

La oxidación catalítica verde de alcoholes en solvente acuoso

Eduardo A. Castro*

Tradicionalmente las oxidaciones de alcoholes se efectúan con cantidades estequiométricas de oxidantes inorgánicos (usualmente reactivos en base a Cr(IV)) [1,2]. Estos oxidantes no sólo son relativamente costosos sino que también generan enormes cantidades de desechos de metales pesados. Además, a menudo las reacciones se llevan a cabo en solventes ambientalmente indeseables (típicamente hidrocarburos clorados). Ahora se trata de lograr tecnologías más limpias, las cuales establecerían la necesidad de contar con oxidaciones catalíticas que empleen O_2 ó H_2O_2 como el oxidante estequiométrico [3]. Esta clase de oxidantes son eficientes y producen agua como el único subproducto [4].

Aunque las ventajas de usar oxígeno en la oxidación de alcoholes son evidentes, el número de publicaciones al respecto son algo escasas. La mayor parte de los informes involucran la oxidación de alcoholes bencílicos y alílicos activados [6] o el uso del método de co-oxidación de Mukaiyama [8]. A partir del año 1999 se comenzaron a registrar ejemplos de oxidaciones de alcoholes no-activados con O_2 . Muchos ejemplos de sistemas homogéneos emplean

compuestos de Pd [9,10], Cu [11] ó Ru [12-17], habitualmente en el solvente tolueno. Si estas reacciones se pudieran realizar en agua como solvente, ellas serían considerablemente más seguras, baratas y ambientalmente amigables que la mayor parte de los procesos que se emplean en la actualidad. Además cuando un catalizador soluble en agua se utiliza en un sistema bifásico, la mayoría de los productos se pueden separar por medio de una simple decantación y la solución que contiene el catalizador se puede reciclar.

En contraposición, el uso de un solvente orgánico, tal como el caso del tolueno, demanda un tedioso proceso de destilación y una recuperación engorrosa del catalizador. Además, el método no es apropiado para aquellos productos que poseen puntos de ebullición cercanos al del solvente orgánico empleado. A pesar de las innegables ventajas que implica el uso del agua como solvente, ninguno de los sistemas catalíticos mencionados pueden operarse en agua. En efecto, la mayor parte de las reacciones se efectúan en condiciones anhidras, lo cual es poco práctico porque, por definición, el agua se forma durante el transcurso de la reacción. Parecería altamente deseable desarrollar un sistema catalítico que no sólo sea estable frente al agua, sino que sea totalmente soluble en este solvente.

Los metales nobles, tales como el Pd o Pt soportados sobre carbón, se sabe que catalizan la oxidación aeróbica de los alcoholes en un medio acuoso, pero el método generalmente se encuentra limitado al uso de sustratos solubles en agua, tal como los carbohidratos [18]. Además, los alcoholes primarios se oxidan a ácidos carboxílicos y se requiere un equivalente químico de una base para neutralizarlos.

Afortunadamente ya se ha informado acerca de una metodología para superar estos problemas, la cual pertenece a la categoría de *los métodos verdes*. En efecto, se ha podido encontrar la forma de que un catalizador de base Pd pudiese trabajar en el solvente amigable agua. Uniendo el Pd a fenantrolinas modificadas con grupos funcionales que contienen S, se logró solubilizar a esta clase de catalizadores [19]. Al agregar este tipo de catalizador a varios alcoholes se encontró que aquellos funcionan muy bien, especialmente cuando cuentan con la ayuda de un compuesto básico ordinario, tal como el hidróxido de sodio, el cual tiene el efecto de acelerar la reacción al capturar los hidrógenos que se liberan del alcohol. Además, como los productos de reacción oleosos (aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos) no se disuelven en agua, ellos flotan en la parte superior de la solución de Pd, y mediante un sencillo sistema de sifón

INIFTA, División Química Teórica, Sucursal 4, Casilla de Correo 16, 1900 La Plata, Argentina
e-mail: castro@quimica.unlp.edu.ar

se pueden eliminar dejando intacto al catalizador [20].

El equipo de trabajo pudo constatar que el catalizador facilita la eliminación de los hidrógenos de los alcoholes de unas diez moléculas distintas. Si este procedimiento llegara a funcionar de igual manera con moléculas más complejas, tales como aquellas que contienen delicados apéndices que son ampliamente usados en química orgánica, entonces se contaría con una amplia variedad de opciones para las reacciones de síntesis. Otro enorme desafío lo constituye el salto del laboratorio a la escala industrial. Irónicamente, el gran problema es el agua, porque los sistemas de base acuosa inevitablemente se contaminan en el transcurso del proceso. Aún cuando los productos oleosos no se mezclan fácilmente con el agua, cuando ellos se hidratan se debe recurrir a costosos procesos de destilación para eliminarla. Por otra parte, al poder volverse a usar varias veces el catalizador, el desecho acuoso se reduce mucho. Este ejemplo constitu-

ye todo un valioso aporte al desarrollo de un tipo de química que es segura, barata y ambientalmente amigable, cosa que no siempre es fácil de lograr, pero que constituye una característica saliente de aquello que constituye el buen quehacer científico.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Cainelli, G. Cardillo, *Chromium Oxidants in Organic Chemistry*, Springer Verlag, Berlín, 1984.
- [2] V. Ley, A. Madin, *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost, I. Fleming, S. V. Ley, Eds., Pergamon Press, Oxford, 1991, Vol. 7, pág. 251-289.
- [3] K. Sato, M. Hoki, R. Noyori, *Science*, **1998**, 281, 1646.
- [4] B. M. Trost, *Science*, **1991**, 254, 1471.
- [5] B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 259.
- [6] J. E. Bäckwall, R. L. Chowdhury, U. Karlsson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 473.
- [7] K. P. Peterson, R. C. Larock, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 3185.
- [8] T. Mukaiyama, in *The Activation of*

Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation, D. H. R. Barton, A. E. Bartell, D. T. Sawyer, Eds., Plenum Press, New York, 1993 pág. 133-146.

- [9] T. Nishimura, T. Onone, K. Ohe, S. Vemura, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 6011.
- [10] T. F. Blackburn, J. Schwartz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1997**, 157.
- [11] I. E. Markó, P. R. Giles, M. Tsukazaki, S. M. Brown, C. J. Urch, *Science*, **1996**, 274, 2044.
- [12] C. Bilgrien, S. Davis, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3786.
- [13] R. Tang, S. E. Diamond, N. Neary, F. Mares, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1978**, 562.
- [14] I. E. Markó et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 12661.
- [15] A. Hanyu, E. Takezawa, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 5557.
- [16] R. Lenz, S. V. Ley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1997**, 3291.
- [17] A. Dijkman, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Chem. Commun.*, **1991**, 1591.
- [18] T. Mallat, A. Baiker, *Cat. Today*, **1994**, 19, 247.
- [19] R. F. Service, *Science* **2000**, 287, 1569.
- [20] G. Ten Brink, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Science*, **2000**, 287, 1636.

Editorial

(viene de pág. 1)

turales que deberían interactuar para colaborar en cualquier cambio sobre la educación en ciencias. Obviamente, sabemos que las decisiones políticas sobre temas educativos pasan por otro tipo de sectores y no pretendemos convertirnos en un oráculo.

Nuestra idea es simple y vital: queremos que la Revista Industria y Química sea un foro abierto para conocer y favorecer la interacción entre sectores ligados estrechamente a la producción, enseñanza y utilización de conocimientos científicos y tecnológicos donde la química esté directa o indirectamente involucrada. Queremos que la Revista Industria y Química sea fuente de comunicación de experiencias innovadoras, ya provenientes de industrias, de docentes, o de foros de investigación.

Queremos que las letras impresas en estas páginas se constituyan en ideas fructíferas, en oportunidades de articular proyectos, recursos, propuestas y acciones con-

cretas de acercamiento entre sectores y actores, entre instituciones e individuos que compartimos la pasión por los saberes científicos y tecnológicos.

Bienvenidos son y serán los artículos de presentación de empresas e industrias, artículos técnicos, de ciencia aplicada, de opinión sustentada, de propuestas didácticas, y de investigación. Bienvenidos sean los nuevos autores y los nuevos lectores.

Nuestro objetivo es claro y explícito: los sectores sociales e institucionales vitales que estamos relacionados con la química tenemos que darnos a conocer, interactuar, articular potencialidades, armar una red de conexiones humanas con conocimientos y aptitudes diversas pero complementarias, y con una actitud común: el convencimiento del valor que tiene el conocimiento existente dentro de las mentes de nuestros conciudadanos y conciudadanas.

Lydia Galagovsky

Pantallas Solares: cuantificación de dióxido de titanio

María Mabel Puelles, Mónica Borinsky*

La exposición al sol se ha convertido, en los últimos años, en una de las actividades colectivas más frecuentes, sin tomar las precauciones mínimas necesarias. Debemos tomar conciencia de los graves daños que puede ocasionar la radiación solar en de nuestro cuerpo.

De la radiación que proviene del sol y que incide en nuestra piel, solo el 5% es radiación UV de baja longitud de onda, de la cual el 2% es UVB (290-320nm) y el 98% es UVA (320-400nm). Por suerte la radiación UVC (<290nm) no llega a los seres vivos ya que es absorbida por la capa de ozono atmosférico.

Los UVB son causantes del eritema solar y originan mutaciones en los oncogenes y genes supresores de tumores del tipo carcinoma de piel; los UVA son responsables de la pigmentación directa de la piel, penetran hasta la dermis produciendo daños acumulativos en el colágeno y la elastina conocidos como fotoenvejecimiento, desencadenamiento de alergias solares y determina daño en el ADN por una reacción

de fotosensibilidad que conlleva a la citotoxicidad y carcinogénesis que inducirán al melanoma maligno.

Aunque el cuerpo humano ha desarrollado diversos mecanismos de autoprotección (formación de melanina, secreción de sudor), la exposición prolongada en horas pico requiere de la utilización de agentes fotoprotectores.

Los primeros protectores que se desarrollaron, hace más de 40 años, fueron los filtros solares y en los últimos años han adquirido gran importancia el uso de los bloqueadores solares. Aplicados sobre la piel, todos ellos actúan sobre la radiación UV, especialmente la UVB y la UVA, evitando que los rayos incidan sobre la piel pero por mecanismos bien diferentes.

Actualmente podemos clasificar a los protectores solares en dos grandes grupos, por un lado los llamados filtros solares, que actúan absorbiendo la radiación UV y los bloqueadores o pantallas solares, que actúan como un espejo, reflejando la radiación UV.

Los filtros solares son formulaciones cuyo ingrediente activo son compuestos orgáni-

cos aromáticos con un grupo carbonilo que tienen la capacidad de absorber la radiación UV para pasar a un estado electrónico excitado y retornar a su estado basal liberando radiación de menor energía. De esta forma, protegen la piel de forma similar a como lo hace el pigmento natural, la melanina. Los más ampliamente utilizados son el ácido para-aminobenzoico (PABA) y sus derivados, ácido orto-aminobenzoico, cianamatos, salicilatos, benzofenonas, antranilatos, etc. Por otro lado, los bloqueadores son productos a base de compuestos inorgánicos como óxido de zinc o dióxido de titanio que, retenidos en la superficie de la piel, actúan como un espejo reflejando la radiación UV incidente. A diferencia de los anteriores estas sustancias no penetran en la piel sino que quedan retenidas. Para que las películas aplicadas sean parejas el tamaño y la uniformidad de las partículas es clave, con un tamaño microscópico o micronizado (20-15nm) y suspendidas en un medio vehiculizante en concentraciones adecuadas se logran emulsiones muy eficaces.

La capacidad que tienen ambos productos de proteger la piel se mide de acuerdo a un índice denominado *Factor de Protección Solar*, SPF. El SPF nos da idea de cuanto tiempo podemos permanecer expuestos al sol

* Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Centro de Química
puelles@inti.gov.ar, monicafe@inti.gov.ar.

sin riesgo de quemadura y se determina del cociente entre la mínima cantidad de energía necesaria para producir eritema mínimamente detectable 24hs después en la piel con y sin fotoprotección.

FPS = DME piel protegida / DME piel no protegida

Hay 3 categorías de fotoprotección según el FPS:

Mínima: FPS de 2 a 12

Moderada: FPS de 12 a 30

Alta: FPS mayor a 30

Cuanto mayor sea el FPS, mas alta será la protección frente al sol. Dependiendo del tipo de piel, si una persona requiere 30 min para presentar eritema leve 24 hs después, requerirá 4 hs de exposición solar si usa un protector con FPS 8, es decir, debe multiplicar 30 min x 8 (240 min). El FPS se expresa en una escala de 1 a 50 y se estima, en líneas generales, que las personas de piel morena oscura reciben suficiente protección con un FPS 8, las de piel morena clara con un FPS 15 y las de piel blanca muy clara requieren no menos de FPS 30.

Los productos comerciales están formados por más de un ingrediente, tratando así de obtener un producto de mayor espectro protector, foto y químicamente más estable, resistente al agua y más estéticos desde el punto de vista cosmético.

Los bloqueadores físicos o pantallas solares están formulados a base de un medio vehiculizante como aceites, cremas, geles o aerosoles y el ingrediente activo que puede ser óxido de cinc o dióxido de titanio micronizado ambos químicamente muy estables e inertes. Resulta sumamente importante que el ingrediente activo esté agregado en concentraciones adecuadas no sola-

mente para ser eficientes sino también para cumplir con requisitos comerciales.

El objetivo del trabajo fue desarrollar un método de análisis confiable que permitiera cuantificar la concentración de dióxido de titanio en emulsiones protectoras.

La cuantificación de dióxido de titanio fue realizada por el método de Espectrometría de Absorción UV-visible en solución previa destrucción de la materia orgánica, solubilización del TiO_2 por tratamiento con una mezcla fundente ácida a alta temperatura y posterior formación de un complejo amarillo por oxidación con H_2O_2 .

Etapas claves en la determinación fueron la eliminación de la materia orgánica, solubilización del TiO_2 y estabilidad del complejo formado para su posterior cuantificación por Espectrometría UV-visible.

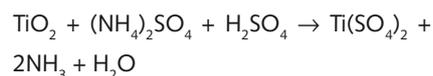
La destrucción de la materia orgánica por vía húmeda presentaba el inconveniente de introducir en la solución mas interferencias y dada la estabilidad del dióxido de titanio frente a la temperatura (p.f. 1830°C), se optó por hacer la destrucción por vía seca calcinando la emulsión a 550°C en horno eléctrico hasta constancia de peso.

Las siguiente etapa consistía en solubilizar las cenizas de dióxido de titanio obtenidas. El dióxido de titanio es un polvo blanco mayormente presente en la naturaleza en dos forma cristalinas, rutilo y anatasa, totalmente insoluble en agua, HCl, HNO_3 , y H_2SO_4 diluido. Es soluble en ácido sulfúrico concentrado pero su reactividad depende fuertemente de la temperatura; un calentamiento inicial muy fuerte y prolongado puede insolubilizar el material aún más. Debido a que posee propiedades débilmente

ácidas su solubilidad puede aumentarse por el agregado de un fundente alcalino como $KHSO_4$. Además su solubilidad también depende de la forma en que fue obtenido, un dióxido de titanio recientemente precipitado puede ser soluble en ácido sulfúrico diluido mientras que el que ha sido calcinado a alta temperatura u obtenido sintéticamente se disolverá solo por fusión en H_2SO_4 (c) y un álcali.

