

INDUSTRIA & QUÍMICA

ISSN 2591-6718

Septiembre 2017 – N° 368

REVISTA DE LA ASOCIACION QUIMICA ARGENTINA



Editorial

En los últimos años, el territorio argentino se ha convertido en un escenario de fragilidad ante cambios hidrológicos extremos, ya sea de déficit como de excedente en el recurso hídrico. En este último caso, la incapacidad del relieve de retirar grandes volúmenes de agua es el factor principal causante de anegamiento. Otros factores que contribuyen a la manifestación del proceso, son sin duda, la creciente deforestación; que busca aumentar la cantidad de superficies en la implantación de cultivos y el uso de ciertas tecnologías del suelo.

En periodos donde el nivel de agua aumenta las alteraciones ambientales que se generan son de difícil reversión, no solo por las pérdidas económicas que acarrea sino también por una importante perturbación social que lleva la alta tasa de evacuados y grandes extensiones rurales inutilizadas.

La producción primaria es la que sufre un mayor impacto debido a las inclemencias climáticas. En el caso de la actividad ganadera se ve afectada por el aumento de las enfermedades parasitarias e infecciosas, mermas en la ganancia de peso de los animales que llevan a una menor producción de carne; e inaccesibilidad de los caminos para llegar a los establecimientos.

Respecto a la actividad agrícola se observa una menor superficie productiva, menor calidad del producto cosechado y una degradación de los suelos que puede ser química, física o biológica. Sumado a lo anterior, las inundaciones producen trasvases de agua desde zonas con actividades agrícolas, a humedales y a ríos. Este movimiento de agua puede transportar no solo materia orgánica, sino también fertilizantes u otros agroquímicos, produciendo en los cuerpos de agua un proceso de eutrofización con efectos en la biodiversidad y en el uso posterior del recurso.

Industria y química acompaña al sector agropecuario ya que reconoce que las pérdidas económicas de este sector se verán reflejadas en la industria.

ISSN: 2591-6718



COMISION DIRECTIVA DE LA
ASOCIACION QUIMICA ARGENTINA

Presidente

Dr. Eduardo A. Castro

Vicepresidenta

Dra. Noemí Walsöe de Reca

Secretaria

Dra. Alicia B. Pomilio

Tesorero

Dr. Arturo Vitale

Protesorero

Tco. Qco. Claudio Salvador

Director de Biblioteca

Dr. Máximo Barón

Vicedirectora de Biblioteca

Dra. Irene Dasso

Vocales Titulares

Dr. Ángel Alonso

Dr. Héctor A. Arux

Dr. Alberto L. Capparelli

Dr. Pablo Duchowicz

Dra. Susana A. Larrondo

Lic. Enrique Rodger

Vocales Suplentes

Dra. Stella M. Battista

Dr. Luis Bruno-Blanch

Dr. Carlos O. Cañellas

Dr. Jorge Ciprian Ollivier

Dr. Isaac Marcos Cohen

Dr. Jorge Furlong

Dra. Alicia Jubert

Dr. Alberto J. Lazarowski.

Órgano de Fiscalización

Titulares

Dr. Juan M. Castagnino

Dr. Mario Feliz

Dr. Víctor Szewczuk

Suplentes

Dr. Andrew Mercader

Dr. Juan C. López Mussi

Indice

ISSN: 2591- 6718



INDUSTRIA Y QUÍMICA
Órgano oficial de la Asociación Química
Argentina

Director

Dr. Alberto L. Capparelli.

Comité de Redacción

Dr. Mariano Fonticelli

Dra. Lydía Galagovsky

Tco. Qco. Claudio Salvador.

Coordinador

Sr. Mario L. González Pereyra.

Diseño y Edición

Dra. Isabel María Irurzun

Revista Anales de la Asociación Química Argentina

Directora

Dra. Susana Larrondo.

División Educación/ Responsable

Dra. Lydía R. Galagovsky.

Comisión de Asuntos Profesionales/ Responsable

Dr. Carlos Azize.

