycobiology.

Distinción a la Ing. Teresa Pérez



El 21 de julio de 2022 la Académica Titular Ing. Teresa E. Pérez fue incorporada como Académica de Número a la Academia Nacional de Ingeniería, en cuya oportunidad presentó una exposición sobre el tema "Materiales - Energía - Hidrógeno. Un ejemplo de su interacción".

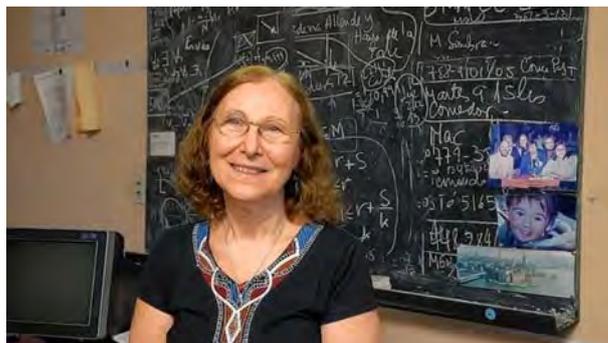
Distinción a la Dra. Norma Sbarbati Nudelman



En Noviembre de 2022 la Académica Titular Dra. Norma Sbarbati Nudelman fue invitada en calidad de conferencista especial para pronunciar la *Opening Lecture* de la 15a Conferencia Latinoamericana de Física-Química Orgánica que tuvo lugar en la ciudad de Florianópolis, Brasil. En ese evento,

la Dra. Nudelman recibió el CLAFQO Prize “*For your loyal dedication, unwavering commitment, and outstanding contribution to the Latin American Physical Organic Chemistry*”

Distinción a la Dra. Alicia Dickenstein



El 15 de diciembre de 2022, por Resolución del Consejo Superior N° 665, la Académica Titular Dra. Alicia Dickenstein recibió el título de Doctora Honoris Causa de la Universidad Nacional del Litoral.

En los considerandos de esta Resolución se destaca que la Dra. Dickenstein ha desarrollado una extraordinaria carrera matemática, habiendo realizado contribuciones fundamentales en temas diversos, siendo una referente mundial indiscutida en sus áreas de investigación, particularmente reconocida por el impacto de sus trabajos en geometría algebraica y su aplicación al estudio de reacciones químicas, vinculando las áreas más abstractas de la matemática con las ciencias naturales.

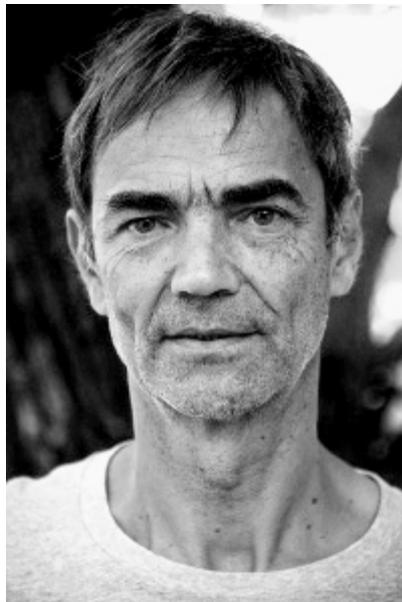
Cuenta con una prolífica actividad de docencia e investigación, tanto en el país como en el exterior. Es autora de numerosos trabajos de investigación publicados en revistas de prestigio internacional con referato, la mayoría con reconocidos colaboradores, tiene una tarea editorial muy destacada como directora y editora de varias revistas, ha dirigido numerosas Tesis de Licenciatura, Maestría y Doctorado, ha pronunciado numerosas conferencias como investigadora o profesora invitada en distintos congresos y seminarios internacionales sobre una gran variedad de temas en más de 20 países. Asimismo, ha recibido varios subsidios internacionales.

Obtuvo numerosos premios y distinciones, incluyendo el Premio Internacional L'Oreal-UNESCO "Por las Mujeres en la Ciencia" (2021), el Premio Consagración en Matemática de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (2017), fue vicepresidenta de la International Mathematical Union en el período 2015-2018, recibió los premios Kurtand Alice Wallenberg Visiting Professor en el KTH Royal Institute of Technology de Estocolmo, Suecia (2017), Cátedra Alicia Moreau de la Universidad Paris-

Diderot, Francia (2016), Premio Internacional de la Academia Mundial de Ciencias (TWAS) en Matemática (2015), el Simons Senior Research Associate del International Centre for Theoretical Physics de Italia (2014-2019). Fue Miembro del International Advisory Board del International Congress of Women Mathematicians (Corea, 2014), recibió el Simons Professorship otorgado por el Mathematical Sciences Research Institute de Berkeley (2012), el Eisenbud Professorship otorgado por el Mathematical Sciences Research Institute de Berkeley (2009), el Santander Abbey IAS Visiting Fellowship de la University of Warwick (Inglaterra, 2010), y es Doctora Honoris Causa del Royal Institute of Technology de Suecia (2015) y de la Universidad Nacional del Sur (2019). En 2021 le fue otorgado el reconocimiento como "Personalidad destacada de la Universidad de Buenos Aires" en el marco del Bicentenario de la UBA.

Además de sus artículos científicos en revistas de alto impacto, ha incursionado activamente en la enseñanza de la matemática en la educación primaria publicando varios libros de texto entre los que se destacan "Matemax, English + Spanish Edition", "Pensar con Matemática 4, 5 y 6" y "Matemax, La Matemática en todas partes".

Distinción al Dr. Pablo A. Ferrari



La Academia Nacional de Ciencias (Córdoba) otorgó el Premio Consagración - edición 2021, "Eugenia Sacerdote de Lustig", en el área de Matemática, Física y Astronomía al Dr. Pablo A. Ferrari. Estos Premios son otorgados anualmente por la institución en reconocimiento de la trayectoria científica de un/a investigador/a que haya contribuido en forma importante al conocimiento científico o al avance tecnológico de alto impacto y con formación sostenida de recursos humanos.

El Dr. Ferrari, Académico Titular de la ANCEF, es un distinguido investigador y especialista en el área de probabilidades y procesos estocásticos, que trabaja en la frontera entre Mecánica Estadística y Probabilidad. Motivado por fenómenos físicos, estudia la matemática de sistemas aleatorios con muchas componentes con interacción local que evolucionan en el tiempo.

Cuenta con más de 4 décadas de una extensa y original tarea de investigación y desarrollo tecnológico y ha contribuido significativamente a la cooperación científica en Iberoamérica, a través de la realización exitosa de proyectos binacionales o multinacionales y de la formación de recursos humanos altamente calificados en más de un país de la región.

Nació en 1949 en Buenos Aires y obtuvo en la Universidad de Buenos Aires el título de Licenciado en Matemática en 1974. Realizó sus estudios de posgrado en la Universidad de São Paulo (Brasil), primero obteniendo el Magister y luego el Doctorado en Estadística. Realizó un posdoctorado en los años 1983-1985 en la Universidad de Rutgers, bajo la supervisión de Joel Lebowicz. Fue Profesor Asistente, Asociado y Titular en el IME-USP, Instituto de Matemática y Estadística de la Universidad de São Paulo (1978-2008).

Regresó al país en 2009, al crearse el grupo de Probabilidad del Departamento de Matemática de la FCEN UBA. El desarrollo del grupo, la calidad y la cantidad de trabajos publicados, la inclusión de nuevos alumnos y la inserción del grupo en los eventos de la probabilidad regional muestran el éxito de su trabajo. Es Profesor Titular en el Departamento de Matemática de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires desde 2009 e Investigador Superior de la CIC del CONICET desde 2016.

Ha sido Profesor visitante de la Universidad de Paris VI (1999) y de la Universidad de Cambridge. Es miembro de la Sociedad Bernoulli y Miembro del International Statistical Institute (ISI), Fellow del Institute for Mathematics Statistics, investigador del centro de investigación Neuromat y Miembro Titular de la Academia Brasileña de Ciencias desde 2011, de la ANCEF desde 2019, y de la Academia Nacional de Ciencias (Córdoba) desde 2022. Obtuvo una beca Guggenheim en 1999, ganó el Premio Consagración de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales en 2011, y recibió el Diploma al Mérito de la Fundación Konex en 2013.

Ha publicado más de 125 trabajos en revistas especializadas internacionales de alto impacto (Annals of Probability, Annals of Applied Probability, Journal of the Royal Statistical Society, Annals de l' Institute Henri Poincaré, Journal of Statistical Physics, Journal of Physics A, Physical Review E, Journal of Mathematical Physics, Annals of Applied Statistics, Ergodic Theory and Dynamical Systems, Stochastic Processes and their

Applications, Advances in Applied Mathematics, etc.), con más de 100 coautores y alrededor de 4500 citas.

Participó como conferencista invitado en numerosos congresos internacionales, es editor asociado de las revistas más importantes del área y ha tenido una activa participación en organismos de planeamiento y promoción latinoamericanos.

El Dr. Ferrari ha formado sólidas escuelas de investigación en el área de Probabilidades, tanto en el IME (S. Paulo). como en la Universidad de Buenos Aires. Ha dirigido 18 tesis doctorales, 5 tesis de Magister en Brasil y 20 investigadores posdoctorales. Fue Director del Departamento de Estadística de la USP (1996-1998) y Vicedirector del IME (1998-2002); Cofundador (2002) y Coordinador del Núcleo de Modelaje Estocástico de la USP (2001-2009); Miembro Fundador de la Sociedad Latinoamericana de Probabilidad y Estadística Matemática (SLAPEM) (2007); Presidente del Capítulo Regional Latinoamericano de la Sociedad Bernoulli (2004-2007 y 2011-2014); y Miembro del Comité de Evaluación de Proyectos PICT de la ANPCyT, Argentina.

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

En junio de 2022 se llevó a cabo la tradicional convocatoria a los Premios de la ANCEF, con cierre de las postulaciones el 5 de Agosto de 2022. Los premios se basan en la calidad y originalidad de las publicaciones realizadas, las contribuciones tecnológicas, el liderazgo en una línea de investigación y la dirección de proyectos y becarios.

APERTURA DEL ACTO DE ENTREGA DE PREMIOS

Presentación premios 2022

Buenos días a todos y todas.

En primer lugar, quiero agradecer al señor ministro de Ciencia, Tecnología e Innovación productiva doctor Daniel Filmus que nos ha brindado su casa para realizar este acto, representado en esta ocasión por el Dr. Diego Hurtado, secretario de Planeamiento y Políticas en Ciencia, Tecnología e Innovación.

Hoy la Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales realiza uno de los actos académicos más gratos para la institución, como es el premiar a destacados científicos argentinos, los que han sido seleccionados a través de un arduo y riguroso trabajo realizado por distintas comisiones de la Academia. Los candidatos han sido propuestos por diferentes instituciones del país a las que estamos agradecidos por el celo y la responsabilidad demostrada en la elección de los potenciales candidatos.

Como ustedes saben, el primer presidente y fundador de nuestra Academia fue el rector de la Universidad de Buenos Aires Juan María Gutiérrez en 1874. Este hecho marcó a nuestra institución y tiene para nosotros un significado inspirador. Primero por la excelencia y calidad de la institución que nos dio origen, compartiendo sus miembros las tareas académicas con la de docencia en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, marcando una estrecha colaboración entre las dos instituciones que perdura hasta nuestros días.

Esta mención a los orígenes de la Academia me permite recordar los objetivos planteados por Juan María Gutiérrez y hacer una breve síntesis del rol de la Academia en la promoción del conocimiento científico y su relación con la sociedad.

Desde sus orígenes la Academia se privilegió con la incorporación de prestigiosos científicos, seleccionados entre los más prominentes de las diferentes disciplinas, destacándose entre ellos el Doctor Luis Federico Leloir, quien ocupara importantes tareas de gestión en nuestra institución antes de

ser laureado con el Premio Nobel. También pasó por esta academia otro Premio Nobel, el Dr. César Milstein y toda una pléyade de ilustres científicos que sería muy largo enumerar.

Sus miembros son elegidos por la propia Academia, sin intervención externa, en mérito a sus destacados aportes en la disciplina y sus virtudes personales. Esto hace a las Academias, organizaciones reconocidas por su jerarquía científica y su independencia respecto del gobierno, partidos políticos o corporaciones de cualquier tipo. Esta tarea de seleccionar e incorporar a prestigiosos hombres de ciencia a las tareas de nuestra academia, garantiza a través de los años, la excelencia e independencia de sus resoluciones y recomendaciones.

La Academia integra el Consejo Interacadémico que reúne a las 22 academias nacionales, que todos los años se reúnen y analizan los problemas prioritarios para el país y en forma conjunta selecciona los temas más relevantes para su discusión y análisis. El año pasado correspondió a los problemas que enfrenta la sociedad con la "Inteligencia artificial: una mirada multidisciplinaria" editando un libro que planteó desde diferentes ángulos los problemas técnicos, desde el uso de sus algoritmos y lo que es importante, hasta una alerta por los problemas éticos que presenta, que ponen en peligro a las instituciones e inclusive a la democracia. Este libro ha tenido un fuerte éxito y repercusión durante este año donde los avances y problemas de la inteligencia artificial han tomado estado público. El capítulo de nuestra academia sobre "Desmitificando la inteligencia artificial" fue coordinado exitosamente por el Académico Sebastián Uchitel. Este año el otro tema que convocó a las academias nacionales ha sido la Problemática de la educación en la Argentina. Nuestra Academia estuvo representada con el Capítulo sobre "La educación necesaria: ciencia y pensamiento crítico", coordinado por la Académica Alicia Dickenstein. El documento final fue impreso en un libro en papel y en forma digital que será presentado a las instituciones correspondientes y estará disponible en forma pública en la web.

Nuestra Academia participa activamente en la Red Interamericana de Academias de Ciencias (IANAS) que tiene como principales objetivos focales el fortalecimiento de las capacidades de la comunidad científica y la sociedad en general en los respectivos países a través de cursos y reuniones científicas y de divulgación de la ciencia. Nuestra Academia tuvo una activa participación en el programa sobre problemas de Educación en Ciencia y sobre el rol de la mujer en la ciencia. Este año nuestra academia ha incorporado como temática las Energías de transición organizando un simposio que tuvo una amplia concurrencia en Córdoba y donde estuvieron presentes 16 academias de ciencias de las Américas. Estas iniciativas a nivel continental priorizan las subregiones más vulnerables o con mayores problemas. Además, hemos tenido dos reuniones locales donde se volvieron a analizar temas como "La Política energética de YPF y las energías de transición" y "Producción y almacenamiento de hidrógeno verde: Innovación en sus materiales".

Nuestra Academia a su vez es la representante del país en “Science 20” (S20), que representa a las Academias Nacionales de Ciencias de las naciones del G20, que reúne a las principales economías del mundo, representadas por estos países. El G20 reunido días pasados tuvo un fuerte intercambio sobre los efectos negativos en la transición energética que ha tenido y tiene la guerra en Ucrania, solicitando en forma urgente que se inicie un diálogo constructivo entre los países beligerantes. Hemos trabajado este año entre las 20 academias de ciencia del G20 en las graves perturbaciones económicas que ha traído esta guerra y que han producido un fuerte retroceso en el uso de las energías limpias. Las conclusiones y recomendaciones fueron discutidas días pasados en la reunión plenaria de los presidentes del G20 en Jakarta, Indonesia, y fue una de las principales conclusiones de la reunión.

La Academia participa en el análisis de diversos problemas a nivel nacional que requieren una opinión fundamentada, como ha sido el análisis de los Residuos plásticos: su impacto en la salud humana, el ambiente natural y los ecosistemas para concientizar de la acucinantísima contaminación de los océanos y las costas con estos residuos. Este libro fue editado el año pasado por la Académica Norma Nudelman y tiene amplia difusión, no sólo en las autoridades específicas del gobierno, sino que está puesto a disposición de toda la sociedad en nuestra página web en forma gratuita.

Otra actividad que viene desde hace años realizando la Academia es el otorgamiento de becas. Por donación de la Ing. Irma Mastronardi se ofrecen desde hace más de veinte años las becas “In libris Carpe Rosam” en Matemáticas y en Ciencias Biológicas para estudiantes de la Universidad de Buenos Aires, menores de 22 años de edad y con dedicación exclusiva a las áreas mencionadas. Por donación del académico Dr. Rodolfo Brenner en 2017, se ofrecen becas para llevar a cabo trabajos postdoctorales en el Instituto de Investigaciones Bioquímicas de La Plata. Ambas becas han tenido y tienen mucha aceptación.

Recientemente se han anunciado los Premios Junior de la Academia 2022 que se realizan por primera vez este año. El tema del concurso fue “Plantas autóctonas de América que impactaron en la alimentación mundial” y fue coordinado por la Académica Norma Nudelman. El trabajo consistía en la preparación por un grupo de alumnos de colegios secundarios del Norte Argentino de un breve video donde se presentara una planta autóctona. El primer premio fue “El Yacón” que lo obtuvo una escuela de San Lorenzo Chico, Salta, que ha tenido una fuerte visibilidad en la comunidad salteña. Este premio ha tenido interesantes repercusiones por lo que hemos decidido continuarlo en el próximo año.

A su vez nuestra institución se comunica con la sociedad a través de sus “Encuentros con la Academia” sucesores de nuestros clásicos cafés científicos que realizábamos en el Café Tortoni. Estas reuniones, que siguen siendo conducidas por Nora Bär, llevan ya varios años de éxito y han comenzado su tercer ciclo coordinado por la Académica Gloria Dubner con la colaboración

del C3 del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación. Los conversatorios realizados quedan disponibles en el canal de Youtube de la Academia. Esta actividad contribuye a concientizar en diversos problemas científicos a la sociedad en distintas disciplinas, con una buena acogida del público.

Sin embargo, una de las actividades más gratas de la Academia es reconocer a jóvenes científicos que se destacan por el resultado de sus investigaciones, por el impacto que producen en las distintas disciplinas y que permiten visualizar el activo presente de nuestra ciencia que nos augura aún un mejor porvenir.

Por otra parte, es importante reconocer también a aquéllos que han dedicado toda una vida al progreso de la ciencia, no sólo para mostrarles nuestro afecto, sino para que estos premios a los consagrados sirvan de ejemplo para las nuevas generaciones.

Muchas gracias y pasamos a la entrega de los premios.

Víctor A. Ramos
Presidente

PREMIOS CONSAGRACIÓN

En esta oportunidad, en la categoría **Consagración**, orientada a científicos destacados, se otorgaron los siguientes premios:

Astronomía (Sección Matemática, Física y Astronomía): Dr. Gustavo Romero

Ciencias de la Tierra (Sección de Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas): Dr. Eduardo B. Olivero

Los ganadores recibieron un diploma y una medalla bañada en oro.

PREMIO EN INNOVACIÓN TECNOLÓGICA

Implementado desde 2017, el Premio a la Innovación Tecnológica está destinado a reconocer a un individuo o un equipo de trabajo por un desarrollo tecnológico realizado en el país, con un alto grado de impacto en un sector específico, como por ejemplo la salud pública, energías, actividades espaciales, agroindustria, protección del medio ambiente, innovaciones en el reciclado y uso de residuos, aumento de la productividad en industrias, etc. Es condición para optar al premio que el desarrollo haya sido llevado a la práctica.

Proyecto premiado: “Desarrollo de una transcriptasa reversa optimizada para diagnóstico molecular y kits para diagnóstico de COVID-19 y otras infecciones virales por PCR en tiempo real”. Dr. Fernán Agüero y equipo.

Los ganadores recibieron un diploma y una medalla bañada en oro.

PREMIOS ESTÍMULO

Como se viene haciendo desde el año 2006, se otorgaron los **Premios Estímulo** para investigadores de hasta 40 años de edad cumplidos en el año del premio, que desarrollan su trabajo científico o tecnológico en el país. Los galardonados fueron:

Sección de Matemática, Física y Astronomía

Matemática: Dr. Ariel Martin Salort

Física: Dra. Laura N. Seikovic Loli

Astronomía: Dr. Federico García

Sección de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología

Ingeniería: Ing. Carolina A. Evangelista

Sección de Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas

Ciencias Químicas: Dr. Sebastian Ángel Suarez

Ciencias de la Tierra: Dr. Guido Martín Gianni

Ciencias Biológicas: Dra. Maria Inés Perez Millán

Los ganadores recibieron un diploma y una medalla bañada en plata.

PREMIO ANCEFEN JUNIOR 2022

Concurso de Videos

El objetivo de este concurso (declarado de interés educativo por Resolución 2021-164-APN-ME), fue implementar un instrumento atractivo para divulgar y difundir la ciencia y la tecnología en los niveles de educación inicial a secundario/técnico, y que a su vez sea un canal inspirador para despertar vocaciones científicas. La propuesta fue la elaboración de un video de 2-3 minutos, relacionado con el tema “Plantas autóctonas de América que impactaron en la alimentación mundial”, sugiriendo que “Su contenido puede poner en valor el legado natural de América Latina, como llegaron y/o impactaron en la nutrición y en la economía del resto del mundo, su ubicación geográfica, tipos de suelo en donde crecen, su modo de cultivo, cómo llegaron al resto del mundo, dónde se utilizaron sus propiedades nutricionales, si hubo modificaciones genéticas, avances científico-tecnológicos, experiencias de cultivos familiares, breves experimentos domésticos, etc. A través del asombro, la emoción y la ciencia, relatar historias de plantas que consumimos cotidianamente.”

La convocatoria fue a nivel regional, incluyendo a las provincias Jujuy, Salta, Formosa, Chaco, Catamarca, La Rioja, Tucumán y Santiago del Estero.

El Concurso fue coordinado por la presidente de la Sección de Ciencias Químicas, Biológicas y de la Tierra (CQBT) de la ANCEFEN, Dra. Norma Sbarbati Nudelman. Para la evaluación de los trabajos se constituyó un Jurado formado por los académicos Dres. Osvaldo Civitarese, Raúl Lopardo, Carlos Ballaré y Demetrio Boltovskoy.

Se registró una inscripción de 69 alumnos, integrando un total de 25 equipos de 2 o 3 alumnos cada uno.

En el análisis de los videos los miembros del Jurado tomaron en cuenta tanto aspectos referidos al contenido (origen y caracterización de la especie, su dispersión geográfica, sus usos y producción e importancia económica y social), como a la presentación (originalidad, aspectos estéticos y animación, contexto general, calidad del material audiovisual, uso del tiempo disponible). El jurado llegó a la conclusión unánime que todos los trabajos son de excelente calidad, tanto en sus contenidos como en su presentación, por lo que además del Primer Premio y dos menciones de honor (establecidas en las Bases), resolvió otorgar 3 menciones especiales.

El orden de méritos detallado a continuación se basa en pequeñas diferencias, y de ninguna manera desmerece el esfuerzo y logros de ninguno de ellos.

Primer Premio Diploma de Honor y \$ 10.000: video “El Yacón”, Colegio Sagrado Corazón Luz y Guía, San Lorenzo Chico, Salta, realizado por los alumnos Justo Mimessi, Renata Smith y Valentina Toledo, asesorados por los Prof. Florencia Cattaneo, Mariel Jiménez, Rodrigo Delgado, María Jiménez y Graciela Walter.



Ganadores del Primer Premio Diploma de Honor

Diploma Mención de Honor: Video “El Cacao” Colegio Instituto de Educación Integral, Salta, realizado por los alumnos Federica Sanz Falco, Maia Sabio Yocca y Laura Zelaya, asesorados por la Prof. Vanessa Copa.

Diploma Mención de Honor: Video “La Quinoa”, Instituto San Pedro Nolasco, Santiago del Estero, realizado por los alumnos: Catalina Chary Abitbol, Mora Anaute, y Santiago Coria, asesorados por la Prof. Lucía Lavaisse.

Diploma Mención Especial: Video “La Papaya”, Colegio Sagrado Corazón Luz y Guía, San José de Metán, Salta, realizado por los alumnos José Luis Mormina, Lourdes Navarro Muñoz y Ángel Saravia Fernández, asesorados por la Prof. Laura Juncal.

Diploma Mención Especial: Video “El Tomate” (“Melocotón del Lobo”), Instituto San Pedro Nolasco, Santiago del Estero, realizado por los alumnos Juan Bautista Cárdenas Rivas, Augusto Campos y Lisandro Díaz Cruellas, asesorados por la Prof. Lucía Lavaisse.

Diploma Mención Especial: Video “El Pimiento” (“Zapping a los Pimientos”), Instituto San Pedro Nolasco, Santiago del Estero, realizado por los alumnos: Candelaria Paiola y Guadalupe Valladares, asesorados por la Prof. Lucía Lavaisse.

Este concurso tuvo amplia repercusión, incluyendo notas en los medios locales (<https://www.eltribuno.com/salta/nota/2022-12-2-0-0-0-con-un-video-sobre-el-yacon-ganaron-un-certamen-nacional>). La ANCEFEN felicita calurosamente a todos los alumnos participantes, y hace extensivo su reconocimiento a los docentes que les asesoraron y que cotidianamente los estimulan en el esfuerzo y el estudio.

BECAS

Becas “*In Libris Carpe Rosam*”

Por donación de la Ing. Irma Mastronardi en memoria de sus hijos desaparecidos, 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), en el apartado de Becas.

A continuación se detallan los becarios vigentes durante el año 2022.

Emiliano Liwski (Matemática; período de la beca 2021-2024)

Cecilia Duhau (Matemática; período de la beca 2021-2023)

Lara Falucci (Cs. Biológicas; período de la beca: 2021-2023)

Santiago Dhers (Cs. Biológicas; período de la beca: 2021-2023)

Beca “Carlos y Eduardo Brenner”

Creada y solventada con fondos donados por el Dr. Rodolfo R. Brenner, a la Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

La Lic. Ivana Ducrey renunció a la beca, que fue vuelta a concursar en el mes de junio de 2022. Participaron 5 excelentes candidatos, con interesantes proyectos de tesis a desarrollar en el INIBIOLP. La Comisión de Becas propuso designar al **Lic Kevin Soldati** para llevar a delante el proyecto “Estrategias reproductivas de moluscos gasterópodos. Rol de las toxinas de caracoles invasores y plaga de cultivos *Pomacea* en las defensas frente a insectos plaga del agro”

COMUNICACIONES CIENTÍFICAS



EL CARBONATO DE SODIO Y ERNEST SOLVAY, CREADOR DE UN IMPERIO INDUSTRIAL Y PROMOTOR DE LAS CIENCIAS. HOMENAJE EN EL CENTENARIO DE SU FALLECIMIENTO

Enrique J. Baran

Académico Emérito de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
E-mail: baran@quimica.unlp.edu.ar

Palabras clave
Ernest Solvay
Carbonato de sodio
Proceso Leblanc
Proceso Solvay
Congresos Solvay

Resumen Ernest Solvay, un joven belga con una formación general prácticamente autodidacta y sin ninguna preparación científica descubrió a los 23 años que era posible obtener carbonato de sodio haciendo burbujear dióxido de carbono a través de una solución saturada de cloruro de sodio en amoníaco. Inmediatamente pensó en llevar este proceso a escala industrial y, antes de cumplir los 30 años, con la ayuda de su familia logró instalar una pequeña planta que comenzó a funcionar rápidamente y causó un notable impacto en el país. Pero lo más asombroso es que, con la ayuda de diversos colaboradores y expertos, logró extender rápidamente este emprendimiento y menos de un cuarto de siglo después ya había plantas produciendo carbonato de sodio mediante el proceso desarrollado por Solvay, en casi toda Europa. Y de esta forma logró crear un imperio industrial, que lo hizo inmensamente poderoso y rico. Solvay también era un apasionado por la ciencia, en especial la física y la química, y entendía que una ciencia bien organizada y dirigida serviría claramente para el progreso de la humanidad. Esta actitud, lo llevó también a incursionar fuertemente en temas sociales. Mostró una fuerte actividad filantrópica apoyando a Universidades e investigadores y en la Universidad Libre de Bruselas creó un Instituto de Fisiología y uno de Ciencias Sociales, así como una Escuela de Comercio. Fundó también la “International Association of Chemical Societies”, que es considerada como la precursora de la IUPAC. También fundó un Instituto Internacional de Física y un Instituto Internacional de Química, el primero de los cuales se encargó de la organización de los llamados Congresos Solvay en Física,

que comenzaron en 1911 y se extienden hasta nuestros días, y que tuvieron un notable impacto en el desarrollo de la Física moderna. Fue también Senador por dos períodos y el rey Alberto I lo designó Ministro de Estado, en reconocimiento de su intensa actividad humanitaria durante la Primera Guerra Mundial. Después de un breve bosquejo biográfico de Solvay, este trabajo presenta los aspectos básicos de la química del carbonato de sodio y sus hidratos, analizando luego la síntesis del mismo a través de los procesos de Leblanc y de Solvay, así como su recuperación a partir del mineral trona. Finalmente se comentan brevemente diversos aspectos relacionados a los Congresos Solvay realizados entre 1911 y 1970.

Keywords

Ernest Solvay
Sodium carbonate
Leblanc process
Solvay process
Solvay Congresses

Abstract Sodium carbonate and Ernest Solvay, the creator of an industrial empire and promoter of sciences. Tribute in the centenary of his death. Ernest Solvay, a practically self-educated young Belgian, without scientific formation, discovered at the age of 23 that it was possible to obtain sodium carbonate bubbling carbon dioxide through a saturated sodium chloride solution in ammonia. Immediately, he attempts to bring this process to an industrial scale and, before his 30th. birthday, with the help of his family, he achieved the installation of a small plant that rapidly became operative, and produced notable impact in the country. Astonishingly, with the help of different collaborators and experts, he could extend rapidly this entrepreneurship and in less than a quarter of century, factories using the process developed by Solvay, produced sodium carbonate in practically all the European countries. In this way, he created a vast industrial empire that made him extremely powerful and rich. Solvay was also passionate for science, especially for physics and chemistry, and he understands that well-organized and directed sciences clearly serve for the progress of humankind. This attitude also engaged him strongly in social problems. Besides, he shows a strong philanthropic activity, supporting researchers and Universities, and in the Free University Brussels he created an Institute of Physiology and one of Social Science and a School of Commerce. He founded the “International Association of Chemical Societies”, that is considered as a precursor of IUPAC. He also created an International Institute of Physics and an International Institute of Chemistry. The first of them was commissioned with the organization of the so-called Solvay Congresses in Physics, which began in 1911 and extends up to our days, and had a remarkable impact in the development of modern Physics.

Furthermore, he was Senator during two periods, and King Albert I nominated him as a State Minister, as recognition for his intense humanitarian activity during the First World War. After a brief biographical sketch of Solvay, this article presents the basic aspects of the chemistry of sodium carbonate and its hydrates, analyzing next its synthesis through the processes of Leblanc and Solvay, and also its recovery from the mineral trona. Finally, different aspects related to the Solvay Congresses performed between 1911 and 1970, are briefly commented.

1. Introducción

El nombre de Ernest Solvay se asocia inmediatamente con el proceso que lleva su nombre y que se utiliza para la obtención de uno de los productos inorgánicos más importantes y utilizados en grandes cantidades por la industria, el carbonato de sodio, a partir de amoníaco y cloruro de sodio. El éxito de este proceso industrial, su rápida expansión por el mundo, y las regalías que el mismo le aportó, lo transformaron en un hombre extremadamente poderoso, influyente y rico. Pero, asimismo, le permitió desarrollar una importante actividad filantrópica, que apoyaba el progreso de las ciencias y lo llevó a interesarse en temas y problemas sociales, razón por la que luego también se dedicó a la política. Asimismo, se lo recuerda también por ser el promotor y organizador de los llamados Congresos (o Conferencias) Solvay, el primero de los cuales se realizó en 1911, y que se extienden hasta nuestros días, y que tuvieron un importante y notable impacto en el desarrollo de la Física Moderna.

2. Ernest Solvay: breve bosquejo biográfico

Ernest Solvay nació en Rebecq, provincia de Brabante, Bélgica el 16 de abril de 1838. Su padre era un jefe de canteras, que recibía sus modestos ingresos por la explotación y el refinado de sal. En la escuela, se interesó particularmente por las ciencias, en especial la química y la física, y junto a su hermano menor Alfredo, dedicaban gran parte de su tiempo libre a jugar en un pequeño laboratorio que habían instalado en su casa. Su salud muy delicada obligó a Ernest a dejar la escuela a la temprana edad de 17 años y su educación formal terminó en ese momento y a partir de allí quedó en sus propias manos. Leyendo y estudiando mucho logró ampliar rápidamente sus horizontes, desarrollando una fuerte personalidad, sumamente emprendedora y una clara independencia de juicio, que lo caracterizaron durante toda su vida (Coupin 2013; Oesper y Deasy 1938).

En ese tiempo, sus padres lo enviaron a Amberes con la esperanza de

que estudiara teneduría de libros comerciales, estudios que no lo atrajeron en absoluto por lo que dos años después volvió a su casa, entrando a trabajar en una planta de gas dirigida por su tío Semet. En ese ámbito tuvo la posibilidad de seguir realizando algunas de las experiencias químicas que lo fascinaban y, en particular, el amoníaco, que aparecía como un subproducto en la planta de su tío comenzó a interesarle grandemente (Oesper y Deasy 1938). Durante estas primeras experiencias comenzó a desarrollar una idea que culminaría en 1861, con el hallazgo de una nueva forma de obtener carbonato de sodio, a partir de una solución saturada de cloruro de sodio tratada con amoníaco y dióxido de carbono (Coupin 2013; Fernández y Tamaro 2004; Oesper y Deasy 1938). Con la ayuda de su hermano comenzó a darle forma concreta a la idea con el fin de lograr su producción a escala industrial. Si bien la idea era simple, su implementación y escalado no resultaba sencilla y llevó casi cinco años de trabajo y pruebas incansables lograr avanzar con la misma. En 1865, los fondos familiares estaban prácticamente agotados y no se vislumbraba ningún desenlace favorable. Pero la enorme energía y perseverancia del joven finalmente lo lograron y en 1867, antes de que cumpliera los 30 años de edad, el proceso Solvay era una realidad mostrando rápidamente un notable impacto en el país (Oesper y Deasy 1938).

Ni bien la planta demostró poder ser operativa, Solvay demostró una vez más su ingenio rodeándose de nuevos colaboradores y amigos, expertos en leyes, finanzas y comercio, lo que ayudó a posicionar rápidamente su emprendimiento en el mercado, con bases sólidas para futuros desarrollos. Y uno de los aspectos más notables del grupo Solvay fue su rápida y continuada expansión internacional. Menos de un cuarto de siglo después había ya plantas activas en la mayoría de los países desarrollados, este proceso se realizó básicamente a través de cooperaciones con emprendedores locales en los diferentes países contactados y empezó con la instalación de plantas en los EEUU de NA (Siracusa), Rusia (Berezniki) y Austria-Hungría (Ebensee) y luego se extendió a varios puntos de Alemania e Inglaterra, para incorporar un poco más adelante a España e Italia. Este sólido grupo empresarial que constituyó, se basó en una red de fuertes contactos interpersonales entre ingenieros, directivos y empleados. En su centro, la central de Bruselas definía siempre las estrategias comerciales y financieras, pero la responsabilidad de las operaciones de cada planta quedaba totalmente bajo la responsabilidad de los directivos locales (Coupin 2013).