La muestra fue solubilizada tratando las cenizas con una mezcla fundente de sulfato de amonio en ácido sulfúrico concentrado. Se controló estrictamente la temperatura y el tiempo de calentamiento para evitar pérdidas por proyecciones o insolubilización de la muestra. La forma más adecuada resultó calentando primero en forma suave y aumentando gradualmente la temperatura hasta ebullición durante 10 min. Finalmente se obtiene una solución incolora y transparente sin partículas en suspensión.

El producto de la reacción es titanil sulfato:

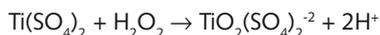


Para la puesta a punto del método analítico posterior determinación de titanio en la muestra se utilizó un patrón de dióxido de titanio en polvo con certificado de pureza. Dicho patrón se trató simultáneamente con la mezcla fundente para llevarlo a solución.

En una etapa posterior se realizó la determinación colorimétrica de TiO_2 por absorción en el espectro UV-visible del complejo de titanio formado por oxidación con peróxido de hidrógeno en medio ácido. El desarrollo del complejo de color amarilloraranja cuando se agrega peróxido de hidrógeno a una solución ácida de titanio (IV) es una técnica ampliamente utilizada para

bajas concentraciones del elemento ya que es muy sensible.

El complejo se forma según la siguiente reacción:



La solución coloreada proviene de la especie $\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2^{-2}$ aunque también se cree que puede formarse $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)^{+4}$ o un complejo análogo. El valor de la constante de equilibrio varía de un autor a otro pero está entre $K=10^{-4}$, 10^{-5} y 9×10^{-5} y se debe a diferencias en el pH, fuerza iónica y de la presencia de agentes complejantes débiles como el ácido sulfúrico.

La intensidad del color es proporcional a la cantidad de titanio, sin embargo el color también aumenta con el aumento de la temperatura y con la disminución del pH. Por esta razón es sumamente importante fijar las condiciones de temperatura y acidez constantes para el patrón y las muestras, de ello dependerá la validez de los resultados. La determinación se lleva a cabo preferentemente a temperatura ambiente y en una solución de ácido sulfúrico entre 1,5 y 3,5 N.

No solo es importante la acidez en la determinación de titanio con peróxido de hidrógeno, sino también la presencia de otras sustancias interferentes. Sulfatos alcalinos u otras sales alcalinas, producen un efecto

blanqueante, fosfatos y fluoruros pueden formar complejos con el titanio y reducir la intensidad. Elementos metálicos como el hierro, vanadio, molibdeno, níquel, cromo en medio ácido y en presencia de peróxido de hidrógeno dan color amarillo-naranja-verdoso por lo que deben ser eliminados o compensados usando una solución de la muestra no tratada con peróxido de hidrógeno en la celda de referencia.

Las soluciones sulfúricas de la muestra y patrón fueron tratadas con agua oxigenada para el desarrollo del color sin la necesidad de una eliminación previa de sustancias interferentes dadas las características de la muestra.

Luego se mide, en el Espectrómetro UV-visible, la intensidad de la energía absorbida por el complejo formado, la cual está directamente relacionada con la concentración del mismo cuando es fija la distancia de paso de la luz a través de la celda. Se aplica la Ley de Lambert-Beer. La medición se realiza a 410 nm que es la máxima longitud de onda de absorción del complejo y la intensidad no cambia significativamente con el paso del tiempo dado que el complejo es estable.

Para la determinación de la concentración de titanio en las muestras se prepara una solución blanco de referencia de ácido sulfúrico, una blanco de reactivos, una blanco de patrón y una blanco de muestra sin

oxidar con peróxido de hidrógeno y una solución de muestra incógnita y una patrón conocida con el complejo desarrollado. Se mide la absorbancia de todas las soluciones, se calcula un factor de respuesta para la solución patrón y luego dicho factor se utiliza para el cálculo de la concentración de titanio en la muestra.

Las determinaciones fueron realizadas por triplicado y los resultados obtenidos presentaron buena repetibilidad.

El trabajo realizado permitió no solo la obtención de un método efectivo de cuantificación de dióxido de titanio en pantallas solares sino también la posibilidad de verificar los niveles de principio activo en las mismas para asegurar una acción eficaz y evaluar el cumplimiento de los requisitos fijados por normativa vigente.

Para el análisis de pantallas solares formuladas con óxido de cinc la determinación se realiza por Espectrometría de Absorción Atómica con llama utilizando una curva de calibración de cinc en ácido clorhídrico preparada a partir de un patrón de cinc de concentración certificada. Se mide la intensidad de energía absorbida de cada punto de la curva y de una dilución adecuada de la muestra y finalmente la concentración de cinc se obtiene por extrapolación del valor de absorbancia de la muestra en la regresión lineal obtenida a partir de la curva.

LISTADO DE ANUNCIANTES

Analytical Technologies	Pág. 36	Ipesa S.A.	Pág. 37	Sudamfos S.A.	Pág. 38
Aryl	Pág. 40	Jenck S. A.	Pág. 35	Supertec	Ret. Contratapa
Centro Profesional de Química	Pág. 36	Omnilab	Pág. 40	SwissLab Argentina S.A.	Pág. 39
Cientist S.A.	Ret. Tapa	Prosintex Química S.R.L.	Pág. 33	Tecnonuclear S.A.	Pág. 34
GT Laboratorios	Pág. 39	Rigecin	Pág. 33	Vilmax S.A.	Pág. 34
Gador	Contratapa	Síntesis Química S.A.I.C.	Pág. 38		

El quinto jinete

Mario R. Feliz*

"Vi otra bestia que subía de la tierra y tenía dos cuernos semejantes a los de un cordero, pero hablaba como un dragón."

Apocalipsis 13-14

INTRODUCCIÓN

En la última década del siglo XV, un año después del descubrimiento de América, nació en Suiza Aureolus Philippus Theophrastus Bombastus von Hohenheim, mejor conocido como Paracelsus [1]. Este alquimista, durante los 48 años de su existencia breve, se dedicó a la ciencia de los venenos. Lo hizo de tal suerte, que sus trabajos lo convirtieron en el padre de la toxicología moderna.

Un resumen de su legado, aún vigente, lo encontramos en un comentario suyo, convertido en lema de la disciplina: *"Todas las sustancias son venenos; no hay una que no lo sea. Es la dosis correcta lo que diferencia el veneno del remedio"*.

El sabio criterio de Paracelsus es frecuentemente olvidado, y cada vez que se descubre la toxicidad de una nueva sustancia, rápidamente surgen voces exigiendo fijar ni-

vel cero para su emisión. Este criterio es obviamente equivocado, innecesario y podría ser peligroso.

El oxígeno (O₂) es imprescindible para la vida de muchos integrantes de la biota actual. Sin embargo, es terriblemente tóxico para la todavía abundante, e imprescindible, biota anóxica.

Si el sistema regulatorio de la Tierra [2] fallara y la cantidad de oxígeno subiera por encima de los niveles actuales, la vida para los respiradores de oxígeno (O₂) se complicaría. Si por el contrario, su nivel disminuyera por debajo del 21% del aire que respiramos, también estaríamos en problemas.

Respirar oxígeno es quizás lo que pone límite a la vida de la mayoría de los animales. Aún en las ideales condiciones actuales, el oxígeno muestra su toxicidad. Especies muy reactivas, derivadas de ese elemento, son generadas en el organismo: ión peróxido, ión superóxido y otras especies de oxígeno activadas. Todas ellas son de una muy alta toxicidad y, aunque el organismo humano posee mecanismos para su destrucción, aquellas igualmente ejecutan su deletéreo trabajo, incluyendo el de carcinogénesis. Sin embargo, fijar a nivel cero el oxígeno para prevenir el cáncer sería algo totalmente equivocado, un grave error sin duda.

EMERGE LA BESTIA

El incidente ocurrió en 1976, en Seveso al norte de Italia. Se debió a la explosión de un reactor durante la producción de 2,4,5-triclorofenol [3]. Se liberó allí una nube tóxica que contenía cerca de 3000 kg de varias sustancias químicas, entre las cuales había entre 30 y 100 kg de dioxina tetraclorada.

Fue aquel episodio el que, probablemente, despertó la alarma y dio origen al relato del Quinto Jinete, la dioxina, capaz de iniciar un ciclo de catástrofes que completaría, seguramente, el buen trabajo realizado hasta entonces por los otros cuatro jinetes bíblicos.

Desde entonces, incentivada por otro par de hechos accidentales, la búsqueda de dioxina obtuvo resultados definitivamente positivos, hallándola en casi todas partes. De tal forma se desarrollaron los acontecimientos que algún científico americano escribió [4], en 1998: *"La exposición, de una gran proporción de la población de U.S., a la dioxina del "background" en los niveles actuales, está ya, probablemente, causando una crisis sanitaria nacional"*.

¿QUÉ SON LAS DIOXINAS

Son compuestos orgánicos aromáticos (po-

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Universidad Nacional de La Plata
mfeliz@ciudad.com.ar

seen anillos formados por átomos de carbono [C] unidos entre sí con uniones simples y dobles). En estas, dos de tales anillos están, a su vez, unidos por dos átomos de oxígeno [O]. Si además los átomos de hidrógeno, unidos a los carbonos, son sustituidos por átomos de cloro [Cl], tenemos las dioxinas cloradas.

La figura nos muestra la dioxina tetra clorada. En los carbonos donde no hay Cl, hay hidrógenos [H], excepto en aquellos carbonos que son compartidos por dos anillos.

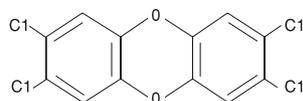


Figura 1. Dioxina tetraclorada

Esta dioxina, poli-clorada, cuyo nombre es 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (2,3,7,8-TCDD), donde los números indican la posición de los átomos de cloro en la molécula, es un compuesto tóxico y cancerígeno. No hay evidencia de que induzca cáncer en humanos. Sin embargo, de su probada capacidad para producirlo en animales de laboratorio se le atribuye la propiedad de generarlo en las personas. Sin embargo, cuando el número de átomos de cloro presentes en la molécula disminuye, su toxicidad cae drásticamente a cero [5].

La dioxina penta-clorada (1,2,3,7,8-PCDD) tiene la misma toxicidad que la 2,3,7,8-TCDD. No obstante, si aumenta el número de Cl, aún más, la toxicidad disminuye, siendo para la dioxina con ocho átomos de cloro (OCDD) 10.000 veces menor que la atribuida a la TCDD.

Existe otro grupo de compuestos parientes, derivados del dibenzo furano. Esta es una sustancia parecida a la dioxina, pero con un solo "puente" oxígeno. Entre ambos grupos, dioxinas y furanos clorados, suman más de doscientos congéneres. Entonces, cuando hablamos de dioxinas nos referimos a todos estos compuestos.

Las dioxinas poli-cloradas son hidrófobas (no se encuentran cómodas en medio del agua) por lo cual, en ríos y lagos, se refugian en el sedimento donde encuentran un medio hidrófugo confortable. Tal ubicación hace que, en principio, aunque el agua no contenga dioxinas, estas sean incorporadas por la biota del sedimento y luego por los peces que se alimentan de ella. En los peces, debido a su carácter hidrófobo, las dioxinas se acumularán en las grasas y algunos órganos como el hígado. Es a través de la ingesta frecuente de peces que el hombre puede incorporarlas a su organismo.

¿DE DONDE PROVIENEN LAS DIOXINAS?

Si, como hemos visto, las dioxinas se encuentran en todas partes: ¿de dónde provienen, entonces?.

La EPA (Environmental Protection Agency - USA) ha realizado un inventario de las fuentes

de tales compuestos y ha cuantificado la contribución que hace cada una. En la tabla 1 pueden verse las principales fuentes de dioxinas y como, a raíz de algunas regulaciones, la producción total ha ido disminuyendo con los años [6]. Además, se observa que el 70% proviene de actividades no industriales y que, en el estimado para 2004, la industria de la celulosa y papel sólo contribuye con 1%. Esto significa que del total de dioxinas producidas esta actividad aporta apenas 15g-TEQ, en 2000, cuando en 1987 su aporte era de 372 g-TEQ. En la actualidad, tal contribución ha caído aún más, a medida que la industria se ha reconvertido, eliminando el blanqueado de la pulpa con gas cloro (Cl₂).

Por otra parte, si se tiene en cuenta que los incendios forestales, en USA, aportan una cantidad superior a la proveniente de todas las otras fuentes, la contribución de todas las industrias no superaba el 15% del total, en el año 2004.

Tabla 1. Fuentes de emisión de dioxinas en EEUU

Categoría	1987 % del total	1995 % del total	2002/4 % del total
Incineración	82	54	3
Quema domiciliaria de basura	4	19	56
Procesos metalurgicos	6	9	3
Hornos de cemento	0,94	5	2
Tratamiento de barros cloacales	0,55	2	6
Pulpa de celulosa y papel	2,67	0,71	1
Quema de carbón para obtener electricidad	0,36	1	5
Quema industrial de madera	0,19	0,85	2
Quema domiciliaria de madera	0,64	1	5
Vehículos diesel	0,20	1	3
Otros	0,98	3	9
TOTAL (g-TEQ)	13.949	3.252	1.106

Del análisis de estos datos surgen, evidentes, dos conclusiones: a) el total de dioxinas de origen industrial es menor comparado con las otras fuentes y b) el aporte de la

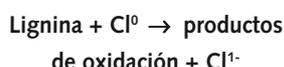
industria de la celulosa es bajo y tendiendo a cero, siguiendo el ritmo de aplicación de los nuevos métodos de blanqueado de pulpa.

¿CÓMO SE GENERAN LAS DIOXINAS?

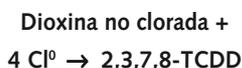
Para su producción hacen falta sustratos adecuados (Una estructura orgánica compleja: lignina, madera, papel o plásticos) y una fuente proveedora de átomos de cloro (Cl), como Cl₂, NaCl (cloruro de sodio = sal de cocina), cloruro de hidrógeno (HCl) o el plástico PVC (cloruro de polivinilo). A ello hay que agregar una temperatura suficientemente alta como la que se obtiene al quemar madera, papel o plásticos.

En el proceso de blanqueado de pulpa con cloro tenemos todos los componentes necesarios.

El proceso de blanqueado implica la destrucción de la lignina, por oxidación con cloro. La lignina es un polímero complejo que es degradado a compuestos separables, por lavado, de la fibra de celulosa. En este proceso la mitad de los Cl⁰ oxidan la lignina y se convierten en iones cloruro (Cl⁻).



En tanto la otra mitad de los Cl⁰ reemplazan hidrógenos en algunas moléculas aromáticas (el proceso se llama: sustitución electrofílica) y dan origen a las indeseables TCDD o TCDF. Por ejemplo:



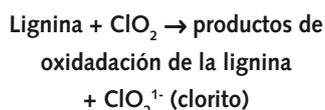
Si se disminuye la cantidad de átomos de cloro en el reactor de blanqueado, es posible impedir la formación de dioxinas tetra o penta cloradas. Sólo se forman, entonces, compuestos mono-, di- ó tri-clorados que tienen dos ventajas: a) no son tóxicos y b) se degradan con cierta rapidez en el medio ambiente. Es bueno aclarar que la presencia de cloro en los anillos bencénicos produce el efecto de disminuir su reactividad. Así, al aumentar el número de Cl en la mo-

lécula, las dioxinas se hacen más resistentes a la degradación natural.