Coordinador de Cursos

Tco. Qco. Claudio Salvador

Editorial

Pag.1

Actividades de la Asociación Química Argentina

103 Aniversario de la AQA

Pag.3

Entrega de Premios 2015

Pag.6

104 Aniversario de la AQA

Pag.8

Entrega de Premios 2016

Pag.10

105 Aniversario de la AQA

Pag.11

Entrega de Premios 2017

Pag.15

Educación

La Industria Petroquímica Argentina.

Pag.17

Una Visión de su Perfil en el Año 2025.

La Industria Química Argentina hace un siglo.

Pag.21

Información que surge de las Actas del 1er Congreso Nacional de Química

Artículos Técnicos

La Química Bioinorgánica en el contexto de un curso moderno
de Química Inorgánica

Pag.31

Actínidos y más allá.

Pag.36

Biominería: Los Microorganismos en la Extracción
y Remediación de Metales

Pag.47

Uso de Enzimas en la Producción del Vino: Revisión

Pag.57

Empresas

SCHOTT Lanza en Argentina la Campaña
"Las Normas GMP Salvan Vidas"

Pag.71

Noticias Académicas y Tecnológicas

Premios Nobel de Química y de Física 2015

Pag.73

103° Aniversario de la AQA

Mario González Pereyra

El viernes 14 de agosto de 2015 se llevó a cabo en el Auditorio Dr. Sordelli de su sede, el acto de celebración de un nuevo aniversario cuyo detalle fue el siguiente:

Apertura del Acto a cargo del Presidente de la Asociación Química Argentina, **Dr. Eduardo A. Castro**.

Entrega de los Premios "Asociación Química Argentina" **Dr. Roberto Recoder 2015**" a los egresados con mejores promedios de Escuelas Técnicas de C.A.B.A. con título de Técnico Químico.

Entrega de los Premios "Asociación Química Argentina 2015" a los graduados con mejor promedio en la carrera de ciencias químicas o similares.

Palabras de la Lic. María Luz Sacala Benuzzi, en representación de los estudiantes premiados.



Se entregaron plaquetas conmemorativas a los socios que cumplieron 40 años como miembros de la AQA y a los

socios pasan a la categoría "Vitalicio".

- Lic. Teresa Arregui - 40 años
- Lic. Jorge L. Debanne - 40 años
- Dr. Norberto Arnejo - Vitalicio
- Lic. Ronaldo C. Brugaletta – Vitalicio
- Dr. Néstor Caballero – Vitalicio
- Lic. Jorge Nuñez – Vitalicio
- Dr. Rinaldo Sívori- Vitalicio
- Lic. José Fernandez Castro – Vitalicio
- Dra. Clyde Carducci - Vitalicio
- Dra. Irene Dasso – Vitalicio
- Dr. Juan Huguet – Vitalicio
- Lic. Mario Guedes – Vitalicio

Premiado	Escuela	Prom
Tca. Qca. Florencia Araceli Gutiérrez	Escuela Tec. N°33 "Fundición Maestranza del Plumerillo"	8.08
Tco. Qco. Federico Palú Lacoste	Escuela Tec. N°30 "Dr. Norberto Piñero"	
Tco. Qco. Sebastián Matías Zangoni	Escuela Téc. 27 "Hipólito Yrigoyen"	9.55
Tco. Qco. Henry Huanca Calamani	Escuela Tec. N°8 "Paula Albarracín de Sarmiento"	