Otro aspecto sobresaliente del grupo fue el constante mejoramiento de todos los aspectos tecnológicos. Había entre todos los miembros una continuada y fuerte circulación de información técnica que era compartida por todos y todas las mejoras obtenidas en una planta se transferían inmediatamente a las otras. Asimismo, se estimulaba a los ingenieros de todas las plantas a realizar

estadías en otras, para intercambiar información y experiencias. Esta situación permitió también que algunas de las plantas entraran en la producción de otros productos importantes, por ejemplo cloro e hidróxido de sodio (Coupin 2013).

Ernest Solvay (Fig.1) era también un apasionado del progreso de las ciencias, entendiendo que una ciencia bien organizada y dirigida serviría claramente para el progreso de la humanidad. Esta fue una de las razones por las cuales su creciente interés se centró en la fisicoquímica (con énfasis en la termodinámica), la fisiología (en particular la medicina experimental basada en modelos biológicos avanzados) y la sociología (como estudio positivo de las sociedades humanas y su evolución) (van Tiggelen 2013).

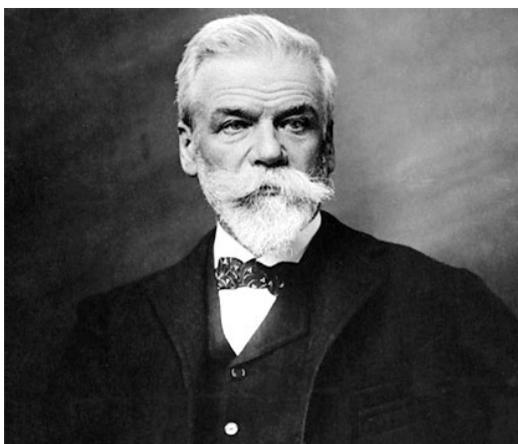


Fig. 1. Ernest Solvay

Este último aspecto, se refleja fuertemente en toda su actividad filantrópica, la que lo llevó a realizar donaciones de gran importancia y muchas veces sin un orden lógico. Así, fundó un Instituto de Electroquímica y Fisicoquímica en la Universidad de Nancy y realizó importantes aportes a las Universidades de Paris, y de Ginebra y a la Sociedad Química de Bélgica. Tuvo una relación muy particular con la Universidad Libre de Bruselas, a la que entregó numerosos subsidios para investigadores, estableciendo además en 1893 un Instituto de Fisiología, bajo la dirección del médico y biólogo Paul Héger (1846-1926), quien también fuera su médico personal; al año siguiente un Instituto de Ciencias Sociales y en 1903 una Escuela de Comercio (van Tiggelen 2013).

Su fascinación personal por el concepto de energía lo llevó a contactar al Premio Nobel Wilhelm Ostwald (1853-1932), uno de los padres de la Fisicoquímica moderna, quien además compartía con él sus puntos de vistas sociológicos e internacionalistas y estaba obsesionado con lograr una

organización racional de la Química a nivel internacional. Y con el apoyo económico de Solvay y la participación diversas sociedades químicas europeas logró finalmente establecer la “International Association of Chemical Societies” (IACS), que tuvo su primera reunión en París los días 25 y 26 de abril de 1911 (van Teggelen y Fauque 2012). De alguna forma esta organización puede ser considerada como la precursora de la IUPAC (van Teggelen y Fauque 2012; van Teggelen 2013).

Simultáneamente, Solvay venía organizando una conferencia sobre tópicos de Física moderna, que fue el origen de las llamadas Conferencias Solvay, a las cuales nos referiremos en la Secc. 5 de este artículo. La primera de estas conferencias tuvo lugar en Bruselas entre el 29 de octubre y el 4 de noviembre de ese año. Muy satisfecho con los resultados de esta conferencia, y para asegurar su continuidad, en 1912 creó el “Instituto Internacional de Física Solvay”, cuyo objetivo era no sólo organizar las próximas conferencias, sino también de conceder becas a jóvenes estudiantes belgas y distribuir fondos a investigadores de todo el mundo que trabajaran en tópicos de interés actual (van Teggelen 2013). Al año siguiente, y después de una serie de intercambio de ideas con Wilhelm Ostwald y William Ramsay, creó el “Instituto Internacional de Química Solvay” (van Teggelen 2013; Mehra 1975).

También se debe reconocer a Solvay la toma de iniciativas sociales, desconocidas en la época. De alguna manera, fue uno de los precursores de los derechos laborales en sus empresas, donde inició un sistema de seguridad social, una pensión para los trabajadores, jornada de trabajo de 8 horas y la instauración de vacaciones pagadas. Todas estas actividades e iniciativas condujeron también a su incorporación al Senado belga durante dos períodos (1892-1894 y 1897-1900), donde se recuerdan algunos discursos memorables suyos en torno a las problemáticas sociales de la época. Durante la Primera Guerra Mundial puso todos sus recursos materiales y morales a disposición de su país. El Comité Nacional de Seguridad y Alimentación, que fundó conjuntamente con otros industriales y banqueros, y subsidió muy liberalmente, logró prevenir y disminuir grandemente las incalculables miserias y desgracias en las zonas de guerra y ayudó con medicamentos, alimentos, vestimenta y carbón a la población civil. En 1918, y entre otros agradecimientos, fue designado Ministro de Estado, recibiendo la visita personal del Rey Alberto I, en la noche de su retorno triunfal desde el frente de guerra a Bruselas (Notton 1929).

Ernest Solvay falleció en Bruselas el 26 de mayo de 1922 a la edad de 84 años y fue sepultado en el cementerio de Ixelles en Bruselas (Oesper y Deasy 1938).

Finalmente, y para cerrar este bosquejo parece interesante mencionar una importante obra arquitectónica que también nos fue legada por Solvay. Se trata del llamado Palacio (también mencionado a veces como Casa u Hotel) Solvay. El mismo, una obra maestra del Art Nouveau, está localizado en el número 224 de la Avenida Louise, en Bruselas (Fig. 2).



Fig. 2. Palacio Solvay (Bruselas)



Fig. 3. Tumba de Ernest Solvay en Ixelles

Fue construido entre 1894 y 1903, por iniciativa de Armand, uno de los cuatro hijos de Solvay, y la obra fue encomendada al célebre arquitecto Víctor Horta (1861-1947) uno de los pioneros del estilo arquitectónico “Art Nouveau”, en el que se utilizan de forma combinada diverso tipo de piedras, acero y vidrio. Y este palacio llegó a ser una de sus creaciones más notables. A tal punto que en el año 2000 fue inscripto, junto a otras tres obras importantes de Horta, en la lista del Patrimonio de la Humanidad de la UNESCO. Víctor Horta también diseñó y construyó la tumba de Ernest Solvay en el cementerio de Ixelles (Fig. 3), donde finalmente también el mismo Horta recibió sepultura.

3. Carbonato de sodio

El carbonato de sodio, Na_2CO_3 , llamado también ceniza sódica (“soda ash”), es uno de los productos químicos producidos a mayor escala y más

utilizados en una gran variedad de procesos industriales. Es empleado en la industria del vidrio, papel, jabones y detergentes. Más recientemente, se lo ha comenzado a aplicar también para reducir la contaminación atmosférica por SO_2 , originado en los gases de chimenea de plantas energéticas o de grandes hornos (en estos casos, se mezcla el carbonato con el combustible, el que así reacciona con el SO_2 , formando Na_2SO_3 , que puede ser eliminado por sistemas de filtros) (Greenwood y Earnshaw 1984).

Según estadísticas recientes, la producción mundial de carbonato de sodio durante 2020 fue del orden de 52 millones de toneladas y los principales países productores son en la actualidad los Estados Unidos de NA, China, Turquía y Bélgica, y en menor medida Alemania e Italia (U.S. Geological Survey 2021).

El primer proceso industrial para la obtención de carbonato de sodio fue el implementado por Nicolas Leblanc alrededor de 1790 y fue utilizado, principalmente en Inglaterra, durante unos 100 años. Debido a diversos problemas técnicos y de contaminación, este método fue reemplazado gradualmente por el proceso desarrollado por Solvay que fue el que finalmente quedó establecido como método industrial más apropiado, y, con diversas variantes ingenieriles y tecnológicas, es el que sigue funcionando hasta nuestros días en la mayoría de los países del mundo.

Finalmente es interesante de mencionar que en algunos países existen importantes depósitos naturales de carbonato. Estos son especialmente importantes en los EEUU de NA, a tal punto que en la actualidad, más de la mitad del Na_2CO_3 producido en ese país es de origen natural (Greenwood y Earnshaw 1984).

Existen varios minerales relacionados al carbonato de sodio, la pirasonita y la gaylussita, que son carbonatos dobles de calcio y sodio hidratados, la termonatrita, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la soda, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, y la trona, $\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Strunz 1978). Este último mineral es el más abundante y está bastante difundido en diversas regiones del Mundo, encontrándose depósitos del mismo en Egipto, Kenia, Chad, Tanzania, Namibia, Venezuela e Italia. Pero los depósitos más extensos se encuentran en los EEUU de NA, en California (Searles Lake), Colorado, Utah y Nevada (Little Soda Lake). El más extenso y grande de todos está localizado en el estado de Wyoming (Green River Formation), estimándose que existen allí unos 100 billones de toneladas del mineral. También en Turquía, en el depósito Beypazari, al oeste de Ankara, se estima una existencia de al menos 200 millones de toneladas (Anthony et al 2004).

Vale la pena de recordar que, junto al carbonato anhidro, que es la forma en que se lo obtiene en el proceso Solvay, el Na_2CO_3 existe también en forma de tres hidratos: el decahidrato $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, y el heptahidrato, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, los que eflorescen rápidamente para generar el monohidrato, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Este último, obviamente también puede ser obtenido por calentamiento de cualquiera de los otros hidratos (Greenwood y Earnshaw 1984).

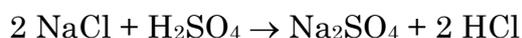
4. Procesos de síntesis del Na_2CO_3

4.1. Proceso Leblanc

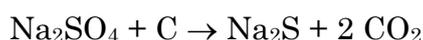
En 1783 la Academia de Ciencias de Francia ofreció un premio a quien pudiera desarrollar un método práctico que permitiera convertir la sal común, NaCl , en carbonato de sodio. Se pretendía de esta manera subsanar la creciente falta de carbonato, que en aquel entonces se obtenía a partir de cenizas vegetales y que era indispensable para diversas industrias en creciente desarrollo (Encyclopedia of World Biography 2004).

Nicolás Leblanc (1742-1806) era un médico francés y que se sentía muy atraído por la química, llegando a realizar interesantes trabajos sobre cristalización los que, finalmente, volcó en su libro *De la Crystallotechnie* (1802). Desde 1780 trabajó como médico privado del Duque Luis Felipe II de Orleans (1747-1793). A partir de 1784, y con el apoyo económico del Duque, Leblanc comenzó a realizar experiencias en torno a esta problemática, obteniendo los primeros resultados promisorios cinco años después, y logrando instalar una planta para su producción en St. Denis, en los alrededores de Paris. Lamentablemente, estos trabajos se interrumpieron bruscamente por la Revolución Francesa (Encyclopedia of World Biography 2004; Oesper 1942, 1943).

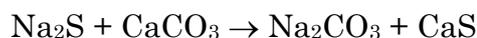
Básicamente el proceso puede ser descrito en tres etapas (Holleman y Wiberg 1958). En la primera, se hace reaccionar la sal con ácido sulfúrico:



El sulfato de sodio generado se reduce con carbón, en la segunda etapa:



Finalmente, el sulfuro de sodio se trata con calcita para transformarlo en el carbonato de sodio:



En realidad, en el proceso industrial las etapas 2 y 3 ocurren conjuntamente, ya que lo que se hace es calcinar el sulfato de sodio con carbón y calcita. Resulta de esta manera la formación de un producto negro (al que se llamó “ceniza negra”) que contiene el carbonato de sodio impurificado con sulfuro de calcio y restos de carbón. A partir de la disolución de esta ceniza en agua se logra la cristalización del carbonato, y de aquí viene también el nombre de ceniza sódica que a veces se da al carbonato.

Ya inicialmente se comprobó que el proceso era contaminante por los posibles escapes de HCl en la primera etapa y por la generación del CaS, que posee un olor muy desagradable (Encyclopedia of World Biography 2004).

En 1791 Leblanc patentó el proceso y la Asamblea Nacional le garantizó el uso personal de la misma por 15 años. Sin embargo, tres años después el gobierno revolucionario embargó la planta e hizo pública la patente, y al mismo tiempo llevó a la guillotina a su mentor el Duque de Orleans. Esta situación dejó a Leblanc prácticamente en la pobreza. Si bien Napoleón Bonaparte le devolvió la planta en 1802, no pudo retomar la producción, por falta de los fondos necesarios para ello. Por esta razón empezó a producir algunos otros productos químicos (cloruro de estaño, óxido de mercurio), lo que trajo aparejado nuevos problemas prácticos y de financiación. En ese momento ya había varias plantas operando con el proceso Leblanc en Inglaterra y comenzaron a instalarse también algunas en Austria y en Alemania. Finalmente, agobiado por sus problemas de trabajo y sus deudas, el 5 de enero de 1806 Leblanc se suicidó (Encyclopedia of World Biography 2004; Oesper 1943).

De todas formas el proceso fue ganando creciente aceptación y uso, perdurando prácticamente hasta fines del siglo XIX. Y puede decirse, con seguridad, que este proceso constituye uno de los capítulos más importantes en la historia de la química aplicada. Toda la industria química inorgánica moderna arranca con el mismo. Como el proceso demandaba la utilización de grandes cantidades de ácido sulfúrico, tuvo también un fuerte impacto sobre el desarrollo de la producción de este ácido. También el HCl, generado como producto secundario en el proceso empezó a tener creciente importancia industrial y además, transformado luego en cloro, adquirió un papel preponderante en la industria del papel y del tejido. Asimismo, también el CaS fue finalmente utilizado para obtener azufre de muy alta pureza (Oesper 1943).

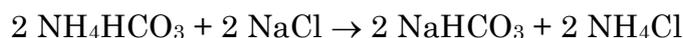
4.2. Proceso Solvay

Como se ha mostrado en el apartado anterior el proceso Leblanc requiere de la utilización de cuatro materias primas: ácido sulfúrico, cloruro de sodio, carbón y calcita. En cambio en el proceso Solvay se utiliza cloruro de sodio, calcita y amoníaco (Holleman y Wiberg 1984; Swaddle 1997).

En la primera etapa del proceso se hace reaccionar una solución saturada de cloruro de sodio, con amoníaco gaseoso y luego con dióxido de carbono. En realidad primeramente se produce una salmuera amoniacal la que luego es carbonatada, reacción que ocurre generalmente en una alta torre de reacción (una columna de adsorción con platos agujereados), llamada torre de Solvay, y donde tienen lugar las primeras dos reacciones:



A medida que se va formando, el bicarbonato de amonio generado reacciona con el cloruro de sodio:



El dióxido de carbono que se genera durante la descomposición térmica del NaHCO_3 , la que se realiza por calentamiento en hornos a temperaturas del orden de los 150 °C, también se vuelve a incorporar al proceso:



El dióxido de carbono restante necesario para la operación se obtiene por calentamiento de la calcita:



El óxido de calcio generado en esta parte del proceso es utilizado como tal, o previamente transformado en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para recuperar el amoníaco a partir del NH_4Cl generado en el proceso primario:



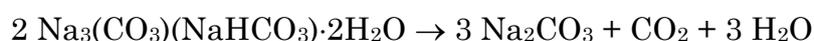
Esta operación de recuperación de amoníaco fue particularmente importante en el inicio de este proceso, ya que todavía no se conocía la síntesis de Haber-Bosch y el amoníaco era muy costoso, ya que se obtenía sólo como

producto secundario durante la destilación de carbones (Holleman y Wiberg 1984; Swaddle 1997).

El problema más importante de este proceso continúa siendo la formación de cantidades importantes de CaCl_2 , un producto que tiene escasa demanda y debe ser acumulado en repositorios (Glanville y Rau 1973).

4.3 Obtención a partir de trona

El carbonato de sodio a partir del mineral trona se obtiene, simplemente, por calcinación (Rayner-Canham 2000; Swaddle 1997):



Este proceso se realiza habitualmente triturando el material y luego calentándolo en hornos rotatorios y a temperaturas del orden de los 120°C . El producto obtenido de la calcinación, que todavía contiene diversas impurezas, es luego disuelto en agua, obteniéndose el $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ por cristalización. Si es necesario, un posterior calentamiento del monohidrato permite obtener el carbonato anhidro (Rayner-Canham 2000).

5. Los Congresos Solvay

Parece ser que el origen de estos famosos congresos arranca de una conversación que Ernest Solvay mantuvo en 1910 con Walther Nernst (1864-1941), uno de los padres de la Fisico-Química Moderna y futuro ganador del Premio Nobel de Química (1920). En esa ocasión Nernst le había mostrado las dificultades que existían en reconciliar las consecuencias de la teoría cinética de Maxwell-Boltzmann con las concepciones cuánticas de Einstein y Planck en el campo de los calores específicos y la teoría de radiación (Mehra 1975). Esta conversación llevó a Solvay a la idea de realizar una reunión de expertos internacionales para comenzar a avanzar en la comprensión de estos problemas. Y a partir de allí comenzó con la organización de lo que sería la primera de las conferencias, para la cual planteó como tema “Cuestiones de actualidad de la teoría cinética” la que finalmente derivó en el título definitivo de “Radiación y cuantos”. Para este encuentro Solvay trató de seleccionar a los mejores expertos de estos tópicos y trató de establecer un balance razonable entre científicos alemanes, franceses e ingleses. El Congreso tuvo lugar entre el 29 de octubre y el 4 de noviembre de 1911, en el Hotel Metropole de Bruselas y

fue presidido por Hendrik Lorentz y se enfocó en analizar primordialmente las relaciones entre la Física clásica y la cuántica (van Tiggelen 2013).

La conferencia reunió a los que, sin duda, eran los científicos más representativos e importantes de la época, como puede verse en la Fig. 4.

Estos Congresos siguieron organizándose más o menos regularmente cada dos o tres años desde entonces, con dos interrupciones forzadas (la primera entre 1913 y 1921, como consecuencia de la primera Guerra Mundial, y la segunda entre 1933 y 1948, por la segunda Guerra Mundial). En la Tabla 1 se resumen las temáticas de todas las reuniones realizadas entre 1911 y 1970 (Mehra 1975).

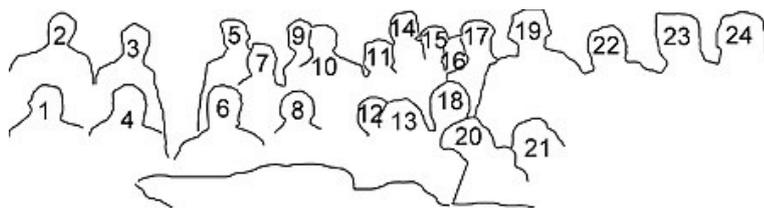
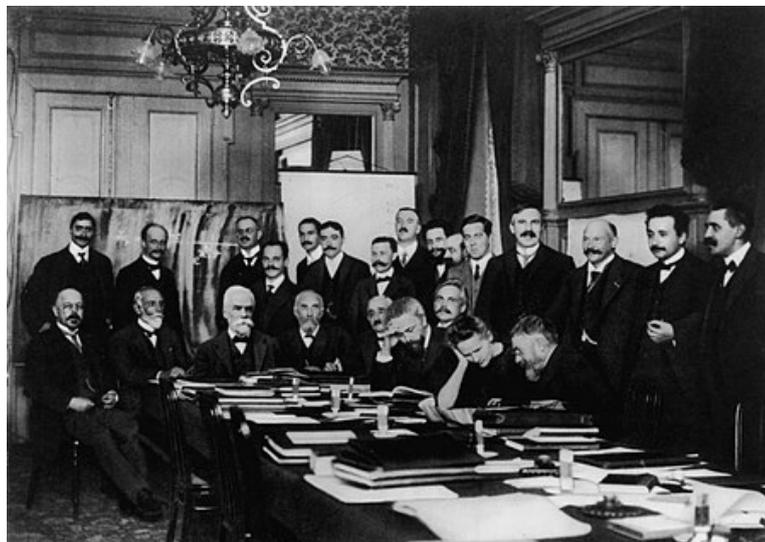


Fig. 4. Participantes de la Primera Conferencia Solvay: Walther Nernst (1), Robert Goldschmidt (2), Max Planck (3), Marcel Brillouin (4), Heinrich Rubens (5), Ernest Solvay (6), Arnold Sommerfeld (7), Hendrik A. Lorentz (8), Frederick Lindemann (9), Maurice de Broglie (10), Martin Knudsen (11), Emil Warburg (12), Jean Perrin (13), Friederich Hasenöhr (14) Georges Hostelet (15), Edouard Herzen (16), James Jeans (17), Wilhelm Wien (18), Ernest Rutherford (19), Marie Curie (20), Henri Poincaré (21), Heike Kamerlingh Onnes (22), Albert Einstein (23), Paul Langevin (24).

La presidencia de los Congresos siempre estuvo a cargo de quien en ese momento presidía el “Instituto Internacional de Física Solvay” que fue, entre 1911 y 1927 Hendrik Lorentz (1853-1928), ganador del Premio Nobel de Física en 1902. Recién en el sexto Congreso, Lorentz fue reemplazado por Paul Langevin (1872-1946), quien también presidió el séptimo, tres años después.

Tabla 1
Congresos Solvay de Física (1911-1970)

Nº	Año	Tema de la Conferencia	Presidente
1	1911	Teoría de la radiación y cuantos	Hendrik Lorentz
2	1913	Estructura de la materia	Hendrik Lorentz
3	1921	Átomos y electrones	Hendrik Lorentz
4	1924	Conductividad eléctrica y problemas conexos	Hendrik Lorentz
5	1927	Electrones y fotones	Hendrik Lorentz
6	1930	Magnetismo	Paul Langevin
7	1933	Estructura y propiedades del núcleo atómico	Paul Langevin
8	1948	Partículas elementales	Lawrence Bragg
9	1951	Estado sólido	Lawrence Bragg
10	1954	Electrones en metales	Lawrence Bragg
11	1958	Estructura y evolución del Universo	Lawrence Bragg
12	1961	Teoría cuántica de campos	Lawrence Bragg
13	1964	Estructura y evolución de las galaxias	J.R. Oppenheimer
15	1967	Problemas fundamentales en partículas elementales	Christian Møller
16	1970	Propiedades de simetría del núcleo	Edoardo Amaldi

En lo que sigue haremos algunos comentarios adicionales sobre los congresos realizados en ese período (Mehra 1975).

En general, el **Primer Congreso** no aportó, según parece, demasiados acuerdos y coincidencias sobre los tópicos en discusión. De todas formas, todos los presentes coincidieron en que la iniciativa y visión de Solvay, la habilidad organizativa de Nernst y la autoridad científica de Lorentz jugaron un papel decisivo en el éxito de la reunión, que además permitió contactos personales muy valiosos. También se comentó el agradable hecho de que Lorentz hablara fluidamente alemán, francés e inglés, lo que facilitó mucho las discusiones e intercambios de ideas.

El **Segundo Congreso** se realizó también en Bruselas, en 1913, sobre Estructura de la Materia, y el centro de interés fue el descubrimiento, realizado el año anterior por Max von Laue (1879-1960) de la difracción de rayos X por cristales, por el cual habría de recibir el Premio Nobel de Física al año siguiente. La estructura de la materia se discutió en base al modelo de J. J. Thomson (1856-1940), mientras que Ernest Rutherford (1871-1937) presentó su modelo nuclear del átomo.

Al **Tercer Congreso**, realizado en Bruselas en 1921, y que tuvo como tema Átomos y Electrones, no fue invitado ningún científico alemán, porque los recuerdos de la Primera Guerra eran muy recientes. Esto perjudicó a los científicos alemanes, cuya ausencia empero provocó que la calidad del Congreso se resintiera notablemente, dado que solo en las universidades alemanas existía un progreso importante en el campo de la Física (teoría cuántica, teoría de la relatividad). En este Congreso, Rutherford dio una nueva y más detallada descripción de su modelo atómico y de los diversos problemas que habían logrado interpretarse satisfactoriamente en base al mismo. Durante las discusiones Rutherford también mencionó la probable existencia del neutrón. Por su parte, Marie Curie (1867-1934) explicó que si bien las fuerzas electrostáticas presentes en el átomo podían explicar las velocidades de las partículas β , ello no resultaba compatible con la estabilidad nuclear.

En 1924 se realizó el **Cuarto Congreso**, que se centró en problemas de la conductividad eléctrica y problemas relacionados. Nuevamente no participaron científicos alemanes y fue una reunión con un bajo número de participantes, ya que sólo asistieron quince científicos y, aparentemente, no hubo resultados importantes que trascendieran este Congreso.

En cambio, visto de la perspectiva histórica actual, el **Quinto Congreso**, celebrado en octubre de 1927, fue seguramente el más importante de todos.

Podemos afirmar esto porque logró reunir a una generación de oro de la ciencia, como no ha habido otra en la historia (ver Fig. 5). Diecisiete de los veintinueve asistentes eran o llegaron a ser ganadores de Premios Nobel, incluyendo a Marie Curie, que había ganado ya los Premios Nobel en Física (1903) y en Química (1911).

El tema de este Congreso fue Electrones y Fotones y se discutieron diversos aspectos de la recientemente formulada teoría cuántica, complementada con la interpretación de la escuela de Copenhague, empezando a construir una nueva manera de enfocar la Física, entendiendo que se deberían abandonar gran parte de las ideas preconcebidas por el ser humano a lo largo de toda su historia. Se discutieron en profundidad conceptos como la dualidad onda-partícula y sus relaciones con la ecuación de ondas de

Schrödinger y otros conceptos fundamentales que cimentaron definitivamente a la Física moderna.

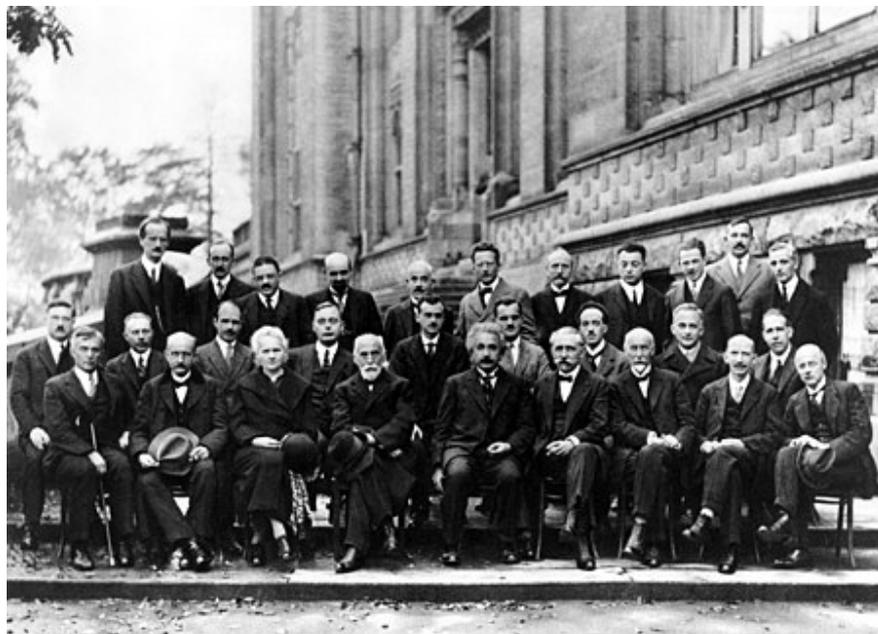


Fig. 5. Participantes de la Quinta Conferencia Solvay: Peter Debye (1), Irving Langmuir (2), Martin Knudsen (3), August Piccard (4), Max Planck (5), William L. Bragg (6), Emile Henriot (7), Paul Ehrenfest (8), Marie Curie (9), Hendrik A. Kramers (10), Edouard Herzen (11), Hendrik Lorentz (12), Théophile de Donder (13), Paul Dirac (14), Albert Einstein (15), Erwin Schrödinger (16), Arthur H. Compton (17), Jules-Emile Verschaffelt (18), Paul Langevin (19), Louis de Broglie (20), Charles Guye (21), Wolfgang Pauli (22), Werner Heisenberg (23), Max Born (24), Charles Thomson Rees Wilson (25), Ralph H. Fowler (26), Leon Brillouin (27), Niels Bohr (28), Owen W. Richardson (29).

Según los comentarios hubo discusiones generales muy animadas, con la participación de diferentes participantes al mismo tiempo y cada uno hablando su propio idioma, y Lorentz tuvo muchas veces que realizar esfuerzos notables para ordenar y encarrilar las discusiones.

El **Sexto Congreso** tuvo lugar en 1930 y el tema de discusiones fue Magnetismo. Durante las sesiones, Wolfgang Pauli (1900-1958) remarcó la imposibilidad de medir el momento magnético de un electrón libre, mientras que Niels Bohr (1885-1962) enfatizó que esto no implicaba que el concepto de espín hubiera perdido su significancia como manera de explicar la estructura fina de líneas espectrales. Asimismo, continuaron desarrollándose diversas discusiones y comentarios sobre temas ya tratados en el Congreso anterior y, en particular, hubo una serie de muy interesantes intercambios de ideas entre Niels Bohr y Albert Einstein (1879-1955).

En el **Séptimo Congreso**, que se realizó en 1933, y estuvo dedicado a la Estructura y Propiedades del Núcleo Atómico, Rutherford expresó su placer por la aparición y desarrollo de lo que llamó la “alquimia moderna”, la ciencia de la física nuclear y de partículas. Reportó sus recientes experimentos en los que, bombardeando litio con protones y deuterones, encontró evidencias de la existencia de isótopos desconocidos del hidrógeno y el helio con masa atómica tres. Por su parte, James Chadwick (1891-1974), reportó su descubrimiento del neutrón. En base a este hallazgo, Werner Heisenberg (1901-1976) mostró que este descubrimiento abría una nueva visión acerca de la estructura del núcleo, mientras que Frédéric Joliot (1900-1958) y su esposa Irene Joliot-Curie, discutieron la naturaleza compleja del protón, que podría estar constituido por un neutrón y un positrón.

El siguiente Congreso debía realizarse en 1936, pero fue pospuesto para el año siguiente por problemas de salud de Langevin. De todas formas, esa situación no varió y, después de varias idas y venidas, se eligió como fecha octubre de 1939 para tratar problemas de partículas elementales y sus interacciones. Pero, el 3 de setiembre de ese año estalló la Segunda Guerra Mundial, y ante esa situación se decidió posponer indefinidamente ese Congreso. Esta situación interrumpió durante los siguientes seis años los contactos normales entre los colegas científicos interesados en su participación en este Congreso y, en muchos casos, cortó también las relaciones personales entre muchos de ellos.

Finalizada la Segunda Guerra Mundial, en 1948, se retomaron nuevamente los Congresos y fue Sir Lawrence Bragg (1890-1971) quien presidió los cinco primeros (1948, 1951, 1954, 1958 y 1961) de ese nuevo período de sesiones.

El **Octavo Congreso**, se realizó en 1948 y estuvo dedicado a problemas de Partículas Elementales, un campo de la Física que había crecido inmensamente desde la Conferencia de 1933, especialmente porque había surgido la idea de la existencia del mesón, como portador de interacciones

nucleares. Asimismo, en ese año la técnica de renormalización en electrodinámica cuántica, empezó a mostrar algunas facetas interesantes. Heisenberg y Pauli venían trabajando en una fundamentación sistemática de la teoría cuántica de campos desde 1929 y esta técnica de renormalización fue una de sus primeras consecuencias.

Después de la Segunda Guerra Mundial el campo de la Física del Estado Sólido fue rápidamente emergiendo como un tema preeminente y muchos de sus problemas fundamentales ocupaban a una gran cantidad de investigadores en todo el Mundo. Por esa razón el **Noveno Congreso** realizado en 1951 fue dedicado a esa temática, y el siguiente, **Décimo Congreso** (1954), a Electrones en Metales. Ambos Congresos permitieron obtener una visión clara y definitiva de ambas problemáticas, muchas de las cuales mostraron tener importantes aplicaciones prácticas y tecnológicas.

Algunos progresos tecnológicos durante la Segunda Guerra Mundial comenzaron a abrir también nuevos horizontes para los estudios astronómicos, especialmente cuando comenzó a ser posible la observación de radiación de longitud de onda micrométrica, lo que posibilitó el inicio de la investigación de radio galaxias distantes. Por ese motivo, el **Décimo Primer Congreso**, realizado en 1958, fue dedicado a la discusión de la Estructura y Evolución del Universo. Y, asimismo, en el **Décimo Tercer Congreso**, desarrollado en 1964, se discutió la Estructura y Evolución de las Galaxias y en el mismo, el reciente descubrimiento de los cuásares despertó gran entusiasmo y encendidas discusiones entre los participantes.

Sin embargo, en un congreso anterior, el **Décimo Segundo Congreso** (1961) se volvió a la Teoría Cuántica de Campos, tema que ya había comenzado a discutirse en el octavo Congreso. Y este nuevo Congreso consolidó en forma definitiva los conceptos de la electrodinámica cuántica, ya que como bien lo hizo notar Richard Feynman (1918-1988) “Cincuenta años atrás, cuando se iniciaron estas Conferencias, uno de los problemas más discutidos fue la aparente naturaleza cuántica de la interacción entre la luz y la materia y ahora sabemos que, con la excepción de la gravitación y la radiactividad, todos los fenómenos conocidos por físicos y químicos en 1911 tienen su explicación definitiva en las leyes de la electrodinámica cuántica”.

El **Décimo Cuarto Congreso**, realizado en 1967, se dedicó otra vez a la temática de las partículas fundamentales del átomo y el tema central fue Problemas Fundamentales en Partículas Elementales. Este Congreso fue presidido por el químico y físico danés Christian Møller (1904-1980). El tema de las partículas elementales y el núcleo atómico también tuvo vigencia en el **Décimo Quinto Congreso**, realizado en 1970 y en el que se discutieron las

Propiedades de Simetría del Núcleo. Este Congreso estuvo presidido por el físico italiano Edoardo Amaldi (1908-1989).

Hasta el presente se han realizado 27 Congresos Solvay, el vigésimo octavo con el tema La Física de la Información Cuántica, estaba inicialmente planeado para octubre de 2020, pero debido a la pandemia mundial generada por el COVID-19, obligó a su postergación y finalmente se realizará durante octubre de 2022.

Para terminar, parece oportuno hacer mención de un comentario de Werner Heisenberg quien dijo: Las reuniones Solvay siempre serán ejemplo de cómo conferencias bien planeadas y bien organizadas pueden contribuir al progreso de la ciencia (Mehra 1975).