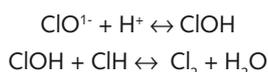
Para disminuir la formación de dioxinas tetracloradas a niveles por debajo de los valores permitidos, la industria celulósica ha reemplazado el gas Cl₂ por el gas ClO₂ (dióxido de cloro), en el proceso de blanqueado.

¿Cómo es posible lograr ese propósito con una sustancia que también tiene cloro?. Pues, es posible porque el ClO₂ tiene una capacidad de oxidación varias veces mayor y, además, porque el mecanismo de acción hace que la posibilidad de tener Cl (cloro elemental) en el medio es mucho menor.

Al oxidar la lignina el dióxido de cloro se convierte en el ión clorito:



Otros productos de la reducción del ClO₂ (dióxido de cloro) son el Cl⁻ (ión cloruro) y el ión hipoclorito (ClO⁻). Este último se encuentra en equilibrio con otras especies:



De esta manera tenemos presentes las especies ClOH (ácido hipocloroso) y Cl₂ que tienen la capacidad de clorar. Sin embargo, si se mantiene el medio alcalino la especie predominante será ClO⁻ que es oxidante y no clorante. Se disminuye así, aún más, la posibilidad de tener poli-clorados.

Por otra parte, si el proceso de blanqueado con ClO₂ es precedido de un pre-designificado con oxígeno o H₂O₂ se disminuye la cantidad de oxido de cloro necesario y, por consiguiente, la posibilidad de formación de organoclorados.

Esta descripción, aunque ultra simplificada, no deja de ser pura teoría. La única forma de asegurarse de que lo que decimos es cierto es ver que ha ocurrido con el contenido de dioxinas en los efluentes líquidos emitidos por las plantas de pulpa de celulosa.

Veamos en la siguiente figura datos sobre Canadá. En ella se observa como la cantidad de dioxinas ha disminuido a medida que las plantas de celulosa han ido reemplazando el Cl₂ por el ClO₂.

Actualmente, en Canadá y USA, esos niveles se mantienen por debajo de los niveles permitidos.

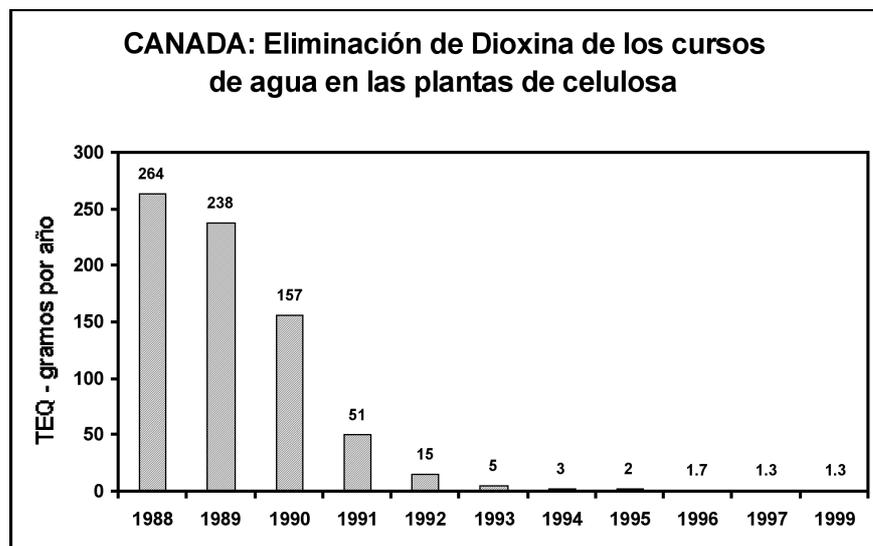


Figura 2: CANADÁ: Eliminación de Dioxinas de los cursos de agua de las plantas de celulosa

Para completar el cuadro podemos agregar que, en USA, los avisos de peces conteniendo dioxinas fueron decreciendo con los años y, desde 2004, no se recibe ningún aviso. Este hecho es muy importante ya que, a pesar de la persistencia de los aromáticos policlorados, estos igualmente desaparecen progresivamente de los peces rompiendo la cadena de bioacumulación.

En definitiva, no parece que vayan a cumplirse las predicciones apocalípticas de hace algunos años y que en estos días se repiten, por aquí, como si nada hubiese cambiado.

Muy por el contrario los resultados de la investigación científica y tecnológica, las correctas regulaciones y los adecuados controles muestran que se pueden mantener los efectos, de algunas actividades humanas que pudieron ser peligrosas, en niveles francamente inofensivos.

Terminemos recordando los dichos del panel de expertos, encabezado por el biólogo Wayne Dwernychuk, que revisara, recientemente, el posible impacto ambiental de las plantas de Fray Bentos: *"El panel no encontró ninguna razón que diera sustento a las predicciones de daño ambiental ca-*

tastrófico en el entorno receptor, que han sido presentadas por varios actores".

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] www.alchemylab.com
- [2] Las Edades de Gaia, James Lovelock. Ed. Metatemas.
- [3] Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): main sources, environmental behaviour and risk to man and biota. M. de Souza Pereyra. Química Nova, **2006**, 27(6).
- [4] Jonathan Campbell. ATSDR 1998.
- [5] ATSDR **1997**, 13(6). Varios autores.
- [6] DioxinFacts.com



Cursos a dictarse en la Sede de la AQA Organizados por la División CECROM

- **Introducción en Cromatografía Líquida de Alta Performance - HPLC** – 18 al 22 de septiembre – Lic. Sara Abelaira, Lic. Raúl Laba, Dr. Oscar Quatrocchi.
- **Introducción en Cromatografía Gaseosa acoplado a Masa.** – 17 al 19 de octubre. – Dr. Patricio Mac Cormack, Lic. Ricardo Rolfi, Dr. Raúl Uicich.
- **Preparación de muestras.** – 6 al 9 de noviembre - Lic. Silvia Trajtemberg, Cristina Vescina.

Aranceles por curso *:

No socios** \$ 250. Socios** \$ 120. Estudiantes no socios (1) \$ 150. Estudiantes socios \$ 80. Empleados instituciones oficiales (2) \$ 200.

(1) con constancia de alumno regular (de grado). (2) con fotocopia del último recibo de sueldo. El recibo de pago se extenderá a nombre del empleado asistente sin excepción.

* Desde siete días corridos antes de la fecha de iniciación de cada curso los aranceles se incrementan un 10 %.

** Para estas categorías: reducción del 20 % en el arancel para segundo y subsiguientes participantes de una misma empresa.

La inscripción a un curso incluye el libre acceso a la biblioteca durante la semana de realización del curso y los 5 días hábiles posteriores.

Informes e inscripción: Secretaría AQA, Sánchez de Bustamante 1749 (C1425DUI) Buenos Aires. Tel/ Fax (011) 4822-4886 Int. 29. E- mail: cursos@aqa.org.ar

Los cursos de la División CECROM son auspiciados por las siguientes empresas:

AGA S.A, Analítica S.A. - Analytical Technologies S.A.- Chemical Center S.R.L.

Cosmobio S.R.L.-D'Amico Sistemas S.A. - Bio Esanco S.A. - Phenomenex Inc. - ETC Internacional S.A. - GE Healthcare Bio-Sciences (ex Amersham Biosciences). - Indura Argentina S.A. - Jenck S.A. - Lobov y CIA S.A. - Omnilab S.R.L. - Perkin Elmer S.R.L. - Sintorgan S.A. - Swisslab Argentina S.A.

Electroquímica orgánica sustentable. Ejemplos, oportunidades y perspectivas para futuros desarrollos industriales

María Virginia Mirífico*

La metodología electroquímica es una técnica respetuosa del ambiente y excepcionalmente adecuada tanto para la protección preventiva como para la remediación del mismo. No sólo pueden evitarse residuos tóxicos sino que también puede economizarse el uso de los recursos. La investigación frecuente sobre la química, la ingeniería y la tecnología sustentables focaliza su atención sobre solventes alternativos (CO_2 supercrítico o líquidos iónicos), materia prima renovable y nuevos catalizadores. En esta búsqueda los procesos electroquímicos presentan un interés pronunciado. Las síntesis electroorgánicas también son sustentables, pero aún siendo extensamente estudiadas y aconsejadas dentro de la comunidad electroquímica, no han recibido una atención general amplia. La incorporación de esta tecnología en las líneas de producción de la industria química permite nuevas oportunidades de enfrentarse a los desafíos tecnológicos que el mundo industrial

impone en busca de sistemas de producción optimizada. Varios ejemplos ilustran la envergadura de sus posibilidades.

La importancia práctica de los métodos electrosintéticos ha sido confirmada regularmente en números especiales de revistas científicas consagrados a ese tema [1], y por artículos de revisión como el de Henning Lund [2]. Por lo tanto, resulta interesante divulgar entre las comunidades no electroquímicas y entre los electroquímicos no dedicados a la química orgánica, tanto en el ámbito áulico como industrial, el gran potencial de los procesos electroquímicos orgánicos en favor de la protección ambiental y del desarrollo industrial competitivo.

LA CULTURA DE LA QUÍMICA SUSTENTABLE PARA UNA MEJOR CALIDAD DE VIDA

Promover el desarrollo industrial para alcanzar una producción más competitiva es un modo de cooperar con la economía de América Latina. El sistema de producción actual nos ha llevado a una crítica situación de la cual no es fácil salir, por lo tanto, el crecimiento industrial debe estar acompañado de la puesta en práctica de tecnolo-

gías químicas innovadoras que posean buenos fundamentos tanto científicos como económicos a fin de salvaguardar el ambiente y mejorar la calidad de vida.

En la última década se fue afirmando la idea de que la mejor forma de solucionar los problemas originados por los contaminantes es no generarlos. Este enfoque en los procesos productivos traslada los controles ambientales desde su lugar tradicional (a continuación del proceso) hacia el proceso productivo mismo (al cual deben integrarse). Para lograr este objetivo es necesario modificar la forma de pensar con relación a la problemática ambiental y avanzar hacia una actitud preventiva orientada a introducir en el proceso productivo cambios que posibiliten minimizar o eliminar en la fuente la generación de residuos y efluentes, junto a modificaciones en relación con el uso y producción de sustancias tóxicas, a fin de cuidar el medio ambiente, y al mismo tiempo mejorar la productividad de las empresas.

La educación, capacitación e investigación constituyen una estrategia orientada a la formación de una nueva cultura ambiental que incida en los patrones de convivencia y en las preferencias de consumo.

* Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, UNLP, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, (1900) La Plata, Argentina.
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, UNLP, Calle 47 y 1, (1900) La Plata, Argentina. CONICET.
e-mail: mirifi@inifta.unlp.edu.ar

La denominada Química Sustentable (la química de los productos y procesos químicos no contaminantes del medio ambiente, que producen un beneficio para la humanidad y que son económicamente redituables para el mercado), que posee fundamentos científicos, es una forma particular de prevenir la contaminación a través del diseño de productos químicos y procesos que reducen o eliminan el uso y generación de sustancias peligrosas [3, 4]. Los fundamentos fueron delineados por Anastas a comienzos de la década del '90, y se resumen a continuación:

- Es preferible evitar la formación de residuos a tener que realizar su tratamiento cuando se han formado.
- Los diseños de síntesis deben permitir la máxima incorporación en el producto final de los materiales a usar en el proceso.
- Los métodos sintéticos deben diseñarse usando o generando sustancias de baja o ninguna toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.
- Los compuestos químicos nuevos deben mantener la eficacia y disminuir su toxicidad.
- Las sustancias auxiliares (solventes, adsorbentes, etc.) deben ser inocuas y emplearse en cantidades mínimas.
- Los requerimientos energéticos deben considerarse por su impacto económico y en el ambiente y deben minimizarse, privilegiándose los métodos a temperatura y presión ambientales. Por lo tanto se trata de procesos seguros y con bajo o nulo riesgo industrial.
- Siempre que sea posible la materia prima debe provenir de fuentes renovables.
- Evitar derivatizaciones innecesarias (bloqueo de grupos funcionales, protección, desprotección).
- Preferir reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) a los estequiométricos.
- Los productos químicos deben diseñarse

de manera tal que al final de su función, éstos no persistan en el medio ambiente y se degraden a productos inofensivos.

- Deben desarrollarse metodologías analíticas que permitan el monitoreo y control en tiempo real, antes de la formación de sustancias peligrosas.

Es fundamental tener presente que para lograr la generalización de las estrategias de la química sustentable, una de las barreras más difíciles de superar es la cultural, hecho que ubica a la educación en un sitio preferencial. Esto significa un cambio en la forma en la que se consideran las interacciones entre las actividades del hombre y el medio ambiente. Gran parte de los esfuerzos de la química verde están orientados a lograr que los químicos trabajen conjuntamente con biólogos, ingenieros y científicos de una gran variedad de disciplinas. Los temas ambientales son tan complejos que si no se combinan todos los esfuerzos y se planifica a largo plazo y con visión de futuro será difícil resolverlos.

LA ELECTROQUÍMICA ORGÁNICA: ELECTROQUÍMICA SUSTENTABLE

La síntesis electroquímica involucra la aplicación de un potencial en presencia de la superficie de un electrodo activo, y el flujo

de corriente resultante conduce a la oxidación o reducción del(los) reactivo(s). Las reacciones químicas y/o electroquímicas subsiguientes de las especies generadas inicialmente conducen a la formación del(los) producto(s). Las características de la electrosíntesis que resultan favorables para el ambiente son (5):

- Los electrones fluyendo como una corriente, pueden considerarse como uno de los reactivos. En los procesos electrosintéticos los electrones actúan como reactivos no contaminantes (Figura 1).
- Generalmente, las reacciones electroorgánicas ocurren a presión y temperatura ambiente, reduciendo el consumo de energía y el riesgo de corrosión, falla de materiales y pérdidas accidentales. Las reacciones también pueden ocurrir en medios no volátiles o de baja volatilidad.
- El electrodo actúa como un catalizador fácilmente reciclable a través del reactivo químico más económico, el electrón, cuya energía es fácilmente controlada (potencial aplicado). El electrodo puede considerarse como un catalizador heterogéneo que puede fácilmente separarse de los productos.
- El electrolito soporte y las especies usadas como mediadores activos pueden regenerarse electroquímicamente y recuperarse.

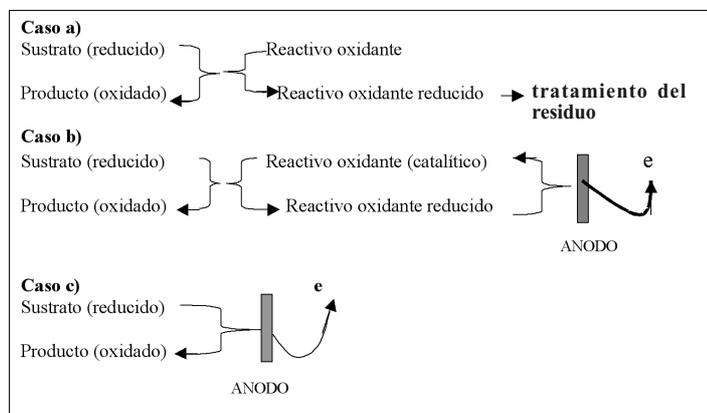


Figura 1: Comparación de las reacciones de oxidación usando a) un oxidante químico con producción de residuo, b) cantidades catalíticas de un oxidante que se regenera electroquímicamente y c) oxidación electroquímica directa sin formación de residuo.