Nombre	Establecimiento	Prom	Premio
Lic. Daniel M. Averbuj	Fac. de Ciencias Exactas y Naturales - UBA	9.78	AQA - Dr. Pedro A. Berdoy
Lic. Natalia Sol Adler	Fac. de Ciencias Exactas y Naturales - UBA	9.32	AQA - Dr. Pedro A. Berdoy
Lic. Ester Lubomirsky	Fac. de Ciencias Exactas - UNLP	9.08	AQA - Dr. Emilio A. Etchegaray
Lic. Micaela Galván	Fac. de Ciencias Exactas - UNLP	8.44	AQA - Dr. Emilio A. Etchegaray
Lic. Ana Carolina Juarez	Fac. de Bioq. Qca. y Farm-Univ. Nac. de Tucumán	8.03	AQA
Lic. Enrique Del Vigo	Fac. de Ciencias Bioq. y Farm. Univ. Nac. de Rosario	8.87	AQA
Farm. Hernán Orlando Scatularo	Universidad de Morón	8.48	AQA
Lic. Alexis Orlando Dukart	Univ. Nacional del Sur	8.10	AQA
Lic. María Luz Sacala Benuzzi	Fac. de Qca. Bioq. y Farm. Univ. Nac. de San Luis	9.46	AQA
Lic. María Dolores Morales	Fac. de Ciencias Exactas - UNLP	9.03	Mención de Honor
Lic. Yair Litman	Fac. de Ciencias Exactas y Naturales - UBA	9.18	Mención de Honor
Lic. Alejandra C. Villagrán Olivares	Fac. de Qca. Bioq. y Farm. Univ. Nac. de San Luis	9.38	Mención de Honor
Lic. Denis N. Prada Gori	Fac. de Ciencias Bioq. y Farm. Univ. Nac. de Rosario	8.81	Mención de Honor



Para finalizar se entregó el **“Premio Dr. Ladislao Reti 2015”** destinado a empresarios y dirigentes de la industria química incluyendo la petroquímica y la química fina y a las industrias que emplean insumos químicos en

formulaciones complejas, que se hayan destacado por su empuje y creatividad empresarial, al **Tco. Qco. Juan Carlos Espector Yebra**, Socio Gerente de la firma Prosintex Química SRL, quien se dirigió al auditorio con unas cálidas palabras de agradecimiento y evocando su trayectoria en la industria y sus actividades como socio de la Asociación Química Argentina.

Todo terminó con un brindis de todos los presentes en honor a nuestra querida Asociación Química Argentina.



Entrega de Premios 2015

El Acto que se llevó a cabo el jueves 26 de noviembre de 2015 en su sede de la AQA en el que se entregaron los siguientes premios

Premios Iniciación:

“PREMIO DR. ENRIQUE HERRERO DUCLOUX 2015”

Área Química Analítica a la **Dra. Mariana Hamer**, de la Cátedra de Química Analítica, Departamento de Química Analítica y Físico-Química, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires.

Área Química Teórica y Computacional a la **Dra. Erika Natalia Bentz**, de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste (UNNE).

Área Química Inorgánica: **Dra. Claudia Daniela Bojorge**, de la Universidad Nacional de San Martín, CNEA, Instituto Tecnológico “Prof. Jorge A. Sábato”.

Área Físico-Química al **Dr. Mauricio Damián Arce**, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, recibe en su nombre **Ramiro Savoie**

“PREMIO DR. LUIS GUGLIALMELLI 2015”

Área Química Biorgánica a la **Dra. Carolina Leticia Bellera de la** Cátedra de Química Medicinal, Departamento de Ciencias Biológicas, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

Área Química Orgánica al **Dr. Alejandro J. Cagnoni**, del Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias



Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires y Laboratoire des Glucides, Université de Picardie Jules Verne, Amiens, Francia.

Premios Consagración:

“PREMIO DR. VENANCIO DEULOFEU 2015”

Por su labor en investigación y desarrollo en Química Orgánica a la **Prof. Dra. Alicia Fernández Cirelli**.



“PREMIO DR. LUIS F. LELOIR 2015”

En reconocimiento a su labor en el campo de la bioquímica y la biotecnología al: **Prof. Dr. Alberto Jorge Lazarowski**.

**“PREMIO DR. JUAN J. J. KYLE
2015”**

Premio que constituye la máxima distinción de la Asociación Química Argentina a un argentino residente en el país que por su obra en beneficio de cualquiera de las ramas de la química pura o aplicada, haya contribuido en una forma evidente y relevante al progreso de las mismas y al desarrollo de las ciencias químicas en el país, al:
Prof. Dr. Eduardo H. Charreau.