Referencias

- Anthony JW, Bideaux RA, Bladh KW, Nichols MC (2004) Handbook of Mineralogy, online version. Mineralogical Society of America (Chantilly, EEUU). <http://www.handbookofmineralogy.org/>
- Coupin N (2013) Archetype of the inventor-entrepreneur. Chemistry International, 35:4-7.
- Encyclopedia of World Biography (2004) http://www.encyclopedia.com/topic/Nicolas_Leblanc.aspx
- Fernández T, Tamaro E (2004) Biografía de Ernest Solvay. En: Biografías y Vidas. Enciclopedia Biográfica en línea Barcelona. <https://www.biografiasyvidas.com/biografia/solvay.htm>.
- Glanville E, Rau E (1973) Soda-ash manufacture - An example of what? Journal of Chemical Education, 50:64-65.
- Greenwood NN, Earnshaw A (1984) Chemistry of the Elements, Pergamon Press (Oxford, Reino Unido), pp. 1-1542.
- Holleman AF, Wiberg E (1958) Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 40a. Ed, Walther de Gruyter & Co. (Berlin, Alemania), pp. 1-663.
- Mehra J (1975) The Solvay Conferences in Physics, Reidel Publishing Co. (Dordrecht, Holanda), pp. 1-450.
- Notton HEF (1929) comentarios sobre la obra: "Vie d'Ernest Solvay" de P. Héger y O. Lefebure (J.E.Goossens, Bruselas, 1928). Journal of the Society of Chemical Industry, 48:378.
- Oesper RE, Deasy C (1938) Ernest Solvay (1838-1922). Journal of Chemical Education, 15:401.
- Oesper RE (1942) Nicolas Leblanc (1742-1806). Journal of Chemical Education, 20:567-572.
- Oesper RE (1943) Nicolas Leblanc (1742-1806). Journal of Chemical Education, 19:11-20.
- Rayner-Canham G (2000) Química Inorgánica Descriptiva, 2a. Edición. Pearson Educación (México), pp. 1-595.
- Strunz H (1978) Mineralogische Tabellen, 7a.Edición, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig (Leipzig, Alemania), pp. 1-621.
- Swaddle TW (1997) Inorganic Chemistry. An Industrial and Environmental Perspective, Academic Press, (San Diego, EEUU), pp. 1-211.
- U.S. Geological Survey (U.S. Department of Interior), Minerals Yearbook. Soda Ash, 2021.
- van Tiggelen B (2013) The Solvay chemistry council, and the Institute of Chemistry. Chemistry International, 35:8-11.
- van Tiggelen B, Fauque D (2012) The formation of the International Association of Chemical Societies. Chemistry International, 34:8-11.



METALES CRÍTICOS PARA EL DESARROLLO DE NUEVAS TECNOLOGÍAS ENERGÉTICAS

Enrique J. Baran

Académico Emérito de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
E-mail: baran@quimica.unlp.edu.ar

Palabras clave
Nuevas tecnologías
energéticas
Metales críticos
Metales estratégicos
Propiedades de esos
metales
Producción
mundial
Situación y
oportunidades para
Argentina

Resumen Cuando se analizan las nuevas tecnologías energéticas, capaces de sustituir a las basadas en la utilización de combustibles fósiles, creando alternativas “verdes” de generación, se observa de inmediato que todos estos procesos habitualmente están fuertemente ligados a ciertos materiales muy específicos y en particular a un grupo de metales que han dado en llamarse metales críticos. Su importancia económica y el riesgo de suministro son los dos parámetros esenciales para determinar esa criticidad. Por otra parte, estos minerales y metales poseen también un carácter estratégico, como fuente de riqueza para quienes los poseen. En este trabajo se hace una breve presentación de una serie de energías alternativas de creciente importancia, así como de los metales críticos más importantes usualmente asociadas a ellas. A continuación se analizan las propiedades físico-químicas más relevantes de cada uno de esos metales, la producción mundial de los mismos y sus aplicaciones más importantes a la temática en discusión. Finalmente, se hacen breves comentarios acerca de la situación y oportunidades de nuestro país en el contexto de estas problemáticas.

Keywords
New energetic
technologies
Critical metals
Strategic metals
Properties of these
metals
Worldwide
production
Situation and
opportunities for
Argentina

Abstract Critical metals for the development of new energetic technologies. The analysis of new energetic technologies, which substitute those based in fossil fuels, generating “green” alternatives, immediately shows that all these processes are strongly related to certain very specific materials and, in particular, to a group of metals usually known as critical metals. The economic importance and supply risk are the two main parameters which determine such criticality. On the other hand, these minerals and metals have a strategic importance as a rich source

for those who possess them. In this paper we intend to make a brief presentation of a series of alternative energies of increasing importance, as well as of the most important critical metal usually related to them. The most relevant physico-chemical properties of these metals, their worldwide production and their most important applications to new energetic systems are discussed. Finally, brief comments on the situation and opportunities of our country in the context of these problematics are made.

1. Introducción

El desarrollo e implementación de nuevas tecnologías energéticas se ha transformado, durante los últimos años, en un tema central a nivel mundial. Tal es así, que en la próxima reunión del G-20, a desarrollarse durante noviembre de 2022 en Bali (Indonesia), la transición energética sustentable será uno de los temas a ser discutidos. Por otro lado, el desabastecimiento de gas y petróleo ocurrido en Europa como consecuencia de la invasión rusa a Ucrania, ha generado también nuevas señales de alerta respecto a la importancia de acelerar rápidamente el desarrollo de estas nuevas tecnologías.

Cuando se analizan las nuevas tecnologías energéticas, capaces de sustituir a las basadas en la utilización de combustibles fósiles, creando alternativas “verdes” de generación (p.ej. energía nuclear, solar, eólica, o bioenergía) así como la captura y almacenamiento de carbono y un amplio mejoramiento en el transporte de la energía, se observa de inmediato que todos estos procesos habitualmente están fuertemente ligados a ciertos materiales muy específicos y en particular a un grupo de metales que han dado en llamarse metales críticos.

De todas formas, todo lo que suele denominarse crítico depende siempre de la perspectiva y de los horizontes temporales, inclusive en forma explícita o implícita de las expectativas futuras. En este contexto, se pueden visualizar claramente cinco visiones diferentes: Desde el punto de vista científico-tecnológico aparecen en escena los metales con funciones o propiedades muy específicas. Desde el punto de vista medio-ambiental, el consumo de metales es de por sí crítico, dado que a lo largo de su cadena productiva se genera impacto continuado al medio ambiente. Desde el punto de vista económico, los países industrializados e importadores, consideran críticos a aquellos metales que son difíciles de sustituir y cuya adquisición está influenciada por el poder del mercado o de algún Estado. Desde el punto de vista de las políticas de desarrollo se estima que las reservas de materias primas encierran una importante fuente de desarrollo económico para países en desarrollo. Desde el punto de vista de la política exterior se remarca el importante número de conflictos que pueden llegar a generarse en la puja por

recursos naturales (Walz et al. 2016).

En muchos casos, suele hablarse también de metales estratégicos, para diferenciarlos de los críticos. Si bien no hay definiciones específicas para cada caso, el término de metales estratégicos es utilizado particularmente en los EEUU de NA como sinónimo de metales de relevancia -por ejemplo- para la defensa nacional, de los que existe una producción doméstica limitada. Y los metales críticos son un grupo de metales de gran importancia económica, pero con una elevada posibilidad de que se pueda interrumpir su cadena de suministro debido a que la oferta proviene de unos pocos centros mineros, o eventualmente un solo país es líder en dicha oferta. Por otro lado, un metal puede ser crítico para un país, pero tal vez no lo sea para otro, que cuenta con centros productivos propios para el mismo (Colombo 2020). Asimismo, estos minerales y metales también poseen un carácter estratégico, como fuente de riqueza y de ingresos importantes, para aquellos países que los poseen, logran extraerlos y colocarlos en el mercado mundial.

En los últimos años ha habido un creciente interés por esta problemática a nivel mundial. Así, en un artículo de revisión reciente (Watari et al. 2020), se presenta un análisis sistemático de 88 estudios realizados sobre el tema en los que se explora la situación a largo-plazo de metales críticos, cubriendo un total de 48 elementos y su demanda probable entre 2030 y 2050.

A efectos de analizar con algún detalle el problema, primeramente se hará una breve presentación de una serie de energías alternativas que están ganando creciente interés e importancia, así como los metales críticos más importantes y comúnmente asociados con ellas, y luego se discutirán diversos aspectos relacionados a esos metales. Para este análisis se han tomado como base los documentos elaborados por el Institute for Energy and Transport (IET) del Joint Research Centre (JRC) de la Comunidad Europea (Moss et al. 2011) y del Departamento de Energía de los EEUU de NA (U.S. Department of Energy 2010).

La comunidad europea ha fijado como prioridad para sus estudios el desarrollo de los siguientes aspectos: 1) Energía nuclear (procesos de fisión); 2) Energía solar (fotovoltaica y energía solar térmica); 3) Energía eólica; 4) Bioenergía; 5) Captura y almacenamiento de carbono; 6) Mejoramiento de las redes eléctricas. En cambio, el Departamento de Energía de los EEUU de NA, ha analizado el problema en base a cuatro tipos diferentes de materiales: 1) Imanes permanentes utilizados en turbinas de viento y vehículos eléctricos; 2) Baterías utilizadas en vehículos eléctricos; 3) Películas delgadas, utilizadas en celdas fotovoltaicas; 4) Fósforos utilizados en iluminación fluorescente.

2. Las nuevas tecnologías energéticas

En esta Sección analizaremos brevemente las características básicas de algunas de las nuevas tecnologías energéticas con las que buscan suplantarse, gradualmente, las tecnologías actualmente en uso.

2.1. Energía nuclear

La fisión nuclear es utilizada para generar electricidad a través de una reacción en cadena controlada, de un combustible nuclear dentro de un reactor (Haissinsky 1964). Este proceso genera una importante cantidad de calor, el que se utiliza para generar vapor, que es empleado para mover turbinas de generación eléctrica. Es importante de mencionar que en este campo los intereses están fuertemente concentrados en una nueva generación de reactores nucleares, los así llamados reactores de IVa. generación (Locatelli et al. 2013; Moss et al. 2011). Estos reactores podrían operar de nuevas maneras, logrando sacar el máximo provecho del combustible nuclear, maximizando también la seguridad y produciendo menos desechos radiactivos al final de su operación. Algunos de los reactores de este tipo también tendrían la posibilidad de co-generar electricidad y procesar el calor para fines industriales (por ejemplo, en las industrias químicas y petrolíferas, para la producción de hidrógeno o para la desalinización de aguas de mar). De todas maneras, es poco probable que estos nuevos reactores entren en operación antes de 2030 (Locatelli et al. 2013; Moss et al. 2011); por esta razón en la actualidad, los metales críticos más investigados todavía están concentrados en la utilización de los reactores de IIa. y IIIa. generación (Moss et al. 2011).

Actualmente están en estudio y en diverso grado de avance, numerosos diseños para estos reactores de IVa. generación apareciendo básicamente dos tipos diferentes, que suelen clasificarse como reactores térmicos y reactores rápidos. Entre los primeros, podemos mencionar los denominados reactores de muy alta temperatura, los reactores de agua supercrítica y los de sal fundida. Los reactores rápidos suelen clasificarse en base al sistema de refrigeración que utilizan, siendo los más usuales los refrigerados a gas (He), sodio o plomo (Locatelli et al. 2013; Pioro 2016). De todas maneras, por razones políticas, estratégicas y económicas, seguramente solo unos pocos de ellos llegarán a ser finalmente operativos (Locatelli et al. 2013).

2.2. Energía solar

La energía solar es una fuente de energía abundante, no contaminante, y que se encuentra disponible, en mayor o menor medida, en cualquier parte de nuestro planeta, pudiendo ser colectada y transformada en energía eléctrica o térmica en el lugar de utilización. Esta energía puede ser aprovechada de dos formas diferentes para la generación de energía eléctrica, esto es, como energía fotovoltaica o como energía solar térmica (Moss et al. 2011).

2.2.1. Energía fotovoltaica

Los sistemas fotovoltaicos captan luz solar por absorción y conversión de la luz solar en electricidad. Los componentes básicos de un sistema fotovoltaico son los materiales usados para absorber la energía de la luz solar, siendo el dispositivo fotovoltaico por excelencia la celda solar de silicio cristalino, consistente esencialmente en un diodo que transforma la radiación solar en corriente continua. Estas celdas se integran en forma de los llamados paneles solares. Existen, además, otras tecnologías fotovoltaicas alternativas basadas en la utilización de otros materiales, por ejemplo películas delgadas de telururo de cadmio (CdTe), silicio amorfo, arseniuro de galio (GaAs) o seleniuro de cobre-indio-galio (Plá et al. 2016). Asimismo, han comenzado a desarrollarse celdas solares electroquímicas, las que tienen su componente activo en una fase líquida. Utilizan un colorante sensitivo a la absorción de luz solar y generan pares electrón-hueco en una capa semiconductor nanocristalina de TiO_2 (Moss et al. 2011).

2.2.2. Energía solar térmica

La producción de energía solar térmica, es otra forma de aprovechar la energía solar para producir calor con diferentes fines tales como la producción de agua caliente o la producción de energía mecánica y a partir de ella energía eléctrica. Usualmente, la radiación solar es concentrada para calentar un medio (usualmente un gas o un líquido) y ese calor es luego utilizado, como se dijo, para diversos fines (Moss et al. 2011; Placco y Saravia 2016). Para realizar esta operación es necesario concentrar los rayos solares para aumentar la densidad de la radiación, cosa que se hace mediante la utilización de diverso tipo de espejos y/o arreglo de espejos. Las tecnologías más avanzadas son las centrales de concentradores cilindro-parabólicos (CCP), las torres solares, los sistemas de discos parabólicos y los concentradores de Fresnel lineales. Estos dispositivos varían según los métodos de concentración y de conservación de la energía y las opciones de acumulación. El calor solar recogido durante el día puede

almacenarse en medios líquidos, sólidos o en sistemas que cambian de fase (sales fundidas, cerámicas, cementos, etc.) (Placco y Saravia 2016).

2.3. Energía eólica

Las turbinas eólicas generan electricidad capturando la energía del viento a través de paletas unidas a un eje rotatorio. Existen básicamente dos tipos de aerogeneradores, los de eje horizontal y los de eje vertical. Estos últimos aparecen como superiores en el sentido de que pueden aprovechar la energía del viento independientemente de la dirección del mismo y que no necesitan de un sistema para orientar sus paletas (Mattio y Foieri 2016).

La energía mecánica es convertida en energía eléctrica por un generador unido al eje de la turbina. Las turbinas habitualmente se agrupan constituyendo un parque eólico con el objetivo de asegurar los rendimientos energéticos y económicos adecuados (Mattio y Foieri 2016; Moss et al. 2011).

2.4. Bioenergía

La biomasa es básicamente una fuente de almacenamiento de energía solar inicialmente acumulada por las plantas durante el proceso de fotosíntesis. En general, se refiere a plantas y a otros materiales derivados de ellas, aunque el término se ha extendido e incluye también a otros residuos industriales y urbanos biodegradables. La obtención de energía a partir de la biomasa (bioenergía) constituye otra fuente importante de energía alternativa (Cukierman 2016). La bioenergía puede dividirse en calor y/o electricidad generada por la biomasa y en la producción de biocombustibles a partir de materias primas vegetales (Moss et al. 2011).

La biomasa es utilizada para la generación de energía, procesándola de diferentes maneras. Las dos principales rutas directas para la conversión de biomasa en bioenergía involucran procesos termoquímicos (combustión, pirólisis, gasificación, licuefacción) o bioquímico/biológicos (fermentación, digestión anaeróbica) (Cukierman 2016; McKendry 2002).

Los biocombustibles (a veces llamados también agro combustibles para hacer referencia a su origen derivado de la producción agrícola o forestal) pueden ser definidos groseramente como un tipo de combustible obtenido de la biomasa. Los biocombustibles más comunes son el biodiesel y los bio alcoholes, incluyendo el bio etanol y el bio butanol. Para la producción de bio etanol en gran escala se utiliza la fermentación de sacarosa, proveniente de cultivos de azúcar (caña de

azúcar, remolacha azucarera) y melazas, y de glucosa a partir de cultivos ricos en almidón (maíz, trigo). Este bio etanol, llamado de 1ra. generación, no es sustentable en todas las regiones del mundo, en las que no es posible emplear los suelos con fines energéticos. En consecuencia, el bio etanol de 2da. generación se obtiene a partir de celulosa generada a partir de biomasa lignocelulósica, como por ejemplo residuos agrícolas, lo que torna más complejos los procesos, que requieren una etapa previa de hidrólisis ácida o enzimática, debido a la presencia de polisacáridos de cadenas más largas (Cukierman 2016; McKendry 2002).

Para la obtención de biodiesel se utiliza una reacción de transesterificación entre triglicéridos y alcoholes de cadena corta (metanol, etanol, propanol, butanol), en presencia de un catalizador, lo que permite obtener una mezcla de mono ésteres y glicerol (Huang et al. 2012; Medina Ramírez et al. 2012).

3. Metales críticos para estas nuevas tecnologías energéticas

Los estudios llevados a cabo por los grupos de trabajo de la comunidad económica europea llevaron finalmente a la selección de catorce elementos metálicos críticos, cuyo acceso debería estar plenamente asegurado para garantizar la implementación de las nuevas tecnologías energéticas (Moss et al. 2011). Estos metales se muestran en la Tabla 1.

Por su parte, el reporte del Departamento de Energía de los EEUU incluye en su listado de elementos críticos sólo cinco de los elementos que figuran en la Tabla 1 (Ga, In, Te, Nd y Dy) pero agrega además al litio y al cobalto y a otros seis elementos lantánidos (La, Ce, Pr, Sm, Eu, Tb), así como al itrio (U.S. Department of Energy 2010). Estas diferencias están seguramente originadas en las diferentes perspectivas y formas de encarar la problemática por parte de la Comunidad Económica Europea y el Gobierno de los EEUU de NA (ver más abajo), y, probablemente, en parte también en los diferentes requerimientos y reservas propias o regionales, de los diferentes elementos en ambos espacios geográficos analizados.

Elemento	Número atómico	Símbolo
Cadmio	48	Cd
Disproσιο	66	Dy
Estaño	50	Sn
Galio	31	Ga
Hafnio	72	Hf
Indio	49	In
Molibdeno	42	Mo
Neodimio	60	Nd
Niobio	41	Nb
Níquel	28	Ni
Plata	47	Ag
Selenio	34	Se
Teluro	52	Te
Vanadio	23	V

Tabla 1. Metales críticos para la implementación de nuevas tecnologías energéticas, con indicación del nombre del elemento, su número atómico y su símbolo.

3.1. Análisis de los diferentes metales críticos

A continuación se hará un análisis de las propiedades y características más importantes de todos estos metales, enfatizando también su distribución y sus reservorios naturales más importantes. Finalmente, se discutirán también sus aplicaciones a las tecnologías que estamos discutiendo.

3.1.1. Cadmio

El cadmio es un metal blando, dúctil y maleable, presentando una coloración plateado-azulada. Su punto de fusión (PF) es de 321°C y el de ebullición 798°C. Por calentamiento, se combina en forma directa con el oxígeno, el azufre, el fósforo y los halógenos. También se disuelve fácilmente en los ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico. Es relativamente poco abundante en la naturaleza y se lo encuentra siempre asociado con minerales de zinc, siendo el contenido típico del Cd de aproximadamente sólo el 0,03%. Cuando en los procesos metalúrgicos se obtiene zinc, impurificado con cadmio, este último puede ser separado por destilación, debido a su PF relativamente bajo. También se lo puede aislar de soluciones Zn(II)/Cd(II) por agregado de polvo de zinc (Heslop y Jones 1976).

La mayoría de la producción primaria de cadmio se genera en Asia. Según las estadísticas del año 2021 China produjo unas 10.000 toneladas, seguido por Corea del Sur (3.000 toneladas) y Japón (1.900 toneladas). Otros países productores fueron Canadá (1.800 toneladas), Kazajistán (1.500 toneladas) y Rusia (1.000 toneladas) (U.S. Geological Survey 2022).

En el campo de la energía el cadmio es utilizado en la construcción de las baterías de NiCd. Asimismo, en las barras de control utilizadas por los reactores nucleares aparecen involucradas aleaciones que suelen contener hasta un 5% de este metal (Moss et al. 2011).

3.1.2. Cobalto

Recientemente se ha dicho que el cobalto es el “Rey de los Metales Críticos”, remarcando la importancia que este metal está adquiriendo en las nuevas tecnologías energéticas y en la industria moderna (Baran 2018).

Se conoce un importante número de minerales de cobalto, siendo los más importantes los sulfuros y arseniuros; en ellos el Co está invariablemente asociado con Ni, Cu o Pb y es obtenido habitualmente como subproducto de la recuperación de esos otros metales. Usualmente, el mineral enriquecido por flotación es tostado y luego tratado con H_2SO_4 . 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_3O_4 y este óxido puede ser reducido al metal tratándolo con carbón a altas temperaturas. El metal forma los cuatro haluros de estequiometría CoX_2 , con los diferentes halógenos, combinándose en forma directa con el cloro, bromo y yodo. Por su parte, el CoF_2 puede obtenerse calentando $CoCl_2$ en una corriente de HF. Por otro lado, el tratamiento de cobalto con F_2 elemental permite obtener CoF_3 . Forma dos óxidos, el CoO y el Co_3O_4 , el primero de ellos se puede obtener fácilmente por calentamiento del metal en corriente de aire o por descomposición térmica del $CoCO_3$. Su calentamiento al aire o en corriente de oxígeno a temperaturas por encima de los $900^\circ C$, lo convierte en Co_3O_4 . Un aspecto especialmente remarcable es que 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. Estos complejos pueden ser de Co(II) (estructura electrónica d^7) o Co(III) (estructura electrónica d^6). Y el Co forma tanto complejos mono nucleares como polinucleares. También se conocen varios carbonilos y complejos organometálicos de cobalto (Baran 2018; Heslop y Jones 1976).

Durante 2021 los principales productores mundiales del elemento fueron la República Democrática del Congo (120.000 toneladas), Australia (5.600 toneladas), Rusia (7.600 toneladas), Filipinas (4.500 toneladas), Canadá (4.300 toneladas), Cuba (3.900 toneladas) y China (2.200 toneladas) (U.S. Geological Survey 2022). El mayor consumidor mundial de Co refinado en este momento es China, quien lo aplica sustancialmente a la construcción de electrodos para baterías recargables.

Históricamente, una de las primeras aplicaciones comerciales del Co, iniciada ya a principios del siglo XX, fue su participación en aleaciones que se describen como muy resistentes al desgaste, a la corrosión y a la temperatura. Esto es, aleaciones fuertes aún a temperaturas elevadas. Son aleaciones del tipo Co/Cr/Mo y Co/Cr/W. Algunas aleaciones basadas en cobalto juegan también 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, algunas de estas aleaciones han sido usadas profusamente como recubrimiento para los caños de ametralladoras y otras armas a efectos de reducir su desgaste y erosión. 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. Por otro lado, la industria elabora también una gran variedad de colorantes y pigmentos cerámicos basados en óxidos de cobalto y una gran variedad de procesos industriales (por ejemplo, oxidación de p-xileno, síntesis oxo, síntesis de ciclopentanonas, oxidación de tolueno, etc.) utilizan catalizadores basados en compuestos de cobalto (Baran 2018). Por otra parte, existe una gran variedad de aleaciones metálicas conteniendo Co que se comportan como imanes permanentes (como las clásicas Permandur y Alnico), pero los avances más reciente en las tecnologías magnéticas han ido permitiendo diseñar imanes cada vez más pequeños y más eficientes, 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. Finalmente, debe mencionarse que 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. El compuesto LiCoO_2 es uno de los materiales catódicos más utilizados en las nuevas baterías de litio para automóviles (Baran 2018; U.S. Department of Energy, 2010).

3.1.3. Estaño

El estaño pertenece al grupo XIV del Sistema Periódico de los Elementos y comparte diversas similitudes con sus aledaños en ese grupo, el germanio y el plomo. Su punto de fusión es de 232°C y el de ebullición de 2267°C. Existe en tres formas sólidas, el α -Sn (llamado estaño gris) que a los 13°C pasa a la forma de β -Sn (llamado estaño blanco). Esta forma pasa a otra, llamada estaño quebradizo, a una temperatura de 161°C.

El mineral más importante para su obtención es la casiterita, SnO_2 , el que una vez purificado por tostación para la eliminación de azufre y arsénico, es reducido con carbono para obtener el metal. El metal reacciona en caliente con el oxígeno y el azufre dando SnO_2 y SnS_2 , respectivamente, así como con los halógenos, generando SnX_4 . También se disuelve fácilmente en HNO_3 dando el nitrato hidratado (Heslop y Jones 1976).

Los tres mayores productores mundiales de este elemento se encuentran nuevamente en Asia y su producción alcanzó durante el 2021 las siguiente cifras: China (91.000 toneladas), Indonesia (71.000 toneladas) y Myanmar (28.000 toneladas). También hay tres países sudamericanos que muestran en ese año una interesante producción: Perú (30.000 toneladas), Brasil (22.000 toneladas) y Bolivia (18.000 toneladas). También la República Democrática del Congo (16.000 toneladas) y Australia (8.300 toneladas) siguen siendo productores importantes (U.S. Geological Survey 2022).

El estaño forma fácilmente aleaciones de Sn/Cu (bronce), Sn/Pb (soldadura) y Sn/Pb/Sn y muchas de ellas son utilizadas industrialmente. Recientemente también se han comenzado a utilizar algunas aleaciones de Zr/Sn (conteniendo hasta un 1,5% de Sn) en la tecnología nuclear y se ha explorado su aplicabilidad en el diseño de nuevas películas delgadas utilizadas en las tecnologías fotovoltaicas (Moss et al. 2011).

3.1.4. Galio

El galio presenta fuertes analogías químicas con el aluminio y además es el elemento que permanece líquido en el intervalo de temperaturas más amplio. Su punto de fusión es muy bajo (30°C) pero el de ebullición es sumamente elevado (2067°C). Se presenta en concentraciones muy bajas en algunos sulfuros de zinc como la blenda y en algunos tipos de bauxita. El metal, que puede ser obtenido por electrólisis a partir de soluciones alcalinas de sus sales, es duro y presenta una coloración plateada. Se disuelve fácilmente en HNO_3 y HSO_4 ; su

calentamiento con amoníaco gaseoso a temperaturas elevadas genera GaN y por reacción con O_2 en caliente produce el óxido Ga_2O_3 , mientras que su tratamiento con cloro lleva a la formación de $GaCl_3$ (Heslop y Jones 1976).

Según las estadísticas más recientes (2021) los cuatro productores mundiales más importantes de galio son China (420 toneladas), Rusia (5 toneladas), Japón (3 toneladas) y Corea del Sur (2 toneladas) (U.S. Geological Survey 2022).

Casi toda la producción de galio es utilizada en la preparación de materiales semiconductores tales como GaAs y GaN. El GaAs es utilizado en la construcción de circuitos integrados, diodos de láser, fotodetectores y celdas solares, mientras que el GaN también se emplea en diodos de láser (Moss et al. 2011). Se espera que estos usos del galio se incrementen considerablemente durante los próximos años (U.S. Department of Energy 2010). El Ga metálico mismo es utilizado en termómetros de alta temperatura y en la confección de espejos de alta calidad (Moss et al. 2011).

3.1.5. Hafnio

El hafnio es un metal de coloración gris-azulada y en sus propiedades químicas se asemeja fuertemente al zirconio, razón por la cual la separación de ambos metales resulta dificultosa. Su punto de fusión es sumamente elevado ($2197^\circ C$), propiedad que lo hace sumamente apto para varias de sus aplicaciones principales. Es extremadamente resistente a la corrosión a temperaturas ordinarias, seguramente porque la formación superficial del HfO_2 lo pasiva. Sin embargo, reacciona fácilmente, en caliente con O_2 , H_2 , C, S y los halógenos. Su reacción con el N_2 , para generar HfN , es particularmente violenta. No se disuelve fácilmente en ácidos minerales y tampoco en soluciones alcalinas, frías o calientes. Se lo obtiene a partir de minerales de zirconio, algunos de los cuales pueden contener hasta un 7% de Hf. La separación, que es dificultosa, generalmente se realiza por extracción con solventes a partir de mezclas de $ZrCl_4$ y $HfCl_4$ o por procedimientos de intercambio iónico (Heslop y Jones 1976).

No existen datos muy fehacientes sobre la producción mundial de hafnio, aunque se estima que, en total, estaría en el orden de las 100 toneladas anuales (Moss et al. 2011). De acuerdo a datos proporcionados por el U.S. Geological Survey (2022), sobre minerales concentrados de zirconio (que contienen una muy baja concentración de hafnio), durante 2021 los principales productores de estos minerales fueron: Australia (400 toneladas), Sudáfrica (270 toneladas), China (140 toneladas) y Mozambique (110 toneladas).

Actualmente, los principales usos del hafnio se ubican en la industria aeroespacial como componente de super-aleaciones basadas en níquel, así como en barras de control para reactores nucleares, aprovechando su excelente resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas y a su capacidad de absorción de neutrones. También se lo utiliza en la fabricación de cerámicos de alta temperatura y se han hecho interesantes ensayos para utilizarlo en algunos sistemas de semiconductores para computadoras (Moss et al. 2011).

3.1.6. Indio

El indio es un metal relativamente blando, de color plateado brillante. Tiene un punto de ebullición relativamente bajo (156°C) y su punto de fusión es de 2097°C . Se encuentra generalmente asociado al zinc en la blenda, en concentraciones que raramente superan el 0,1%. Se lo suele separar del Zn(II) en solución por agregado de polvo de zinc y luego se lo purifica electrolíticamente. Su comportamiento químico general es similar al del Al y el Ga, difiriendo de ellos en que se mantiene insoluble en soluciones alcalinas calientes (Heslop y Jones 1976).

Durante 2021 los principales productores del metal fueron China (530 toneladas), Corea del Sur (200 toneladas), Canadá (60 toneladas) Japón (60 toneladas) y Francia (35 toneladas). Entre los países latinoamericanos cabe mencionar que Perú produjo 10 toneladas (U.S. Geological Survey 2022).

La aplicación dominante en la actualidad es la obtención de In_2O_3 , utilizado como revestimiento en la construcción de pantallas planas. Asimismo, es utilizado en la preparación de aleaciones especiales, entre otras en barras de control de reactores nucleares, así como en la preparación de películas delgadas para pantallas de cristales líquidos. También se lo utiliza en la construcción de componentes eléctricos y semiconductores para diodos de láser y en sistemas de protección catódica (Moss et al 2011). Recientemente, también se iniciado la utilización de películas delgadas de diseleniuro de Cu/In/Ga, conteniendo un 28% de indio para su utilización en la preparación de sistemas fotovoltaicos captadores de luz solar. Asimismo, es utilizado en la preparación del óxido de indio/estaño, que tiene diversas aplicaciones en el campo de la electrónica (U.S. Department of Energy 2010).

3.1.7. Litio

El litio es el metal más liviano del Sistema Periódico de los elementos y el más liviano de los metales alcalinos. Los minerales más importantes y

explotables de litio son el espodumeno, la epidolita, la petalita y la ambligonita, pero en la actualidad la mayoría del litio se obtiene por extracción de los depósitos de sales de litio existentes en salares. Los Andes Centrales de América del Sur contienen la mayor concentración de litio en salmueras a escala planetaria. En el llamado “Triángulo del Litio”, la región cordillerana que abarca los salares de la Puna (Argentina), Uyuni (Bolivia) y Antofagasta (Chile) se encuentran más del 70% de las reservas mundiales. (Alonso 2017, 2018; Calvo 2017). El metal puro se obtiene por electrólisis de una mezcla fundida de LiCl/KCl (52% del primero y 48% del segundo, mezcla eutéctica que funde a los 352°C). Es un metal plateado y liviano y el más liviano de todos los elementos sólidos (densidad = 0,534 g/mL) y posee el mayor punto de fusión (180,5°C) y la mayor temperatura de ebullición (1326°C), entre todos los metales alcalinos, presentando así el al mayor rango de estado líquido entre todos ellos. El hidruro de litio, LiH, se obtiene fácilmente haciendo reaccionar los dos elementos a temperaturas de unos 600°C. Asimismo, por combustión directa del metal con O₂ se obtiene el correspondiente óxido, Li₂O, cuya disolución en agua permite obtener el respectivo hidróxido, Li(OH). Forma también fácilmente los cuatro haluros simples, haciendo reaccionar por ej., Li(OH) o Li₂CO₃ con los diferentes hidrácidos de los halógenos. Por otra parte, el nitruro de litio, Li₃N, es el único nitruro de un metal alcalino que puede ser obtenido por reacción directa del metal caliente con N₂ gaseoso. Como los otros metales de su grupo el litio también se disuelve fácilmente en amoníaco líquido generando las conocidas y ampliamente discutidas soluciones de coloración azul. También es interesante recordar que en su comportamiento químico general el Li(I) muestra fuertes similitudes a las del Mg(II) (las llamadas “relaciones en diagonal”; Baran 2017b; Heslop y Jones 1976).

Australia, que en 2021 fue el mayor productor mundial de minerales de litio (55.000 toneladas), es el único país que lo explota de minerales, especialmente espodumeno y, en menor medida, lepidolita. Los otros tres países con mayores aportes, Chile (26.000 toneladas), China (14.000 toneladas) y Argentina (6.200 toneladas), lo obtienen a partir de sus depósitos en salares, aunque China también ha abierto la explotación a partir de una de sus reservas minerales. Menores contribuciones provienen en este momento de Brasil, Portugal, EEUU de NA y Zimbawe (U.S. Geological Survey 2022).

En este momento, la mayor parte del litio producido se utiliza en la fabricación de baterías para diversas aplicaciones, incluidos los automóviles eléctricos. También se lo emplea en la industria de los cerámicos y los vidrios y como espesantes para grasas y lubricantes (en este caso en forma de estearato o 12-hidroxi-estearato de litio). También son importantes las aleaciones de Al/Li, muy utilizadas en la industria aeronáutica y aéreo-espacial y recientemente también han despertado mucho interés las aleaciones Mg/Li cuyo consumo por

parte de la industria automotriz se ha incrementado notablemente en años recientes. Por otra parte, el litio, tanto ${}^6\text{Li}$ como ${}^7\text{Li}$, se ha convertido en un elemento estratégico en la tecnología nuclear. Asimismo, en las modernas tecnologías ópticas ha ganado importancia creciente el LiNbO_3 . Tampoco debe olvidarse que durante la obtención electrolítica de aluminio (proceso Hall-Héroult) el agregado de pequeñas cantidades de LiF (1-3%) reduce apreciablemente la temperatura de fusión del electrolito, aumenta su conductividad eléctrica, disminuye su viscosidad y reduce su tensión de vapor. Varias sales de litio, y en particular el Li_2CO_3 , se vienen usando exitosamente como fármacos en los tratamientos de manías depresivas y otros desórdenes. Todas estas aplicaciones del litio, y algunas otras, fueron detalladamente resumidas en dos publicaciones recientes (Alonso 2018; Baran 2017a).