En la literatura existe publicada numerosa y excelente información referida al uso de los métodos electroquímicos como herramienta en la síntesis de productos orgánicos a escala de laboratorio (6 - 20). Sin embargo, de todos ellos, sólo se han usado para electrosíntesis orgánica tanto en escala piloto como industrial no más que unos pocos cientos [15, 17, 21]. Diferentes causas pueden explicar la falta de aplicación de la síntesis electroorgánica a nivel industrial. Si bien algunos autores sugieren que no hay un factor predominante, otros consideran que la educación presenta importancia especial. En la formación de muy pocos químicos orgánicos se ha introducido la idea del uso de un electrodo en los métodos sintéticos y tampoco se les han dado conocimientos de electroquímica orgánica. Los motivos principales del agudo contraste entre las ricas potencialidades sintéticas de la electroquímica orgánica y la limitada aceptación que han ganado las técnicas electroquímicas en el área de la síntesis orgánica parecen ser la relativamente poca información publicada sobre los tratamientos de los principios electroquímicos y su relación con la química orgánica y el hecho que tanto en los libros de texto como en los *reviews* dedicados a síntesis orgánica, las técnicas electroquímicas son ignoradas casi por completo en la química orgánica sintética.

Esta falta de relación entre los químicos orgánicos y los electroquímicos dentro de las comunidades académicas no es sólo una característica argentina, sino mundial y no es un problema totalmente superado. Esta desconexión tiene importancia práctica: *los químicos que trabajan actualmente en las industrias relacionadas con la química orgánica han sido educados en el ambiente arriba descrito y son los consejeros naturales en el proceso de adopción de nuevos métodos.*

PROCESOS ELECTROORGÁNICOS INDUSTRIALES

La metodología electroquímica debería resultar más atractiva en el sector de la industria química debido a sus importantes ventajas técnicas y a las posibilidades de patentabilidad y de innovación en los procesos de fabricación. Estas características hacen que las empresas que la aplican se posicionen en lugares de liderazgo en su sector.

Tanto la tecnología de líquidos residuales como la de electrodiálisis se aplicaron en el sector industrial de la química fina. Los resultados positivos obtenidos estimularon el entusiasmo de ese sector por sustituir los procesos clásicos de síntesis industrial por la novedosa y versátil alternativa: la electrosíntesis orgánica. En las últimas décadas importantes compañías (e.g. Monsanto, 3M, Dow Chemical, Olin, ICI, Isochem, Sorapac, BASF, Hoechst, entre otras) incorporaron la tecnología electroquímica a sus procesos de fabricación. Este aumento continuo del interés de la industria química por la alternativa electroquímica es un excelente argumento para fomentar el desarrollo de la tecnología electroquímica.

El electrón utilizado como uno de los reactivos necesarios para la transformación química es realmente atrayente ya que la energía eléctrica no se almacena, los procesos transcurren con alta selectividad, se sustituyen oxidantes y reductores químicos convencionales, se pueden reemplazar procesos sintéticos clásicos muy complejos por otros más simples, y es el reactivo de oxidación-reducción más barato, puro y versátil (22):

Reactivo	Costo por Tonelada Equivalente (Euros)
Electrón	8
Hierro en polvo	27
Cinc en polvo	29
Borohidruro de sodio	59
Permanganato de potasio	95
Dicromato de potasio	164
Hidruro de aluminio y litio	417

Además, todos los reactivos químicos anteriores permanecen en el medio de reacción después de su utilización, lo que supone un costo adicional para la eliminación de los metales, con alto poder contaminante y toxicidad, generados en disolución, y para el aislamiento y purificación de los productos finales. La utilización del electrón evita estos problemas.

La electrosíntesis experimentó un crecimiento bastante importante en las últimas décadas debido a que la tecnología ha ofrecido una mayor diversidad en los materiales: mejores diseños de reactores industriales, nuevos materiales electródicos y nuevas membranas con mejor comportamiento físicoquímico. Sin embargo, se puede afirmar que esta es una tecnología joven y que necesita de más investigación y desarrollo.

La utilización del electrón como sustituto de los reactivos químicos confiere a la electrosíntesis una característica diferencial sumamente ventajosa sobre las tecnologías químicas convencionales, aunque no puede dejarse de lado que la celda electroquímica no es un reactor heterogéneo sencillo.

Los procesos electroquímicos de importancia comercial para la preparación de precursores de productos farmacéuticos y perfumes se conocen desde hace ya varios años, pero la producción de productos químicos en varios cientos de toneladas por año es bastante reciente. Una de las primeras plantas grandes fue construida en 1937 para la manufactura de sorbitol y manitol por reducción catódica de glucosa, pero en pocos años este proceso fue reemplazado por el de hidrogenación catalítica a presión elevada. Recién en 1964 una preparación real en gran escala, la producción de tetraalquilplomo, se puso en funcionamiento en Nalco y al año siguiente Monsanto comenzó el suceso más grande de la historia de los procesos electroorgánicos indus-

triales, la producción electrolítica de adiponitrilo. En plantas piloto o en escala semicomercial se investigaron varios procesos electroorgánicos que cubren una amplia gama de tipos de reacciones: reducción de ácidos ftálicos a los correspondientes ácidos dihidroftálicos [23]; benceno a 1,4-ciclohexadieno [24]; naftaleno a dihidronaftaleno [25] y el acoplamiento reductivo de acetona a 2,3-dimetil-2,3-butanodiol (pinacolona) [26]. Los procesos anódicos examinados al menos en plantas piloto cubren entre otros: la oxidación de propileno a óxido de propileno [27], la síntesis de Kolbe de sebacato de dimetilo a partir de adipato de monometilo [28] y la oxidación de 2-butino-1,4-diol a ácido acetileno-carboxílico [29]. 3M Company en Haastings, Minnesota ha practicado la fluoración electroquímica de compuestos orgánicos desde 1951. Más de 40 procesos electroquímicos se han desarrollado en el Central Electrochemical Research Institute (CECRI) en la India y muchos de ellos han sido comercializados en escala relativamente pequeña. Algunos de estos productos son: ácido p-aminobenzoico, p-aminofenol, ácido p-nitrobenzoico, ácido succínico, alcohol bencílico, benzaldehído, aldehído salicílico, bencidina y sacarina.

A continuación se presentan algunos ejemplos más detallados de electrosíntesis orgánica, benignos para el hombre y el ambiente.

ACTIVACIÓN ELECTROQUÍMICA EN REEMPLAZO DE LA ACTIVACIÓN POR CLORO

Con frecuencia, para ser usados como intermediarios, los compuestos orgánicos se activan por cloración. Este procedimiento conduce a la formación de productos secundarios policlorados que son difíciles de destruir. Además, el ácido clorhídrico formado no es suficientemente limpio para la regeneración electroquímica de cloro. Una

activación similar de los compuestos orgánicos puede lograrse por oxidación electroquímica. Los cationes-radicales o cationes de ellos derivados pueden originar los mismos productos que los intermediarios clorados. Un ejemplo típico es la fabricación de benzaldehídos sustituidos a partir de los correspondientes derivados del tolueno (Figura 2).

En un proceso convencional (Figura 2a) en una primera etapa se forman los cloruros de benzal sustituidos y HCl; este paso está seguido de una hidrólisis que origina el producto buscado junto con subproductos y HCl, diluido y contaminado, que queda

como residuo que debe ser tratado para su eliminación. A diferencia del proceso químico, el electroquímico (Figura 2b) se lleva a cabo usando metanol como solvente y como reactivo, formándose el dimetilacetal del benzaldehído, que luego se hidroliza dando el producto deseado y metanol que se recicla al proceso.

Es evidente, que el procedimiento electroquímico tiene ventajas ecológicas decisivas sobre la alternativa clásica. Es técnicamente realizado en BAFS AG. Ludwigshafen para varios aldehídos aromáticos en una escala de varios cientos de toneladas por año (30).

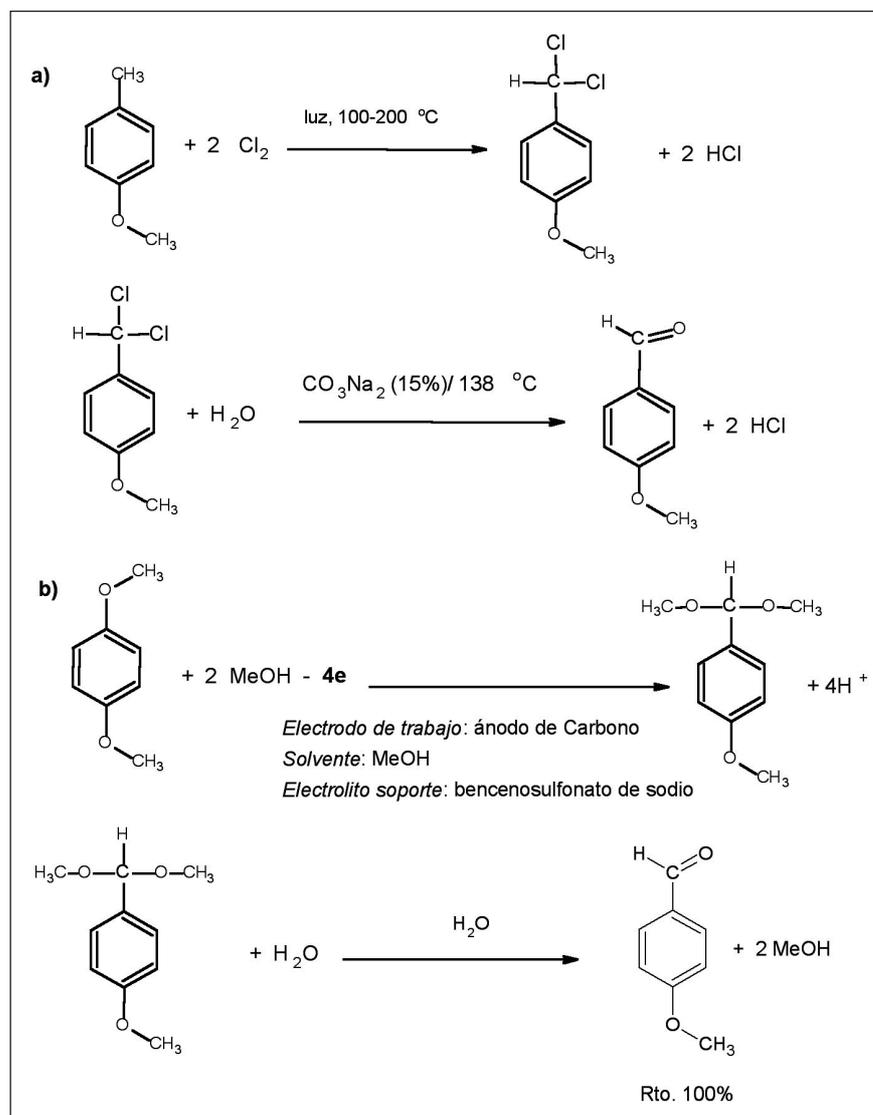


Figura 2: Generación convencional (a) y electroquímica (b) de benzaldehídos, ejemplificada para 4-metoxibenzaldehído.

RECICLADO ELECTROQUÍMICO DE PRODUCTOS SECUNDARIOS

Los procesos electroquímicos se usan frecuentemente para la detoxificación de residuos peligrosos (*curative environmental protection*) [31]. Este proceso se optimiza cuando los productos secundarios se reciclan electroquímicamente al reactivo inicial o aún mejor, se convierten en el producto final buscado. Un excelente ejemplo para el segundo caso es el desarrollado por Hoechst AG (ahora Clariant) en la producción de ácido cloroacético por cloración de ácido acético [32]. En esta fabricación es imposible evitar la sobrecloración, que origina ácidos di- y tri-halogenados. Después de recuperar el producto deseado por recristalización-fusión, los licores madres que contienen los productos policlorados no deseados quedan como residuo peligroso. Sin embargo, si esos desechos se someten a un proceso electroquímico reductivo, ocurre dehalogenación y los compuestos policlorados se transforman en el ácido monohalogenado (Figura 3). El proceso se lleva a cabo en una celda dividida usando una membrana de intercambio catiónico y con electrodos de grafito, en presencia de muy pequeñas cantidades (10 – 100 ppm) de acetato de plomo como catalizador redox.

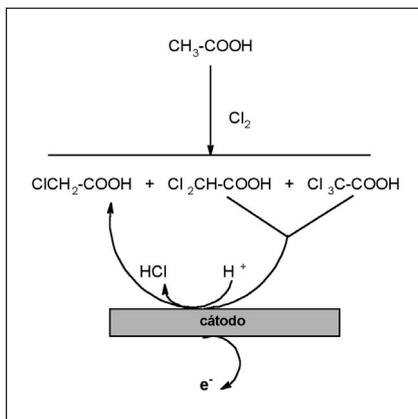


Figura 3: Formación de ácido monocloroacético por reciclado electroquímico de los productos secundarios polihalogenados.

ELECTROSÍNTESIS PAREADA Y CELDA – RENDIMIENTO: 200%

El consumo puede economizarse generando productos de alto valor agregado tanto en el ánodo como en el cátodo (“electrosíntesis pareada”, “*paired electrosynthesis*”). Aunque en la literatura hay informados algunos ejemplos, estos procesos han sido aplicados a escala industrial muy recientemente [33]. Esta síntesis puede ser realizada de cuatro maneras diferentes:

- 1) Dos reactivos distintos originan productos diferentes en el ánodo y en el cátodo.
- 2) Dos reactivos diferentes conducen al mismo producto en el ánodo y en el cátodo.
- 3) Un único reactivo origina dos productos diferentes, uno en el ánodo y otro en el cátodo.
- 4) Un único reactivo conduce al mismo producto en el ánodo y en el cátodo.

La primera síntesis fue introducida por BASF AG en 1999 y constituye un ejemplo del caso 1 mencionado arriba. El ftalato de dimetilo se reduce en el cátodo dando ftalida, mien-

tras que en el ánodo, 1-ter-butil-4-metilbenceno se oxida originando el dimetilacetil de 4-ter-butilbenzaldehido. La reacción ocurre en una celda de un compartimento usando metanol como solvente y como reactivo: el metanol es tanto generado por reducción del diéster como el consumido en la formación del 4-ter-butilbenzaldehido (Figura 4). La densidad de corriente aplicada es 0,1 – 1 kA/m² para un voltaje de celda de 4 – 7 V. Este es un excelente ejemplo de proceso electrosintético orgánico industrial innovador que produce 4000 toneladas métricas por año.

Según el caso 4, en ambos electrodos se puede formar el mismo producto (celda – Rto. 200%). Este caso queda ejemplificado con el proceso multimediado que se presenta a continuación (Figura 5).