Brindis de honor

104° Aniversario de la AQA

Como todos los años se realizó en nuestra sede Acto Aniversario de la AQA esta vez correspondió el 104 desde su fundación.

El acto comenzó con las palabras de apertura del Acto a cargo de la Vicepresidenta de la Asociación Química Argentina, **Dra. Noemí Walsøe de Reca**.

Posteriormente se hizo entrega de los Premios “**Asociación Química Argentina**” **Dr. Roberto Recoder 2016**” a los egresados con mejores promedios de Escuelas Técnicas.

Luego se hizo entrega de los Premios “**Asociación Química Argentina 2016**” a los graduados con mejor promedio en la carrera de ciencias químicas o similares

El **Lic. Lucas Dada**, quien obtuvo el mejor promedio de todos los galardonados se dirigió al público presente y a las autoridades de la asociación con palabras de agradecimiento por este reconocimiento.

A continuación se distinguió con plaquetas conmemorativas a los nuevos Socios Vitalicio y socios que cumplieron 40 años de antigüedad

-Dra. Alicia B. Pomilio: Vitalicio

-Dr. Alfredo Bernardi: Vitalicio

La Conferencia del año estuvo a cargo de la **Dra. Alicia Fernández Cirelli**, Investigadora Superior del CONICET.

Finalmente se realizó el clásico brindis para celebrar el 104° Aniversario de la Asociación Química Argentina.

Premiado	Escuela	Prom
Tca. Qca. Carla Machaca	Escuela Tec. N°33 "Fundación Maestranza del Plumerillo"	8,16
Tca. Qca. Daniela Elena Meligrana	Inst. Industrial Huergo	9,26
Tco. Qco. Ramiro Javier Suarez	Escuela Téc. 27 "Hipólito Yrigoyen"	9,48

Nombre	Establecimiento	Prom	Premio
Lic. Agostina María Mazzeo	Fac. de Ciencias Exactas y Naturales - UBA	9,17	AQA. Dr. Pedro A. Berdoy
Lic. Maite Gagneten	Fac. de Ciencias Exactas y Naturales - UBA	9,16	AQA
Lic. Mauricio Llaver	Fac. de Ciencias Exactas y Naturales - UBA		AQA. Dr. Pedro A. Berdoy
Bioq. Marilina de Sautu	Fac. de Farmacia y Bioquímica - UBA	8,84	AQA
Lic. Fernando Ezequiel Ramos Ricciuti	Fac. de Ciencias Exactas - Univ. Nac. de Salta	9,5	AQA
Farm. Axel Mariano Vígano	Universidad de Morón		AQA
Lic. Nayla Jimena Lores	Fac. de Ciencias Exactas y Naturales -Univ. Nac. de Mar del Plata	9,18	AQA
Bioq. Sonia Judith Hosenlopp	Fac. De Bioquímica y Ciencias Biológicas - UNL	8,66	AQA
Lic. en Nutri. Florencia Laura Dumas	Fac. De Bioquímica y Ciencias Biológicas - UNL	8,16	AQA
Lic. en Biotec. María Fernanda Aguilar	Fac. De Bioquímica y Ciencias Biológicas - UNL	9,05	AQA
Lic. Luis Ignacio Granone	Fac. de Ciencias Exactas y Naturales -Univ. Nac. de Mar del Plata	9,18	AQA
Lic. Tamara Antonela Vico	Fac. de Ciencias Exactas y Naturales -Univ. Nac. de Mar del Plata	9	Mención de Honor
Lic. Mónica Laura Guberman	Fac. de Ciencias Exactas y Naturales - UBA	9,14	Mención de Honor
Bioq. Mallku Qhapaj Ontiveros	Fac. de Farmacia y Bioquímica - UBA	8,14	Mención de Honor
Lic. Lucas Dada	Fac. de Ciencias Exactas - Univ. Nac. de Salta	9,62	AQA (MEJOR PROMEDIO)

Entrega de Premios 2016

El Acto que se llevó a cabo el viernes 18 de noviembre de 2016 en su sede de la AQA en el que se entregaron los siguientes premios

“PREMIO DR. ENRIQUE HERRERO DUCLOUX 2016”

Área Microbiología a la **Dra. Romina Soledad Canel** de la Universidad Nacional de Quilmes

Área Química Biológica al: **Dr. Jorge Oscar Ciprian Ollivier**. Universidad de Buenos Aires.