3.1.8. Molibdeno

El molibdeno es un metal de color plateado muy duro y resistente y con uno de los puntos de fusión más elevados entre los metales (2617°C). Usualmente, se lo extrae de la molibdenita, MoS_2 . Los concentrados del sulfuro, obtenidos por procesos de flotación, se convierten en MoO_3 por tostación que puede purificarse por sublimación o ser transformado en molibdato de amonio por tratamiento con amoníaco. Tratando el óxido o el molibdato con H_2 a unos 800°C se obtiene polvo de molibdeno. El metal, en su forma masiva, puede obtenerse calentando el polvo con H_2 a presión y temperaturas por encima de 2000°C . El metal reacciona con F_2 a temperatura ambiente, pero el ataque por cloro o bromo ocurre solo a temperaturas por encima de los 300°C . No es atacado por HF , HCl o H_2SO_4 , en cambio es atacado rápidamente por agentes oxidantes fundidos tales como Na_2O_2 , KClO_3 o NaNO_3 (Heslop y Jones 1976).

Según estadísticas recientes, los principales países productores durante 2021 fueron China (130.000 toneladas), EEUU de NA (48.000 toneladas), Chile (51.000 toneladas), Perú (32.000 toneladas) y México (18.000 toneladas) (U.S. Geological Survey 2022).

Debido a que se trata de un metal altamente refractario es utilizado principalmente como agente de aleaciones en aceros, hierro fundido, y superaleaciones para reforzar su dureza, tenacidad y resistencia a la corrosión. Para obtener esas propiedades metalúrgicas deseadas, el Mo principalmente en forma de MoO_3 o ferromolibdeno, se combina con Cr, Mn, Ni, W, Nb y otros metales. La versatilidad del Mo en exaltar una gran variedad de propiedades en las aleaciones que lo contienen le han dado un papel central en la tecnología contemporánea que requiere continuamente de materiales adecuados para trabajar en condiciones de tensión, temperaturas elevadas y entornos altamente

corrosivos. En las nuevas tecnologías energéticas el Mo es utilizado en aleaciones de aceros inoxidable para diferentes componentes de reactores nucleares y en la preparación de aceros especiales (a base de Mo/Ni) requeridos para la construcción de las paletas de turbinas eólicas (Moss et al. 2011).

3.1.9. Niobio

El niobio es un elemento poco abundante en la naturaleza y, generalmente, aparece asociado al tantalio. Una de las fuentes para su extracción es un mineral que es un niobato y tantalato mixto de hierro y manganeso, $(\text{Mn,Fe})(\text{Nb,Ta},\text{O}_3)_2$ que se llama columbita cuando contiene más Nb que Ta o tantalita cuando contiene más Ta. Otra fuente del metal son los pirocloros que son oxo-hidróxidos fluorados complejos que además de Nb y Ta suelen contener otros metales (Ca, U, Y, Ti, Ce, Ba, etc.). Los minerales generalmente son tratados con HCl en caliente durante un período prolongado, llevando al Nb y al Ta a solución. Los dos metales pueden luego ser separados por un procedimiento de extracción por solventes. Una vez separadas las fases orgánicas conteniendo a cada uno de los elementos, el Nb se precipita como NbOF_3 , se separa, se seca y se calcina para llevarlo a Nb_2O_5 . El metal se puede obtener reduciendo el pentóxido con carbono o al NbCl_5 con sodio. Es un metal dúctil de color grisáceo, con un punto de fusión relativamente elevado (2467°C). Reacciona con todos los halógenos en caliente generando los respectivos pentahaluros, NbX_5 . No se disuelve fácilmente en ácidos minerales pero puede ser llevado fácilmente a solución, en forma de fluorocomplejos, usando mezclas calientes de HF/HNO_3 . Sorpresivamente, se disuelve bien en álcalis fundidos, liberando H_2 y formando niobatos. A temperaturas elevadas reacciona con el N_2 , generando NbN, un nitruro muy duro y estable (Heslop y Jones 1976).

El principal productor mundial de niobio es Brasil, que posee los dos depósitos más grandes de pirocloros del Mundo, en Araxá y Catalão, y produjo 66.000 toneladas de Nb en 2021. El segundo productor del metal es Canadá con 7.400 toneladas. Brasil exporta su producción especialmente a China, los Países Bajos y Corea del Sur (U.S. Mineralogical Survey 2022).

Debido a sus características físicas y químicas, el Nb se emplea fundamentalmente en la industria de los aceros como una superaleación en forma de ferro-niobio. También se utilizan frecuentemente superaleaciones basadas en Nb/Ni/Fe y Nb/Co/Fe. Estas aleaciones se utilizan en la construcción de reactores nucleares, en la construcción de cohetes y otro material aeronáutico así como en equipamientos que trabajan a temperaturas elevadas y en la industria electrónica. En combinación con estaño y titanio también se lo está empleando en imanes superconductores (Moss et al. 2011).

3.1.10. Níquel

En la naturaleza el níquel existe generalmente en forma de sulfuros, cuya tostación genera NiO. El metal puro se obtiene por el llamado proceso de Mond. En el mismo, primeramente se reduce al óxido con gas de agua y el metal impuro así generado se transforma en el tetracarbonilo volátil, Ni(CO)₄, tratándolo con CO a una temperatura de unos 60°C. La descomposición del tetracarbonilo a 180°C produce, finalmente, el metal muy puro. El mismo tiene un brillo plateado característico y funde a los 1455°C. El calentamiento del metal al aire o con vapor de agua sobrecalentado conduce a la formación de NiO. Tratando Ni con Cl₂, Br₂ o I₂ se obtienen los correspondientes dihaluros, NiX₂. Estos dihaluros se disuelven fácilmente en medio alcalino generando Ni(OH)₂, cuyo tratamiento con ácidos minerales permite obtener diversas sales de Ni(II). El NiF₂ se puede obtener por tratamiento de los dihaluros NiX₂ con HF. El calentamiento del metal con NH₃ a temperaturas del orden de los 450°C produce el nitruro Ni₃N. Por otra parte, el Ni(II) forma una gran variedad de complejos de coordinación, tanto con ligandos orgánicos como inorgánicos (Heslop y Jones 1976).

Hay una gran variedad de países productores de este metal, y en cantidades ciertamente importantes. Durante 2021 los principales productores fueron: Indonesia (1.000.000 toneladas), Filipinas (370.000 toneladas), Rusia (250.000 toneladas), Nueva Caledonia (190.000 toneladas), Australia (160.000 toneladas), Canadá (130.000 toneladas), China (120.000 toneladas) y Brasil (100.000 toneladas) (U.S. Mineralogical Survey 2022).

El Ni es utilizado tanto en forma del metal puro, en forma de polvo o como ferro-níquel. La mayoría de la producción mundial es utilizada en la preparación de aceros y superaleaciones. Estas aleaciones son utilizadas primordialmente por su alta resistencia a la corrosión. La industria aéreo-espacial es una de las que más utiliza estos materiales. También se los utiliza en turbinas, reactores nucleares y plantas de generación eléctrica, así como en la construcción de las paletas para molinos de viento en la generación de energía eólica (Moss et al. 2011).

3.1.11. Plata

Naturalmente la plata suele encontrarse en forma nativa, pero en algunas regiones también en forma de argentita, Ag₂S o pirargirita, Ag₃SbS₃. La plata metálica, tanto la nativa, como la que está presente en sus sulfuros, puede extraerse fácilmente del mineral por cianuración. En este proceso se forma el

complejo $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ del cual el metal puede ser precipitado por agregado de zinc metálico. Presenta un color bien característico, es muy dúctil y maleable y un excelente conductor del calor y la electricidad y su punto de fusión es de 962°C . Se disuelve rápidamente en ácido nítrico generando AgNO_3 cuyo tratamiento en medio alcalino acuoso produce Ag_2O . Este óxido tratado con una solución acuosa de HF permite obtener AgF. Los otros tres haluros se obtienen fácilmente a partir de soluciones de sales de Ag(I) por agregado de los respectivos iones haluro (Cl^- , Br^- o I^-). El calentamiento del metal con azufre produce el sulfuro Ag_2S (Heslop y Jones 1976).

Numerosos países son importantes productores del elemento, entre ellos cuatro países sudamericanos: Perú, que por su producción de 3.000 toneladas se ubica como tercer productor mundial, Chile (1.600 toneladas), Bolivia (1.000 toneladas) y Argentina (800 toneladas). El principal productor durante 2021 fue México (5.600 toneladas), seguido por China (3.400 toneladas), Australia (1.300 toneladas), Rusia (1.300 toneladas), Polonia (1.300 toneladas) y los EEUU de NA (1.000 toneladas) (U.S. Mineralogical Survey 2022).

Las aplicaciones industriales más importantes de la plata que básicamente aprovechan su alta reflectividad óptica y su buena conductividad térmica y eléctrica, están relacionadas a la construcción de espejos, convertidores catalíticos, celdas solares, productos eléctricos y electrónicos, así como algunas aleaciones especiales (Moss et al. 2011).

3.1.12. Selenio

El selenio pertenece al grupo de los calcógenos y, en general, su química muestra fuertes analogías con la de sus congéneres azufre y telurio. Su nombre le fue dado por *Selene*, la personificación griega de la luna y con el correr del tiempo se ha visto que muy pocas veces el nombre de un elemento fue tan bien elegido ya que al igual que el cuerpo celeste que le dio nombre, el elemento nos muestra dos caras: una oscura, la otra brillante. Por un lado, es un tóxico poderoso y por el otro se ha revelado como un bioelemento esencial, sin el cual no sobreviviríamos (Baran 1995, 1997). El elemento ocurre en cantidades muy pequeñas en diverso tipo de sulfuros, especialmente en los de hierro, cobre y plomo. Es común que se lo recupere de los polvos volátiles que pueden recogerse durante la tostación de esos sulfuros, o bien de los barros de las cámaras de plomo utilizadas en la fabricación de H_2SO_4 o de los barros anódicos que quedan durante el refinado electrolítico de cobre. En todos los casos, estos productos se tratan con soluciones de KCN, lo que lleva a la formación de KCNSe y por agregado de HCl a esas soluciones se logra la precipitación del selenio elemental. Es interesante mencionar que el Se se presenta en al menos seis formas

alotrópicas, las tres formas rojas (α -Se, β -Se y γ -Se) son termodinámicamente inestables y consisten en anillos Se_8 , similares a los presentes en el α -S o azufre amarillo, mientras que la forma más estable es el llamado Se-gris, que posee características “metálicas” y una estructura en cadenas helicoidales. Se conocen además formas amorfas y vítreas. Al igual que el azufre, el selenio genera una gran cantidad de óxidos y haluros de variadas estequiometrías, por ejemplo, SeO_2 , SeO_3 , SeF_4 , SeF_6 , SeCl_4 , Se_2Cl_2 , SeBr_4 , etc., así como también oxohaluros tales como OSeF_2 , OSeCl_2 , O_2SeF_2 y OSeBr_2 y dos oxoácidos H_2SeO_3 y H_2SeO_4 (Baran 1997; Heslop y Jones 1976).

Durante 2021 los cinco principales países productores del elemento fueron China (1.100 toneladas), Japón (750 toneladas), Alemania (300 toneladas), Rusia (300 toneladas) y Bélgica 200 toneladas) (U.S. Mineralogical Survey 2022).

Una propiedad interesante del selenio gris y que lo hace adecuado para muchas de sus aplicaciones es que su conductividad eléctrica se incrementa más de 200 veces en presencia de luz. En la actualidad una cantidad importante del Se se utiliza en la industria del vidrio, para decolorar el tinte verde que dan al vidrio las impurezas de hierro. Crecientemente se lo empieza a emplear también en sistemas electrónicos y en la preparación de películas delgadas para celdas solares (p. ej. en forma del diseleniuro de indio y galio). También se utilizan diversos pigmentos basados en el sulfoseleniuro de cadmio con aplicaciones en las industrias del vidrio, del plástico y de las cerámicas (Moss et al. 2011).

3.1.13. Teluro

El teluro, al igual que el selenio, pertenece al grupo de los calcógenos y como aquél sólo se lo encuentra en bajas concentraciones en algunos sulfuros, particularmente en los de cobre. También se conocen algunas formaciones de telururos de plata (el mineral llamado hessita) y de oro (montbrayita) o de oro y plata (silvanita, calaverita). De todas maneras, la fuente principal para la obtención del elemento son los barros anódicos generados durante la refinación electrolítica de cobre. En este caso, los mismos son tratados con H_2SO_4 concentrado y luego el Te es precipitado de la solución diluida por agregado de Zn metálico. Presenta una sola forma alotrópica estable que es de color gris y que tiene una fuerte analogía estructural con el Se-gris. Al igual que sus dos análogos más livianos forma una extensa serie de haluros, entre otros, TeF_4 , TeF_6 , TeCl_4 , TeBr_2 , TeBr_4 y TeI_4 . También forma tres óxidos TeO , TeO_2 y TeO_3 y un oxoácido, H_6TeO_6 . (Heslop y Jones 1976).

Según las estadísticas más recientes del U.S. Mineralogical Survey (2022), durante 2021 los cinco mayores productores mundiales de teluro fueron China

(340 toneladas), Japón (75 toneladas), Rusia (70 toneladas), Canadá (45 toneladas) y Suecia (40 toneladas).

En las nuevas tecnologías energéticas el telurio es utilizado en la preparación de películas delgadas de telururo de cadmio, para su aplicación en paneles solares. También se lo utiliza como catalizador en la manufactura de algunas fibras sintéticas, y en la de gomas. En aleaciones con cobre o con algunos tipos de aceros, mejora las características mecánicas de los mismos (U.S. Department of Energy 2010; Moss et al. 2011).

3.1.14. Vanadio

Junto al níquel, el vanadio es el único metal de la primera serie de transición considerado como elemento crítico. Existen en la naturaleza unos 60 minerales de vanadio, aunque solo unos pocos son aprovechables para la extracción del elemento. Los dos más adecuados son la carnotita, $K(UO_2)VO_4 \cdot 1,5 H_2O$, que también es una fuente para la obtención de uranio, y la vanadinita, $Pb_5(VO_4)_3Cl$. También muchos petróleos contienen cantidades importantes de vanadio en forma de complejos porfirínicos y además, en la actualidad, una gran cantidad de vanadio se obtiene procesando residuos generados en la producción de hierro y titanio. En los procedimientos comerciales habituales la vanadinita o los residuos de vanadio son transformados en vanadato de sodio por calentamiento con NaCl. Este vanadato es extraído con agua y al ser acidificado precipita una masa rojiza de polivanadatos. Esta masa, fundida a 700 °C, genera V_2O_5 de grado técnico. También puede ser disuelta en una solución de Na_2CO_3 a partir de la cual y por agregado de una sal de amonio se logra precipitar el NH_4VO_3 el cual puede ser convertido en un pentóxido de mejor calidad por descomposición térmica. El metal se obtiene reduciendo el V_2O_5 con Ca metálico y puede ser refinado electrolíticamente. El metal muy puro puede obtenerse también utilizando el método de van Arkel y de Boer, por descomposición térmica del VI_2 . El metal tiene un brillo plateado lustroso y funde a los 1917 °C. Puede adoptar una gran variedad de estados de oxidación y hay ejemplos de compuestos de vanadio en estados de oxidación que van desde -1, hasta +5, pasando también por 0. Se conoce una gran variedad de haluros y oxohaluros del elemento, como ser VX_2 y VX_3 ($X = F, Cl, Br, I$), VF_4 , VCl_4 , VF_5 , OVX_2 y OVX_3 ($X = F, Cl, Br$), VO_2F y VO_2Cl . También forma cuatro óxidos muy característicos: V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 y VO. El V_2O_5 se disuelve fácilmente en soluciones alcalinas concentradas dando soluciones incoloras en las que en la región fuertemente alcalina, $pH > 13$, la especie predominante es el anión VO_4^{3-} . A medida que se disminuye el pH comienza a ocurrir una serie muy compleja de reacciones que inicialmente generan especies dinucleares que luego aumentan en complejidad, dependiendo del pH y de la concentración de V. Incluso en la región de pH entre 2 y 6 la especie

predominante es el anión decavanadato, $V_{10}O_{28}^{6-}$, que puede existir en varios estados de protonación. Esta es la especie de vanadio más fuertemente condensada que se conoce y está conformada por la agrupación de diez octaedros VO_6 . El vanadio también forma una gran cantidad de complejos de coordinación, tanto con ligandos orgánicos como inorgánicos, sobre todo en sus estados de oxidación V(II), V(III) y V(IV), siendo muy abundantes los derivados del catión oxidovanadio(IV), VO^{2+} . Por otra parte, existe también una gran variedad de compuestos organometálicos del elemento con diferente tipo de ligandos (Baran 2017c; Heslop y Jones 1976).

Durante 2021 los tres principales productores mundiales de vanadio fueron China (73.000 toneladas), Rusia (19.000 toneladas) y Sudáfrica (9.100 toneladas). A éstos se agrega ahora Brasil, con una producción de 6.700 toneladas, en una planta instalada recientemente (U.S. Mineralogical Survey 2022). También se sabe que Canadá, Japón, los EEUU de NA, así como Alemania y otros países europeos trabajan actualmente en forma muy activa en la recuperación de vanadio a partir de petróleos (Baran 2017). La importancia de China en el mercado de vanadio queda evidenciada claramente por el espectacular aumento de su consumo en años recientes, acrecentado sobre todo por su aumento en la producción de ferrovandio y el desarrollo de las baterías redox de flujo de vanadio. En el período 2006-2014 el consumo chino de vanadio se incrementó en un 217%, mientras que el aumento total, en el resto del mundo alcanzó apenas el 37%. Es más, en muy pocos años China se ha transformado de un fuerte exportador de vanadio en un país que ahora importa grandes cantidades, lo que ha contribuido notablemente a la alteración de sus precios internacionales (Baran 2017c).

En la industria y tecnología modernas el vanadio ha encontrado innumerables e importantes aplicaciones, siendo sin duda la más importante su participación en aleaciones metálicas. Los aceros que lo contienen presentan gran dureza y resistencia a la corrosión. La aleación de vanadio básicamente utilizada en las aplicaciones metalúrgicas es la denominada ferrovandio. Comercialmente la misma es producida por reducción de minerales de vanadio, escorias conteniendo este elemento o el llamado V_2O_5 grado técnico, en presencia de hierro, óxidos o minerales de hierro, mediante carbono, aluminio o ferrosilicio. De esta forma se obtienen aleaciones que contienen variable cantidad de vanadio (usualmente entre 35 y 80%) y la elección del reductor más adecuado está generalmente relacionada con el tipo de aleación a preparar. Un tipo muy particular de aleaciones de vanadio que ha ido ganado creciente importancia, son las empleadas en la tecnología nuclear, caracterizadas por una notable resistencia estructural, aún a temperaturas muy elevadas, junto a una muy baja sección eficaz de captura para neutrones. La aleación de referencia en este campo ha pasado a ser el sistema V-Cr-Ti conteniendo 4-5% de Cr y 4-5% de Ti. En los

últimos años se ha avanzado notablemente en el conocimiento de este material, habiéndose logrado la fabricación de láminas gruesas y delgadas y varillas, así como hilos, alambres y tubos de diversos tamaños y espesores. Por sus características fisicoquímicas generales, estas nuevas aleaciones aparecen también como adecuadas para su eventual aplicación en reactores de fusión. Otra de las aplicaciones más importantes de compuestos de vanadio es su utilización como catalizadores en diferentes procesos industriales relevantes (por ejemplo, en la síntesis del H_2SO_4 , o en la preparación de los anhídridos maleico y ftálico, en la oxidación de antraceno a antraquinona, en la polimerización de olefinas, o en reacciones de halogenación, etc.). En el campo de las nuevas tecnologías energéticas el vanadio empieza también a ocupar un papel central, a través de la utilización de las llamadas baterías redox de flujo de vanadio, que son grandes sistemas de almacenamiento de electricidad, que almacenan energía química y generan electricidad a través de un proceso redox entre iones de vanadio disueltos en el electrolito. La primera batería de este tipo fue diseñada y fabricada en Australia en 1984 y a partir de ese momento se han seguido construyendo e instalando con notable éxito en diferentes lugares del mundo (Tailandia, Japón, China, EEUU de NA y Austria, entre otros) (Baran 2017c).

3.1.15. Metales lantánidos

Los metales lantánidos (símbolo general Ln), muchas veces llamados incorrectamente tierras raras, están ubicados en el sexto período de la Tabla Periódica y tienen en común la presencia del orbital $6s^2$ y cantidades crecientes de electrones 4f. Comprenden a los elementos que van del ${}_{57}\text{La}$ al ${}_{71}\text{Lu}$ y entre ellos suele incluirse también al escandio y al itrio, que usualmente se encuentran asociados con estos elementos en la naturaleza. Todos ellos tienen propiedades químicas muy similares, lo que dificulta enormemente su separación (Baran 2016) y esas muy pequeñas diferencias se asocian a la llamada “contracción de los lantánidos”, la que se origina en el hecho que por cada protón adicional en el núcleo el electrón correspondiente ocupa una orbital 4f la que es muy difusa para apantallar efectivamente al núcleo, eso hace que la atracción nuclear aumenta constantemente con el aumento de Z. Los lantánidos más livianos generalmente se extraen de la monazita, un fosfato complejo de Th/Ce/Nd/La, el europio se encuentra frecuentemente asociado con minerales alcalino-térreos en forma de Eu(II) y los lantánidos más pesados se extraen de la xenotima, YPO_4 , de la cual también se obtiene el itrio, o de la gadolinita, $\text{FeBe}_2\text{Y}_2\text{Si}_{10}$. Los minerales generalmente se solubilizan por tratamiento inicial enérgico con H_2SO_4 y luego se fracciona la solución resultante de diferentes maneras para encarar la recuperación de los elementos. Históricamente, estos fueron separados por cristalización fraccionada de diversas de sus sales, pero en los procesos industriales actuales la separación se efectúa mediante el uso de resinas de

intercambio iónico o por medio de extracción con solventes. El estado de oxidación típico de todos los lantánidos es Ln(III), aunque para el Eu, y en menor medida para Sm e Yb, también es importante el estado de oxidación +2, mientras que para el cerio es importante el +4. Todos ellos se comportan como elementos metálicos típicos. Reaccionan con O₂ en caliente para dar Ln₂O₃ y con los halógenos LnX₃. Se disuelven bien en ácidos minerales con liberación de H₂ y generando las correspondientes sales de Ln(III). Forman boruros, carburos y nitruros a altas temperaturas por reacción directa. Forman complejos de coordinación con diverso tipo de ligandos, siendo especialmente estables aquellos que forman con ligandos quelantes a través de átomos de oxígeno (Heslop y Jones 1976; Moeller, 1963). Los siguientes de estos metales, que han ido ganado importancia creciente hasta ser considerados críticos o estratégicos para el desarrollo de nuevas tecnologías energéticas son: ⁵⁷La, ⁵⁸Ce, ⁵⁹Pr, ⁶⁰Nd, ⁶²Sm, ⁶³Eu, ⁶⁵Tb, ⁶⁶Dy, e ³⁹Y.

Los principales productores mundiales de los óxidos Ln₂O₃ durante 2021 fueron China (168.000 toneladas), EEUU de NA (43.000 toneladas), Burundi (26.000 toneladas), Australia (22.000 toneladas), Tailandia (8.000 toneladas y Madagascar (3.200 toneladas). En Sudamérica el único país que produce óxidos de estos elementos es Brasil, que produjo 500 toneladas) (U.S. Mineralogical Survey 2022).

Los metales lantánidos han encontrado, durante los últimos años, una gran variedad de aplicaciones, muchas de ellas relacionadas a las nuevas tecnologías energéticas.

El **lantano** ya se emplea en las llamadas baterías NiMH, tanto en forma metálica de alta pureza, como en forma de *mischmetal* (una combinación de La, Ce, Nd y Pr) y estas baterías se utilizan corrientemente en vehículos eléctricos híbridos. El La también se utiliza como fósforo luminoso en bulbos de luz fluorescente. También el cerio tiene las mismas aplicaciones, en la construcción de baterías, pero no en el caso de la luz fluorescente, donde no puede reemplazar al La.

El **praseodimio** suele ser uno de los componentes minoritarios del *mischmetal* de las baterías de NiMH. También puede sustituir parcialmente al Nd en imanes permanentes del tipo NdFeB. Esta sustitución puede permitir aumentar la fuerza del campo magnético, en los casos que al imán se agrega también una pequeña fracción de disprosio, para aumentar su desempeño en un mayor rango de temperaturas.

El **neodimio** es también un componente del *mischmetal* en las baterías NiMH, pero su uso principal está actualmente en la construcción de imanes de

alto campo utilizado en las turbinas de los molinos de viento y en los motores de vehículos eléctricos. Imanes de menor tamaño conteniendo Nd se utilizan en micrófonos, amplificadores de sonido y discos duros de computadoras. El Nd también es utilizado en las pantallas de televisión y en lámparas fluorescentes. En algunos casos también se lo utiliza como colorante en esmaltes y algunas de sus sales han encontrado aplicación como catalizadores en reacciones de polimerización. Recientemente también ha habido algunas experiencias para incorporar al **samario** en la construcción de imanes permanentes, por ej. de SmCo, aunque todavía no ha habido grandes avances con los mismos y sus posibles aplicaciones.

En el caso del **europio** se han encontrado excelentes resultados al combinar fósforos de Eu con sus análogos de **terbio** en la generación de luz blanca en bulbos de luz fluorescente y es un componente principal de los llamados tubos fluorescentes T5 y T8, y también es utilizado en pantallas de televisión y en pantallas de cristales líquidos. El Tb también ha sido utilizado como aditivo en los imanes permanentes de Nd-Fe-B. También el **disproso** se utiliza en bajas cantidades en la construcción de imanes, y es crucial para imanes que puedan operar a temperaturas elevadas, especialmente en motores de vehículos. Otras aplicaciones del Dy son su presencia en algunos tipos de barras de control en reactores nucleares y, en combinación con V y otros elementos, se lo usa en la fabricación de materiales láser.

El **itrio** es un componente clave en la fabricación de algunos tipos especiales de luces fluorescentes, también se lo utiliza en pantallas de televisión. En algunos casos, se ha recurrido al Y para producir aleaciones estructurales de Mg y Al, a los que da mayor dureza y estabilidad (U.S. Department of Energy 2010; Moss et al. 2011).

4. Resumen de resultados

En la Tabla 2 se presenta una síntesis de las aplicaciones de los diferentes metales discutidos en las nuevas tecnologías energéticas (Moss et al. 2011). En esta Tabla se han incluido también como un apartado separado las aleaciones especiales que poseen una variedad de propiedades y que pueden ser aplicadas en diversas de las tecnologías discutidas.

Cabe destacar que algunos de los elementos mencionados en la Tabla 2 también se utilizan en tecnologías relacionadas con las energéticas, como fuera discutido en los apartados anteriores, por ejemplo en sistemas de iluminación y luminotecnica, televisión, tecnologías láser, y una variedad de sistemas

electrónicos, por lo que también quedan indirectamente relacionados con las tecnologías presentadas en la Tabla.

	Cd	Co	Sn	Ga	Hf	In	Li	Mo	Nb	Ni	Ag	Se	Te	V	Ln
Solar FV	M	B	B	A		M	B			B		M	A		B
Termosolar		B		A		M	B	M		M	M	M			B
Bioenergía	B	B		B	B					B		B	B		B
Nuclear	B	B		B	M		M	M	B	M				M	B
Eólica	B	B		B	B	B		M		M		B	B		A
Baterías	A	A					A			A				M	A
Aleaciones		M	M		A		A	A	A	A	B		A	A	

Tabla 2. Síntesis del requerimiento de metales crítico/estratégicos en las nuevas tecnologías energéticas (A: alto, M: moderado, B: bajo).

5. Minerales y metales crítico/estratégicos: perspectivas y oportunidades para la República Argentina

Los resultados de largos años de exploración geológica-minera indican que nuestro país cuenta con un amplio potencial de elementos críticos. Sin embargo se requieren inversiones para poner en valor, estandarizar y elaborar críticamente todos los datos disponibles. Asimismo, es imperativo jerarquizar dichos minerales en las agendas públicas e incentivar su exploración. La potencialidad en recursos secundarios es muy difícil de estimar dada la falta de datos sobre generación y reciclaje de chatarra industrial, baterías y otros productos desechados. Por otra parte, en un contexto de crecientes exigencias socio-ambientales y persistente conflictividad, lograr una gestión sostenible, tanto de los minerales críticos como de los no críticos, implica superar el modelo “extractivista” (exportación de commodities). Para ello es esencial comenzar a transformar los vínculos entre el sector minero, el sistema científico-tecnológico, el entramado productivo local y las comunidades, como también las formas de tomar decisiones estratégicas sobre su utilización (Murguía 2022). Todo esto es lo que podría llamarse desarrollar una minería inteligente, apuntando a lograr una cadena de suministro sustentable de materiales, con la vista puesta también en materia de desarrollo y la lucha contra el cambio climático. Según el Banco Mundial, las principales líneas de acción deben centrarse en datos geológicos sólidos, buen gobierno y buena gestión medio-ambiental, así como inversión tecnológica para reducir la huella de carbono del sector minero, planificación a nivel paisaje y resiliencia y adaptación climática (Zappettini 2021).

En nuestro país todavía no existen pautas muy claras y bien definidas en torno a estos aspectos. El Código Minero vigente establece que el Poder Ejecutivo Nacional clasificará las sustancias minerales estratégicas, conforme lo establece el artículo 354: “Art. 354. El Poder Ejecutivo Nacional, a propuesta conjunta de los Ministerios de Defensa y de Economía y Obras y Servicios Públicos y en coordinación con las autoridades superiores de las Fuerzas Armadas, clasificará periódicamente las sustancias minerales estratégicas, a los fines señalados en el presente Código”. Por otra parte, el Decreto 703/2018 establece los lineamientos y las prioridades estratégicas de la política de Defensa en relación a sus recursos estratégicos, priorizando el deber de ser preservados para garantizar el desarrollo de la Nación y la libertad de sus habitantes; y a los fines de garantizar la integridad territorial. Asimismo, hace expresa mención de los riesgos actuales en la competencia por recursos estratégicos, resaltando que el resguardo de la soberanía sobre los recursos naturales de la Nación configura una problemática de interés creciente; por lo cual la política de Defensa se manifiesta en su obligación de fortalecer su capacidad de ejercer una vigilancia y control efectivo sobre los espacios geográficos con reservas de recursos estratégicos (Zappettini 2021).

De todos los elementos críticos analizados en este trabajo, Argentina actualmente sólo produce litio. Y, si bien no se trata de un elemento crítico, también se ubica entre los principales exportadores de boratos (U.S. Mineralogical Survey 2022), también obtenidos en la Puna. Por otra parte, existen antecedentes históricos de la explotación de minerales de tantalio, wolframio y niobio en varias provincias argentinas (San Luis, Córdoba, La Rioja, Catamarca y Mendoza) (Murguía 2022), así como de tierras raras y torio en Valle Fértil (San Juan) (Zappettini 2022).

Se hace pues evidente que el país debería fijar prioridades en torno a materiales y metales crítico/estratégicos tanto para nuestro país como para el mercado mundial y establecer una metodología para empezar con su explotación. Esto requiere la coordinación adecuada de varios aspectos y políticas: 1) analizar la disponibilidad geológica de los recursos de interés; 2) encontrados los recursos, saber si estamos en condiciones de extraerlos y, eventualmente procesarlos; 3) estar seguros de que tanto la extracción como el procesamiento pueda ser realizado de manera ambiental y socialmente responsable; 4) garantizar que existan acciones políticas y gubernamentales que garanticen todo lo antedicho; 5) un análisis político-económico claro y pormenorizado de los esquemas producción/exportación/importación, riesgos geopolíticos y contextos internacionales (Zappettini 2021). Asimismo, debería irse apuntando paulatinamente a una política ordenada y científicamente controlada, sobre la recuperación de material crítico a partir del procesamiento adecuado de desechos industriales, o de depósitos mineros en explotaciones mineras ya clausuradas.

De esta manera, y aunque sea muy lentamente, el país podría comenzar a entrar en la producción de materiales cuya demanda a nivel mundial seguramente va a ir incrementándose y aumentando fuertemente durante las próximas décadas.

Según datos recientes publicados por la Secretaría de Minería dependiente del Ministerio de Desarrollo Productivo, existen en el país reservas importantes de algunos metales críticos (y no críticos), susceptibles de ser explotados en el mediano plazo. Estos elementos son: cobalto, cobre, cromo, manganeso, níquel zinc y tierras raras. Existe ya una incipiente producción de minerales de zinc en la provincia de Jujuy (Aguilar y Pirquitas) y también hay explotación de oro y plata en diversas regiones del país (San Juan, Santa Cruz, Catamarca, Jujuy). Asimismo, aparece como destacable que el país podría tener reservas importantes de elementos lantánidos (tierras raras), habiéndose localizado depósitos de interés en el Distrito Rangel (Córdoba), en Valle Fértil (San Juan), en Jasimampa (Santiago del Estero), en Ra, Isis, Osiris (Jujuy) pero principalmente en Rodeo de los Molles (San Luis). En 2011 la empresa canadiense Wealth Minerals realizó un importante estudio en esa región minera la que aparece como muy promisorio para su explotación, pero la misma finalmente parece no haberse concretado. Asimismo, hay referencias de la existencia de tierras raras en depósitos arcillosos de la zona de Barker (Prov. de Buenos Aires) y aún en la Plataforma Continental Argentina (Zappettini 2022).

Por otra parte, también sería muy valioso encarar la reactivación de los yacimientos uraníferos de Mendoza y Chubut, los que dejaron de operar desde 1997, por lo que actualmente las tres centrales nucleares de nuestro país funcionan con materia prima importada. Esta potencial reactivación podría sustituir las importaciones de uranio y derivados, necesarios para todas las actividades de producción, investigación y desarrollo de tecnología nuclear (Murguía 2022).

Referencias

- Alonso RN (2017) Depósitos de litio en salares de Argentina. En: Baran EJ (ed.) Litio. Un recurso natural estratégico. Publicación Científica N° 12, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, pp. 53-72.
- Alonso RN (2018) Litio. El metal de los salares andinos. Mundo Editorial, Salta, pp.1-119.
- Baran EJ (1995) Química Bioinorgánica, McGraw-Hill Interamericana de España S.A., Madrid, pp. 1-321.
- Baran EJ (1997) Selenio: La importancia de un elemento traza esencial. Ciencia & Investigación, 50:39-44.
- Baran EJ (2016) La fascinante historia del descubrimiento de las tierras raras. Anales de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina), 68:85-105.
- Baran EJ (ed.) (2017a) Litio. Un recurso natural estratégico. Publicación Científica N° 12, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina), pp. 1-240.
- Baran EJ (2017b) Aspectos básicos de la química del litio. En: Baran EJ (ed.) Litio. Un recurso natural estratégico. Publicación Científica N° 12, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina), pp. 89-101.