La formación de peróxido de hidrógeno está catalizada por una fenantrolinodiona N-metilada (FLQ) que se reduce en el cátodo a hidroquinona (HFLQ). La hidroquinona genera peróxido de hidrógeno por reacción

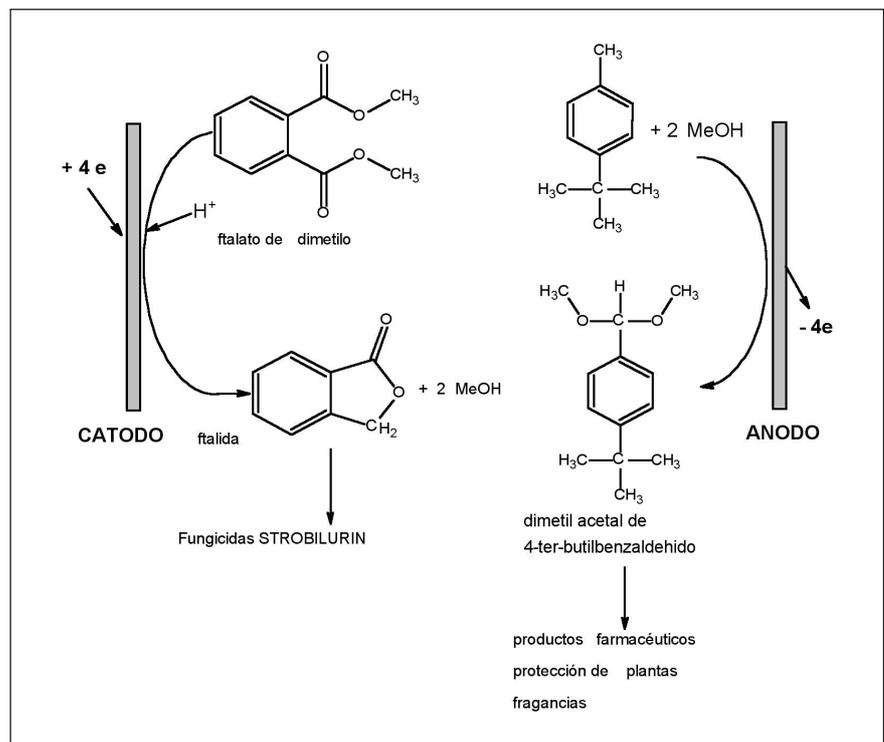


Figura 4: Síntesis pareada aplicada industrialmente por BASF AG. Obtención de ftalida en el cátodo y del dimetilacetil del benzaldehido en el ánodo.

con el oxígeno del aire. Luego, el peróxido de hidrógeno se usa para oxidar el ión bromuro a bromo. En el ánodo el ion bromuro se oxida electroquímicamente a bromo. Así, en ambos electrodos se genera bromo como

agente oxidante. El bromo se utiliza para la obtención química de 2,5-dimetoxi-2,5-dihidrofurano, regenerándose el ión bromuro. Prácticamente se han alcanzado rendimientos de corriente cercanos a 190%.

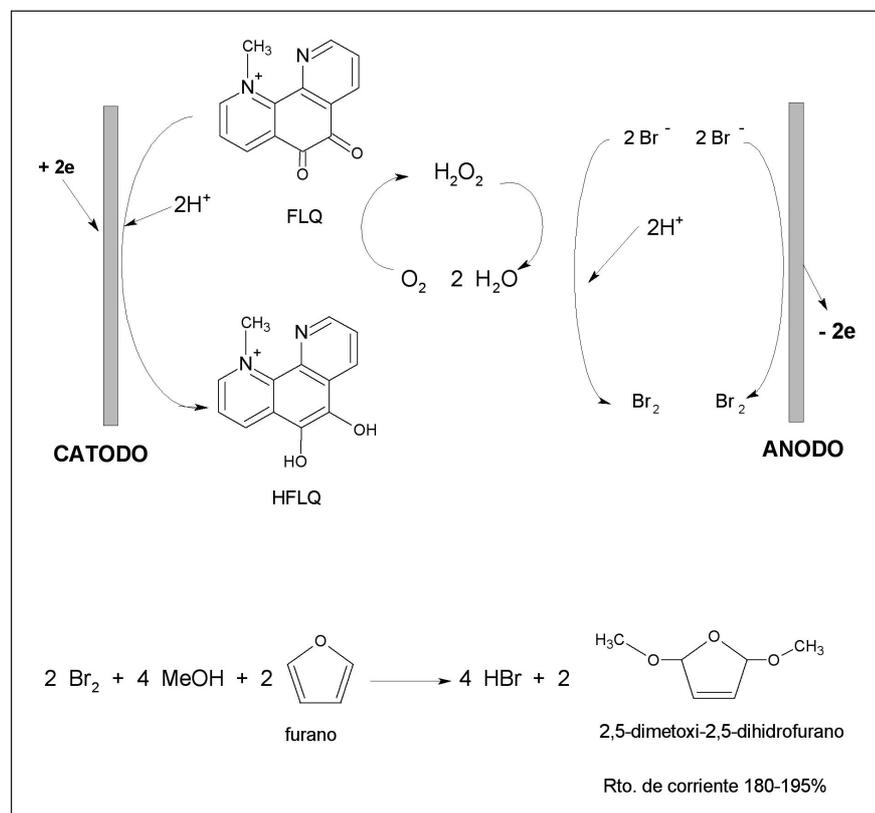


Figura 5: Electrosíntesis pareada que origina el mismo producto en ambos electrodos (proceso electrolítico con rendimiento 200%) aplicado a la obtención industrial de 2,5-dimetoxi-2,5-dihidrofurano

CONCLUSIONES

La metodología electroquímica es *benigna para el medio ambiente* y es excepcionalmente adecuada para la *protección ambiental preventiva*. Mediante su empleo, se disminuye o evita la formación de residuos tóxicos y se economiza el uso de los recursos. Se esperan grandes avances en el desarrollo de los sistemas electroorgánicos y en la sustentabilidad de los mismos [22].

Debería dedicarse más esfuerzo para comunicar tanto la conceptualización como las bases científicas a todos los niveles de la educación química, a todos los sectores de la industria, a todos los dirigentes a cargo de la toma de decisiones y de la creación de políticas y a toda la comunidad científica para lo-

gar que la química sustentable, a la cual pertenece la electroquímica orgánica sintética, se convierta en una norma de la industria, del ámbito académico y del gobierno.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] a) *Kagaku to Kogyo* **1990**, 43(12). b) *Soviet Electrochemistry* **1992**, 28(4). c) *Russian J. of Electrochem.* **1996**, 32(1). d) *Electrochim. Acta* **1997**, 42, 13-14.
 [2] Hennig Lund, *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, 149, S21-S33.
 [3] N. Nudelman Ed., *Química sustentable*, Ciencia y técnica, UNL, 2004.
 [4] P.T. Anastas y M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 686-694.
 [5] D. Pletcher and N.L. Weininger, *Chem. Eng.* **1992**, 99(8), 98-103. *Ibid* **1992**, 99(11), 132.
 [6] A. J. Fry, *Synthetic Organic Electrochemistry*, Harper & Row, New York 1972.
 [7] D. Degner, *Techniques of Electroorganic Synthesis* Part III, Ch. 32, págs. 251-265. Wiley, New York, 1985.

[8] S. Torii, *Synthesis*, **1986**, 873.
 [9] D. Degner, *Top. Curr. Chem.* **1998**, 148, 1-95.
 [10] A. J. Fry, *Synthetic Organic Electrochemistry*, John Wiley and Sons, Inc. New York - Hong Kong, 1989.
 [11] Festschrift for Manuel M. Baizer, Little, D.R.; Wieninger N.L. Eds. *Electroorganic Synthesis*, Marcel Dekker, Inc. New York - Hong Kong, 1991.
 [12] T. Shono, *Electroorganic Synthesis*, Academic Press; London, 1991.
 [13] J. Utley, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 26, 157-167.
 [14] *Topics in Current Chemistry*, **1997**, 185.
 [15] Weinberg, N. L. Watt's New, *The Electrosynthesis Company*, **1997**, 3, 1.
 [16] K.D. Moeller, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 9527-9554.
 [17] (a) H. Lund and M. M. Baizer (Eds.), Marcel Dekker, *Organic Electrochemistry- An Introduction and a guide*, New York, 1991. (b) H. Lund and O. Hammerich (Eds.), Marcel Dekker, New York, 2001.
 [18] H. Lund, *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, 149, S21-S33.
 [19] N.L. Weinberg; <http://electrochem.cwru.edu/ed/encyclo/>.
 [20] M. V. Mirífico, E. L. Svartman, J. A. Caram, E. J. Vasini, *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, 566, 7-13.
 [21] <http://efunda.intota.com/>
 [22] (a) http://idegis.es/index_1.htm. (b) H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin. *Industrial Organic Chemicals*, 2nd Edition. 2004. c) http://icpet-itpce.nrc-cnrc.gc.ca/research_pt_e.html
 [23] T.S. Eckert, T.C. Bruice, J.A. Gainor and S.M. Weinreb, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1982**, 79, 2533-2536.
 [24] G. Hill and E.J. Steckhan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 1706-1707.
 [25] S. Itoh, H. Fukushima, M. Komatsu and Y. Ohshiro, *Chem. Lett.*, **1992**, 1583-1585.
 [26] R.D. Gillard, R.E.E. Hill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 1217-1222.
 [27] J.E. Dickenson and L.A. Summers, *Aust. J. Chem.*, **1970**, 23, 1023-1027.
 [28] M. Yamada, Y. Tanaka, Y. Yoshimoto, S. Kuroda and I. Shima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, 65, 1006-1011
 [29] <http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat>
 [30] BASF, Ludwigshafen. 1997. Geschäftsbericht 1997, publicado 26.3.1998. p. 26.
 [31] J. D. Genders and N. L. Weinebrg (Eds.). *Electrochemistry for a Clear Environment*. The Electrosynthesis Co. East Amherst. New York, 1992.
 [32] S. Dapperheld and H. Millauer. *The Scales Up of Two Organic Electrosyntheses*. In: J. D. Genders and D. Pletcher (Eds.). The Electrosynthesis Co., East Amherst. 1990, págs. 115-129.
 [33] Eberhard Steckhan et al., *Chemosphere*, **2001**, 43, 63-73.

Química y color en la pintura colonial sudamericana

Marta S. Maier*

INTRODUCCIÓN

El análisis científico de los materiales que componen un objeto, ya sea una pintura de caballete o una pieza arqueológica, brinda información valiosa sobre las características y el estado de conservación del mismo. El empleo de métodos microscópicos y microquímicos, así como el de técnicas más sofisticadas como las espectroscópicas y cromatográficas, nos permite identificar los materiales, como por ejemplo pigmentos y aglutinantes, utilizados por un artista en su obra. Estos datos, junto con los aportados por otras fuentes, como la investigación histórica, contribuyen al conocimiento de las costumbres, tecnologías y recursos de una sociedad al mismo tiempo que son de utilidad para tomar decisiones fundamentadas a la hora de elegir un tratamiento de conservación o restaurar un bien cultural.

En los últimos años hemos aplicado distintas técnicas analíticas al estudio de pinturas de caballete de la época colonial (siglos XVI – XVIII) procedentes de museos y capillas de varias localidades de nuestro país. Los

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, (1428) Pabellón 2, Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina.
E-mail: maier@qo.fcen.uba.ar

resultados obtenidos contribuyeron a la selección de métodos apropiados para su conservación y restauración, al conocimiento sobre las técnicas de los artistas que las realizaron y para trazar el camino de los pigmentos seleccionados para su manufactura [1,2].

PIGMENTOS Y LIGANTES

Los materiales utilizados por los pintores que trabajaron en los talleres de la región andina durante los siglos XVI, XVII y XVIII provenían de distintas fuentes: centros mineros cercanos, productos importados de España, Italia y Alemania o eran provistos por la población autóctona, la cual ya los utilizaba antes de la llegada de los españoles a territorio americano, como los colorantes añil (índigo) o cochinilla (carmín).

Los colores eran preparados por molienda de pigmentos inorgánicos (minerales) o por extracción de colorantes orgánicos a partir de fuentes naturales como plantas o insectos, para luego mezclarlos con aceites vegetales, como el de lino o nuez, o con yema de huevo. Luego de aplicar una capa de preparación sobre el lienzo, la cual estaba generalmente constituida por tierras de di-

ferentes colores ocres mezclados con una cola animal, se extendía la capa pictórica (a veces más de una) y finalmente se cubría la última capa con una resina natural a modo de barniz.

La complejidad de estas mezclas constituidas por materiales inorgánicos y orgánicos distribuidos en diferentes capas, así como la presencia de productos de degradación de los componentes por efecto de la temperatura, la humedad y la luz, requiere de la aplicación de una combinación de técnicas analíticas para su identificación individual. Esta tarea se complica aún más cuando la muestra a analizar es sumamente pequeña, prácticamente del tamaño de una cabeza de alfiler, ya que al ser una obra artística única e irreplicable, la cantidad de muestra a tomar para realizar el análisis debe ser lo más pequeña posible para no dañar la obra.

MÉTODOS DE ANÁLISIS

Al disponer de tan poca cantidad de material aplicamos un protocolo de trabajo que nos permitiera maximizar la información obtenida en las distintas etapas del análisis. Las muestras, de un milímetro cúbico de

volumen, se extrajeron de distintos sectores de cada obra con la ayuda de un bisturí. Cada muestra, en la medida de lo posible, fue dividida en dos: una de ellas se reservó para analizar la composición de los ligantes y la otra se incluyó en una resina acrílica transparente. La superficie de la inclusión se pulió hasta obtener una sección transversal o estratigrafía, la cual por observación bajo el microscopio reveló las distintas capas que la componen, las cuales, en orden sucesivo son: la base de preparación, una o varias capas de pigmentos con sus respectivos ligantes y la capa de barniz.

Cada estratigrafía se fotografió para documentar las distintas capas pictóricas y a continuación se analizó cada zona por microscopía de barrido electrónico con microsonda de detección de rayos X. Esta técnica analítica consiste en bombardear los distintos sectores de la muestra con electrones de alta energía que inducen en el material una emisión de rayos X característica de cada elemento atómico presente, lo cual se registra en un espectro. La información sobre los distintos elementos que componen los materiales inorgánicos presentes en cada capa junto con el color característico de la misma y la documentación histórica nos permitió identificar los materiales inorgánicos utilizados como pigmentos. En algunos casos fue necesario confirmar la presencia de un compuesto por ensayos de microquímica sencillos que se realizaron bajo el microscopio estereoscópico. Un ejemplo de ello es la caracterización de un carbonato como el blanco de plomo por observación de un burbujeo debido al desprendimiento de dióxido de carbono al tratar la estratigrafía con un ácido diluido.

En nuestra introducción habíamos mencionado que los aglutinantes utilizados para mezclar los pigmentos eran generalmente aceites vegetales o yema de huevo y que en la capa de preparación se utilizaba una cola. Estos materiales, constituidos por

lípidos (aceites y yema de huevo) y proteínas (cola), se pueden identificar fácilmente realizando ensayos de tinción sobre la estratigrafía y bajo el microscopio. Existen reactivos específicos para identificar lípidos, como Sudán Black y Rodamina B y para proteínas (Ponceau RS y fluoresceína isotiocianato). Este tipo de ensayos, desarrollados en sus orígenes para estudios citológicos, son las técnicas más antiguas utilizadas para identificar materiales orgánicos en las pinturas. No son aplicables a capas oscuras, ya que no se puede observar la tinción. Una ventaja de su uso es la posibilidad de localizar el tipo de aglutinante en cada capa, si bien sólo permiten identificar tipos de compuestos (lípidos y proteínas) pero no su composición. Por consiguiente, este análisis se complementó con técnicas instrumentales como la cromatografía gaseosa (CG) y la cromatografía gaseosa acoplada a la espectrometría de masa (CG-EM) llevadas a cabo sobre la porción de muestra sin incluir.