Área Biotecnología- Química Medicinal al: **Dr. Mauricio Emiliano Dilanni** de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata.

Área Toxicología al: **Dr. Timoteo Marchini** de la Facultad de Farmacia y Bioquímica – Universidad de Buenos Aires.

“PREMIO DR. PEDRO CATTANEO 2016”

Área Bromatología al: **Dr. Andrés Felipe Rocha Parra** de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata

Área Bromatología - Contaminación de Alimentos al: **Dr. Víctor Alonso García Londoño** de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires.

Premio Estímulo

“PREMIO DR. RAFAEL LABRIOLA 2016”

Al **Dr. Federico José Williams**. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

Premios Consagración:

“PREMIO DR. REINALDO VANOSSI 2016”

Al **Dr. Héctor C. Goicoechea** de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral.

“PREMIO DR. PEDRO CARRIQUIRIBORDE 2016”

A la **Dra. Norma D'Accorso** de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

Brindis de Honor

105° Aniversario de la AQA

Como todos los años se realizó en nuestra sede Acto Aniversario de la AQA esta vez correspondió el 105 desde su fundación.

El acto comenzó con las palabras de apertura a cargo de la Presidente de la AQA **Dra. Alicia Fernández Cirelli** dándole la bienvenida al auditorio a esta ceremonia tan especial, en las que además de celebrar un año más de la asociación, se reconoce el esfuerzo de los estudiantes egresados de los niveles secundarios y universitarios.

Posteriormente la **Dra. Fernández Cirelli** en compañía con la **Dra. Alicia Pomilio**, Secretaria de la AQA, hicieron entrega de los **“Premios Asociación Química Argentina – Dr. Roberto Recoder 2017”** a los egresados con título de Técnico Químico con mejores promedio de Escuelas Técnicas de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y **“Premios Asociación Química Argentina 2017”** a los graduados con mejor promedio en la carrera de ciencias químicas o similares de facultades nacionales, desta-

cando además que como en años anteriores, el promedio era tan alto de aquellos egresados que no consiguieron el mejor promedio, que la AQA consideró entregarles, a estos últimos, la **“Mención de Honor”**.

El **Lic. Jonathan A. Semelak** egresado de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA, quien obtuvo el mejor promedio de todos los galardonados se dirigió al público presente y a las autoridades de la asociación con palabras de agradecimiento por este reconocimiento.





que cumplieron 40 años de antigüedad

- Dr. Mario Sánchez – 40 años
- Dr. Gustavo Dartayet – 40 años
- Dra. Carmen Viturro de Galli - 40 años.
- Dr. Enrique Baran – Vitalicio
- Ing. Eduardo Pessagno- Vitalicio.



A continuación se distinguió con plaquetas conmemorativas a los nuevos Socios Vitalicios y socios



Como broche de esta ceremonia el Orador del Año **Prof. Dr. Ernesto Calvo** de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - UBA nos ofreció su conferencia titulada “**¿Cómo se metió la química en mi celular y ahora en mi auto?**”, palabras que fueron seguidas con mucha atención por los presentes que premiaron con un caluroso aplauso al termino de las mismas. Ya para terminar se realizó el clásico brindis para celebrar el 105° Aniversario de la Asociación Química Argentina.