- Baran EJ (2017c) Vanadio: Un nuevo elemento estratégico? *Anales de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina)*, 69:84-114.
- Baran EJ (2018) Cobalto: Un elemento crítico y estratégico. *Anales de la Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales (Argentina)*, 70:77-106.
- Calvo EJ (2017) Procesos de extracción de litio de sus depósitos en salares argentinos. En: Baran EJ (ed.) *Litio. Un recurso natural estratégico. Publicación Científica N° 12, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina)*, pp. 73-87.
- Colombo A (2020) Metales críticos, actores centrales para la generación de energías verdes. *Panorama Minero (Argentina)*, 487:14-20 (https://issuu.com/diegocasale/docs/panorama_minero_ed_487).
- Cukierman AL (2016) Generación de bioenergía mediante procesos termoquímicos de conversión de biomasa. En: Laborde MA, Williams RJJ (eds.), *Energías renovables derivadas del aprovechamiento de aguas, vientos y biomasa. Publicación Científica N° 9, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina)*, pp. 56-80.
- Haissinsky M (1964) *Nuclear chemistry and its applications*, Addison Wesley, Reading (MA), pp. 1-834.
- Heslop RB, Jones H (1976) *Inorganic Chemistry. A guide to advanced study*, Elsevier, Amsterdam, pp. 1-830.
- Huang D, Zhou H, Lin L (2012) Biodiesel: an alternative to conventional fuel. *Energy Procedia*, 16C:1874-1885.
- Locatelli G, Mancini M, Todeschini, N (2013) Generation IV nuclear reactors: Current status and future prospects. *Energy Policy*, 61:1503-1520.
- Matto H, Foieri F (2016) Energía eólica: Aspectos generales y lineamientos para el desarrollo de proyectos. En: Laborde MA, Williams RJJ (eds.) *Energías renovables derivadas del aprovechamiento de aguas, vientos y biomasa. Publicación Científica N° 9, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina)*, pp. 35-55.
- McKendry P (2002) Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies. *Bioresource Technologies*, 83:47-54.
- Medina Ramírez IE, Chávez V NA, Jáuregui Rincón J (2012) Biodiesel: Un combustible renovable. *Investigación y Ciencia*, 20:62-70.
- Moeller T (1963) *The chemistry of the lanthanides*. Rheinhold Publishing Corporation, New York, pp. 1-117.
- Moss RL, Tzimas E, Kara H, Willis P, Kooroshy J (2011) *Critical Metals in Strategic Energy Technologies*. Publications Office of the European Union, Luxembourg, pp. 1-164.
- Murguía D (2022) *Minerales y materias primas críticas: potencial y oportunidades para Argentina. Visión de Futuro (Universidad Nacional de Misiones, Argentina)*, 26:81-104.
- Plá J, Pérez MD, Durán JC (2016) Energía solar fotovoltaica. En: Laborde MA, Williams RJJ (eds.) *Energías renovables derivadas del aprovechamiento de aguas, vientos y biomasa. Publicación Científica N° 9, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina)*, pp. 3-37.
- Pioro IL (2016) *Handbook of generation IV nuclear reactors*. Woodhead Publishing Series in Energy, N° 103. Elsevier, Amsterdam, pp. 1-940.
- Placco C, Saravia L (2016) Generación de energía eléctrica solar térmica. En: Laborde MA, Williams RJJ (eds.) *Energías renovables derivadas del aprovechamiento de aguas, vientos y biomasa. Publicación Científica N° 9, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina)*, pp. 38-57.
- U.S. Department of Energy (2010), *Critical Materials Strategy*, Washington DC, pp. 1-166.
- U.S. Geological Survey (2022) (U.S. Department of Interior), *Minerals Yearbook*.
- Walz R, Bodenheimer M, Gandenberger C (2016). *Kritikalität und Positionalität. Was ist kritisch für wen – und weshalb?* En: Exner A, Held M, Kümmerer K (eds.) *Kritische Metallen in der grossen Transformation*, Springer, Berlin/Heidelberg, pp. 1-360.
- Watari T, Nansai K, Nakajima K (2020) Review of critical metal dynamics to 2050 for 48 elements. *Resources, Conservation & Recycling* 155:104669.
- Zappettini EO (2021) *Minerales y metales críticos y estratégicos. Análisis de situación y metodología de clasificación para la República Argentina. Recursos Minerales (Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino, Serie Contribuciones Técnicas)*, 45:1-19.
- Zappettini EO (2022) *Elementos de las Tierras Raras. Panorama General y Evaluación del Potencial en la República Argentina. Recursos Minerales (Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino. Serie Contribuciones Técnicas)*, 48:1-95.



INNOVACIÓN TECNOLÓGICA PARA VALORIZAR EL GLICEROL EN ENTORNO DE UNA BIORREFINERÍA

*Ezequiel H. Promancio, Fernando E. Tuler, Raúl A. Comelli**

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica “Ing. José Miguel Parera” – INCAPE (UNL – CONICET). Centro Científico Tecnológico-CONICET-Santa Fe, Colectora Ruta Nac. N° 168, km 0, Paraje El Pozo, 3000 Santa Fe, Argentina.

*Autor de correspondencia: rcomelli@fiq.unl.edu.ar

Palabras clave

*Glicerol
Glicoles
Dihidroxiacetona
Ácido láctico
Hidrógeno
Gas de síntesis
Biorrefinería*

Resumen La alta reactividad del glicerol permite obtener gran cantidad de productos con valor agregado y/o para uso energético, por lo que integrando procesos se puede considerar al coproducto del biodiesel como materia prima para alimentar una biorrefinería. Se estudiaron diversas reacciones del glicerol, como reducciones y oxidaciones selectivas y reformado con vapor, para mostrar la posible integración de procesos en un entorno de biorrefinería. La reducción selectiva de glicerol en fase gas produjo: *i*) propilenglicol (PG), utilizando Cu-Ce/Al₂O₃, alcanzando 99,8% de conversión de glicerol y 83,2% de selectividad a PG; y *ii*) etilenglicol (EG), sobre Ni/SiO₂, dando 100% de conversión y 90,5% de selectividad a EG en la fracción condensada. La oxidación selectiva en fase líquida produjo: *i*) dihidroxiacetona (DHA), empleando Pt-Bi/H-FER, alcanzando 75,9% de conversión y 93,9% de selectividad a DHA; y *ii*) ácido láctico, sobre CeO₂-CuO/γ-Al₂O₃, dando 92,9% de conversión de glicerol y 79,8% de selectividad a ácido láctico. Las reducciones selectivas a PG y a EG demandan hidrógeno (H₂), que puede obtenerse por reformado con vapor de glicerol utilizando catalizadores de Ni/Al₂O₃, promovidos con compuestos como Ce, Co, Mg y Zr; el reformado de glicerol también produce óxidos de carbono y metano, pudiendo utilizarse el gas de síntesis (CO más H₂) y el metano como compuestos energéticos, así como la corriente de gases de reformado para alimentar un prototipo SOFC para generar energía eléctrica. En consecuencia, alimentando sólo glicerol e integrando procesos es posible obtener PG, EG, acetol, DHA, ácido láctico, hidrógeno, gas de síntesis, dióxido de carbono y metano, constituyendo un

ejemplo aplicado de biorrefinería. Como resultado de una fuerte vinculación con el sector productivo y con el objetivo de avanzar a nivel prototipo, en la Escala de Madurez Tecnológica (TRL, Technology Readiness Levels) de las tecnologías desarrolladas, se participó y avanzó en los siguientes escalados: 1) planta piloto para producir 100 tn/año de PG, versátil para producir también acetol y/o EG; 2) planta piloto para reformado en fase gas de glicerol con capacidad para producir el H₂ necesario para el make-up de la planta piloto de glicoles; y 3) prototipo SOFC para generar 5 kW a partir de reformado de etanol pero versátil para reformar glicerol.

Keywords

Glycerol
Glycols
Dihydroxyacetone
Lactic acid
Hydrogen
Syngas
Biorefinery

Abstract Technological innovations to valorize glycerol in the framework of biorefinery. The high reactivity of glycerol makes it possible to obtain a large number of products with added-value and/or for energy use, so that by integrating processes, the biodiesel co-product can be considered as a raw material to feed a biorefinery. Several glycerol reactions, such as selective reductions and oxidations and steam reforming, were studied to show the possible integration of processes in a framework of biorefinery. The selective reduction of glycerol in gas phase produced: i) propyleneglycol (PG), using Cu-Ce/Al₂O₃, reaching 99.8% glycerol conversion and 83.2% PG selectivity; and ii) ethylene glycol (EG), on Ni/SiO₂, giving 100% conversion and 90.5% selectivity to EG in the liquid fraction. The selective oxidation of glycerol in liquid phase produced: i) dihydroxyacetone (DHA), employing Pt-Bi/H-FER, reaching 75.9% glycerol conversion and 93.9% DHA selectivity; and ii) lactic acid, on CeO₂-CuO/γ-Al₂O₃, having 92.9% conversion and 79.8% selectivity to lactic acid. Selective reductions to PG and EG demand hydrogen (H₂), which can be obtained by steam reforming of glycerol using Ni/Al₂O₃ catalysts, promoted by adding compounds as Ce, Co, Mg, and Zr; the steam reforming also produces carbon oxides and methane, being possible to use syngas (CO plus H₂) and methane as energetic compounds as well as to feed the reforming stream to a SOFC prototype in order to generate electric power. Consequently, feeding only glycerol and integrating processes it is possible to obtain PG, EG, acetol, DHA, lactic acid, hydrogen, syngas, carbon dioxide, and methane, being an applied example of biorefinery. As result of a strong link with the productive sector, the following scale-up were made with the aim of advancing to the prototype level in the Technology Readiness Levels (TRL) scale of the developed technologies: 1) a pilot plant to produce 100 tn/year of PG, versatile to also obtain acetol and/or EG; 2) a

pilot plant for steam reforming of glycerol with a capacity to produce the H₂ necessary for the make-up of the glycol pilot plant; and 3) a SOFC prototype to generate 5 kW from ethanol reforming but versatile to also reform glycerol.

1. Introducción

La biomasa es un recurso único, sostenible y renovable que puede proporcionar combustibles para el transporte, compuestos químicos y materiales que podrían sustituir a los obtenidos a partir de combustibles fósiles. Debido a la futura escasez de productos derivados del petróleo, la biomasa adquiere una importancia creciente. El biodiesel es producido a partir de aceites vegetales por transesterificación con alcoholes inferiores, especialmente metanol, obteniéndose GLICEROL como subproducto del proceso, aproximadamente 10% en peso del producto total. El incremento de la producción de biodiesel ha provocado en el mercado una oferta creciente de glicerol, con la consecuente caída progresiva de su precio, por lo que para mejorar la ecuación económica del proceso global interesan y se investigan aplicaciones para sintetizar productos químicos con valor agregado y/o con poder energético. En 2007, cuando la industria nacional del biodiesel estaba comenzando su producción, se vislumbró que el problema a resolver sería el glicerol y por lo que ante un problema, se presentaba una OPORTUNIDAD, especialmente considerando que el estado del desarrollo de esa temática estaba principalmente en etapas de investigación o escala piloto, habiendo pocos procesos a escala comercial. En función de lo anterior, adquirir conocimientos en la valorización del glicerol permitiría ocupar una posición estratégica para generar y disponer de tecnologías e innovaciones productivas, resultando de sumo interés para nuestro país por ser referente internacional en producción de biocombustibles, promoviendo un desarrollo económico y medioambiental sustentable. La industria del biodiesel tiene gran relevancia para la economía argentina, como referencia importante para contextualizar la situación nacional y provincial con información actualizada a marzo de 2021, de las treinta y tres plantas en el territorio nacional dieciséis se encuentran en la provincia de Santa Fe, las cuales concentran 3,2 Mt de biodiesel por año que representa el 82% de la capacidad total instalada, con 3,138 Mt en la zona del Gran Rosario, con la consecuente potencial disponibilidad de 313.800 t/año de glicerol, lo cual constituye una oportunidad concreta para motorizar la generación de conocimientos y su transferencia al sector productivo. Por otra parte, el problema de la creciente disponibilidad de glicerol no se resuelve adoptando una estrategia monoproducto, ya que éste se convertiría en el nuevo problema; la solución debe tener un enfoque de diversificación, siendo necesario investigar aplicaciones para sintetizar compuestos químicos con valor agregado y/o para usos energéticos. Además, la conversión de glicerol procedente de materias primas renovables permite un desarrollo ambiental y económico sostenible.

El glicerol es un compuesto químico que tiene tres grupos hidroxilo alcohólico hidrofílico, resultando una molécula de gran reactividad, que tiene gran versatilidad por sus usos industriales como solvente, plastificante, edulcorante, suavizante, cosméticos, jabones, licores, lubricantes, tintas, anticongelantes, en la elaboración de resinas, humectantes, emulgente para cosmética y alimentación, y en otras formulaciones farmacéuticas; además, es un intermediario para la producción de otros compuestos (Corma et al. 2007).

Algunos productos que se obtienen a partir de glicerol y las correspondientes reacciones son: acetol y acroleína por deshidratación; propanodiol y etanodiol por reducción selectiva; dihidroxiacetona (DHA) y ácidos glicérico, hidroxipirúvico, tartrónico, láctico y acrílico por oxidaciones selectivas; glicidol por epoxidación; carbonato de glicerol por carbonilación; mono y diglicéridos por eterificación selectiva; poligliceroles por polimerización; hidrógeno, propuesto como el combustible renovable de próxima generación, y/o gas de síntesis, mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, por reformado en fase gas y líquida; metanol por hidrogenólisis haciendo totalmente sostenible la síntesis de biodiésel; y éteres de glicerol por eterificación con olefinas. Por lo tanto, la utilización de glicerol como sustrato biorrenovable para obtener compuestos con valor agregado y/o para uso energético resulta atractiva. Además, la integración de algunos de estos procesos, considerando al glicerol como materia prima, permite aplicar el concepto de BIORREFINERÍA, que se define como la instalación donde se transforma biomasa en bioproductos y bioenergía (Comelli 2011).

La reducción selectiva o hidrogenólisis de glicerol para producir propanodiol y/o etanodiol es un proceso interesante para obtener compuestos con valor agregado. El 1,2-propanodiol, también conocido como propilenglicol (PG), es un importante químico derivado tradicionalmente del óxido de propileno, con aplicaciones en medicamentos, cosméticos, alimentos, detergentes líquidos, humectantes de tabaco, sabores y fragancias, productos para el cuidado personal, pinturas y alimentos para animales, siendo también utilizado como fluidos funcionales. La importación de PG en Argentina en 2021 fue 13.083 tn, significando 27.000.000 USD, lo que resulta en 2.063 USD/tn. La producción de PG por reducción selectiva en fase líquida ha sido reportada utilizando catalizadores como Ni Raney, Ru/C, Pt/C, Ni/C y cromita de cobre, el cual alcanzó el mejor desempeño (Perosa and Tundo 2005; Marinoiu et al. 2010); también se reportó un efecto promotor del Ce al evaluar Ni-Ce/AC (Yu et al. 2010). Catalizadores con cobre tienen una alta eficiencia para la hidrogenación/deshidrogenación de enlaces C-O y una pobre actividad en la ruptura de enlaces C-C, por lo que se propusieron como material alternativo (Yuan et al. 2011). La reducción selectiva de glicerol en fase gas tiene menos resultados reportados. En 2007, Davy, empresa de tecnología de Johnson-Matthey, en asociación conjunta con Ashland-Cargill, anunció la producción de PG a partir de recursos renovables en el contexto de la búsqueda de tecnologías químicas sostenibles; el proceso consistía en hacer

reaccionar el glicerol con hidrógeno sobre un catalizador de cobre, en condiciones relativamente moderadas, reportando 99% de conversión y una selectividad adecuada a PG, eliminando los subproductos por destilación.

La hidrogenólisis de glicerol también puede conducir a la obtención de etanodiol o etilenglicol (EG), que es empleado industrialmente como anticongelante de motores, resinas alquídicas para pinturas, polímeros de poliéster para telas y envases, resinas poliéster insaturadas para adhesivos, entre otras. La importación de EG en Argentina en 2021 fue 80.000 t, con un valor aproximado de 650 USD/t; actualmente su demanda aumentó, por lo que desarrollar un catalizador para obtenerlo resulta de interés para la industria nacional dado que no existen productores locales. Escasa es la bibliografía sobre la conversión catalítica de glicerol a EG, proponiendo la mayoría la reacción de hidrogenólisis en fase líquida, alcanzando conversiones de 100% y selectividades menores a 60% (Yin et al. 2009; Tao et al. 2014; Fahai et al. 2015). Conduciendo la reacción en fase gas, se reportó 100% de conversión y selectividad a EG menor a 20% en la fracción condensada, utilizando catalizadores Cu/ZnO/MO_x (Feng et al. 2011; Feng et al. 2013), mientras que con Cu-Zn-Ti se alcanzó 100% de conversión y 50% de selectividad a EG (Yonghai et al. 2010). Resultados propios utilizando catalizadores Ni/SiO₂ alcanzaron 100% de conversión de glicerol y 91% de selectividad a EG en la fracción condensada, produciendo una importante cantidad de CO (Tuler y Comelli 2019).

Los ácidos glicérico y tartrónico y el gliceraldehído, productos de oxidación del glicerol, se obtuvieron utilizando catalizadores mono- y bimetalicos como Pt/C, Pd/C, Au/C, Au-Pd/C y Au-Pt/C (Bianchi et al. 2005). Otro producto interesante producido por oxidación selectiva de glicerol es la DHA, que es un químico muy utilizado en la industria cosmética para formular bronceadores artificiales, con una concentración entre 2 y 5%, y debido a su poder bronceador, también se emplea para el tratamiento del vitiligo, que produce manchas blancas de forma irregular en la piel. La DHA también encuentra aplicaciones en la industria química como reactivo para producir compuestos como los ácidos láctico e hidroxipirúvico. Actualmente, la DHA se produce por un proceso microbiológico utilizando *Gluconobacter oxydans* y por oxidación incompleta del glicerol por medio de la enzima glicerol-deshidrogenasa (Gupta et al. 2001). Un catalizador bimetalico de Pt-Bi/C resultó activo y selectivo para producir DHA por oxidación de glicerol, mientras que el monometalico Pt/C no produjo DHA (Kimura et al. 1993). Además, la oxidación de glicerol utilizando principalmente catalizadores metálicos soportados se ha estudiado exhaustivamente para obtener ácidos como acético, glicólico, glicérico y fórmico, siendo viable obtener ácido láctico mediante catálisis heterogénea (Lakshmanan et al. 2013). El ácido láctico es un compuesto de tres carbonos de gran interés, no sólo por aplicaciones convencionales en las industrias alimenticia, textil, farmacéutica, cosmética y médica, sino también por ser precursor y/o intermediario de compuestos con

valor agregado, como ácidos acrílico y pirúvico, amida láctica, 1-amino 2-propanol, lactonitrilo y de nuevos materiales poliméricos biodegradables, tales como fibras y bioplásticos, entre los que se puede destacar el PLGA (de la sigla en inglés, PolyLacticGlycolicAcid) (Bozell and Petersen 2010). Estos productos/aplicaciones incrementan la necesidad potencial de ácido láctico para el futuro cercano (Finkenstadt et al. 2007). Aproximadamente el 95% de la producción mundial de ácido láctico se obtiene mediante fermentación anaeróbica de carbohidratos y presenta grandes desafíos debido a los elevados costos generados por la necesidad de pretratamiento, la lentitud del proceso y los complejos pasos de purificación (Datta 2004). Por tal motivo, resulta de interés investigar la obtención de ácido láctico a partir de otras fuentes de materias primas renovables y por vías catalíticas, pudiendo obtenerse en dicha reacción otros hidroxiácidos, como glicólico y tartrónico, que también resultan de interés. El uso de catalizadores sólidos conlleva ventajas como baja corrosividad, reutilización del catalizador, reacción a baja temperatura y facilidad de separación de catalizador/producto, reduciendo así los desechos químicos (Chen et al. 2014).

Las reducciones selectivas de glicerol necesitan hidrógeno como materia prima, siendo el glicerol un posible sustrato biorrenovable para producirlo. Las tecnologías para el reformado de glicerol incluyen reformado con vapor y en fase acuosa, oxidación parcial, reformado autotérmico y reformado con agua supercrítica (Comelli 2012). En los últimos años, el reformado con vapor de glicerol ha sido ampliamente investigado utilizando catalizadores soportados de metales como Pt, Pd, Ru, Rh, Co y Ni; empleando catalizadores mono- y bimetalicos de Pt y Ni sobre alúmina, el Ni alcanzó el mejor desempeño con alta selectividad a hidrógeno (Iriondo et al. 2009). Usando Ni/Alúmina, la selectividad a hidrógeno se vio fuertemente afectada por la temperatura de reacción, ocurriendo desactivación por formación de depósito carbonoso (Dou et al. 2009). Catalizadores Co-Ni/Al₂O₃ se utilizaron para reformado en seco de metano, reformado en fase acuosa y con vapor de glicerol y reformado con vapor de acetol (Luo et al. 2010). El efecto de promotores como Ce, Mg y Zr ha demandado atención debido a que Ce puede promover la producción de gas de síntesis favoreciendo la reacción de Water-Gas-Shift mientras que Zr y Mg pueden modificar la acidez de la alúmina disminuyendo los depósitos carbonosos formados durante la reacción y afectando los procesos de desactivación (Dave and Pant 2011; Iriondo et al. 2012). El reformado con vapor también produce óxidos de carbono y metano como subproductos; por lo tanto, catalizadores y condiciones de operación adecuados pueden producir gas de síntesis (monóxido de carbono e hidrógeno), que es materia prima para la síntesis de Fischer-Tropsch y también la de metanol (Cheng et al. 2010).

El trabajo presenta resultados de los procesos catalíticos de reducciones selectivas, oxidaciones selectivas y reformado con vapor de glicerol para producir acetol, PG, EG, DHA, ácido láctico e hidrógeno y/o gas de síntesis. Se

incluyen las técnicas de preparación y caracterización de los materiales así como las evaluaciones de sus desempeños catalíticos en las reacciones correspondientes. Finalmente, se mencionan proyectos desarrollados para escalar los procesos de reducción selectiva a PG y EG y de reformado con vapor, los cuales se pueden integrar en un marco de biorrefinería.

2. Materiales y métodos

2.1. Preparación de catalizadores

2.1.1. Para reacciones de reducciones selectivas

1) *Glicerol a PG*: Se utilizó una muestra comercial de cromita de cobre (Harshaw, 43% CuO y 39% Cr₂O₃, 49 m² g⁻¹ y 0,21 cm³ g⁻¹, identificada como Cu-Cr), mientras que muestras comerciales de γ -alúmina (CK-300 Cyanamid Ketjen, 199 m² g⁻¹ y 0,51 cm³ g⁻¹, identificada como Al₂O₃) y zeolita ferrierita en sus formas ácida y potásica (Tosoh, 17,8 relación molar SiO₂/Al₂O₃, identificadas como H-FER y K-FER, respectivamente) fueron seleccionadas como material de partida para preparar catalizadores soportados siguiendo la técnica de impregnación por humedad incipiente (IHI) y utilizando Cu(NO₃)₂·3H₂O y Ce(NO₃)₃·6H₂O como precursores de Cu y Ce, respectivamente, empleando cargas de 2% a 40% en peso de Cu y de 2% a 29% en peso de Ce. Las muestras se mantuvieron 4 h a temperatura ambiente, se secaron a 110 °C durante 12 h, se calcinaron a 350 °C en flujo de aire y finalmente se redujeron a 300 °C en corriente de hidrógeno. Los catalizadores bimetalicos se prepararon impregnando el segundo precursor sobre el material monometalico calcinado y luego se sometieron a los mismos tratamientos. Los catalizadores se identificaron como Cu/K-FER, Cu/Al₂O₃, Cu-Ce/Al₂O₃ y Ce-Cu/Al₂O₃.

2) *Glicerol a EG*. 2.1) *Método de IHI*: Muestras comerciales de sílice, Aerosil® 200 [SiO₂(200), 200 m² g⁻¹] y Aerosil® 380 [SiO₂(380), 380 m² g⁻¹], se utilizaron como soportes. Se prepararon soluciones de Ni(NO₃)₂·6H₂O, como sal precursora de Ni. Se añadieron PVP y EDTA como surfactantes, a las soluciones de impregnación de Ni. Los materiales se identificaron como: Ni(2,5)-PVP(0,30)/SiO₂(380) y Ni(2,5)-EDTA(1,0)/SiO₂(380), indicando el número entre paréntesis después de Ni, la carga porcentual de Ni en el sistema (g Ni cada 100 g catalizador), el número entre paréntesis después PVP, los gramos de PVP por 0,1 mol de Ni(NO₃)₂·6H₂O y el número entre paréntesis después de EDTA, la relación molar Ni:EDTA. También se utilizó Ni(acac)₂ como sal precursora de Ni, disolviéndolo en una mezcla de tolueno y acetona (relación molar 1:1) para obtener la solución de impregnación; esta muestra se identificó como Ni_{ac}(2,5)/SiO₂(380). 2.2) *Método filosilicato*: La técnica consistió en preparar la solución de Ni(NO₃)₂·6H₂O llevando a pH 12 mediante la adición de NH₄OH y luego incorporar la masa correspondiente de SiO₂. Luego

se agitó en un rotavapor durante 6 horas a temperatura ambiente, incrementando la temperatura hasta 80°C bajo constante agitación, la cual se cortó luego de la completa evacuación del NH_3 , disminuyendo el pH de la suspensión a 7. Luego, se filtró y lavó, secándose finalmente en horno. El sistema se identificó como $\text{Ni}(2.5)/ph\text{-SiO}_2(380)$.

Todas las muestras impregnadas se colocaron en desecador durante 4 horas y luego en horno a 100°C durante 12 horas. Se calcinaron a 500°C durante 3 horas en flujo de aire de 100 ml min^{-1} y finalmente se redujeron a 300°C durante 1 hora, calentando a 5°C min^{-1} , en flujo de H_2 de 100 ml min^{-1} .

2.1.2. Para reacciones de oxidaciones selectivas

1) *Glicerol a DHA*: muestras comerciales de carbón (CARBONAC GA-160, identificado como C) y K-FER fueron materiales de partida para preparar catalizadores soportados. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Bi}(\text{OH})_3$ fueron los precursores de Pt y Bi, respectivamente. Los materiales fueron preparados siguiendo la técnica de IHI, utilizando soluciones para tener cargas de 2,5% a 7,5% en peso de Pt y 5% a 10% en peso de Bi sobre el soporte. Las muestras se mantuvieron 4 h a temperatura ambiente, se secaron a 110 °C durante 12 h, se calcinaron a 350 °C en flujo de aire y finalmente se redujeron a 300 °C en corriente de hidrógeno. Para los catalizadores bimetálicos, el segundo precursor se impregnó sobre el material monometálico reducido y luego se sometió a los mismos tratamientos. Los materiales se identificaron como Pt/C, Pt/K-FER, Bi/K-FER, Pt-Bi/C y Pt-Bi/K-FER.

2) *Glicerol a ácido láctico*: Muestras comerciales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AFC), SiO_2 (Evonik), K-FER, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ (Aldrich) y ZrO_2 (obtenida por calcinación del $\text{Zr}(\text{OH})_4$ a 450°C por 4 h en corriente de aire y velocidad de calentamiento de 5°C min^{-1}) fueron materiales de partida para preparar catalizadores soportados. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fueron los precursores de Cu y Ce, respectivamente. Los catalizadores fueron preparados siguiendo la técnica de IHI, utilizando soluciones que aseguraban cargas de 2,5% a 7,5% en peso de Cu y de 5% a 10% en peso de Ce sobre el soporte. Las muestras se mantuvieron 5 h a temperatura ambiente, se secaron a 110 °C durante 12 h y se calcinaron a 350 °C en flujo de aire (50 ml min^{-1}). Para los catalizadores bimetálicos, el segundo precursor fue el Ce y la temperatura de calcinación 450°C. Los catalizadores se identificaron $\text{CuO}(x)/\text{Soporte}$, siendo "x" la carga de Cu en% peso/peso y "Soporte" los antes mencionados y $\text{CeO}_2(y)\text{-CuO}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, siendo "y" la carga de Ce en% peso/peso.

2.1.3. Reformado con vapor

Catalizadores de Ni sobre γ -Al₂O₃ fueron preparados por IHI, con cargas de 4% a 5% en peso de Ni. También se impregnaron Ce, Co, Mg o Zr para modificar los catalizadores monometálicos de Ni. Los detalles de las preparaciones y los pretratamientos se informaron previamente (Sanchez and Comelli 2012; Sanchez and Comelli 2014).

2.2. Caracterización de catalizadores

Las propiedades texturales se determinaron por adsorción de N₂ y la reducibilidad de las especies superficiales, por reducción a temperatura programada (RTP). La acidez total y la distribución de la fuerza ácida se caracterizaron por desorción de amoníaco a temperatura programada. La estructura cristalina se analizó por difracción de rayos X (DRX), siendo las especies superficiales caracterizadas por FTIR. Los detalles de las técnicas y equipos de caracterización se publicaron previamente (Comelli 2011).

La caracterización por TEM se realizó en un equipo PHILIPS EM 201, con una resolución de 3,4 Å. Las imágenes se registraron utilizando un sistema de negativos fotográficos de 60x90 mm y trabajando con aumentos de 1.500 X a 200.000 X. Posteriormente, las imágenes se procesaron con el software ImageJ.

2.3. Mediciones del desempeño catalítico de los materiales

Ambas reducciones selectivas y el reformado con vapor se estudiaron en fase gas, utilizando un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo y flujo descendente continuo operado a presión atmosférica (0,1 MPa); los detalles del sistema se informaron previamente (Sanchez and Comelli 2012; Sanchez and Comelli 2014). Las condiciones de operación fueron: *i*) para las reducciones selectivas, 300°C para pre-reducción y 180-240 °C para reacción, 0,5-1,0 ml min⁻¹ de solución acuosa de glicerol al 20-50% en peso, flujo de hidrógeno 70-100 ml min⁻¹ y 4 horas de operación; y *ii*) para el reformado con vapor, 500-700°C, WHSV 10 h⁻¹, relación agua:glicerol:helio 16:1:9, 0,17 ml min⁻¹ de solución acuosa de glicerol 50% en peso y 8 horas de operación.

Ambas oxidaciones selectivas se estudiaron en fase líquida. La oxidación a DHA se evaluó en un reactor de vidrio en operación semicontinua, burbujeando un flujo de aire continuo en el seno del líquido y eluyendo el gas sin reaccionar y los productos volátiles; las condiciones de reacción fueron: 50-70 °C, presión atmosférica, 30 ml de solución acuosa de glicerol al 10-20% en peso, 200-400 mg de catalizador, pH 2-4, flujo de aire 300-900 cm³ min⁻¹ y 6 horas de operación. La oxidación a ácido láctico se evaluó en un sistema de reacción de alta presión que consta de un reactor de acero inoxidable, de 250

mL de capacidad, que opera en forma discontinua y posee agitador electromagnético; las condiciones de reacción fueron: 180-240°C, 0,5-1,4 MPa de N₂, 5 g de glicerol, relación molar NaOH:glicerol 1,5, 0,67 g de catalizador, agitación constante y 4,5 horas de operación.

Las reacciones de reducciones selectivas y de reformado en fase gas fueron seguidas por cromatografía de gases: las fracciones gaseosas, en línea utilizando una columna megabore Carboxen 1006 y detector de conductividad térmica (DCT) y las fracciones líquidas, al final de las reacciones con una columna capilar DB-20 y detector de ionización de llamas (FID), habiendo informado previamente los detalles (Sanchez and Comelli 2014). Glicerol, metanol, 2-propanol, acetol, PG y EG se cuantificaron utilizando 1-butanol como estándar interno, mientras que la composición de la corriente gaseosa se determinó empleando un patrón certificado que tenía hidrógeno, óxidos de carbono y metano. Las muestras líquidas de las oxidaciones selectivas fueron analizadas por cromatografía líquida de alta presión (HPLC YL, modelo YL9100), con detectores de Índice de refracción (RID) y ultra violeta visible (UV-Vis), utilizando una columna Aminex HPX-87H; los productos líquidos principales fueron identificados y cuantificados utilizando patrones. El desempeño catalítico se expresó como: conversión de glicerol (relación molar entre glicerol consumido y alimentado), selectividad a productos de interés (fracción de cada uno referida al glicerol convertido), rendimiento de productos de interés (producto de la conversión de glicerol por la selectividad al compuesto) y/o relación molar entre productos especiales.

3. Resultados y Discusión

3.1. Reacciones de reducciones selectivas

3.1.1. Glicerol a PG

El esquema de reacción propuesto para la reducción selectiva de glicerol a PG contempla dos etapas: primero la deshidratación del glicerol a acetol y luego la hidrogenación del acetol a PG (Dasari et al 2005); el primer paso demanda sitios ácidos mientras que el segundo, sitios metálicos. La Fig. 1 compara el comportamiento catalítico durante la transformación de glicerol a PG en fase gas, a 200°C y 0,1 MPa, utilizando distintos materiales. El Cu impregnado sobre K-FER mostró actividad con selectividades prácticamente nula a PG y muy baja a acetol, mientras que impregnado sobre H-FER la selectividad a PG también es baja pero aumenta la selectividad a acetol, indicando que los sitios ácidos son necesarios para la primera etapa de deshidratación. El catalizador Cu-Cr alcanzó alta conversión (83,0%), siendo selectivo a PG (29,7%) y a acetol (43,3%); comparando con este material, Cu/Al₂O₃ alcanzó menor conversión (32,6%) con baja selectividad a PG (9,2%) pero casi el doble de selectividad a acetol (86,5%). Los catalizadores con Cu y

Ce sobre Al_2O_3 mejoraron significativamente el desempeño catalítico, con conversión de glicerol mayor a 90% y selectividades a PG de 47,5-57,5% y a acetol de 40,2-44,0%; el orden del agregado de Cu y Ce tuvo efecto importante sobre el comportamiento catalítico. Luego de optimizar las condiciones de operación, Cu-Ce/ Al_2O_3 alcanzó 99,8%, 83,2% y 14,3% de conversión de glicerol y selectividades a PG y acetol, respectivamente (Comelli and Ferrari 2019). La Fig. 2 muestra los perfiles RTP de catalizadores Cu/ Al_2O_3 con diferente cargas de Cu; al aumentar la carga metálica se definen dos picos de reducción: uno a baja temperatura, que no cambia significativamente su intensidad y cuyo máximo se centra alrededor de 220°C , y otro a mayor temperatura de reducción, el cual crece al aumentar la carga de Cu mientras que su máximo se desplaza a mayor temperatura (de 250°C a 305°C , para 6% y 40% de carga de Cu. Estos dos picos de reducción han sido previamente asignados a las fases α y β del Cu (Dow et al. 1996).