La CG es una técnica que permite separar y analizar los componentes orgánicos de una mezcla sobre la base de la competencia entre la diferente absorción de esos componentes por una fase estacionaria y su arrastre por un gas. Sólo es posible identificar cada componente por comparación con compuestos patrón. Como no siempre se dispone de todos los patrones, se debe recurrir a otros métodos instrumentales para identificar los compuestos. Uno de ellos es la espectrometría de masa, la cual se basa en el impacto de un "proyectil" (por ejemplo, un electrón de alta energía) sobre la molécula, lo que provoca la ruptura de ésta por sus uniones más débiles. Los fragmentos así formados constituyen el espectro de masa, cuya interpretación permite conocer la estructura y el peso molecular de la molécula fragmentada. El acople de la espectrometría de masa con la cromatografía gaseosa resulta de gran utilidad, ya que permite el análisis de mezclas de compuestos sin separación previa y

trabajando con menos de un miligramo de muestra.

LOS AZULES EN LA PINTURA COLONIAL SUDAMERICANA

Como fruto de un trabajo interdisciplinario con historiadores de arte de la Universidad de Buenos Aires, dirigidos actualmente por la Dra. Gabriela Siracusano, identificamos los materiales utilizados como pigmentos y aglutinantes en una serie de pinturas de caballete producidas en distintos talleres de la región andina. Es de destacar la identificación de los pigmentos azules en dos series de pinturas que representan ángeles militares portando un arcabuz y que pertenecen a dos iglesias localizadas en los pueblos de Uquí y Casabindo en la provincia de Jujuy (Figura 1).



Figura 1. Ángel militar de la serie de Casabindo.

Los azules de las pinturas de Casabindo eran más brillantes que los de Uquí, lo cual podría deberse al uso de pigmentos diferentes [3]. El examen bajo microscopio de las capas azules en las estratigrafías de las muestras de Casabindo mostró partículas irregulares, altamente transparentes y de un intenso color azul mezcladas con un polvo blanco muy

fino. Los análisis por microscopía electrónica de barrido con microsonda de rayos X determinaron la presencia de cobalto (5%), silicio (80%) y potasio (7%), característicos de un pigmento azul conocido como smalte o esmalte. Su color se debe a la presencia de partículas de óxido de cobalto en una masa vítrea. Este pigmento se comercializaba en el siglo XVI desde Sajonia, lugar en donde se lo preparaba por calentamiento de minerales de cobalto para formar óxido de cobalto (II), el cual se fundía con sílice y potasa o se agregaba a vidrio molido. Esta mezcla caliente se volcaba sobre agua fría, desintegrándose en fragmentos pequeños, los cuales eran luego molidos para su utilización como pigmento. Si bien en la región andina existen yacimientos de minerales conteniendo cobalto, no

existen registros de que el esmalte haya sido producido en América con anterioridad a la segunda mitad del siglo XIX, lo cual sugiere que era un pigmento importado.

En la serie de Uquía, el color azul fue identificado como índigo o añil, un colorante de origen vegetal extraído de plantas de la familia de las *Papilionaceae*, el cual se utilizaba además en el teñido de telas. La obtención de este colorante requería de una extracción con agua y de un proceso de fermentación en contacto con el oxígeno atmosférico. El metabolito soluble en agua presente en la planta es el glucósido de indoxilo, el cual se hidroliza al indoxilo por catálisis de una enzima presente en las células de la planta (Figura 2).

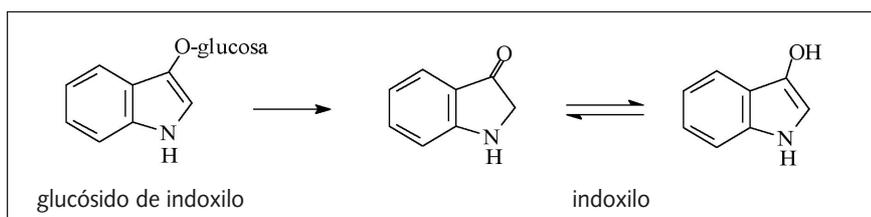
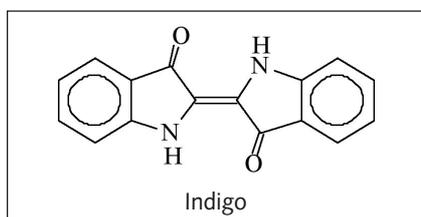


Figura 2. Transformación del glucósido de indoxilo en indoxilo.

Luego de un proceso de extracción y fermentación en presencia de oxígeno durante aproximadamente diez horas, el indoxilo se convierte en índigo en un lapso de dos horas:



Esta forma de obtención se utilizó hasta fines del siglo XIX y fue reemplazada a partir de 1897 por la preparación de índigo comercial por síntesis de laboratorio.

El índigo se confunde fácilmente con el azul de Prusia, ya que ambos tienen una coloración y un tamaño de grano muy parecidos. El azul de Prusia es el ferrocianuro

férico ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), un pigmento sintético preparado por primera vez en 1704 por el berlinés G. Diesbach y que fue adoptado rápidamente como pigmento para pintores a mediados del siglo XVIII en reemplazo del lapislázuli y la azurita. El azul de Prusia se identifica fácilmente por microscopía electrónica de barrido con microsonda de rayos X por la presencia de hierro. Registros históricos dan cuenta de su uso en Sudamérica a partir de 1790. Este pigmento fue identificado por nuestro grupo de trabajo en varias pinturas de una serie originada en el Cuzco [4]. Algunos de estos cuadros también revelaron la utilización de azurita, un carbonato básico de cobre de un color azul intenso, en la pintura de cielos y ropajes de vírgenes y ángeles [4,5].

Para aplicar estos pigmentos azules, los pin-

tores andinos los mezclaron con aglutinantes que identificamos como aceites secantes, es decir, aceites con un contenido elevado de triglicéridos conteniendo ácidos grasos insaturados como los ácidos oleico, linoleico y linolénico. La identificación de estos aceites se realizó por saponificación de algunas de las muestras y posterior análisis de los ésteres metílicos de los ácidos grasos por cromatografía gaseosa acoplada con espectrometría de masa.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos desde el punto de vista químico adquirieron la categoría de documentos para los historiadores, quienes a partir de estos datos pudieron comprobar el alto grado de conocimiento, habilidad y creatividad de los artistas coloniales en la aplicación de los distintos azules. Es de destacar, además, que estos mismos pigmentos intervinieron en otros aspectos de la vida andina al adjudicárseles propiedades terapéuticas o ser utilizados en cultos cotidianos [1].

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Siracusano. El poder de los colores. De lo material a lo simbólico en las prácticas culturales andinas. *Fondo de Cultura Económica de Argentina*. Buenos Aires, 2005.
- [2] A.M. Seldes, G. Abad, M. S. Maier. Composición química de las capas de pintura. en *Una Serie de pinturas cuzqueñas de Santa Catalina: historia, restauración y química*. Fundación Tarea, Buenos Aires, 1998.
- [3] A. M. Seldes. *Studies in Conservation*, 1994, 39, 272 - 276.
- [4] A. M. Seldes, J. E. Burucúa, M. S. Maier, G. Abad, A. Jáuregui, G. Siracusano. *Journal of the American Institute for Conservation* 1999, 38, 100 - 123.
- [5] G. Siracusano. Colores en los Andes. Hacer, Saber y Poder. *Publicación Oficial del Museo de Arte Hispanoamericano Isaac Fernández Blanco*. Año 6, número 17. Buenos Aires.

Desechos cloacales y contaminación ambiental

Daniel Balzaretto*

De paso por Argentina, en una importante ciudad patagónica, al salir a la puerta del bonito hotel en el que me alojaba para dictar una conferencia en el marco de unas jornadas científicas, en abril de 2006, encontré que en la calle justo frente al mismo hotel, se escurría una corriente de agua servida. Mi inquietud hizo que la siguiera y la misma llegaba al mar. Pero, en el mismo lugar, también desembocaba en el mar una cloaca de gran diámetro que vertía su contenido al mismo sin ningún tratamiento. Luego me enteré que por debajo de la misma calle pasa una cloaca maestra que desde hace tiempo está colmada, y que en su camino hacia el mar va perdiendo su contenido por la calle principal de la ciudad. Convivir con aguas servidas me pareció una situación lamentable que, tristemente pude comprobar, se repetía en todas las ciudades de Argentina que visité durante este viaje, incluso en la bonita y elegante Buenos Aires.

Esta situación me incitó a analizar el problema del manejo de los desechos cloacales en el país y de ello ha resultado el presente artículo.

Estas páginas son de denuncia, son una llamada de atención muy seria a las autoridades,

*Doctor en Ingeniería e Ingeniero Químico. Asesor de la industria química en EEUU.
E-mail: d.Balzaretto@zebra.net

des, un pedido de SOS de la población y una reflexión conducente a favorecer la necesaria toma de conciencia sobre estos graves problemas en los profesionales que podemos ayudar a solucionarlos.

LA GENERACIÓN DE DESECHOS COMO PRODUCTOS ASOCIADOS A LA CIVILIZACIÓN

Todas las actividades humanas generan múltiples desechos. Si éstos no son tratados adecuadamente, se transforman en contaminantes del medio ambiente y en una grave amenaza para la salud pública. Hasta hace sólo unas pocas décadas, cuando la población humana era menor que la actual, nuestros antepasados se abastecían extrayendo de la naturaleza lo disponible y utilizaban métodos naturales de producción. La naturaleza se encargaba de degradar los pocos desechos producidos. La mayor parte de ellos eran desechos orgánicos biodegradables y los pocos que no lo eran (vidrios, metales, etc.) solían reciclarse por su valor económico. Todavía no existían los materiales plásticos, ni las fibras sintéticas, ni los pesticidas, ni los fertilizantes, ni los detergentes, ni la mayor parte de los innumerables productos comunes de hoy en día. La actividad industrial, la generación de energía eléctrica, el transporte con vehícu-

los con motores a combustión interna y las industrias petrolera y química eran actividades incipientes. La naturaleza sustentaba a la población existente y en gran medida se encargaba de reincorporar a la misma la mayor parte de los desechos generados.

En las últimas décadas, la población humana creció muy por encima de la sustentabilidad de la naturaleza y, para abastecer a la población actual, es necesario utilizar tecnologías de producción intensiva. Las actividades económicas generadas por la agricultura, la minería, la industria, la generación de energía, el transporte, los servicios, etc. también crecieron proporcionalmente. Hoy, sin la ayuda de la ciencia y de la tecnología aplicada a la producción, la educación, la salud, etc. no sería factible sustentar la población mundial. Además, los nuevos conocimientos y tecnologías hacen que continuamente se incremente la productividad con disminución en el impacto ambiental. Nuestras actuales calidad de vida y longevidad se deben básicamente a la aplicación, tanto en el área productiva como de la salud, de nuestros conocimientos científicos y tecnológicos.

El aumento de la calidad de vida y de la longevidad de la población, muestra el valor positivo que han tenido y tienen las ciencias y la tecnología en este proceso transformador, a pesar del uso desaprensivo que

en muchos casos se hizo y se hace de las mismas (en muchos casos por no utilizar el conocimiento disponible). Este proceso de transformación humana es el resultado claro de la inversión intensiva e ininterrumpida en educación, ciencia y tecnología efectuado por la Humanidad durante las últimas décadas (claramente apreciable en los últimos cien años). Hoy, el producto bruto *per cápita* de cada país generado por el trabajo de su población, es prácticamente proporcional a la cantidad de recursos invertidos por el país en educación, salud, investigación científica y desarrollo tecnológico durante las décadas recientes.

Todas las actividades económicas generan desechos, inclusive el simple hecho de vivir. Los desechos y la necesidad de su control acompañaron a la Humanidad desde que abandonó la vida nómada para comenzar su actividad sedentaria formando las poblaciones urbanas. El abastecimiento de agua por acueductos data de la época de los romanos en Europa y de los antecesores de los incas en América. Las tomas de agua siempre estaban alejadas de las zonas donde depositaban los desechos de las ciudades. La utilización primitiva de pozos sépticos dio origen a la práctica de separar estos desechos de las zonas urbanas y aprovechar como fertilizante la materia orgánica resultante. En la medida que las ciudades fueron creciendo, esta práctica se volvió anacrónica y surgió la idea de conducir los desechos cloacales fuera de aquellas, primero por canales abiertos y luego mediante cañerías subterráneas, siendo vertidos habitualmente en reservorios o corrientes de agua. El volumen de los desechos siguió creciendo conforme lo hacían las ciudades y este procedimiento contaminó los cursos de agua y los ríos; distintas epidemias asolaron a las poblaciones ribereñas. Así surgió la necesidad de procesar y tratar a los residuos urbanos.

EL EJEMPLO DE LA CIUDAD DE LONDRES

Los pozos sépticos abiertos o lagunas se

utilizaron en Inglaterra y en el resto de Europa por centenares de años para coleccionar los líquidos cloacales domiciliarios. Luego de la desintegración biológica y la deshidratación parcial de éstos, eran extraídos y utilizados como fertilizantes en los alrededores de Londres. Los continuos desbordes de estos pozos y en numerosos casos el simple hecho de volcar las aguas servidas a canales abiertos, conducía a los líquidos cloacales desde los distintos puntos de la ciudad hasta el río Támesis. Desde 1801 hasta 1841, la ciudad de Londres duplicó su población y el problema de los desechos cloacales se agudizó. El gobierno comenzó a estudiar el tema, formando una comisión, "The Metropolitan Commission of Sewers" [4]. En 1847 la situación era tan crítica que esta comisión decidió hacer tapar todos los pozos sépticos abiertos, lo cual condujo a que los desechos se vertieran directamente al río Támesis a través de los innumerables canales o del alcantarillado abierto. El deterioro de las aguas del río Támesis se aceleró a tal punto que pasó a ser el comentario satírico de los londinenses, tal como lo ilustran las tiras cómicas de la revista *Punch* de la época. Pero el olor de las aguas era el mal menor: los londinenses obtenían el agua que bebían del mismo río. El agua que consumían era portadora de los gérmenes patógenos generados en las mismas aguas servidas y residuos cloacales que arrojaban al río, volviendo a los habitantes vulnerables a las enfermedades generadas por dichos gérmenes. En 1831-32 se desató en Inglaterra una gran epidemia de cólera y en sólo un año murieron 31.000 personas, 6.000 de ellas en Londres. Londres no era la única ciudad que vivía sobre sus propios desechos cloacales y residuos industriales, sino que lo mismo ocurría con el resto de las grandes ciudades de entonces. La primera epidemia de cólera se inició en la India en 1817 y se propagó por Europa. La epidemia alcanzó a Inglaterra en 1831 con las consecuencias mencionadas. En 1848-49 hubo otro brote de cólera en Inglaterra que mató a 54.000 personas, 14.000 de ellas en Londres, y lo mismo se repitió en

1853-54, muriendo 31.000 personas, unas 10.000 en Londres. La frecuencia de las epidemias se aceleraba y la cantidad de muertos aumentaba con el crecimiento de la población y la cantidad de residuos cloacales con los que convivían.

Las teorías sobre los gérmenes propuestas por Girolano Fracastoro (1478-1553) en la Edad Media y actualizada por las investigaciones de Agostino Bassi (1773-1856), Friedrich G. Henle (1809-1885) y Louis Pasteur (1822-1895) [5], sobre los microorganismos y sus efectos en las enfermedades infecciosas, revolucionaron las ciencias médicas a mediados del siglo XIX. Durante la tercer epidemia de cólera en Londres, en 1853-54, el Dr. John Snow (1813-1858) [6], con estas ideas, probó que la enfermedad era originada por los gérmenes contenidos en las aguas contaminadas con líquidos cloacales, mediante un análisis estadístico del lugar de residencia de los infectados.