Nombre	Establecimiento	Premio
Tca. Qca. Candela Esquivel	Instituto Industrial Huergo	AQA-Dr. Roberto Recoder
Tco. Qco. Franco A. Velardez Díaz	Escuela Técnica N°1 "Otto Krause"	AQA-Dr. Roberto Recoder
Ing. Qca. Natalia N. Prado	Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de La Plata	AQA
Farm. Gisela Mortonfy	Universidad de Morón	AQA
Lic. Ignacio Zazzali	Universidad de Belgrano	AQA
Lic. Jonathan A. Semelak	Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - UBA	AQA - Dr. Pedro A. Berdoy
Lic. Marcela N. Cabrini	Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - UBA	Mención de Honor
Lic. Cecilia M. Gallego	Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - UBA	Mención de Honor
Lic. Federico G. Davia	Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - UBA	Mención de Honor
Lic. Ignacio J. Pickering	Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - UBA	Mención de Honor
Lic. Nicolás Zabalegui	Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - UBA	Mención de Honor
No estuvieron presentes:		
Tca. Qca. Daniela B. Parraga	Escuela Téc.30 "Dr. Norberto Piñero"	AQA-Dr. Roberto Recoder
Lic. Damián A. Uriarte	Universidad Nacional del sur	AQA
Bioq. Daniela A. Paira	Facultad de Ciencias Química - Universidad Católica de Córdoba	AQA
Lic. en Biotec. Ayelen L. Gomez	Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas - UNL	AQA
Bioq. Anabella Galich	Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas - UNL	AQA

Entrega de Premios 2017

El Acto que se llevó a cabo el viernes 10 de noviembre de 2017 en su sede de la AQA en el que se entregaron los siguientes premios

“PREMIO DR. ENRIQUE HERRERO DUCLOUX 2017”

Área Química Analítica a la **Dra. Natalia Lorena Calvo** - Instituto de Química Rosario (IQUIR, CONICET) Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario

Área Química Teórica a la: **Dra. Melisa Edith Gantner** - Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

Area Química Inorgánica al **Dr. Juan Hugo Mecchia Ortiz** Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán.

Area Química Inorgánica al: **Dr. Gustavo Daniel Belletti** Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral.

“PREMIO DR. PEDRO N. ARATA 2017”

En el área de Química Industrial a la: **Dra. Luciana Magdalena Julio** de la Facultad de Ciencias Exactas, Área Química de la Universidad Nacional de La Plata.

“PREMIO DR. LUIS C. GUGLIALMELLI 2017”

En el área Química Biorgánica a la: **Dra. Andrea Verónica Enrique** de la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

“PREMIO DR. LUIS C. GUGLIALMELLI 2017”

En el área Química Orgánica a la: **Dra. Nadia Gruber** de la Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires.

Premios Consagración:

“PREMIO DR. LADISLAO RETI 2017”

Al **Consejo Profesional de Química** por la destacada labor profesional desarrollada en el campo de la Química.

“PREMIO DR. LADISLAO RETI 2017”

A la **Sociedad Científica Argentina** por la intensa actividad académica desarrollada en el campo de la Química.

“PREMIO DR. HANS SCHUMACHER 2017”

En Investigación en Físico-química al **Prof. Dr. Ernesto Calvo**, Investigador Superior del CONICET, Profesor Titular con dedicación exclusiva del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, es además Director del Instituto de Química Física de Materiales Ambiente y Energía (INQUIMAE) (Instituto de Investigación de CONICET y FCEN, UBA). Sus trabajos de investigación en electroquímica, fotoelectroquímica, fisicoquímica de superficies, baterías de litio y celdas de combustibles son reconocidos internacionalmente.

“PREMIO DR. HORACIO DAMIANOVICH 2017”

En investigación en Química Inorgánica al **Prof. Dr. Carlos O. Della Védova** Investigador Superior del CONICET, Profesor Titular con dedicación exclusiva

de Química Inorgánica, Director del Centro de Química Inorgánica: CEQUINOR (Instituto de Investigación de CONICET y FCE, UNLP) - Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

Brindis de Honor.

La Industria Petroquímica Argentina. Una Visión de su Perfil en el Año 2025.