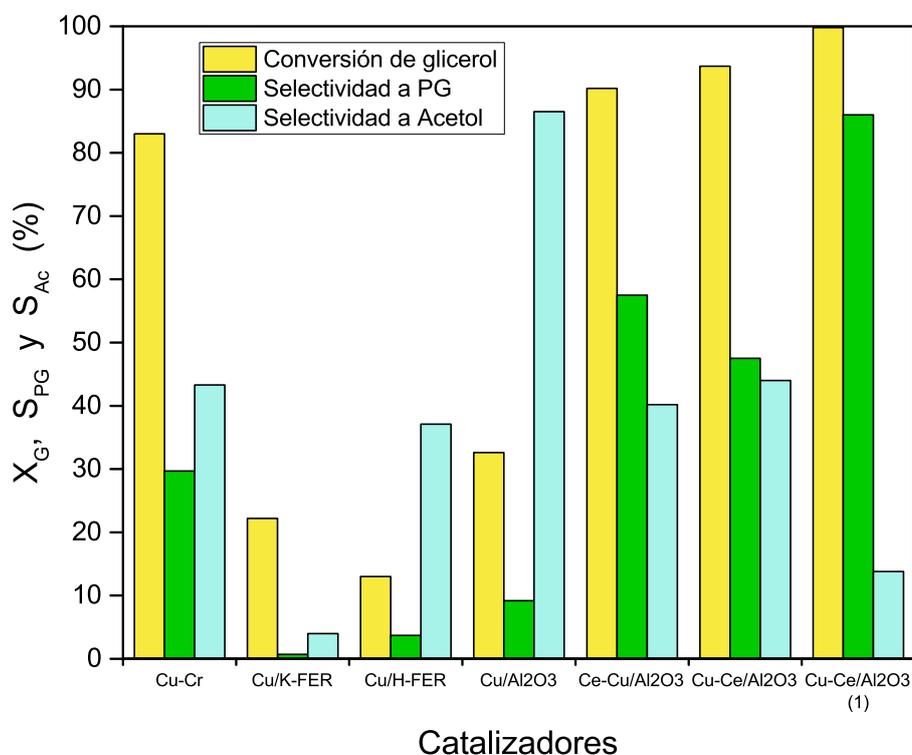


Fig. 1. Comportamiento de diferentes catalizadores de Cu soportado, durante la reducción selectiva de glicerol a PG, expresado como conversión de glicerol (X_G) y selectividades a PG (S_{PG}) y acetol (S_{Ac}). Condiciones de reacción: 200°C , $0,1\text{ MPa}$, $1,0\text{ ml min}^{-1}$ de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, flujo de hidrógeno 70 ml min^{-1} y 4 horas de operación

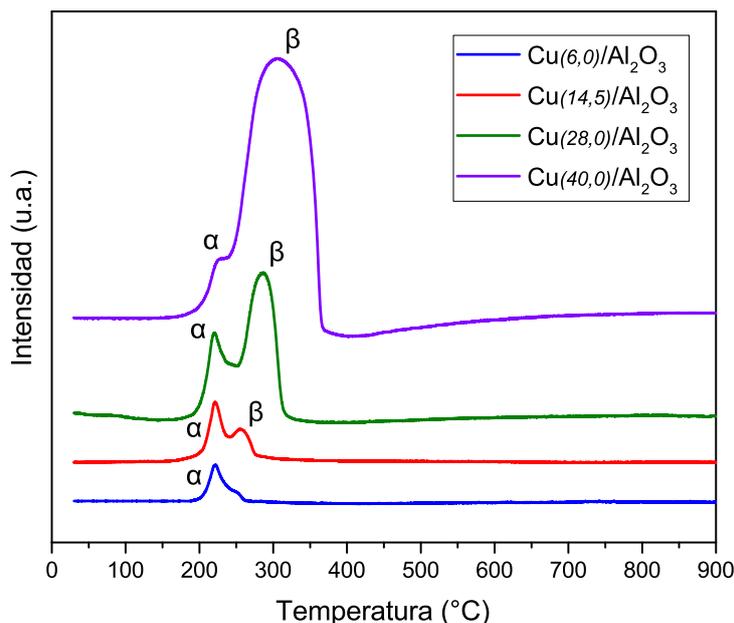


Fig. 2. Perfiles de RTP de catalizadores de Cu impregnado sobre Al_2O_3 , con diferentes cargas de Cu.

3.1.2. Glicerol a EG

La Tabla 1 muestra el comportamiento catalítico de materiales de Ni impregnado sobre SiO_2 , durante la reducción selectiva de glicerol a EG en fase gas. El soporte no presenta actividad en la reducción selectiva, mientras que los materiales con Ni son activos, variando la conversión de glicerol entre 26% y 100%, siendo afectada la actividad catalítica por la técnica de preparación de los materiales. Los catalizadores que alcanzaron 100% de conversión, también presentaron una importante fracción de CO, único producto de reacción detectado en fase gas, variando esta selectividad entre 41,6% y 62,6%. La fracción de productos líquidos también resultó afectada por la técnica de preparación; $\text{Ni}(2,5)/\text{SiO}_2(200)$ y $\text{Ni}(5,0)/\text{SiO}_2(380)$, preparados por la sencilla técnica de IHI, alcanzaron las mayores proporciones de EG entre los productos líquidos, 44,6% y 50,6%, respectivamente. $\text{Ni}(2,5)/\text{SiO}_2(380)$ y $\text{Ni}(2,5)\text{-PVP}(0,3)/\text{SiO}_2(380)$ presentaron comportamiento cualitativamente similar, con conversión completa del glicerol, alta fracción de CO (46,4 – 41,6%), 68,1-64,0% de selectividad a EG en la fracción de productos líquidos y el crecimiento de otros productos líquidos. $\text{Ni}(2,5)/\text{ph-SiO}_2(380)$ y $\text{Ni}(2,5)\text{-EDTA}(1,0)/\text{SiO}_2(380)$ fueron menos activos, con la consiguiente menor formación de CO y cambiaron apreciablemente la distribución de productos líquidos. Finalmente, $\text{Ni}_{ac}(2,5)/\text{SiO}_2(380)$ preparado a partir de otro precursor de Ni, fue muy activo pero no a EG sino a alcoholes inferiores (97,7%) con la mayor proporción de CO (62,6%). En función de los resultados obtenidos, el Ni es adecuado para la reducción selectiva a EG pero su gran actividad hidrogenolítica genera una importante fracción de CO lo cual no es deseable, mientras que la técnica de preparación de los catalizadores afecta

significativamente su desempeño, tanto en la actividad como en la distribución de productos en fase líquida.

<i>Catalizador</i>	X_G (%)	P_{EG} (% moles)	S_{CO} (% moles)	<i>Selectividades a productos líquidos (% moles)</i>			
				EG	Ac	PG	Al- OH
SiO ₂ (380)	3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ni _(2,5) /SiO ₂ (200)	100	44,6	51,0	91,0	2,1	5,1	1,8
Ni _(5,0) /SiO ₂ (380)	100	50,6	44,1	90,5	2,6	5,0	1,9
Ni _(2,5) /SiO ₂ (380)	100	36,5	46,4	68,1	2,2	8,9	20,8
Ni _(2,5) /ph-SiO ₂ (380)	26	9,4	4,6	38,0	41,0	21,0	0,0
Ni _(2,5) - PVP(0,3)/SiO ₂ (380)	100	37,4	41,6	64,0	7,0	16,0	13,0
Ni _(2,5) - EDTA _(1,0) /SiO ₂ (380)	30	4,6	13,6	17,7	80,4	1,9	0,0
Ni _{acac} (2,5)/SiO ₂ (380)	100	0,1	62,6	0,4	1,3	0,6	97,7

Tabla 1. Comportamiento de diferentes catalizadores de Ni soportado sobre SiO₂ durante la reducción selectiva de glicerol a EG, expresado como conversión de glicerol (X_G), producción de EG (P_{EG}), selectividad a CO (S_{CO}) y selectividades en la fracción de productos líquidos. Condiciones de reacción: 230 °C; 0,1 MPa; 70 ml min⁻¹ de H₂; 1 ml h⁻¹ de solución acuosa de glicerol 20% p/v. CO: monóxido de carbono, Ac: acetol, Al-OH: alcoholes (metanol, 2-propanol).

Los patrones de difracción de rayos X correspondientes al soporte de SiO₂ y a los catalizadores de Ni/SiO₂ se presentan en la Fig. 3A. El soporte muestra un halo de amorfidad entre 15° y 30° y, al impregnar con Ni, los catalizadores muestran los picos de difracción correspondientes al óxido de níquel (NiO) [43,3° (100), 37,3° (67,5), 62,9° (43,4), 75,4° (14,3), 79,4° (10,4) ICSD # 061544], siendo los números entre paréntesis la intensidad relativa de los picos, la cual es directamente proporcional a la carga metálica, aumentando con el incremento de la carga de Ni de 2,5 a 5,0% e inversamente proporcional a la superficie específica del soporte, siendo mayor para SiO₂(200) que para SiO₂(380). En ambos casos, el comportamiento puede asociarse a la dispersión de las especies metálicas y al tamaño o cantidad de cristales, es decir, a igual carga de Ni, a mayor superficie del soporte los picos correspondientes al NiO muestran menor intensidad, y a igual superficie del soporte al aumentar la carga de Ni, aumenta la intensidad de los picos. La adición de surfactantes en las soluciones de sales precursoras y el uso de Ni(acac)₂ como precursor de níquel, producen un efecto similar en cuanto a la dispersión del metal, dado que los difractogramas de estos materiales muestran el halo amorfo característico del soporte SiO₂ y los picos correspondientes al NiO atenuados en gran medida, como se observa en la Fig. 3B. Estos resultados indican que se consiguió el efecto buscado que la adición de compuestos tensioactivos ayude a solvatar las partículas metálicas,

produciendo una impregnación más dispersa sobre la superficie del soporte, reduciendo las señales de DRX debido al menor tamaño de las partículas.

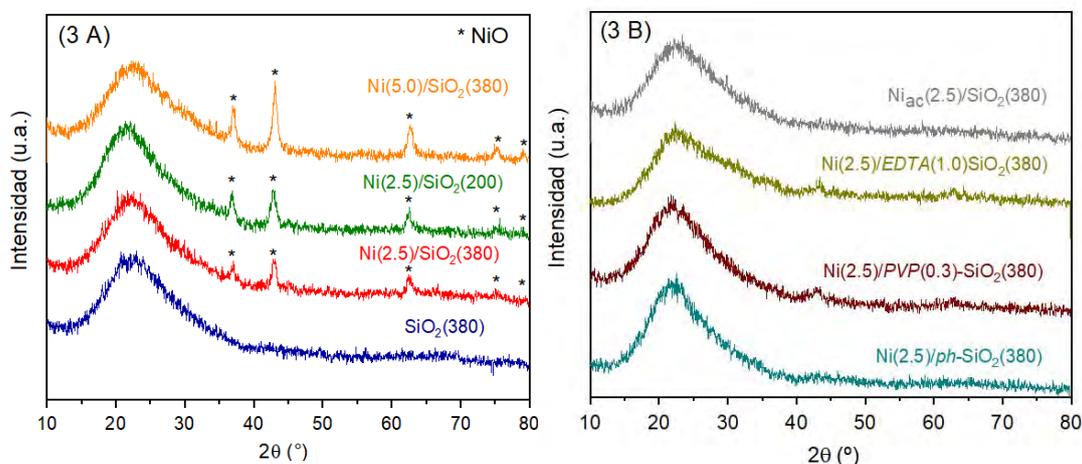


Fig. 3. Patrones de DRX: (A) Catalizadores con distintas cargas de Ni impregnado sobre SiO₂ con diferentes superficies. (B) Catalizadores de Ni/SiO₂ preparados por diferentes técnicas.

La Fig. 4A muestra los perfiles RTP del soporte y de los catalizadores de Ni/SiO₂. SiO₂(380) no muestra picos de reducción. El sistema Ni/SiO₂ presenta un pico de reducción a alta temperatura con máximo centrado alrededor de 567°C, siendo su intensidad directamente proporcional a la carga metálica e inversamente proporcional a la superficie específica del soporte; también aparece un pico de reducción a baja temperatura alrededor de 227°C. El pico de reducción a alta temperatura para Ni_(2,5)/SiO₂(200) es mayor que el correspondiente a Ni_(2,5)/SiO₂(380); dado que SiO₂(200) tiene menor superficie que SiO₂(380), las partículas metálicas están menos dispersas y mayor cantidad se reducen a alta temperatura. Comparando Ni_(2,5)/SiO₂(380) con Ni_(5,0)/SiO₂(380), a mayor carga de Ni, más grande el pico de reducción a alta temperatura. Ni_(5,0)/SiO₂(380) y Ni_(2,5)/SiO₂(200) muestran perfiles similares, que resulta lógico teniendo en cuenta la similar relación de carga de Ni y superficie de los soportes. Ambos materiales presentan una pequeña diferencia en el pico de reducción a alta temperatura, siendo más simétrico para Ni_(5,0)/SiO₂(380), asociado a una distribución más homogénea de las especies Ni en este soporte; por su parte, el pico de reducción a baja temperatura, presente en ambos materiales y también en Ni_(2,5)/SiO₂(380), podría asociarse a otro tipo de especies metálicas con mayor reducibilidad, relacionadas a partículas pequeñas con superficie externa más expuesta o con partículas metálicas que tienen poca interacción con el soporte y se reducen a menor temperatura. En consecuencia, aumentando la carga de Ni o disminuyendo la superficie del soporte, las especies que principalmente aumentan son las de mayor interacción con el soporte. Los perfiles de RTP correspondientes a Ni_(2,5)/SiO₂(380) preparados utilizando diferentes agentes tensioactivos se presentan en la Fig. 4B. El material preparado siguiendo la técnica de filosilicato no mostró picos de reducción o muy atenuados, probablemente debido a la baja carga metálica incorporada, ya que se observó

que parte del precursor se pierde en el lavado del catalizador, por lo que la carga de Ni podría haber quedado por debajo del límite de detección de la técnica de análisis. Al agregar PVP a la solución de impregnación, el perfil es similar, con picos de reducción a baja y alta temperatura con sus máximos desplazados a temperaturas más altas (picos centrados en 324°C y 593 °C, respectivamente); esto indicaría una mayor interacción con el soporte, siendo además picos más anchos y menos intensos que denotan una dispersión más heterogénea de las especies impregnadas. Al añadir EDTA en la preparación, el perfil muestra sólo el pico de reducción a alta temperatura, con su máximo desplazado a 686°C, probablemente debido a la formación de silicato de Ni que sería menos activo que el NiO para la hidrogenólisis selectiva de glicerol a EG, como se vio en la Tabla 1. Por último, la Fig. 4B incluye también el perfil de RTP correspondiente a la muestra preparada utilizando Ni(acac)₂ como precursor de Ni, presentando sólo el pico de reducción a alta temperatura, centrado a 548°C, indicando la presencia únicamente de las especies con mayor interacción con el soporte.

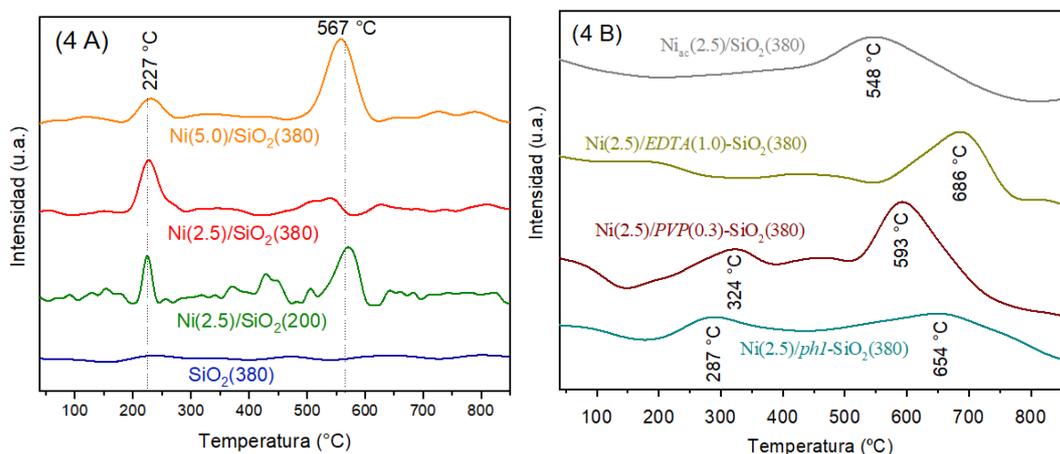


Fig. 4. Perfiles de RTP: (A) Catalizadores con distintas cargas de Ni impregnado sobre SiO₂ con diferentes superficies. (B) Catalizadores de Ni/SiO₂ preparados por diferentes técnicas.

La caracterización por TEM del soporte SiO₂(380) y los catalizadores Ni/SiO₂ se presenta en la Fig. 5, mostrando sólo una imagen de cada sistema, si bien el análisis se realizó en base a un número significativo de imágenes y se contó y midió un número estadísticamente representativo de partículas mediante el software ImageJ. El soporte tiene una estructura formada por pequeñas partículas sin microporosidad, concordando con la caracterización por sortometría. Ni(2,5)/SiO₂(380) mostró partículas de NiO de tamaño promedio de 8,3 nm, es decir, a pesar de haber sido preparado por la técnica simple de IHI, las partículas son nanométricas, lo que podría estar relacionado con la baja carga metálica y la elevada superficie específica del soporte, favoreciendo la dispersión y disminuyendo el tamaño de partículas. Para los materiales preparados con adición de surfactante (PVP y EDTA), utilizando Ni(acac)₂ o la técnica de filosilicato, el tamaño de las partículas disminuye en promedio a 6,7-5,0 nm, verificando el efecto buscado de obtener

menor tamaño de partículas aunque esto no significó la mejora del desempeño catalítico que se esperaba.

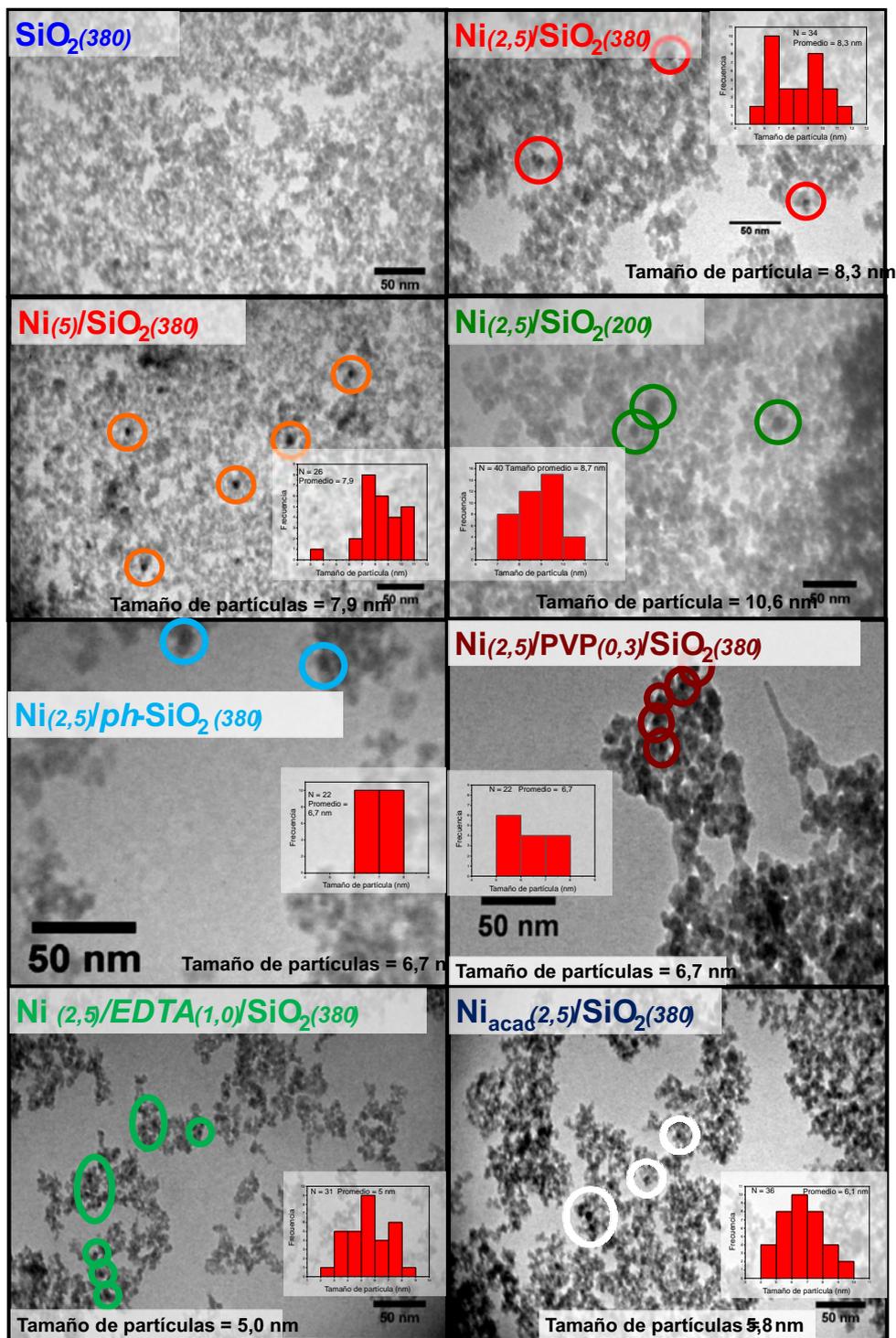


Fig. 5. Caracterización por TEM de soporte y catalizadores de Ni sobre SiO_2 preparados por diferentes técnicas.

3.2. Reacciones de oxidaciones selectivas

3.2.1. Glicerol a DHA

La Fig. 6 compara el desempeño de catalizadores en la oxidación del glicerol a 70 °C, presión atmosférica y 6 horas de operación. Pt/C fue activo pero no selectivo a DHA, mientras que la adición de Bi sobre Pt/C produjo DHA, coincidiendo con resultados anteriores (Kimura et al. 1993). Al impregnar Pt sobre la zeolita ferrierita en su forma potásica, Pt/K-FER, mejoró la actividad y además se obtuvo DHA, alcanzando 19,6% de rendimiento a DHA, siendo este catalizador monometálico capaz de oxidar el grupo hidroxilo secundario del glicerol, con un rendimiento similar al obtenido con Bi-Pt/C. Al impregnar Bi sobre K-FER prácticamente no hubo actividad mientras que Pt-Bi/K-FER alcanzó conversión similar a Pt/K-FER y mayor selectividad a DHA (90,1%), utilizando las mismas condiciones de reacción. Al optimizar dichas condiciones, Pt-Bi/K-FER alcanzó el mejor comportamiento, con 71,3% de rendimiento a DHA, que resulta de 75,9% de conversión de glicerol y 93,9% de selectividad a DHA (Comelli y Antuña 2016). La Fig. 7 muestra patrones de DRX: K-FER presenta los picos de alta intensidad característicos de la estructura cristalina ortorrómbica de ferrierita (Treacy and Higgins 2001); luego de impregnar Pt, la estructura cristalina del soporte se mantiene, apareciendo picos intensos a 39,0° y 45,5°, asignados al Pt, mientras que al impregnar Bi sobre Pt/K-FER, la intensidad de picos disminuye y aparece un pico definido a 27,2°, asignado al Bi. Pt/C no presenta los picos asignados al Pt mientras que Pt-Bi/C los muestra. Por lo tanto, los catalizadores selectivos a DHA presentan picos correspondientes al Pt en los patrones de DRX, aunque la mayor intensidad no significa necesariamente mayor actividad.

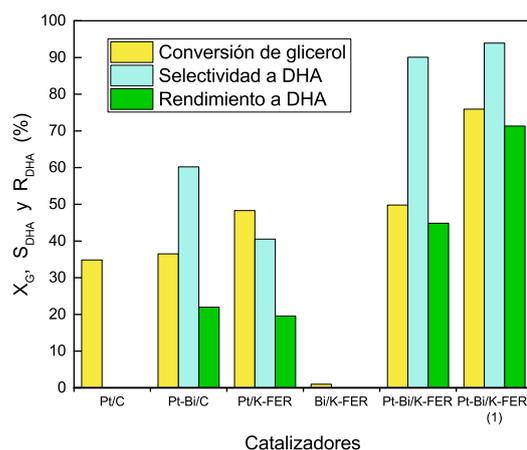


Fig. 6. Comportamiento catalítico de diferentes materiales durante la oxidación selectiva de glicerol a DHA, expresado como conversión de glicerol (X_G) y selectividad (S) y rendimiento (R) a DHA. Condiciones de reacción: 70 °C, presión atmosférica, 30 ml de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 400 mg de catalizador, pH 2, flujo de aire 600 cm³ min⁻¹ y 6 horas de operación.

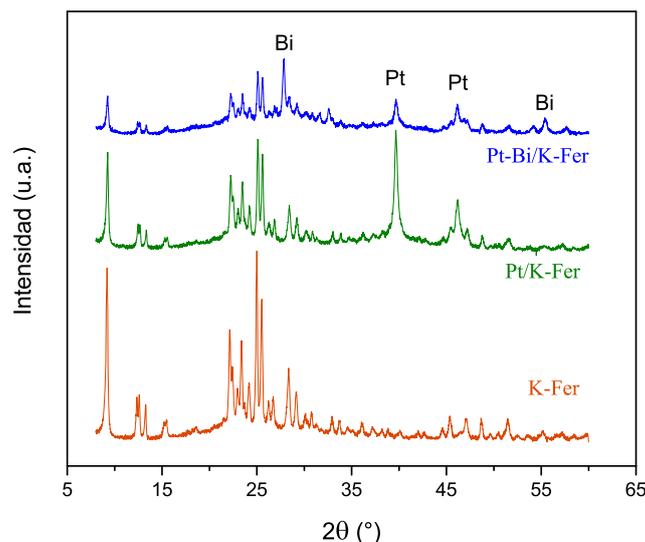


Fig. 7. Patrones de DRX de K-FER y Pt y Pt-Bi impregnados sobre K-FER.

3.2.2. Glicerol a Ácido Láctico

La Tabla 2 presenta el desempeño catalítico de CuO impregnado sobre distintos soportes, durante la oxidación del glicerol en fase líquida a 220°C y 1,4 MPa de N₂, siendo los resultados expresados como conversión de glicerol y selectividades a ácido láctico, mesoxálico y glicérico. CuO/SiO₂ y CuO/K-FER fueron prácticamente inactivos, mientras que CuO impregnado sobre ZrO₂ y Zr(OH)₄ fueron los más activos, alcanzando 95,4% y 95,8% de conversión de glicerol y 69,7% y 63,9% de selectividad a ácido láctico, respectivamente. CuO/ γ -Al₂O₃, con 73,1% de conversión, alcanzó la mayor selectividad a ácido láctico, 84,2%, motivo por el cual se seleccionó este material para impregnar Ce como segundo promotor. CeO₂-CuO/ γ -Al₂O₃ aumentó la conversión a 92,9% mientras que la selectividad molar a ácido láctico disminuyó levemente a 79,8%, resultando la mayor fracción de ácido láctico (producto de conversión por selectividad). Los resultados muestran que soporte y promotor inciden sobre el comportamiento catalítico durante la oxidación selectiva de glicerol a ácido láctico. Resultados previos han reportado la obtención de ácido láctico a partir de glicerol, conduciendo la reacción a 180°C, 30 bar de He, 1,8 relación molar NaOH/glicerol y 24 horas de operación, utilizando Pt soportado en ZrO₂, TiO₂ y C, alcanzando 95%, 76% y 100% de conversión de glicerol y 84%, 83% y 80% de selectividad a ácido láctico, respectivamente (Ftouni et al. 2015). La baja actividad al utilizar como soporte la sílice puede atribuirse a la presencia de especies $[\equiv\text{Si}-\text{O}-]$ en la superficie, las cuales dificultarían la adsorción de hidroxilos, que es esencial para el primer paso de la deshidrogenación del glicerol. La mayor conversión obtenida al utilizar ZrO₂ como soporte posiblemente pueda asociarse a sus características redox (Tanabe 1985), mientras que la mayor selectividad a ácido láctico alcanzada con CuO/Al₂O₃ se puede asociar con las características ácidas de este soporte.

Catalizador	X_G (%)	Selectividades en la fracción líquida (%)			
		S_{AL}	S_{AM}	S_{AG}	Otros
$\text{CuO}_{(30)}/\text{SiO}_2$	0,1	30,6	5,1	0,0	53,6
$\text{CuO}_{(30)}/\text{K-FER}$	1,3	44,7	13,1	0,6	41,6
$\text{CuO}_{(30)}/\text{ZrO}_2$	95,4	69,7	9,9	1,7	18,7
$\text{CuO}_{(30)}/\text{Zr(OH)}_4$	95,8	63,9	15,9	1,4	18,8
$\text{CuO}_{(30)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	73,1	84,2	2,6	1,0	12,2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,1	55,1	11,3	0,0	33,6
$\text{CeO}_{2(6)\text{-}}/\text{CuO}_{(30)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	92,9	79,8	9,0	0,6	10,6

Tabla 2. Comportamiento catalítico de CuO impregnado sobre diferentes soportes durante la oxidación selectiva de glicerol en fase líquida (AL), expresado como conversión de glicerol (X_G) y selectividades a ácidos láctico (S_{AL}), mesoxálico (S_{AM}) y glicérico (S_{AG}). Condiciones de reacción: 220°C, 1,4 MPa de N_2 , relación molar NaOH:glicerol 1,5 y 4,5 horas.

El soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los materiales $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CeO}_2\text{-CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron caracterizados por RTP, DRX y FTIR. La Fig. 8 presenta los perfiles RTP: $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra dos picos de reducción definidos característicos de especies Cu, identificados como α , centrado en 140°C, y β , no simétrico centrado en 290°C (Dow et al. 1996). En presencia de Ce, ambos picos de reducción se desplazan a mayor temperatura indicando una mayor estabilidad, siendo el pico α mayor lo que indicaría mayor presencia de especies dispersas; con la carga de CeO_2 impregnada, no se observa pico de reducción vinculado a especies Ce, las que se reportan a 480°C y 638°C (Guo et al. 2013).

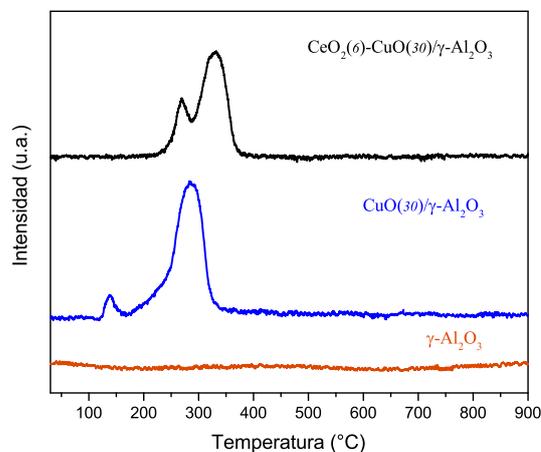


Fig. 8. Perfiles de RTP de catalizadores de CuO y CuO-CeO₂ impregnados sobre Al₂O₃.

La Fig. 9 presenta los perfiles de DRX para el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los catalizadores preparados impregnando el mismo. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra los picos característicos a $67,27^\circ$, $45,86^\circ$ y $39,48^\circ$ (Padilla et al. 2013); $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta los picos del soporte atenuados y los correspondientes al CuO, asignados a $35,6^\circ$, $38,7^\circ$ y $48,8^\circ$ (Guo et al 2009). $\text{CeO}_2\text{-CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra los picos del soporte y del CuO atenuados, apareciendo nuevos picos a $28,5^\circ$ y $56,4^\circ$, asignados a la especie cúbica de CeO_2 [ICSD: 029046]. La Fig. 10 presenta los perfiles FTIR de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de los catalizadores preparados con utilizando el mismo soporte. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra una banda ancha centrada alrededor de 3450 cm^{-1} , asignada a la interacción de grupos OH entre sí y/o a la interacción del agua quimisorbida al soporte con los hidroxilos libres de la alúmina a través de enlaces puente de hidrógeno (Stoilova et al. 2002), y una banda a 3780 cm^{-1} asociada principalmente a la presencia de grupos OH ácidos, neutros y básicos (Knözinger and Ratnasamy 1978); en la zona de baja frecuencia se observan bandas a 1620 cm^{-1} y $1470\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ asignadas también al soporte (Turek et al. 1992). Para $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, las bandas a 3500 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} disminuyen marcadamente su intensidad comparando con el soporte, reduciendo la presencia de Cu el grado de hidratación de la superficie; en la región de baja frecuencia, la banda asociada a vibraciones del enlace metal-oxígeno fue localizada alrededor de 1350 cm^{-1} y verificada por cálculos de mecánica cuántica que incorporaron la regla de Zibert y la regla de Hook (Ashour 2014). En $\text{CeO}_2\text{-CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, las bandas a 3500 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} disminuyen más su intensidad y en la región entre 1220 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} , se observan bandas asignadas a especies Ce, asociadas a las tensiones O-Ce-O y O-Ce-OH (Ananth et al. 1998).

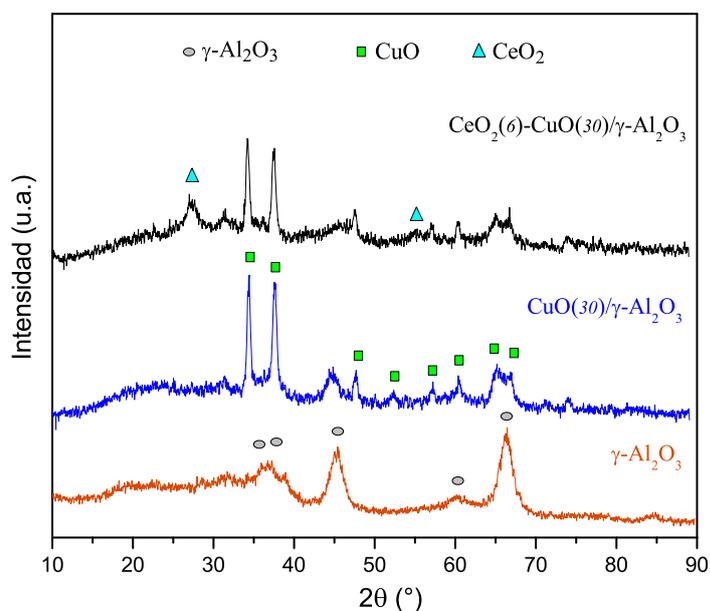


Fig. 9. Patrones de DRX de catalizadores de CuO y CuO-CeO₂ impregnados sobre Al₂O₃.

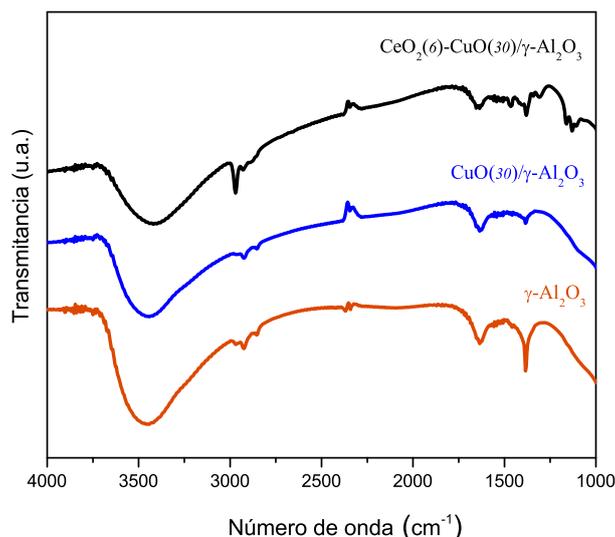


Fig. 10. Caracterización con FTIR de catalizadores de CuO y CuO-CeO₂ impregnados sobre Al₂O₃.