Con la adecuada prueba científica del origen de las epidemias de cólera, éstas pudieron ser controladas con el adecuado tratamiento de los desechos cloacales. En 1856 se formó "The Metropolitan Board of Works", el organismo encargado de las obras sanitarias requeridas por la ciudad de Londres, pero su actividad fue sólo de estudio, dado que la entidad no contaba con los fondos adecuados para efectuar las obras necesarias. Por muchos años, un olor nauseabundo, causado por los líquidos cloacales vertidos en el río Támesis, se percibía en las zonas ribereñas y se intensificaba durante el verano. En el verano de 1858, los olores fueron tan penetrantes que los miembros del Parlamento (erigido frente al río) sintieron sus efectos. Las cortinas de la Sala de los Comunes debieron ser embebidas con perfumes para cubrir los efluvios del Támesis con aromas más acordes al nivel del recinto. Sorprendentemente, de inmediato se aprobaron los demorados fondos para realizar las obras que requería la salud de la población.

Aprobados los fondos, The Metropolitan Board of Works comenzó los trabajos bajo la dirección del Ing. Joseph Bazalgette (1819-1891). La idea básica era coleccionar todos los líquidos cloacales y conducirlos fuera de la ciudad, hacia el interior de la isla. El Ing. Bazalgette rápidamente encontró que esta idea no era practicable y desarrolló un plan alternativo. Propuso crear un sistema de recolección cloacal, por cañerías subterráneas, que cubriera toda la ciudad de Londres, y conductos colectores principales utilizando los lugares de los canales colectores existentes que conducían al río Támesis. Pero en lugar de volcar los residuos al río, propuso coleccionar los mismos en dos grandes conductos maestros contruidos en ambas márgenes del río, debajo de dos avenidas costaneras con muros que protegerían (*embankment*) a ambas costas. El proyecto debió superar muchos desafíos técnicos: la construcción de grandes estaciones de bombeo y el pasaje de los conductos sobre los bañados del río Lea y sus afluentes, para lo cual se debieron construir varios puentes de gran magnitud, entre otros. Los conductos colectores se extendieron por varios kilómetros afuera de la ciudad de Londres hacia el este y, finalmente, los desechos que portaban eran volcados, sin ningún tratamiento, al río Támesis.

Las obras fueron monumentales, y gran parte de las mismas están en uso aún hoy. Las mismas insumieron siete años de intenso trabajo para ser finalizadas y se completaron en 1865. La magnitud de estas obras y las ideas del Ing. Joseph Bazalgette fueron logros sorprendentes, aún para los estándares actuales. Se construyeron 2100 km de cañerías colectoras de líquidos cloacales, 130 km de conductos colectores maestros y como resultado se erradicaron los bañados costeros del Támesis rectificando sus costas. Luego de una centuria y media, el sistema colector cloacal y la salud de los londineses se basan en el legado del Ing. Joseph Bazalgette.

Si bien las obras solucionaron el problema

de contaminación para la ciudad de Londres, transfirieron el problema río abajo. Por mucho tiempo, el Támesis siguió siendo la cloaca colectora central de los desechos cloacales e industriales de Londres y sus alrededores, y por muchas décadas, fue un río muerto. Desde 1887, los líquidos cloacales generados por la ciudad de Londres fueron tratados biológicamente y estos "biosólidos" (lodos), separados por sedimentación, cargados en embarcaciones cisternas, transportados hasta alta mar y arrojados en la fosa marina "Black Deep", delegando al agua del mar su degradación ulterior. El agua resultante del proceso siguió vertiéndose al Támesis. Recién en la década de 1960 se tomaron las medidas definitivas para procesar integralmente a los desechos cloacales y evitar totalmente verter éstos al río. A partir de 1967 se instalaron las plantas adecuadas de procesamiento de residuos biosólidos y las plantas de purificación del agua resultante. Además, se aplicaron las reglamentaciones requeridas que controlaron los desechos industriales. Hoy, el río tiene peces nuevamente y tanto la ciudad de Londres como las demás ciudades ribereñas del Támesis, erradicaron las calamidades de las epidemias. Este ejemplo muestra claramente que es posible solucionar el problema de los desechos generados por una megaciudad, si se enfoca el problema en forma integral, tanto del punto de vista de la recolección y tratamiento de los mismos, como del área geográfica involucrada.

¿QUÉ HICIMOS EN ARGENTINA?

En la Argentina, la ciudad de Buenos Aires fue pionera en el saneamiento ambiental cuando en 1892 creó la **Comisión de Obras de Salubridad**, asumiendo el Estado el control de su saneamiento urbano. Esto ocurrió luego de rescindírsele por incumplimiento el correspondiente contrato a la *Buenos Aires Water Supply and Drainage Company Limited*. En 1909 se delineó el primer Plan de Saneamiento Ambiental con la creación

de **Obras Sanitarias de la Nación**, entidad pionera y ejemplar en su misión de saneamiento ambiental, el 18 de Julio de 1912 (Día del Saneamiento Ambiental). Según su ley constitutiva, la finalidad de Obras Sanitarias de la Nación era el estudio, construcción y administración de las obras que permitieran la provisión de agua corriente «en las ciudades, pueblos y colonias de la Nación». Obras Sanitarias de la Nación comenzó a desarrollar sus tareas, manteniendo y expandiendo la red de agua corriente y desagües de la ciudad de Buenos Aires y asesorando a ciudades del interior del país para el desarrollo de infraestructuras propias. Obras Sanitarias de la Nación (OSN) desarrolló tempranamente un concepto global avanzado de saneamiento ambiental, combinando la provisión de agua potable, la recolección y procesamiento de líquidos cloacales y, en forma independiente, la recolección de aguas pluviales. En 1910, catorce capitales provinciales tenían una red de agua corriente y cuatro de ellas contaban con un sistema de cloacas. La entidad continuó su período de gran expansión de los servicios incluyendo a toda la ciudad de Buenos Aires y a grandes sectores del conurbano bonaerense. En 1939 se creó el **Área Sanitaria Metropolitana**, que integraba a la Ciudad de Buenos Aires y a la región conurbana bonaerense en una única unidad administrativa. En 1940 se empezaron a prestar servicios en catorce partidos de la Provincia de Buenos Aires, marcando por un lado la máxima expansión de la red en el área metropolitana y por otro la época de mayor actividad de Obras Sanitarias de la Nación, que era considerada un ejemplo en el mundo. Pero las vicisitudes políticas sufridas por el país llevaron a la entidad, en la década de los setenta, a la asfixia económica. La inversión en OSN continuó disminuyendo, mientras continuó el ritmo de incorporación de nuevos usuarios. Esto llevó a un virtual colapso del sistema sanitario metropolitano, llegando a lo largo de los años de la década de 1980 a tener que verter efluentes cloacales sin tratar al medio ambiente, por saturación de la capacidad de

procesamiento instalada. Por rara coincidencia con este hecho lamentable, en los años 1991-1993, por primera vez en la Argentina moderna, en las zonas olvidadas de las provincias norteñas (Jujuy, Formosa, Chaco) y en el conurbano bonaerense se desató una epidemia de cólera, que afortunadamente fue controlada con rapidez.

En 1982 se creó el **Consejo Federal de Entidades de Saneamiento**, que reunía a OSN y a todas las nuevas empresas provinciales con el fin de organizar un sistema de información, estandarización y desarrollo de tecnología. Esta reorganización de las entidades que proveían servicios sanitarios no revirtió la situación económica crítica de las entidades. Por su parte, en 1991 el FMI, como condicionamiento de sus préstamos al país, exigió privatizar totalmente Obras Sanitarias de la Nación y dejar en manos de una empresa privada todos los servicios prestados por la misma. En 1991 se creó una *Comisión Técnica de Privatización de Obras Sanitarias de la Nación* con el objeto de evaluar la situación y preparar la privatización de los servicios de provisión de agua potable y desagües, hecho que ocurrió en 1993 a manos de Aguas Argentinas S.A. Ante el incumplimiento del contrato por parte de esta empresa, en 2006 se anuló la concesión que ligaba al Estado Argentino y Aguas Argentinas S.A. y se creó en su reemplazo una nueva empresa estatal, **Aguas y Saneamientos Argentinos (AySA)**. La empresa quedó bajo control operativo de la *Federación Nacional de Trabajadores de Obras Sanitarias*, reteniendo los trabajadores el 10% de los activos de la empresa que les corresponden según el *Programa de Propiedad Participada* implementado al privatizarse Obras Sanitarias de la Nación [1]. La provisión de agua potable puede ser un negocio regulado como cualquier otro, pero el saneamiento ambiental debe ser una función indelegable del Estado y nunca debe ser olvidado o relegado como ocurrió en la época del manejo privado [2].

La misión pionera y ejemplar de Obras Sa-

nitarias de la Nación quedó trunca. Hoy, prácticamente todas las zonas urbanas del país que se desarrollaron en las últimas décadas, especialmente todas las áreas suburbanas de las ciudades grandes y medianas, y la mayor parte de las poblaciones pequeñas con menos de diez mil habitantes, carecen de un sistema cloacal colector y no cuentan con ningún tipo de saneamiento ambiental. Son muy pocas las ciudades de tamaño intermedio que instalaron sistemas de tratamiento de líquidos cloacales; las que no lo han hecho continúan virtiendo los mismos al medio ambiente. En prácticamente todas las zonas pobladas del país, los niveles de contaminación por desechos cloacales tienen niveles tan alarmantes que gran parte de la población está expuesta a una catástrofe sanitaria. Como simple y lamentable ejemplo, una estadística efectuada en 1996 por dos estudios independientes realizados en los hospitales públicos de la ciudad de Buenos Aires indican que un 19,5% de la población es portadora endémica del virus de algunas de las variantes de hepatitis, cuyo único origen es la falta de saneamiento ambiental [3].

ALTERNATIVAS ACTUALES DE PROCESAMIENTO DE LOS LÍQUIDOS CLOACALES

En las zonas urbanas, los líquidos cloacales son colectados en sistemas ramificados de conductos herméticos de cloacas subterráneas que van desde los lugares de generación domiciliaria (piletas, inodoros, etc.) hasta las cañerías troncales maestras. El sistema está diseñado con capacidad suficiente para evitar pérdidas y contacto de los líquidos con el medio urbano. Los líquidos cloacales son impulsados a través de desniveles y sistemas de bombeo hasta las plantas de tratamiento, las cuales operan generalmente fuera de las zonas urbanas. El agua resultante del tratamiento es purificada para ser luego reintegrada al medio ambiente.

Las viviendas fuera de los égidos urbanos y

del circuito de colección cloacal, deben poseer tanques sépticos (no pozos), típicamente construidos con plásticos reforzados con fibras de vidrio y enterrados en la proximidad de las viviendas. En dichos tanques, los líquidos cloacales deben ser colectados sin tener contacto ni con el suelo adyacente ni con los acuíferos y, una vez llenados, su contenido debe ser extraído por un tanque cisterna y transportado hasta una planta de tratamiento de residuos cloacales. Debe desterrarse totalmente la incivilizada y nefasta práctica de arrojar los residuos cloacales al medio ambiente, ya sea en pozos ciegos o abiertos, reservorios o corrientes de agua. En los países subdesarrollados las instalaciones sanitarias cubren sólo parte de la población urbana; en el resto, los desechos cloacales son vertidos en pozos negros (contaminando los acuíferos de los cuales la población se provee de agua) y en los casos más lamentables, arrojados directamente a los cursos de agua o peor aún, a la vía pública, generando los serios problemas de salud pública que caracterizan a dichos países. Las plantas de tratamiento de residuos cloacales usan tecnologías relativamente simples, totalmente probadas y acordes a la composición de los residuos a tratar. Los sólidos presentes en suspensión en los líquidos cloacales se desintegran en una serie de espesadores rotativos. La materia orgánica cloacal contenida en los líquidos resultantes es fermentada o biodegradada con ciertas bacterias aeróbicas, con incorporación de oxígeno del aire mediante sopladores, hasta obtener la completa degradación biológica (fermentación) de toda la materia orgánica. Estas bacterias transforman al amoníaco (proveniente de la descomposición del ácido úrico de la orina) en sales inocuas de nitratos y reducen a la mayor parte de éstas a nitrógeno elemental, que regresa al aire. Los líquidos resultantes, luego del tratamiento de biodegradación, aún continen sustancias que deben ser eliminadas de los mismos, tales como compuestos remanentes de nitrógeno y fósforo. Si bien el nitrógeno y el fósforo no son tóxicos en general, ciertos compuestos lo son para los

peces e invertebrados. Además, ambos elementos son nutrientes para la flora acuática y propician su crecimiento desmesurado; así, se reduce el contenido de oxígeno disuelto en el medio acuático, generando un desequilibrio ecológico marcado. El fósforo proviene de los detergentes fosforados (los jabones y detergentes que contienen fósforo deben estar sujetos a normativas especiales o ser eliminados del mercado), de los fertilizantes y de los líquidos de fosfatizado no tratados. La separación del mismo se puede realizar en forma biológica (siempre preferible), por bacterias que lo acumulan en su organismo y precipitan junto al resto de los biosólidos. También es posible su separación por crecimiento de algas en las lagunas de control final o, finalmente, por la adición de sales con iones trivalentes (cloruro de hierro(III) o sales de aluminio) que producen la separación por floculación junto a las arcillas coloidales en suspensión, pero incrementan el costo de tratamiento. Los líquidos tratados por estos métodos contienen aún una gran cantidad de bacterias generadas por la biodegradación de la materia orgánica, y otros patógenos que pueden tener serios efectos sobre el ecosistema. Los biosólidos (lodos) generados son separados por sedimentación en piletas concentradoras: la adición de cantidades reducidas de papel o celulosa reciclada acelera el proceso de precipitación de los lodos y retiene a la masa de biosólidos. Estos biosólidos están formados principalmente por las bacterias que se desarrollaron durante la fermentación de la materia orgánica cloacal y los mismos son extraídos de las piletas concentradoras, deshidratados por filtración y luego incinerados [8]. Las cenizas resultantes son sales biológicamente útiles y, si no contienen metales pesados, pueden ser utilizadas como fertilizantes. Existen otras alternativas técnicas para el tratamiento de los biosólidos generados por fermentación, tales como su esterilización mediante calor (pasteurización) para luego utilizarlos como fertilizantes orgánicos. Un método es generar el calor para llegar a la temperatura

de esterilización por la fermentación de celulosa, mezclando los lodos con aserrín, paja u otros desechos celulósicos; esta composición (*compost*) fermenta conjuntamente y genera suficiente calor para esterilizar a la mezcla. Otra manera consiste en la adición de cal viva (CaO), que al reaccionar con el agua produce hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 , generando la energía requerida para calentar a los biosólidos hasta la temperatura de esterilización, al tiempo que se eleva el pH de la suspensión. Para asegurar una esterilización total se realizan pequeñas adiciones de peróxido de hidrógeno, agua oxigenada, H_2O_2 , que se descompone parcialmente en dos radicales libres HO de gran poder antiséptico. También puede utilizarse para este mismo fin el cloruro de hierro(III), FeCl_3 : éste, al ser calentado por la reacción del CaO con agua, se descompone en cloruro de hierro(II), FeCl_2 y cloro elemental, que a su vez reacciona con el agua formando ácido clorhídrico, HCl , y el radical libre HO. El hierro(III), además, promueve la floculación de las arcillas en solución coloidal. Otra alternativa, con idéntica acción antiséptica es, simplemente, la adición de hipoclorito de sodio o de calcio (como en las piletas de natación), que también liberan cloro elemental con ulterior formación de radicales libres HO, según se describió anteriormente [9]. Estos biosólidos (lodos) resultantes, estériles y deshidratados por sedimentación y filtración, son excelentes fertilizantes orgánicos.