3.3. Reformado en fase gas

3.3.1. Glicerol a H₂/Syngas

La Tabla 3 presenta las propiedades texturales de la alúmina calcinada y los catalizadores reducidos. La impregnación de Ni no cambió significativamente S_{BET} ni V_P respecto a los valores del soporte, mientras que la adición de Co generó la mayor pérdida de S_{BET} con la correspondiente disminución de V_P , probablemente relacionada con la carga de Co. Las isoterms de adsorción mostraron principalmente mesoporos con diámetro entre 60 Å y 120 Å, los cuales fueron levemente bloqueados por las especies de Ni mientras que Co y Ce bloquearon poros de 120-225 Å. En la evaluación del reformado con vapor de glicerol, a mayor temperatura de reacción, mayor la conversión del glicerol, alcanzando para 700°C conversión completa, mientras que la fracción gaseosa presentó principalmente H₂ (la mayor proporción), CO₂, CO y CH₄ (la menor proporción), cambiando sus proporciones en función de los catalizadores y las condiciones de operación. La Fig. 11 muestra el comportamiento catalítico de Ni(5)-Ce(2)/Al₂O₃ en el reformado en fase gas de glicerol a 700°C y 0,1 MP a 8 horas de operación. La fracción de H₂ aumenta hasta 79% durante las primeras horas y luego disminuye ligeramente, lo cual se puede asociar a ensuciamiento y/o bloqueo parcial de los sitios de metales activos por reacciones que generan depósitos carbonosos (Knözinger and Ratnasamy 1978). Modificando la temperatura de reacción, la relación molar H₂/CO varió entre 2,5 y 3,6, siendo adecuada esta mezcla para usar directamente como gas de síntesis, el cual es materia prima tanto para la síntesis de metanol como la de Fisher-Tropsch (Cheng et al. 2010).

Catalizador	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_P ($ml g^{-1}$)	DM_P (Å)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	195,1	0,4771	97,8
$\text{Ni}_{(4)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	194,2	0,5138	105,9
$\text{Co}_{(4)}\text{-Ni}_{(4)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	85,7	0,2527	108,0
$\text{Ni}_{(5)}\text{-Ce}_{(4)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	169,7	0,4135	94,5
$\text{Mg}_{(10)}\text{-Ni}_{(5)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	191,9	0,4844	101,0

Tabla 3. Propiedades texturales del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado y de los catalizadores reducidos.

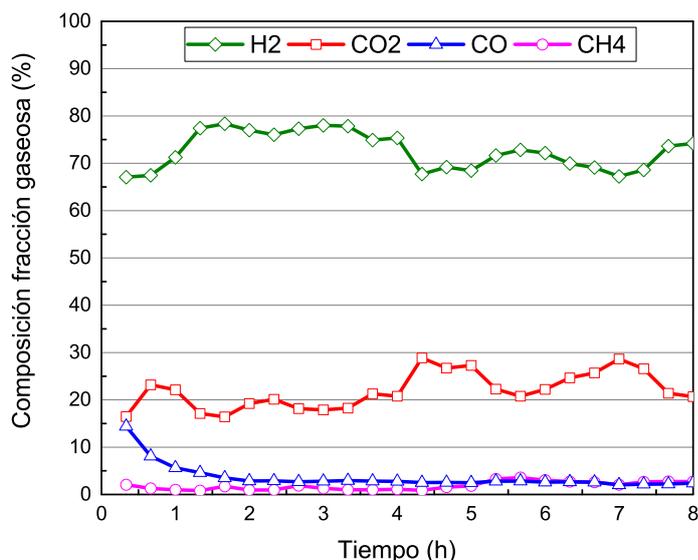


Fig. 11. Fracciones de H_2 , CO_2 , CO y CH_4 durante el reformado con vapor de glicerol utilizando como catalizador $\text{Ni}_{(5)}\text{-Ce}_{(2)}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condiciones de reacción: 700°C , $0,1\text{ MPa}$ y 8 horas de operación.

3.4. Integración de procesos – biorrefinería a partir de glicerol

A partir de una fuerte vinculación con el sector productivo, se obtuvo financiamiento nacional a través de FONARSEC, convocatoria Biorrefinerías-2013 (Proyecto 004), para construir una planta piloto para producir 100 tn por año de PG, versátil para producir también acetol (intermediario en la conversión a PG) y/o EG. La innovación tecnológica del proceso catalítico desarrollado para transformar glicerol en PG (*detalles técnicos en punto 3.1.1.*) ha sido protegida con patentes concedidas en Unión Europea (Comelli and Ferrari 2019), USA (Comelli and Ferrari 2020), Brasil (Comelli and Ferrari 2021a) y Argentina (Comelli y Ferrari 2021b), mientras que la tecnología de glicerol a EG (*detalles técnicos en punto 3.1.2.*) fue protegida con la patente concedida en Argentina (Comelli y Tuler 2022). Los procesos para obtener PG y EG requieren alimentar hidrógeno, el cual se puede producir también a partir de glicerol a través de su reformado en fase gas, siendo subproductos del proceso, óxidos de carbono y metano (*detalles técnicos en punto 3.3.1.*); la planta piloto de glicoles demanda como make-up de H_2 de 8

a $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. En asociación con el sector productivo se obtuvo financiamiento provincial a través de ASaCTeI, convocatoria Innovación Productiva-2016 (Proyecto IP-0020), para construir una planta piloto para producir $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ de H_2 ; esta planta se diseñó modular de forma que pudiera ser replicada para otras demandas de H_2 o syngas. Esto permitió que se pudiera participar y colaborar en el proyecto “Adquisición de Desarrollo de Sistema prototipo SOFC CHP a Bioetanol, Taylor Made a empresa AVL GmbH para investigación y desarrollo de proveedores locales”, que desarrolla y dirige la Empresa SANTA FE GAS Y ENERGIAS RENOVABLES SAPEM – ENERFE, con la participación de grupos de CAB-CNEA, CITEDEF, INTI e INCAPE, siendo el objeto la instalación de un prototipo SOFC para generar energía eléctrica en el módulo stack y recuperación de calor, a partir del reformado catalítico en fase gas de bioetanol, con la posibilidad a futuro de evaluar el reformado en fase gas de glicerol. La mención a los procesos anteriores tiene por objeto visibilizar las pruebas a nivel prototipo que están en ejecución y que es lo que permite avanzar en la calificación de la Escala de Madurez Tecnológica (TRL) al momento de tener que negociar/transferir las tecnologías.

La Fig. 12 presenta, a partir de resultados propios desarrollados en los puntos anteriores, procesos que se pueden integrar mostrando un ejemplo concreto y aplicado de Biorrefinería a partir del glicerol.

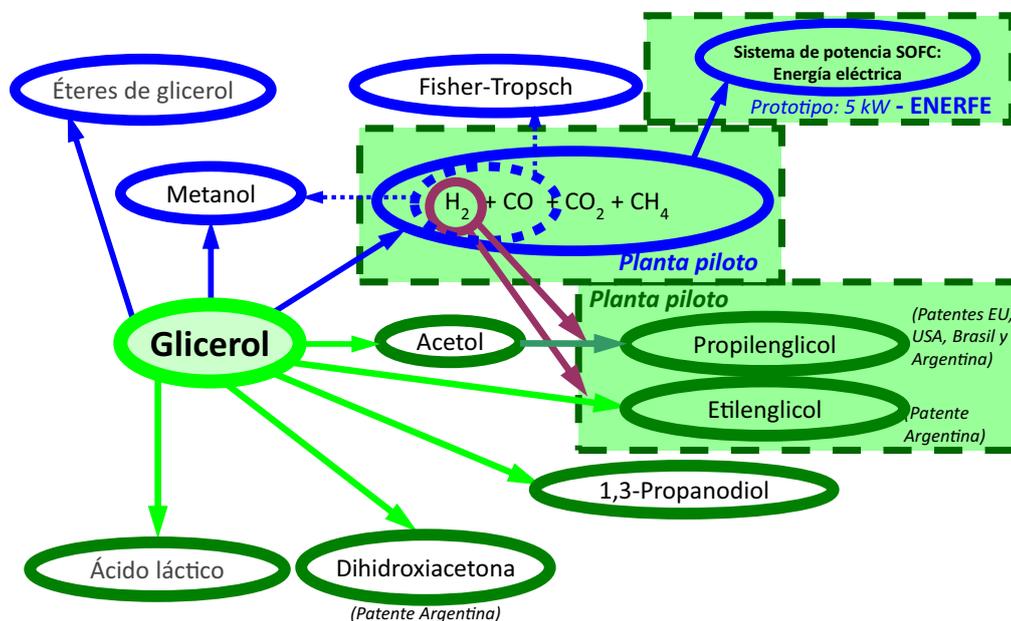


Fig. 12. Esquema de BIORREFINERÍA a partir del GLICEROL.

4. Conclusiones

La alta reactividad del glicerol así como todos sus usos permite, integrando procesos para obtener productos con valor agregado y/o para uso energético, considerar al coproducto del biodiesel como materia prima para alimentar una biorrefinería. Las reducciones selectivas de glicerol en fase gas alcanzaron: 1) PG, utilizando Cu-Ce/Al₂O₃, 99,8%, 83,2% y 14,3% de conversión de glicerol y selectividades a PG y acetol, respectivamente; y 2) EG, sobre Ni/SiO₂, 100% de conversión de glicerol y 90,5% de selectividad a EG en la fracción líquida. Las oxidaciones selectivas de glicerol en fase líquida alcanzaron: 1) DHA, empleando Pt-Bi/H-FER, 75,9% de conversión de glicerol y 93,9% de selectividad a DHA; y 2) ácido láctico, sobre CeO₂-CuO/γ-Al₂O₃, 92,9% de conversión de glicerol y 79,8% de selectividad a ácido láctico, dando el mayor rendimiento al ácido. Las reducciones selectivas a PG y a EG demandan H₂, el cual se obtuvo por reformado con vapor del glicerol utilizando catalizadores de Ni/Al₂O₃, produciendo como subproductos óxidos de carbono y metano, siendo posible utilizar el gas de síntesis (CO más H₂) y el metano como compuestos energéticos; además, la corriente del reformado del glicerol se puede alimentar al módulo stack de un prototipo SOFC para generar energía eléctrica. Como resultado de una fuerte vinculación con el sector productivo y con el objetivo de avanzar a nivel prototipo en la Escala de Madurez Tecnológica (TRL) de las tecnologías desarrolladas, se participó y avanzó en los siguientes escalados: 1) planta piloto para producir 100 tn por año de PG, versátil para producir también acetol y/o EG; 2) planta piloto para reformado en fase gas de glicerol con capacidad para producir el H₂ necesario para el make-up de la planta piloto de glicoles; y 3) prototipo SOFC para generar 5 kW a partir de reformado de etanol pero versátil para reformar glicerol.

Agradecimientos

Los autores agradecen la asistencia económica de UNL, CONICET, FONARSEC (Biorrefinerías 2013 - Proyecto 004) y ASaCTeI (Proyecto IP-2016-020).

Referencias

- Ananth M, Pethkar S, Dakshinamurthi K (1998) Distortion of MnO₆ octahedra and electrochemical activity of Nstutite-based MnO₂ polymorphs for alkaline electrolytes an FTIR study. *Journal of Power Sources*, 75:278-282.
- Ashour S (2014) Structural, textural and catalytic properties of pure and Li-doped NiO/Al₂O₃ and CuO/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18:69-76.
- Bianchi CL, Canton P, Dimitratos N, Porta F, Prati L (2005) Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. *Catalysis Today*, 102-103:203-212.

- Bozell J, Petersen G (2010) Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - The US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chemistry*, 12:539-554.
- Chen L, Ren S, Ye S (2014) Lactic acid production from glycerol using CaO as solid base catalyst. *Fuel Processing Technology*, 120:40-47.
- Cheng CK, Foo SY, Adesina AA (2010) Glycerol Steam Reforming over Bimetallic Co-Ni/Al₂O₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49:10804-10817.
- Comelli RA (2011) Glycerol, the Co-Product of Biodiesel: One key for the Future Bio-Refinery. En: Montero G, Stoytcheva M (eds.) *Biodiesel: Quality, Emissions and By-Products*, Intech Open Access Publisher, Rijeka (Croatia), pp. 257-282.
- Comelli RA (2012) Process sensitivity to Ni/Alumina catalysts in the production of hydrogen from the steam-reforming of glycerol. En: Honnery DR, Moriarty P (eds.) *Hydrogen Production: Prospects and Processes*, Series Energy Science, Engineering and Technology, Nova Science Publishers, New York (USA), pp. 201-222.
- Comelli RA, Antuña S (2016) Un Catalizador de oxidación selectiva de glicerol a dihidroxiacetona y un proceso para su elaboración. Patente AR 078267 B1.
- Comelli RA, Ferrari LR (2019) Catalytic process for the production of propylene glycol from glycerol in the presence of a cerium and copper catalyst. Patente EP 3235566 B1.
- Comelli RA, Ferrari LR (2020) Catalytic process for the production of propylene glycol from glycerol, a copper and cerium catalyst, and a process to produce such catalyst. Patente US 10,857,522 B2.
- Comelli RA, Ferrari LR (2021a) Processo catalítico para produzir propileno glicol pela reducao selectiva de glicerol. Patente BR 112017012993-0.
- Comelli RA, Ferrari LR (2021b) Un proceso catalítico para producir propilenglicol por la reducción selectiva de glicerol. Patente AR 098779 B1.
- Comelli RA, Tuler FE (2022) Un proceso de obtención de etilenglicol a partir de glicerol y un catalizador de Ni para este proceso. Patente AR 114944 B1.
- Corma A, Iborra S, Veltz A (2007) Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chemical Reviews*, 107:2411-2502.
- Dasari MA, Kiatsimkul PP, Sutterlin WR, Suppes GJ (2005) Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A. General*, 281:225-231.
- Datta R (2004) Hydroxycarboxylic acids. En: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (5th Ed.), Wiley Blackwell (USA), 1:1324-1327.
- Dave CD, Pant KK (2011) Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over zirconia promoted ceria supported catalyst. *Renewable Energy*, 36:3195-3202.
- Dou B, Dupont V, Rickett G, Blakeman N, Williams PT, Chen H, Ding Y, Ghadiri M (2009) Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of glycerol. *Bioresource Technology*, 100:3540-3547.
- Dow W, Wang Y, Huang T (1996) Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst. *Journal of Catalysis*, 160:155-170.
- Fahai C, Huang J, Huaiqiang Y, Kong R, Tao D (2015) Patente CN 104324731 A.
- Feng Y, Yin H, Wang A, Shen L, Yu L, Jiang T (2011) Gas phase hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Cu/ZnO/MO_x (MO_x = Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂) catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 168:403-412.
- Feng Y, Yin H, Shen L, Wang A, Shen Y, Jiang T (2013) Gas-Phase Hydrogenolysis of Glycerol catalyzed by Cu/MO_x catalysts. *Chemical Engineering & Technology*, 36:73-82
- Finkenstadt V, Liu L, Willett J (2007) Evaluation of Poly(lactic acid) and Sugar Beet Pulp Green Composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 15:1-6.
- Ftouni J, Villandier N, Auneau F, Besson M, Djakovitch L, Pinel C (2015) From glycerol to lactic acid under inert conditions in the presence of platinum-based catalysts: The influence of support. *Catalysis Today*, 257:267-273.
- Guo L, Zhou J, Mao J, Guo X, Zhang S (2009) Supported Cu catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols. *Applied Catalysis A. General*, 367:93-98.
- Guo R, Zhou Y, Pan W, Hong J, Zhen W, Jin Q, Ding C, Guo S (2013) Effect of preparation methods on the performance of CeO₂/Al₂O₃ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19:2022-2025.
- Gupta A, Singh VK, Qazi GN, Kumar A, Mol J (2001) *Gluconobacter oxydans*: Its Biotechnological Applications. *Microbial Biotechnology*, 3:445-456.
- Iriondo A, Barrio VL, Cambra JF, Arias PL, Güemez MB, Navarro RM, Sanchez-Sanchez MC, Fierro JLG (2009) Influence of La₂O₃ modified support and Ni and Pt active phases on bioglycerol steam reforming to produce hydrogen. *Catalysis Communications*, 10:1275-1278.

- Iriondo A, Cambra JF, Güemez MB, Barrio VL, Requies J, Sánchez-Sánchez MC, Navarro RM (2012) Effect of ZrO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalyst to produce H₂ from glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37:7084-7093.
- Kimura H, Tsuto K, Wakisaka T, Kazumi Y, Inaya Y (1993) Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst. *Applied Catalysis A. General*, 96:217-228.
- Knözinger H, Ratnasamy P (1978) Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Science and Engineering*, 17:31-70.
- Lakshmanan P, Upare P, Le N, Hwang Y, D. Hwang D, Lee U, Kim H, Chang J (2013) Facile synthesis of CeO₂-supported gold nanoparticle catalysts for selective oxidation of glycerol into lactic acid. *Applied Catalysis A. General*, 468:260-268.
- Luo N, Ouyang K, Cao F, Xiao T (2010) Hydrogen generation from liquid reforming of glycerin over Ni-Co bimetallic catalyst. *Biomass and Bioenergy*, 34:489-495.
- Marinoiu A, Ionita G, Gáspár CL, Cobzaru C, Marinescu D, Teodorescu C, Oprea S (2010) Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol using heterogeneous catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 99:111-118.
- Padilla J, del Angel G, Bertin V (2013) Combustión de Tolueno en catalizadores de Pd y Pt soportados en γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃-Ce. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12:73-83.
- Perosa A, Tundo P (2005) Selective Hydrogenolysis of Glycerol with Raney Nickel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44:8535-8537.
- Sanchez EA, Comelli RA (2012) Hydrogen by glycerol steam reforming on a nickel-alumina catalyst: Deactivation processes and regeneration. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37:14740-14746.
- Sanchez EA, Comelli RA (2014) Hydrogen production by glycerol steam-reforming over nickel and nickel-cobalt impregnated on alumina. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39:8650-8655.
- Stoilova D, Koleva V, Cheshkova K (2002) Infrared Spectroscopic Study of NO and NH₃ Adsorption on Alumina-Supported Nickel Oxide Catalysts. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 216:737-747.
- Tanabe K (1985) Surface and catalytic properties of ZrO₂. *Materials Chemistry and Physics*, 13:347-364.
- Tao J, Meixuan R, Shishi C, Qiang H, Weiyong Y, Fahai C (2014) Kinetics of Hydrogenolysis of Glycerol to Ethylene Glycol over Raney Ni Catalyst. *Advanced Materials Research*, 906:103-111.
- Treacy MMJ, Higgins JB (2001) *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Elsevier, Amsterdam (Netherlands), pp. 1-379.
- Tuler FE, Comelli RA (2019) Biorrefinería a partir de glicerol: obtención de etilenglicol por hidrogenólisis en fase gas usando catalizadores soportados de Ni. XXI Congreso Argentino de Catálisis, Santa Fe (Argentina).
- Turek A, Wachs I, De Canio E (1992) Acidic properties of alumina-supported metal oxide catalysts: an infrared spectroscopy study. *Journal of Physical Chemistry*, 96:5000-5007.
- Yin A, Guo X, Dai W, Fan K (2009) The synthesis of propylene glycol and ethylene glycol from glycerol using Raney Ni as a versatile catalyst. *Green Chemistry*, 11:1514-1516.
- Yonghai F, Hengbo Y, Weiguang C, Jiancui C, Yunsheng Z, Zhangzhun L (2010) Patente CN 101898946 A.
- Yu W, Zhao J, Ma H, Miao H, Song Q, Xu J (2010) Aqueous hydrogenolysis of glycerol over Ni-Ce/AC catalyst: Promoting effect of Ce on catalytic performance. *Applied Catalysis A. General*, 383:73-78.
- Yuan Z, Wang L, Wang J, Xia S, Chen P, Hou Z, Zheng X (2011) Hydrogenolysis of glycerol over homogeneously dispersed copper on solid base catalysts. *Applied Catalysis B. Environmental*, 101:431-440.



ALIEN INVASIVE SPECIES: A MAJOR DRIVER OF NATIVE SPECIES DECLINES AND EXTINCTIONS?

Nancy Correa¹, Demetrio Boltovskoy^{2}*

¹Servicio de Hidrografía Naval y Escuela de Ciencias del Mar, Sede Educativa Universitaria, Facultad de la Armada, UNDEF, Buenos Aires, Argentina. ORCID 0000-0001-7769-0239

²IEGEB, Instituto de Ecología, Genética y Evolución, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina. ORCID 0000-0003-3484-2954.

*Corresponding author: boltovskoy@gmail.com

Keywords

*Alien invasive species
Extinctions
Native species
Impacts
Biodiversity declines*

Palabras clave

*Especies exóticas invasoras
Extinciones
Especies nativas
Impactos
Mermas en la biodiversidad*

Abstract Although there is wide consensus that biodiversity is threatened worldwide by human activities, the role that alien invasive species (AIS) play in this process is controversial. Many reports have addressed this issue, but their conclusions differ widely. Disagreements are partly due to the fact that drivers of species declines and extinctions are multiple and concurrent, and unevenly distributed among taxa and geographic regions, but conflicting interpretations of the same sources of information seem to play an important role as well. These discrepancies underscore our poor understanding of the role of AIS in the declines and extinctions of native organisms, hindering decisions associated with resource allocation for management actions.

Resumen Especies exóticas invasoras: ¿un causante primario de la declinación y extinción de especies nativas? Si bien existe un consenso amplio en que a nivel mundial la biodiversidad está amenazada por las actividades humanas, el rol que en este proceso desempeñan las especies exóticas invasoras es controvertido. Muchos estudios analizaron esta relación, pero sus conclusiones difieren marcadamente. Estas diferencias son en parte debidas a que los factores responsables de las mermas en las cantidades de especies y en su extinción son múltiples y concurrentes, y sus efectos varían mucho, tanto entre taxones como entre áreas geográficas. Sin embargo, interpretaciones disímiles de las mismas fuentes de información también parecen ser muy importantes. Estos

desacuerdos ponen en evidencia nuestro escaso entendimiento acerca de la importancia de las especies exóticas invasoras en los mecanismos que determinan las declinaciones en la biodiversidad y las extinciones de las especies nativas, afectando las decisiones relacionadas con la administración de los recursos destinados a acciones de manejo y mitigación.

1. Introduction

In the last decades, alien invasive species (AIS), and their environmental and economic impacts, have become a hotspot in the area of ecology and conservation, as well as an issue of numerous debates (Shackleton et al. 2022). Although information on the topic has been growing fast worldwide, opposing evidence is pervasive in the literature (Lévêque 2022). A major issue at stake is to what extent AIS are responsible for the decline and extinction of native organisms. The purpose of this this note is pointing out several conflicting pieces of information which illustrate the discordances involved, and to overview their probable causes.

2. Methods

This article is based on a non-exhaustive review of the literature, centering chiefly on the information produced during the last ~20 years.

3. Results

In 2016, C. Bellard and coauthors (Bellard et al. 2016) concluded that that “...alien species are the second most common threat associated with species [plants, amphibians, reptiles, birds and mammals] that have gone completely extinct... since AD 1500.” According to this survey, for the species with a single extinction driver listed in the 2015 version of the IUCN (International Union for Conservation of Nature) Red List, alien species comprised from 17% (plants) to 47% (mammals). Two years later, M. A. Dueñas and coauthors (Dueñas et al. 2018) found that of the 1363 endangered and threatened species protected under the United States Endangered Species Act (plants, invertebrates, fishes, amphibians, reptiles, birds and mammals), only 6.2% were backed by scientific evidence supporting the negative impacts of AIS.

While differences in the groups, categories (extinct vs. endangered), geographic regions, and time-frames covered, and the sources of information used (Harris et al. 2012) may partially account for these disagreements, differences in the results are too large to explain them. Further, in these two

surveys much higher proportions of AIS-related cases were found among the extinct (of all extinct species since AD 1500) plants and animals, than among the ones only “negatively impacted” (of all impacted species).

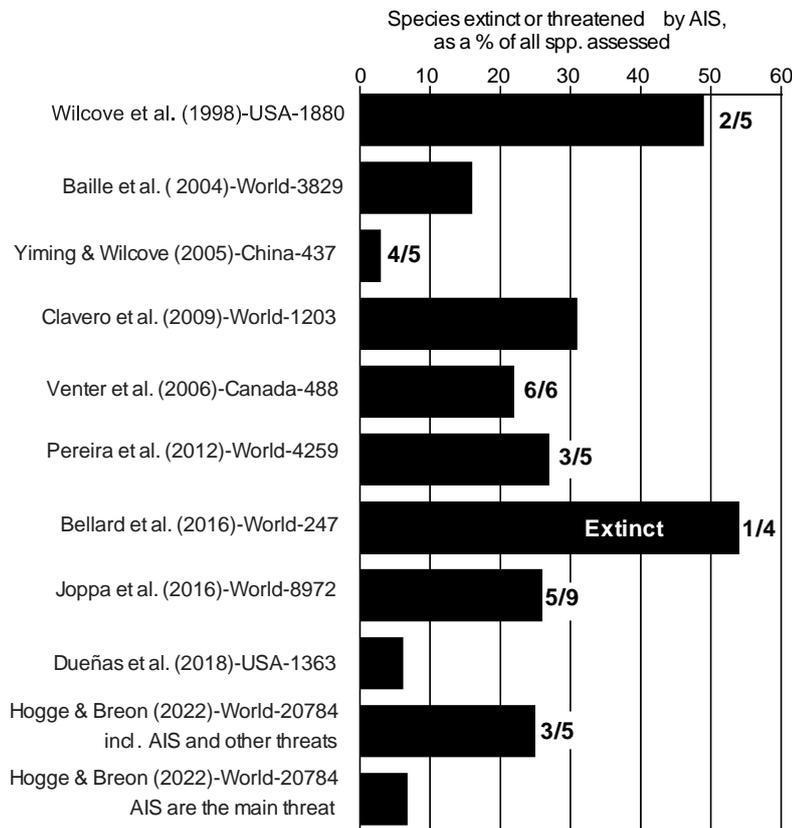


Fig. 1. Examples of proportions of extinct or endangered species for which AIS have been reported to be a driver. X-axis denotes the source of the information illustrated-geographic coverage-number of species assessed. Most values are chiefly based on plants and vertebrates. Data are sorted in ascending year of publication order. All values refer to threatened species, with the exception of Bellard et al. (2016), which refers to extinct or extinct in the wild organisms. Numbers next to bars denote rank of impact by AIS as compared with the number of all threats considered (when explicitly stated). Figures based on IUCN's threat categories include AIS and “other problematic species, genes & diseases”.

These two examples are but a small fraction of the many widely contrasting conclusions published (Fig. 1). Several other studies arrived at different results, either in favor of the premise that AIS are among the primary drivers of biodiversity loss (Vitousek et al. 1996, Wilcove et al. 1998, Clavero and Garcia-Berthou 2005, Clavero et al. 2009); that they are much less important than other human activities, such as agriculture, resource use, urbanization, and system modification (Joppa et al. 2016, Harfoot et al. 2021, IUCN (International Union for Conservation of Nature) 2022) (Fig. 2); or that their impacts are variable and often of minor importance, are the primary threat for comparatively small

numbers of native species, or the information supporting their deleterious effects is largely lacking (Gurevitch and Padilla 2004, Venter et al. 2006, Davis 2013, Thomas and Palmer 2015, Nelson et al. 2017, Hogue and Breon 2022). These discrepancies have been noticed years ago and alternative strategies for approaching this issue were proposed (Roberts et al. 2013, Ridley et al. 2022), but despite the massive growth of published information on the impacts of AIS (Boltovskoy et al. 2018) the gap does not seem to be closing.

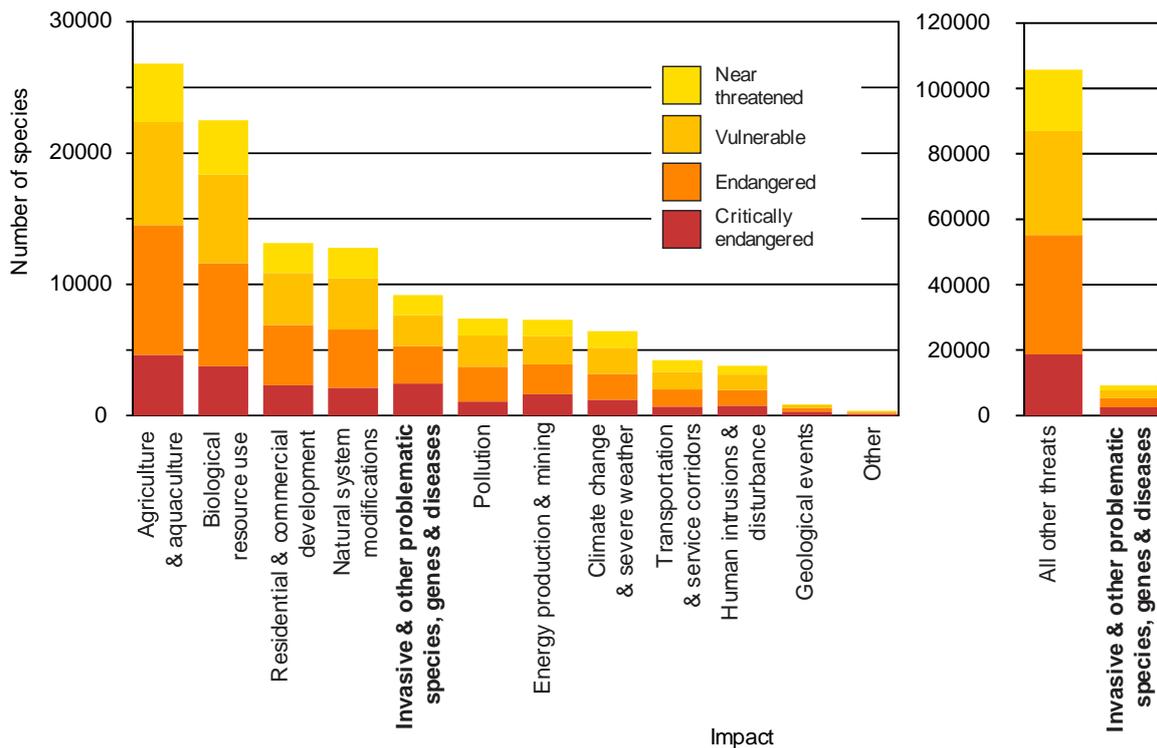


Fig. 2. Numbers of endangered, near threatened and vulnerable species in the 12 threat categories defined in the IUCN's Red List 2022 version. Left: binned by threat category; right: all other threats and threats by "Invasive & other problematic species, genes & diseases". Note that many species are included in more than one threat category [from data in (IUCN (International Union for Conservation of Nature) 2022)].

4. Discussion

Different interpretations of the data at hand, sometimes associated with adherence to a particular standpoint, are probably major reasons for these divergent conclusions (Pouteau et al. 2021, Bellard et al. 2022), as suggested by the fact that many surveys used largely the same source (the Red List of the IUCN), albeit in different versions (Clavero and Garcia-Berthou 2005, Clavero et al. 2009, Bellard et al. 2016, Howard et al. 2020, Harfoot et al. 2021, Hogue and Breon 2022, Ridley et al. 2022).

In some cases, questionable information might be responsible. For example, the report by Wilcove et al. (Wilcove et al. 1998), concluding that AIS are the second-greatest extinction threat in the world, has serious limitations and is based on biased information, as the authors themselves were careful to acknowledge (Davis 2013), yet it has been cited 2172 times (SCOPUS, August 2022). The same applies to at least some of the reports claiming that AIS are not a major threat, often due to potential biases in the information used (Venter et al. 2006; also acknowledged by the authors). Another major hindrance is that objective studies comparing the numerous threats to species survival are comparatively few; most focus on just 1-3 of the ca. 20 most frequently mentioned (Ridley et al. 2022), and the causes of species declines are often multiple, concurrent, context-dependent, and very difficult to tease apart (Didham et al. 2005, Berglund et al. 2012, Howard et al. 2020, Pouteau et al. 2021). For example, of the 8972 species identified as threatened by Joppa and coworkers (Joppa et al. 2016), only 1.3% were reported as affected only by AIS, whereas 24% were endangered by AIS and 1 to 8 (mean: 3.3) of the other 8 threats considered (not explicitly associated with AIS). Further, extinctions and declines are very unevenly distributed among taxa and geographic regions (Fig. 1), although the same sources also produced very different results for the same taxa, areas, and time-frames. For example, Venter et al. (2006) reported that AIS were involved in ~27% of threatened Canadian freshwater fish species (usually as a secondary cause). Using the same data (COSEWIC - Committee on the Status of Endangered Wildlife in Canada), the same year Dextrase and Mandrak (2006) concluded that AIS were the primary cause for the declines of 34% of freshwater fishes, and the primary or subsidiary cause for 63%.

Because of their higher visibility and charisma, as a function of their numbers of species vertebrates (in particular amphibians, reptiles, birds and mammals) have received much more attention than other organisms. According to the IUCN Red List (IUCN (International Union for Conservation of Nature) 2022), by 2022 80% of the vertebrates had been evaluated in terms of the threats for their subsistence, as opposed to only 4.3% for fungi, protists, plants and invertebrates, which comprise 97% of all described organisms. As stated by the IUCN, “For many of the incompletely evaluated groups, assessment efforts have focused on those species that are likely to be threatened; therefore any percentage of threatened species for these groups would be heavily biased (i.e., the % of threatened species would likely be an overestimate).”

Geographically, islands, which are more vulnerable to the impacts of AIS than continents (Blackburn et al. 2004, Kier et al. 2009, Russell et al. 2017, Leclerc et al. 2018), can also be over-represented in global and regional surveys (Clavero et al. 2009). Although islands account for only ~5% of the overall land

surface (Weigelt et al. 2013), and relatively small proportions of species worldwide (17-19% of flowering plants, birds and rodents; Tershy et al. 2015), their fractions of extinct and threatened species due to AIS are much higher than those on continents (Tershy et al. 2015, Russell and Kueffer 2019). All the native plants endemic to islands are reported to have AIS as at least one of the factors contributing to species declines in the IUCN Red List (Pouteau et al. 2021).

On the other hand, the impacts of AIS on biodiversity loss have also been suggested to be significantly underestimated, largely because of underreporting by less developed nations (McGeoch et al. 2010).

Regardless of the reasons for such disparate estimates, these figures underscore our poor understanding of the role of AIS in the declines and extinctions of native organisms, and even the conceptual appropriateness of ranking the drivers involved. These rankings have been suggested to hinder - rather than facilitate - our understanding of the processes responsible for biodiversity declines and species extinctions (Pouteau et al. 2021, Bellard et al. 2022). However, while based on solid arguments, the solutions proposed involve holistic approaches which require much more knowledge than we presently have, and more demanding experimental and observational work than most scholars are willing or able to undertake. Further, given the high context-dependency of the impacts of AIS in general (Boltovskoy et al. 2021), including those on biodiversity declines (Didham et al. 2005, MacDougall and Turkington 2005, Pouteau et al. 2021), with few exceptions (e.g., islands vs. continents), new data are unlikely to yield generally applicable cause-effect relationships.

While many surveys coincide that worldwide biodiversity (taxonomic, functional and genetic) is being eroded at unprecedented rates (Gonzalez et al. 2016, Ceballos et al. 2017, Mimura et al. 2017, Leigh et al. 2019, Ridley et al. 2022) (but see also He and Hubbell 2011, Ellis et al. 2012, Vellend et al. 2013, Bull and Maron 2016, Briggs 2017, Blowes et al. 2019, Humphreys et al. 2019), the relative importance of the underlying drivers is still very controversial. The role of invasive species very rarely tops the rankings of the threats identified. As of 2022, in terms of numbers of organisms affected worldwide, AIS are fifth out of the 12 threat categories proposed by the IUCN (Fig. 2), even though the category in question (“Invasive and other problematic species, genes & diseases”) is not restricted to AIS *sensu stricto* as it includes both native and non-native plants, animals, pathogens, microbes, and genetic materials that have or are predicted to have harmful effects on biodiversity following their introduction, spread and/or increase in abundance, or AIS are considered as a secondary effect of other forcings (Pereira et al. 2012, Bellard et al. 2022). Moreover, because these surveys center on the deleterious impacts of AIS on biodiversity, the effects of AIS that enhance biodiversity (Thomas 2013) without affecting native species

(Thomas and Palmer 2015), help the recovery of endangered natives (Bruestle et al. 2018), and restore degraded ecosystems providing valuable ecological assets (Martinez-Cillero et al. 2019, Burlakova et al. 2022) are often ignored.

These comments should not be interpreted as an attempt to downplay the negative impacts of many AIS on biodiversity, but rather as a call to improve the critical appraisal of the data available, thus aiding in the provision of more reliable information for scientists, managers, policymakers, stakeholders and society in general for a more efficient allocation of efforts and resources in the quest for curbing human-driven biodiversity declines worldwide.

Acknowledgements. Partial funding was provided by grant UNDEFI 346/2021 to N.C. We are grateful to the International Union for Conservation of Nature for its efforts in assembling and allowing access to the Red List of Threatened Species.

References

- Bellard C, Cassey P, Blackburn TM (2016) Alien species as a driver of recent extinctions. *Biology Letters*, 12:20150623.
- Bellard C, Marino C, Courchamp F (2022) Ranking threats to biodiversity and why it doesn't matter. *Nature Communications*, 13:2616.
- Berglund H, Järeemo J, Bengtsson G (2012) Associations of invasive alien species and other threats to IUCN Red List species (Chordata: vertebrates). *Biological Invasions*, 15:1169-1180.
- Blackburn TM, Cassey P, Duncan RP, Evans KL, Gaston KJ (2004) Avian extinction and mammalian introductions on oceanic islands. *Science*, 305:1955–1958.
- Blowes SA, Supp SR, Antão LH, Bates A, Bruelheide H, Chase JM, Moyes F, Magurran A, McGill B, Myers-Smith IH, Winter M, Bjorkman AD, Bowler DE, Byrnes JEK, Gonzalez A, Hines J, Isbell F, Jones HP, Navarro LM, Thompson PL, Vellend M, Waldo C, Dornelas M (2019) The geography of biodiversity change in marine and terrestrial assemblages. *Science*, 366:339-345.
- Boltovskoy D, Correa N, Burlakova LE, Karatayev AY, Thuesen EV, Sylvester F, Paolucci EM (2021) Traits and impacts of introduced species: a quantitative review of meta-analyses. *Hydrobiologia*, 848:2225-2258.
- Boltovskoy D, Sylvester F, Paolucci EM (2018) Invasive species denialism: Sorting out facts, beliefs and definitions. *Ecology and Evolution*, 8:11190-11198.
- Briggs JC (2017) Emergence of a sixth mass extinction? *Biological Journal of the Linnean Society*, 122:243-248.
- Bruestle E, Karboski C, Hussey A, Fisk A, Mehler K, Pennuto C, Gorsky D (2018) Novel trophic interaction between lake sturgeon (*Acipenser fulvescens*) and non-native species in an altered food web. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 76:6-14.
- Bull JW, Maron M (2016) How humans drive speciation as well as extinction. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 283:20160600.
- Burlakova LE, Karatayev AY, Boltovskoy D, Correa N (2022) Ecosystem services provided by the exotic bivalves *Dreissena polymorpha*, *D. rostriformis bugensis*, and *Limnoperna fortunei*. *Hydrobiologia*, DOI: 10.1007/s10750-022-04935-4.
- Ceballos G, Ehrlich PR, Dirzo R (2017) Biological annihilation via the ongoing sixth mass extinction signaled by vertebrate population losses and declines. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114:E6089–E6096.

- Clavero M, Brotons L, Pons P, Sol D (2009) Prominent role of invasive species in avian biodiversity loss. *Biological Conservation*, 142:2043-2049.
- Clavero M, Garcia-Berthou E (2005) Invasive species are a leading cause of animal extinctions. *Trends in Ecology & Evolution*, 20:110.
- Davis MA (2013) Invasive species. In: MacLeod N (ed) *Grzimek's Animal Life Encyclopedia: Extinction*, Gale, Farmington Hills (USA) pp. 779-787
- Dextrase AJ, Mandrak NE (2006) Impacts of alien invasive species on freshwater fauna at risk in Canada. *Biological Invasions*, 8:13-24.
- Didham RK, Tylianakis JM, Hutchison MA, Ewers RM, Gemmill NJ (2005) Are invasive species the drivers of ecological change? *Trends in Ecology & Evolution*, 20:470-474.
- Dueñas M-A, Ruffhead HJ, Wakefield NH, Roberts PD, Hemming DJ, Diaz-Soltero H (2018) The role played by invasive species in interactions with endangered and threatened species in the United States: a systematic review. *Biodiversity and Conservation*, 27:3171-3183.
- Ellis EC, Antill EC, Kreft H (2012) All Is not loss: Plant biodiversity in the anthropocene. *PLoS One*, 7:e30535.
- Gonzalez A, Cardinale BJ, Allington GRH, Byrnes J, Arthur Endsley K, Brown DG, Hooper DU, Isbell F, O'Connor MI, Loreau M (2016) Estimating local biodiversity change: a critique of papers claiming no net loss of local diversity. *Ecology*, 97:1949-1960.
- Gurevitch J, Padilla DK (2004) Are invasive species a major cause of extinctions? *Trends in Ecology & Evolution*, 19:470-474.
- Harfoot MJB, Johnston A, Balmford A, Burgess ND, Butchart SHM, Dias MP, Hazin C, Hilton-Taylor C, Hoffmann M, Isaac NJB, Iversen LL, Outhwaite CL, Visconti P, Geldmann J (2021) Using the IUCN Red List to map threats to terrestrial vertebrates at global scale. *Nature Ecology & Evolution*, 5:1510-1519.
- Harris JBC, Reid JL, Scheffers BR, Wanger TC, Sodhi NS, Fordham DA, Brook BW (2012) Conserving imperiled species: a comparison of the IUCN Red List and U.S. Endangered Species Act. *Conservation Letters*, 5:64-72.
- He F, Hubbell SP (2011) Species-area relationships always overestimate extinction rates from habitat loss. *Nature*, 473:368-371.
- Hogue AS, Breon K (2022) The greatest threats to species. *Conservation Science and Practice*, 4:e12670.
- Howard C, Flather CH, Stephens PA (2020) A global assessment of the drivers of threatened terrestrial species richness. *Nature Communications*, 11:993.
- Humphreys AM, Govaerts R, Ficinski SZ, Nic Lughadha E, Vorontsova MS (2019) Global dataset shows geography and life form predict modern plant extinction and rediscovery. *Nature Ecology & Evolution*, 3:1043-1047.
- IUCN (International Union for Conservation of Nature) (2022) The IUCN Red List of Threatened Species. Version 2022-1. Available via <https://www.iucnredlist.org>. Accessed 18 August 2022.
- Joppa LN, O'Connor B, Visconti P, Smith C, Geldmann J, Hoffmann M, Watson JEM, Butchart SHM, Virah-Sawmy M, Halpern BS, Ahmed SE, Balmford A, Sutherland WJ, Harfoot M, Hilton-Taylor C, Foden W, Minin ED, Pagad S, Genovesi P, Hutton J, Burgess ND (2016) Filling in biodiversity threat gaps. *Science*, 352:416-418.
- Kier G, Kreft H, Lee TM, Jetz W, Ibisch PL, Nowicki C, Mutke J, Barthlott W (2009) A global assessment of endemism and species richness across island and mainland regions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106:9322-9327.
- Leclerc C, Courchamp F, Bellard C (2018) Insular threat associations within taxa worldwide. *Scientific Reports*, 8 (DOI: 10.1038/s41598-018-24733-0)
- Leigh DM, Hendry AP, Vázquez-Domínguez E, Friesen VL (2019) Estimated six per cent loss of genetic variation in wild populations since the industrial revolution. *Evolutionary Applications*, 12:1505-1512.
- Lévêque C (2022) *Biodiversity Erosion. Issues and Questions*. ISTE/Wiley, London (UK), pp. 1-260
- MacDougall AS, Turkington R (2005) Are invasive species the drivers or passengers of change in degraded ecosystems? *Ecology*, 86:42-55.
- Martinez-Cillero R, Willcock S, Perez-Diaz A, Joslin E, Vergeer P, Peh KS (2019) A practical tool for assessing ecosystem services enhancement and degradation associated with invasive alien species. *Ecology and Evolution*, 9:3918-3936.

- McGeoch MA, Butchart SHM, Spear D, Marais E, Kleynhans EJ, Symes A, Chanson J, Hoffmann M (2010) Global indicators of biological invasion: species numbers, biodiversity impact and policy responses. *Diversity and Distributions*, 16:95-108.
- Mimura M, Yahara T, Faith DP, Vázquez-Domínguez E, Colautti RI, Araki H, Javadi F, Núñez-Farfán J, Mori AS, Zhou S, Hollingsworth PM, Neaves LE, Fukano Y, Smith GF, Sato Y-I, Tachida H, Hendry AP (2017) Understanding and monitoring the consequences of human impacts on intraspecific variation. *Evolutionary Applications*, 10:121-139.
- Nelson SB, Coon JJ, Duchardt CJ, Fischer JD, Halsey SJ, Kranz AJ, Parker CM, Schneider SC, Swartz TM, Miller JR (2017) Patterns and mechanisms of invasive plant impacts on North American birds: a systematic review. *Biological Invasions*, 19:1547-1563.
- Pereira HM, Navarro LM, Martins IS (2012) Global biodiversity change: The bad, the good, and the unknown. *Annual Review of Environment and Resources*, 37:25-50.
- Pouteau R, Brunel C, Dawson W, Essl F, Kreft H, Lenzner B, Meyer C, Pergl J, Pyšek P, Seebens H, Weigelt P, Winter M, Kleunen M, Knop E (2021) Environmental and socioeconomic correlates of extinction risk in endemic species. *Diversity and Distributions*, 28:53-64.
- Ridley FA, Hickinbotham EJ, Suggitt AJ, McGowan PJK, Mair L (2022) The scope and extent of literature that maps threats to species globally: a systematic map. *Environmental Evidence*, 11:1-26.
- Roberts PD, Diaz-Soltero H, Hemming DJ, Parr MJ, Wakefield NH, Wright HJ (2013) What is the evidence that invasive species are a significant contributor to the decline or loss of threatened species? A systematic review map. *Environmental Evidence*, 2:5.
- Russell JC, Kueffer C (2019) Island biodiversity in the Anthropocene. *Annual Review of Environment and Resources*, 44:31-60.
- Russell JC, Meyer J-Y, Holmes ND, Pagad S (2017) Invasive alien species on islands: impacts, distribution, interactions and management. *Environmental Conservation*, 44:359-370.
- Shackleton RT, Vimercati G, Probert AF, Bacher S, Kull CA, Novoa A (2022) Consensus and controversy in the discipline of invasion science. *Conservation Biology*, DOI: 10.1111/cobi.13931.
- Tershy BR, Shen K-W, Newton KM, Holmes ND, Croll DA (2015) The importance of islands for the protection of biological and linguistic diversity. *Bioscience*, 65:592-597.
- Thomas CD (2013) The Anthropocene could raise biological diversity. *Nature*, 502:7.
- Thomas CD, Palmer G (2015) Non-native plants add to the British flora without negative consequences for native diversity. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112:4387-4392.
- Vellend M, Baeten L, Myers-Smith IH, Elmendorf SC, Beauséjour R, Brown CD, De Frenne P, Verheyen K, Wipf S (2013) Global meta-analysis reveals no net change in local-scale plant biodiversity over time. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110:19456-19459.
- Venter O, Brodeur NN, Nemiroff L, Belland B, Dolinsek IJ, Grant JWA (2006) Threats to endangered species in Canada. *Bioscience*, 56:903-910.
- Vitousek PM, D'Antonio CM, Loope LL, Westbrooks R (1996) Biological invasions as global environmental change. *American Scientist*, 84:468-478.
- Weigelt P, Jetz W, Kreft H (2013) Bioclimatic and physical characterization of the world's islands. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110:15307-15312.
- Wilcove DS, Rothstein D, Dubow J, Phillips A, Losos E (1998) Quantifying threats to imperiled species in the United States. *Bioscience*, 48:607-615.



ACERCA DE LOS AVANCES EN FUSIÓN NUCLEAR ANUNCIADOS RECIENTEMENTE ★

Alfredo Caró¹, Mario A. J. Mariscotti^{2}*

¹Research Professor, George Washington University

²Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales
(*Autor de correspondencia: mario.mariscotti@gmail.com)

★ Nota de divulgación científica

Palabras clave
Fusión nuclear
Con confinamiento
inercial
Proyecto Huemul

Resumen Este artículo describe el anuncio sobre progresos en fusión nuclear hecho por el Departamento de Energía de USA en diciembre 2022, en particular haber logrado 'encendido' por confinamiento inercial, y su relevancia para la transición energética. Describe también la vinculación con hechos históricos en Argentina asociados con el Proyecto Huemul.

Keywords
Nuclear fusion
Inertial
confinement
Huemul Project

Abstract On the recently publicized advances in nuclear fusion. This article describes the announcement about progress in nuclear fusion made by the US Department of Energy in December 2022, in particular having achieved 'ignition' by inertial confinement, and its relevance to the energy transition. It also describes the link with historical events in Argentina associated with the Huemul Project.

En estos días recibimos la noticia, muy auspiciosa por cierto, que en el National Ignition Facility del Lawrence Livermore Laboratory en California se ha obtenido por primera vez un balance positivo de energía fusionando núcleos de isótopos de hidrógeno mediante el proceso conocido como confinamiento inercial, utilizando poderosos rayos láseres (<https://www.energy.gov/articles/doe-national-laboratory-makes-history-achieving-fusion-ignition>).

Haber logrado el 'encendido' de un blanco de Deuterio-Tritio (D-T) donde la energía liberada por fusión es mayor que la energía aportada por el láser, es un logro de primera magnitud por ser la primera vez que se logra en forma controlada algo que se había obtenido décadas atrás de manera descontrolada en las denominadas bombas 'H', donde el combustible se comprime por otros métodos.

Si bien falta aún mucho para llegar a la producción comercial de energía con esta tecnología, el anuncio es muy relevante ya que tal logro sería la conquista de una verdadera panacea universal: disponer de una fuente de energía prácticamente inagotable (por usar hidrógeno, el elemento más abundante) y ser no contaminante, ni en residuos radioactivos de larga vida ni en “gases de invernadero”, una cuestión crítica para afrontar el grave desafío del cambio climático.

El proceso involucra el conjunto más grande de láseres del mundo, 192 haces con un total de 4 Mega Joules de energía (aproximadamente 1 kWh), que inciden en un blanco que los transforma en rayos X los cuales, a su vez, inciden en una pequeña esfera en cuyo interior está el combustible, una mezcla congelada de D y T. Los rayos X incidiendo en la superficie de la esfera eyectan átomos de ésta hacia fuera y, por acción y reacción (de allí la palabra confinamiento inercial), capas internas de ese blanco se mueven hacia adentro, comprimiendo el combustible.

La compresión lleva el combustible a condiciones extremas, una densidad equivalente a unas 100 veces la densidad del plomo, y una temperatura de varios millones de grados centígrados, comparable a la que existe en el centro del sol y las estrellas.

El deuterio y el tritio son dos isotopos del hidrógeno, con 1 protón de carga eléctrica +1, y 1 y 2 neutrones sin carga, lo que les da masa 2 y 3, respectivamente; de allí sus nombres. Al tener cargas de igual signo, se repelen por acción de la fuerza eléctrica. Sin embargo, si por acción de enormes presiones y temperaturas, logran vencer esa repulsión y acercarse a distancias muy pequeñas, entra en juego otra fuerza, de origen nuclear, que es atractiva y de muy corto alcance y que hace que las dos partículas se fusionen en una, que tiene 2 protones y 3 neutrones; es Helio de masa 5. Este núcleo es inestable y en cortísimo tiempo se desintegra en Helio ‘normal’ de masa 4, y un neutrón que salen a enormes velocidades. Es esa energía cinética la que se captura frenando esas partículas en una pared, lo que la transforma en calor. De allí en más, el calor calienta agua, ésta genera vapor, y éste se usa para mover un generador de electricidad, pero eso, en el futuro...

En fusión nuclear por confinamiento inercial no se puede controlar el número de fusiones por unidad de tiempo. Todos los pares D-T que colisionan en las condiciones adecuadas se fusionan y liberan energía. En el experimento de Livermore se fusionó una cantidad pequeña de combustible, recreando en una escala ínfima la explosión que hace un arma nuclear de uso militar. Por eso, para hacer de esta tecnología algo práctico para producir electricidad, se necesita hacer explotar un cierto número de cápsulas por segundo y liberar bastante más

energía por cápsula. Los desarrollos tecnológicos que aun hacen falta dominar son monumentales, por eso la prudencia en anunciar que se habría logrado resolver el problema de generación de energía de la humanidad.

El método de confinamiento inercial por rayos láseres no es el único camino. El otro es el de confinamiento magnético donde un plasma de hidrógeno es comprimido mediante la acción de campos magnéticos en lugar de rayos láseres. El confinamiento magnético fue el primer método usado en la exploración de la fusión nuclear para producción de energía y está en un estado avanzado de desarrollo tal que quizás se llegue primero a la etapa comercial por este camino (¿en un par de décadas?).

Curiosamente, el primer intento oficial (es decir, financiado por un gobierno) de obtener energía del proceso de fusión nuclear en forma controlada ocurrió en la Argentina entre 1950 y 1952 en la isla Huemul (Mariscotti, 2016), con un proyecto sin el debido sustento científico que, no obstante, fue el disparador del primer experimento en este tema financiado por el gobierno en EEUU.

El proyecto Huemul fue un fracaso pero tuvo dos frutos: uno es el mencionado incentivo que produjo en EEUU (y en el resto del mundo) para comenzar las investigaciones en este tema y el otro es el de haber dado origen, en 1951, a la Dirección Nacional de Energía Atómica (luego Comisión Nacional de Energía Atómica - CNEA) cuando el coronel González, ante la negativa de Ronald Richter, el director del proyecto, de aceptar estudiantes argentinos para capacitarse en energía nuclear, creó como alternativa esta Dirección que comenzó a funcionar en Buenos Aires con investigadores jóvenes elegidos por mérito académico y que dio lugar a importantes beneficios al país mediante el desarrollo de tecnologías de avanzada (nuclear, espacial, radares, medicina nuclear y otras) y de exportación, como es el caso de los reactores de investigación vendidos al exterior por INVAP, líder mundial en este rubro.

Bibliografía

Mariscotti, M. A. J. (2016) *El Secreto Atómico de Huemul* (Va. Edición). Lenguaje Claro Editora (Buenos Aires, Argentina), pp. 1-368.

INSTRUCCIONES PARA AUTORES

La publicación de artículos científicos en los Anales de la ANCEF N está abierta a la comunidad científica nacional e internacional sin costo alguno.

Las Contribuciones Científicas están destinadas a la publicación de trabajos de investigación originales y revisiones en todos los temas de interés de la Academia (matemática, física, astronomía, química, ingeniería y tecnología, ciencias de la tierra y biología).

A partir del volumen 67 (2015), los Anales se editan solamente en versión electrónica. El manuscrito original debe ser enviado por correo electrónico a la dirección: biblio@ancefn.org.ar

CONTENIDO Y ESTILO

Se recomienda tener en cuenta que el auditorio de los Anales de la ANCEF N es muy amplio, y por ende incluye muchos lectores que no son especialistas en los temas de los artículos. Por lo tanto, es conveniente procurar que éstos sean accesibles a un espectro heterogéneo, cubriendo adecuadamente la explicación de los aspectos más específicos de cada disciplina o tema tratado. Si bien se respetará el estilo de cada autor, se deberá tener presente que en los artículos científicos la precisión es mucho más importante que la elegancia de la prosa.

Como es usual, se recomienda subdividir el trabajo en secciones (Introducción, Materiales y Métodos, Resultados, Discusión, Agradecimientos, Referencias bibliográficas) y, en páginas separadas, los Epígrafes de Tablas y Figuras.

EXTENSIÓN

La extensión no está limitada, pero se recomienda que los trabajos no excedan de 20.000 palabras (incluyendo referencias y epígrafes).

IDIOMA

Los trabajos podrán ser presentados en español o en inglés.

PRESENTACIÓN

El texto original deberá prepararse utilizando el procesador Word (para PC), en tamaño de hoja A4. Se utilizará letra tipo Century Schoolbook y cuerpo 12, con espaciado simple entre renglones y márgenes de 3 cm en los cuatro lados.

TÍTULO, AUTORES, DIRECCIONES Y RESÚMENES

En la primera página, de acuerdo al siguiente detalle:

(1) El título del trabajo íntegramente en **MAYÚSCULAS NEGRITAS**, cuerpo de letra 14, centrado en la hoja, y sin punto final;

(2) El nombre del o los autores (nombres y apellido completos) en *itálicas* mayúscula/minúscula. En casos donde haya más un autor, cada nombre irá seguido por un superíndice numérico que identifique su lugar de trabajo. El autor de correspondencia se indicará con un asterisco;

(3) La o las direcciones de los lugares de trabajo del o los autores, precedidos por el superíndice indicado en (2);

(4) Si hubiera más de un autor, un asterisco (ver 2) y el correo electrónico correspondiente.

(5) Resúmenes. A continuación deberá incluirse el resumen en español, y el resumen (*Abstract*) en inglés, ambos seguidos de 3 a 7 palabras clave (*keywords*). Los trabajos en inglés llevarán primero el resumen en ese idioma, y luego el resumen en castellano **precedido por el título, también en castellano**. Los resúmenes no deberán exceder las 500 palabras (aprox. 3000 caracteres, con espacios) y constarán de un párrafo único, sin referencias bibliográficas.

Ejemplo (en lo sucesivo, los ejemplos están destacados con fondo grisado).

IMPACTOS DE LA CONTAMINACIÓN EN LA CUENCA DEL RÍO DE LA PLATA

José M. del Prado^{1,2}, Valeria Gómez^{2,3}, Juan P. Ingenieros⁴*

¹Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

²IEGEB, Instituto de Ecología, Genética y Evolución, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Universidad de Buenos Aires, Intendente Güiraldes 2160, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, 1428 Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

³Servicio de Hidrografía Naval, Av. Montes de Oca 2124, 1271 Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, Argentina

⁴Museo Argentino de Ciencias Naturales - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Av. Angel Gallardo 470, 1405 Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, Argentina

*Autor de correspondencia: delprado@gl.fcen.uba.ar

Resumen

La Cuenca del Río de la Plata sufre los efectos de la contaminación de numerosas...

Palabras clave: Contaminación, Polución, Agua dulce...

Abstract

Impacts of pollution by heavy metals in the Río de la Plata basin. The Río de la Plata basin is subject to pollution impacts from many sources...

Keywords: Pollution, Río de la Plata, Freshwater...

Texto

Los subtítulos serán numerados comenzando por la Introducción e indicando los niveles correspondientes. Por ejemplo:

1. Introducción
 2. Material y métodos
 - 2.1. Trabajo de campo
 - 2.2. Técnicas de laboratorio
 3. Resultados
 - 3.1. Tipos de contaminantes
 - 3.1.1. Metales pesados
 - 3.1.2. Pesticidas
 - 3.2. Distribución geográfica de los contaminantes
 - 3.3. Niveles de contaminación
 - 3.4. Relaciones entre contaminación y urbanización
 4. Discusión
 - 4.1. Tipos de contaminantes
 - ...
- Agradecimientos
Referencias

FIGURAS

Son todos los materiales gráficos (dibujos, diagramas, gráficos, mapas, fotografías, blanco y negro, grises o color) utilizados para ilustrar el texto. Serán numeradas correlativamente con números arábigos de acuerdo a su mención en el texto (como “Fig. 1, Fig. 2” etc. o, si incluyen varias imágenes complementarias en la misma figura, “Fig. 1A, Fig. 2C”, etc. Cada una debe contar con un epígrafe conciso pero suficiente para interpretar la imagen sin necesidad de recurrir al texto. Se presentarán en archivos independientes identificados abreviadamente con primer autor y número de figura (por ejemplo, “del Prado Fig 1.EPS”. En el archivo del texto se indicará (utilizando un color de letra diferente o sombreado) la posición aproximada donde debe ser ubicada la figura o correspondiente.

Los originales de las figuras utilizadas pueden estar en dos formatos diferentes: imágenes rasterizadas o bitmaps (generalmente fotos), o imágenes vectorizadas (gráficos de líneas, curvas, histogramas, etc.). En ambos casos, deberán ser presentadas en formato EPS (Encapsulated PostScript). Los bitmaps originales (antes de ser convertidos a EPS) deben estar en una resolución mínima de 300 ppp

(puntos por pulgada, o dpi - *dots per inch*) para asegurar una calidad y legibilidad adecuadas (esta resolución debe ser la utilizada en el momento de generar la imagen; una imagen obtenida a 70 ppp puede ser convertida 300 ppp, pero ello no mejorará su resolución). Al generar los bitmaps originales (como fotos), se debe utilizar el formato TIF (no JPG o JPEG, ya que éstos pueden reducir muy sensiblemente la calidad). El tamaño del texto en las figuras no debe ser inferior a 5 puntos (teniendo en cuenta que algunas pueden ser reducidas para adecuarse al ancho y/o altura de la página (aprox. 160 x 215 mm).

Para los rótulos en las figuras se debe utilizar una fuente sin serif (e.g., Arial).

Los epígrafes estarán en letra tipo Century Schoolbook y cuerpo 9, centrados y con espaciado simple entre renglones. Por ejemplo:

Fig. 1. Datos de ozono versus temperatura

TABLAS

Al igual que las figuras, deben ser numeradas correlativamente con números arábigos de acuerdo a su mención en el texto (Tabla 1, Tabla 2, etc.). Serán presentadas en archivos independientes identificados y aclarando su posición en el texto como se detallara para las figuras.

MULTIMEDIA, ANIMACIONES Y OTROS RECURSOS

Los autores pueden incluir enlaces externos estables a figuras, bases de datos, animaciones, etc. sean de utilidad para ilustrar el texto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

EN EL TEXTO

Se usará el formato de autor-año. Por ejemplo:

“... cobre en altas concentraciones (Gómez 2008).”

“... cobre en altas concentraciones (Gómez y Pérez 2009).” [o “Gómez and Pérez 2009”, en los trabajos en inglés].

“Según Gómez (2008), el cobre...”

Cuando se trate de más de dos autores, se utilizará el apellido del primero seguido por “et al.”:

“... cobre en altas concentraciones (Gómez et al. 2004).”

Los trabajos diferentes del mismo autor/es y año se diferenciarán con una letra a continuación del año:

“... cobre en altas concentraciones (Gómez et al. 2004a), aunque esta tendencia puede ser variable (Gómez et al. 2004b).”

Las citas consecutivas se separarán con punto y coma:

“... cobre en altas concentraciones (Gómez 2008; Gómez y Pérez 2009).”

En el texto, el ordenamiento de las citas será por año (ascendente), y, en caso de años iguales, por apellido del primer, primero y segundo, etc. autor (ascendente).

EN LA BIBLIOGRAFÍA (Referencias)

A continuación se dan ejemplos de formato de referencias para diferentes fuentes. Por favor, prestar atención al uso de los signos de puntuación.

Artículos en revistas

En las revistas con versión electrónica solamente, los trabajos suelen carecer de paginación, en estos casos se utilizará el volumen y el identificador provisto por la revista o el DOI. En los trabajos ya aceptados pero aún no paginados e incluidos en un volumen impreso o digital, el volumen y las páginas serán reemplazados por el DOI correspondiente.

Belanger SE, Cherry DS, Farris JL, Sappington KG, Cairns J (1991) Sensitivity of the Asiatic clam to various biocidal control agents. *Journal of the American Water Works Association*, 83:79-87.

Cassini MH, Túnez JI (2019) Situación ambiental del Bajo Delta del Paraná: ¿Qué opinan los pobladores? *Ecología Austral*, 29:296-305.

Mora C, Tittensor DP, Adl S, Simpson AG, Worm B (2011) How many species are there on Earth and in the ocean? *PLoS Biology*, 9:e1001127.

Meloni M, Correa N, Pitombo FB, Chiesa IL, Doti B, Elías R, Genzano G, Giachetti CB, Giménez D, López-Gappa J, Pastor C, Wandeness AP, Ramírez FC, Roccatagliata D, Schulze-Sylvester M, Tatián M, Zelaya DG, Sylvester F (2020) In-water and dry-dock hull fouling assessments reveal high risk for regional translocation of nonindigenous species in the southwestern Atlantic. *Hydrobiologia*, DOI: 10.1007/s10750-020-04345-4.

Libros

Se deberá incluir la editorial, ciudad (y país) correspondientes, y las páginas.

Ejemplos:

Hakanson L (1999) *Water pollution*. Backhuys Publishers, Leiden (Holanda), pp. 1-277.

Kennish MJ (1998) *Pollution impacts on marine biotic communities*. CRC Press, Boca Raton (USA), pp. 1-310.

Libros editados

Seeliger U, Odebrecht C, Castello JP (eds.) (1997) *Subtropical convergence environments. The coast and sea in the Southwestern Atlantic*. Springer, Berlin (Alemania), pp. 1-308.

Capítulos de libros

de Kock WC, Bowmer CT (1993) Bioaccumulation, biological effects, and food chain transfer of contaminants in the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*). En: Nalepa TF, Schloesser D (eds.) Zebra mussels: biology, impacts, and control, Lewis Publishers, Boca Raton (USA), pp. 503-533.

Muñiz P, Venturini N, Brugnoli E, Gutiérrez JM, Acuña A (2019) Río de la Plata: Uruguay. En: Sheppard C (ed.) World Seas: an Environmental Evaluation, Academic Press, London (Reino Unido), pp. 703-724.

Congresos

Leguizamón F, Paolucci EM, Sardiña P, Sylvester F (2014) Respuestas de las comunidades bentónicas a la facilitación por moluscos invasores y a la contaminación. En: VI Congreso Argentino de Limnología, La Plata (Argentina)

Puig A, Olgún Salinas HF, Borús JA (2016) Heterogeneidad espacial de la calidad del agua fluvial en la Reserva de Biósfera "Delta del Paraná" bajo condiciones hidrológicas contrastantes. En: Congreso Iberoamericano de Limnología, Valdivia (Chile)

Tesis

Vallarino EA (2002) La comunidad bentónica intermareal de *Brachidontes rodriguezii* (D'Orb.) y su relación con el efluente cloacal de la ciudad de Mar del Plata (38°S). Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de Mar del Plata (Argentina), pp. 1-188.

Silva ACS (2016) Quantificação de metais potencialmente tóxicos em mexilhão dourado (*Limnoperna fortunei*) por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução empregando amostragem direta de sólidos. Tesis de Maestría, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Brasil), pp. 1-108.

Seears H (2011) Biogeography and phylogenetics of the planktonic Foraminifera. PhD Thesis, University of Nottingham (UK), pp. 1-380.

Página WEB

Soltis P, Soltis D, Edwards C. Angiosperms. Flowering plants.
<http://tolweb.org/Angiosperms>.

United States Environmental Protection Agency. Invasive Species in the Great Lakes. <https://www.epa.gov/greatlakes/invasive-species-great-lakes>.

Informes técnicos y afines

International Maritime Organization (1997) Guidelines for the control and management of ships' ballast water to minimize the transfer of harmful aquatic organisms and pathogens. Resolution A.868(20) (adopted on 27 November 1997).
<http://www.imo.org/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/Assembly/Documents/A.868%2820%29.pdf>.

Martin Associates (2018) Economic impacts of maritime shipping in the Great Lakes - St. Lawrence region. The Saint Lawrence Seaway Development Corporation, The St. Lawrence Seaway Management Corporation, The American Great Lakes Ports Association, The Chamber of Marine Commerce, the Lake Carriers Association, The Shipping Federation of Canada. Lancaster

(USA). https://greatlakes-seaway.com/wp-content/uploads/2019/10/eco_impact_full.pdf.

Manuscritos inéditos

Pérez RP (Ms) The effect of dissolved oxygen, sediment, and sewage treatment plant discharges on the growth, survival and density of Asiatic clams.

Notas periodísticas

Sudacov D (2019) Un mal poco conocido. Intoxicación con metales pesados: silenciosa y potencialmente mortal. Clarín (Buenos Aires, Argentina). 12 de septiembre de 2019. https://www.clarin.com/buena-vida/intoxicacion-metales-pesados-silenciosa-potencialmente-mortal_0_37LsmeQhY.html.

Fernández P, Kippes R (2006) Investigan contaminación por metales pesados. El Litoral (Santa Fe, Argentina). 19 de julio de 2006. <https://www.ellitoral.com/index.php/diarios/2006/07/19/medioambiente/MED-01.html>.

Anónimo (2020) “ToxiTour”, un recorrido por los lugares más contaminados de México. Infobae (Buenos Aires, Argentina). 4 de octubre de 2020. <https://www.infobae.com/america/mexico/2019/12/05/toxitour-un-recorrido-por-los-lugares-mas-contaminados-de-mexico/>.

Otras fuentes

El formato de estas fuentes de información será más variable dependiendo de su origen y de los datos disponibles. Se tratarán de incluir los siguientes datos: Autor(es) (nombres, instituciones o “Anónimo”, en el caso de artículos sin autor declarado)

Año

Título del documento

Fuente y fecha (nombre del diario o revista, ciudad y país, fecha de publicación)

Dirección WEB (si existe)

En la lista de referencias (Referencias) el ordenamiento es por apellido del primer autor y año (ascendentes), o primero, primero-segundo, primero-segundo-tercero, etc., en caso de años iguales.