El agua resultante de la separación por sedimentación de los biosólidos todavía contiene gran cantidad de bacterias. Si bien podrían utilizarse alguno de los métodos químicos de esterilización ya analizados, la destrucción de las mismas se realiza mediante la acción de rayos ultravioletas (UV) sobre los líquidos; éste es un método económico y, si el agua es clara, muy efectivo y no contaminante [8]. El agua resultante que ya no contiene residuos, ni agentes patógenos, ni actividad biológica apreciable, es vertida sin problemas de contaminación en lagos de control preparados a tal

fin. Estos lagos son llamados también de pulido final, por que en ellos se promueve el crecimiento de flora acuática, que extrae parte del remanente de nitrógeno y fósforo del agua. Una vez corroborado que el agua está libre de contaminantes según las normas establecidas y es totalmente inocua, es vertida al medio ambiente completándose así el proceso de tratamiento integral de las aguas servidas.

CONCLUSIÓN

La descripción simple anterior del proceso de tratamiento de líquidos cloacales es una de las tecnologías más avanzadas en uso. Lamentablemente, muchos de los procedimientos utilizados en el país no tienen este nivel tecnológico. Además, la limitación en la capacidad de procesamiento y la antigüedad de las instalaciones sanitarias hacen que muchas veces los residuos cloacales se vierten antes de la completa degradación de la materia orgánica que contienen. Otras veces, los mismos llegan al medio ambiente por pérdidas de las cañerías o descargas de camiones sépticos cuyos contenidos finalizan en los cursos de agua. La actividad biológica de estos líquidos cloacales continúa y se desarrolla en los reservorios y cursos de agua, consumiendo el oxígeno disuelto en la misma, dando como consecuencia la mortandad de peces por asfixia y/o envenenamiento (hecho muy frecuente en el Río de la Plata y en regiones del Río Paraná próxima a grandes ciudades). En casos extremos ocurre la muerte total de todas las especies que dependen del oxígeno disuelto en el agua, como en el caso del Riachuelo y del río Matanza, donde las materias orgánicas se descomponen en forma anaeróbica por bacterias, muchas de ellas patógenas.

Debemos admitir amargamente que la contaminación ambiental en la Argentina, por falta de saneamiento ambiental y tratamiento de los desechos urbanos, es muy severa y tiene niveles alarmantes, afectando seriamente la salud pública de la población.

Hoy se conoce perfectamente que es posible reducir eficazmente la mayor parte de los problemas de salud pública relacionados con las enfermedades infecciosas, además de disminuir la mortalidad infantil, aumentar la vida útil y la longevidad de la población. Y es posible con una adecuada inversión (generalmente menor a las de muchas inversiones públicas) en saneamiento ambiental, mediante la correcta recolección y procesamiento de líquidos cloacales, el tratamiento de residuos domiciliarios sólidos, el tratamiento de los residuos industriales y con un estricto control de la emisión de gases tóxicos y del humo generado por el hábito de fumar.

Debe quedar claro que desechos y contaminación son cosas diferentes. La contaminación es el resultado del manejo desaprensivo de los desechos. Los desechos son el resultado de las actividades económicas y sociales; la contaminación es el resultado del desconocimiento de sus consecuencias y del oportunismo económico. El problema de la contaminación en Argentina existe y es grave, la tecnología para resolverlo se conoce y está esperando. Está claro que estas acciones no son novedosas sino las normalmente implementadas en países del primer mundo; debemos tomar conciencia sobre este punto y promover que se tomen las decisiones políticas necesarias para resolverlo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] http://es.wikipedia.org/wiki/Obras_Sanitarias_de_la_Naci%C3%B3n
- [2] http://mepriv.mecon.gov.ar/Obras_Sanitarias/Inversiones.htm
- [3] http://www.direpi.vigia.org.ar/pdf/uc_hepatitis.PDF
- [4] <http://www.portcities.org.uk/london/index.php>
- [5] http://en.wikipedia.org/wiki/Louis_Pasteur
- [6] www.bbc.co.uk/history/historic_figures/snow_john.shtml
- [7] <http://cyberschoolbus.un.org/spanish/health/htm/indexenf.html>
- [8] http://www.london.ca/PollutionControl/Sewagetreatment_index.htm
- [9] H. Odetti y E. Bottani, Introducción a la Química Inorgánica, 3ra. Edición, UNL, Santa Fe, Argentina.



La Asociación Química Argentina a través del Servicio de Información en Línea (SIL) pone a disposición del público los siguientes servicios

Novedades en STN Internacional

Bases de datos recientemente incorporadas:

GBFULL (United Kingdom Patents Full Text)

PATDPASPC (German Supplementary Certificates for Drugs and Plant Protecting Agents)

RUSSIAPAT (Russian Patent Abstracts).

Consultas en Bases de Datos de STN e Internet

A través de STN Internacional, acceso por computadora a más de 200 bases de datos internacionales científicas, tecnológicas y comerciales. Localización de información en Internet.

Búsquedas manuales en el Chemical Abstracts.

Además del acceso a través de STN, búsquedas bibliográficas en nuestra colección completa 1907-2003.

Obtención de Documentos en el exterior

Artículos, patentes y otros documentos obtenidos por correo o vía electrónica.

STN Help Desk

Asistencia técnica para usuarios directos de STN Internacional.

Programa Académico

Descuentos significativos para el ámbito académico.

Consultas e información: Lic. Ricardo Segura Tel. 4822-4886 int. 28 de 13 a 19 hs. E-mail: sil@aqa.org.ar

El comportamiento cuántico inusual de los gases ultraenfriados

Eduardo A. Castro*

Uno de los principios fundamentales de la mecánica cuántica es que la materia exhibe características duales que le hacen comportarse tanto como partícula y como onda. Todas las partículas están dotadas con una longitud de onda de de Broglie, la cual es inversamente proporcional al momento de la partícula y determina su "tamaño" efectivo. Cuando un gas que contiene muchas partículas idénticas es confinado y enfriado, el momento promedio puede ser disminuido en tal medida que la longitud de onda típica de de Broglie es mayor que la separación media entre las partículas. En este caso, se dice que el gas se encuentra "degenerado", significando con esta locución que las funciones de onda de las partículas vecinas se superponen unas con otras. Los gases degenerados exhiben dos clases de comportamientos muy distintos, dependiendo de si esas partículas idénticas son bosones (tal como los fotones) o son fermiones (tal como los electrones). Aun en ausencia de las interacciones entre las partículas, los bosones tienden a aglutinarse unos con otros, mientras que los fermiones tienen a evitarse entre ellos. En consecuen-

cia, estos últimos tienden a ocupar un volumen mucho mayor en el contenedor.

Una evidencia experimental de este comportamiento inusual de los gases ultraenfriados fue publicada hace ya 5 años [1]. La observación directa de esta característica sorprendente de la mecánica se logró a partir del confinamiento simultáneo de una mezcla de átomos de ${}^6\text{Li}$ (que son fermiones) y átomos de ${}^7\text{Li}$ (que son bosones), enfriando a los gases a una temperatura de 200 nK. A esta temperatura, la longitud de onda de de Broglie es igual a varios micrometros y esta cantidad es comparable al espaciado interparticular. Los dos gases se encuentran a la misma temperatura en el mismo contenedor, pero el gas ${}^6\text{Li}$ fermiónico ocupa un volumen mucho mayor que el gas ${}^7\text{Li}$ bosónico.

El hecho de que una partícula sea un fermión o un bosón depende de su momento angular intrínseco (denominado "espín"). A su vez, esto determina su comportamiento de acuerdo al teorema de la estadística de espín. Todas las partículas con espín semientero son fermiones. Algunos ejemplos familiares son el electrón, el neutrón y el protón, todos los cuales poseen un espín igual a $1/2$. Los fermiones obedecen el principio de exclusión de Pauli, el cual establece que sólo un fermión puede ocupar un esta-

do cuántico simple de un sistema. Esto es la razón por la cual los electrones en los átomos deben ir llenando orbitales de energías consecutivas, originando las distintas propiedades químicas de los elementos en la tabla periódica. En contraposición a ello, los bosones son partículas con un espín entero y ellas pueden ocupar el mismo estado cuántico. El fotón (con espín unitario) y el gravitón (con espín igual a dos) son ejemplos de bosones. Las partículas compuestas constituidas por un número par de fermiones se comportan como bosones, mientras que las partículas constituidas un número impar de fermiones se comportan como fermiones. El ${}^6\text{Li}$ está compuesto por tres protones, tres neutrones y tres electrones y por ende es un fermión compuesto. Al agregar un neutrón adicional para generar el ${}^7\text{Li}$ se tiene un bosón compuesto con propiedades químicas prácticamente idénticas, pero con un comportamiento marcadamente diferente en un gas degenerado a bajar temperaturas. Al comparar las dimensiones de las dos nubes degeneradas de ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$ en el mismo contenedor (una trampa magnética), se pudo constatar de manera notable las consecuencias de la estadística de los espines en un sistema elemental, un gas ultraenfriado de partículas idénticas no-interactuantes.

La producción de un gas fermiónico dege-

INIFTA, División Química Teórica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Suc.4, C.C. 16, La Plata 1900, Buenos Aires, Argentina
e-mail: castro@quimica.unlp.edu.ar
jubert@arnet.com.ar

nerado también resulta de interés en sí mismo porque ya ha sido experimentado en sólo otro caso: ^{40}K [2]. A partir del año 1995 los gases degenerados de Bosé (conocidos con la denominación de condensados de Bosé-Einstein) de sodio, rubidio y litio [3-5]. Pero la producción de gases de Fermi degenerados abrieron nuevos desafíos. Los gases degenerados de Bosé se producen empleando la evaporación para enfriar el gas en una trampa magnética. Los átomos más calientes son expulsados selectivamente de la trampa, dejando a los átomos más fríos que se rethermalizan a una temperatura más baja por medio de colisiones elásticas. Desafortunadamente, este método no es eficaz para los fermiones. A bajas temperaturas, el principio de exclusión de Pauli fuerza a estas partículas a alejarse unos de otros a una distancia que es mayor que el rango de la interacción colisional, por lo cual ellas no pueden colisionar y rethermalizarse.

Para superar este problema debe estar presentes las dos especies diferentes en la trampa. En el experimento llevado a cabo por Truscott y col., una muestra grande de ^7Li bosónico se usa como un refrigerante para enfriar una muestra pequeña de ^6Li . Se deja que los átomos de ^7Li y ^6Li colisionen entre sí, con lo cual las dos especies pueden alcanzar un estado de equilibrio a la misma temperatura, produciendo así una muestra degenerada. Este método, denominado "enfriamiento afin" también fue utilizado por Schreck y col. [6] para enfriar átomos de ^6Li a fin de lograr producir la degeneración. DeMarco y Jin [2] usaron un método estrechamente relacionado para enfriar ^{40}K fermiónico con igual propósito. Ellos aprovecharon el hecho que los espines pueden apuntar en dos direcciones diferentes, generando dos estados de espín distintos del átomo fermiónico que pudieron ser atrapados simultáneamente. A su vez, esto permite el enfriamiento por colisiones y evaporación sin emplear a los bosones. En principio, este principio operativo podría apli-

carse al ^6Li , pero los pares de estados de espín que pueden ser atrapados magnéticamente no son estables en este sistema. El problema fue resuelto empleando un trampa totalmente óptica [7] para proceder al confinamiento a los pares estables de los estados de espín del ^6Li , permitiendo de este modo el enfriamiento por evaporación [8].

Los sistemas de Fermi degenerados se encuentran ubicuamente localizados en la naturaleza. Por ejemplo, ellos se hallan en las estrellas de neutrones, en la materia nuclear y en el gas de electrones, tanto en metales normales como superconductores. Pero estos sistemas a menudo son bastante complicados y no siempre los datos experimentales sobre ellos conducen a comparaciones válidas con las predicciones teóricas. Pero como ahora están siendo accesibles nuevas fuentes de gases de Fermi degenerados y diluidos, ello conlleva la posibilidad de que se puedan concretar estudios precisos, con lo cual es dable que ello profundice el conocimiento y la comprensión de estos sistemas fundamentales.

Esta clase de experimentos podrían, por ejemplo, brindar valiosos datos acerca de la materia superconductora de alta temperatura. A pesar de su importancia tecnológica fundamental, este tipo de materiales todavía no termina de ser bien comprendido. Se ha predicho que una mezcla de dos estados de espín de átomos de ^6Li podría pasar por una transición superconductora a una fase superfluida cuando el gas se enfría por debajo de una temperatura crítica [9], debido a la gran interacción interactiva entre los átomos de ^6Li en los dos distintos estados de espín [8, 10]. En la fase superfluida, los pares de átomos de ^6Li en diferentes estados de espín se ligan entre sí para formar pares de Cooper, suministrando así un buen grado de estabilidad y permitiendo adquirir al sistema propiedades superconductoras. La observación de esta transición de fase podría permitir el estudio sistemático de un gas

superfluido, en el cual la temperatura, la densidad y la intensidad de la interacción se podrían controlar en forma independiente.

Sin embargo, para que esta transición pueda ser observada, deben enfrentarse varios nuevos desafíos. La formación de los pares de Cooper ha sido predicha para ciertos estados de espín en ^6Li [9] y ^{40}K [11], pero antes deben alcanzarse temperaturas mucho más bajas antes de que el apareamiento pueda ser observado. Por otra parte, los estados de espín requeridos deben ser confinados a una alta densidad en una trampa óptica en una región libre de grandes gradientes de campos magnéticos, que eventualmente destruirían a los pares. Estos y otros desarrollos necesarios es posible que conduzcan a poder concretar nuevas perspectivas en los gases de Fermi interactuantes [12].

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. G. Truscott, K. E. Strecker, W. I. McAlexander, G. B. Partridge, R. G. Hulet, *Science*, **2001**, 291, 2570.
- [2] B. DeMarco, D. S. Jin, *Science* **1999**, 285, 1703.
- [3] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, E. A. Cornell, *Science* **1995**, 269, 198.
- [4] C. C. Bradley, C. A. Sackett, J. J. Tollett, R. G. Hulet, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 1687.
- [5] K. B. Davis *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 3969.
- [6] F. Schreck *et al.*, preprint in <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0011291>.
- [7] K. M. O'Hara *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 82, 4204.
- [8] K. M. O'Hara, M. E. Ghem, S. R. Granade, S. Bali, J. E. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85 2092.
- [9] H. T. C. Stoof, M. Houbiers, C. A. Sackett, R. G. Hulet, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 10.
- [10] E. R. I. Abraham *et al.*, *Phys. Rev.* **1996**, A 55, R3299.
- [11] J. L. Bohn, *Phys. Rev.* **2000**, A 61, 053409.
- [12] Un listado relativamente reciente de artículos experimentales y teóricos sobre gases de Fermi degenerados y diluidos puede encontrarse en el sitio <http://amo.phy.gasou.edu/bec.html/bibliography.html>.