Claudio Salvador

En el marco del Plan Estratégico Industrial 2020 (PEI 2020) dispuesto por el estado nacional en el año 2010, la Comisión de Hidrocarburos y Energía de la Cámara de la Industria Química y Petroquímica (CIQyP), con el respaldo y participación del Instituto Petroquímico Argentino (IPA) llevó a cabo una estimación del perfil del sector con el objetivo de aportar, desde el sector privado, datos cualitativos y cuantitativos de la industria petroquímica que permitan acompañar y desarrollar los lineamientos estratégicos definidos en el PEI 2020.

El informe corresponde a los datos aportados por 14 empresas petroquímicas o de base petroquímica con complejos productivos en 7 áreas químicas-petroquímicas del país (Campana-Zarate, Ensenada, San Lorenzo-Puerto General San Martín y zonas aledañas, Bahía Blanca, Plaza Huinul, Lujan de Cuyo y zonas aledañas y Área del Gran Buenos Aires).

Las estimaciones que se muestran corresponden a los

productos indicados que representan más del 90% de la producción del sector petroquímico.

Con este informe la CIQyP busca aportar elementos de juicio y recomendaciones de utilidad para la formulación y el avance del PEI 2020, contribuyendo así al desarrollo de la industria y del país.

Finalmente la CIQyP agradece a sus empresas asociadas y a los profesionales de las mismas que participaron en la conformación del estudio, al Instituto Petroquímico Argentino por su aporte de conocimiento e informativo, a la Asociación Petroquímica y Química Latinoamericana y a todos aquellos que colaboraron en la realización del presente estudio.

CÁMARA DE LA INDUSTRIA QUÍMICA Y PETROQUÍMICA

Buenos Aires, Diciembre de 2013

**Comisión de Hidrocarburos y
Energía**

1 | Resumen Ejecutivo

Situación presente

La industria petroquímica en Argentina en el año 2010 generó un valor bruto de producción total de US\$ 5.782 millones, alcanzando un 18,2% del valor agregado por el total de la industria química y petroquímica de Argentina.

En el año 2012, la producción total (básicos, intermedios y finales) alcanzó los 6,60 millones de toneladas, exportando casi 1,1 millones de toneladas, por un valor total de US\$ 1.269 millones. Las importaciones para ese mismo periodo alcanzaron las 3 millones de toneladas, equivalentes a US\$ 3.418 millones. Como resultado el sector presentó un déficit en su balanza comercial de US\$ 2.149 millones.

La evolución reciente del sector demuestra dos períodos bien definidos; entre 2000 y 2006 la producción petroquímica creció desde 3,7 hasta 7,1 millones de toneladas, mientras en consumo aparente creció desde 5,3 hasta 7,3 millones de toneladas entre esos mismos años. A su vez

desde 2007 hasta 2012, el sector registró un continuado estancamiento productivo con una producción total promedio del orden de 6,1 millones de toneladas anuales, mientras el consumo aparente mostró un promedio anual superior a los 7 millones de toneladas.

La razón de este notorio estancamiento radica en la insuficiencia de materias primas derivadas de hidrocarburos y de energía. En el año 2010 el consumo de materias primas petroquímicas básicas alcanzó las 2,48 millones de toneladas, mientras que en pleno empleo de la capacidad instalada disponible hubiera requerido de 2,68 millones de toneladas. La problemática del abastecimiento de materias primas, particularmente crítica durante los períodos invernales en razón de la prioridad otorgada al consumo energético de la población, y su repercusión sobre los niveles de operación se ve reflejada en el siguiente gráfico:

LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA ARGENTINA

Como puede apreciarse, el uso de la capacidad instalada del sector durante el período invernal de 2012 se contrajo por las restricciones existentes a valores promedios del 70%; la situación en el invierno de 2013 fue aún más crítica, demostrando un caída del uso de la capacidad instalada hasta menos del 50%. A efectos comparativos, cabe señalar que el nivel estándar de utilización de la capacidad instalada se ubica normalmente entre 85 y 90%, valores que fueron alcanzados por nuestra industria en períodos previos a la crisis energética.

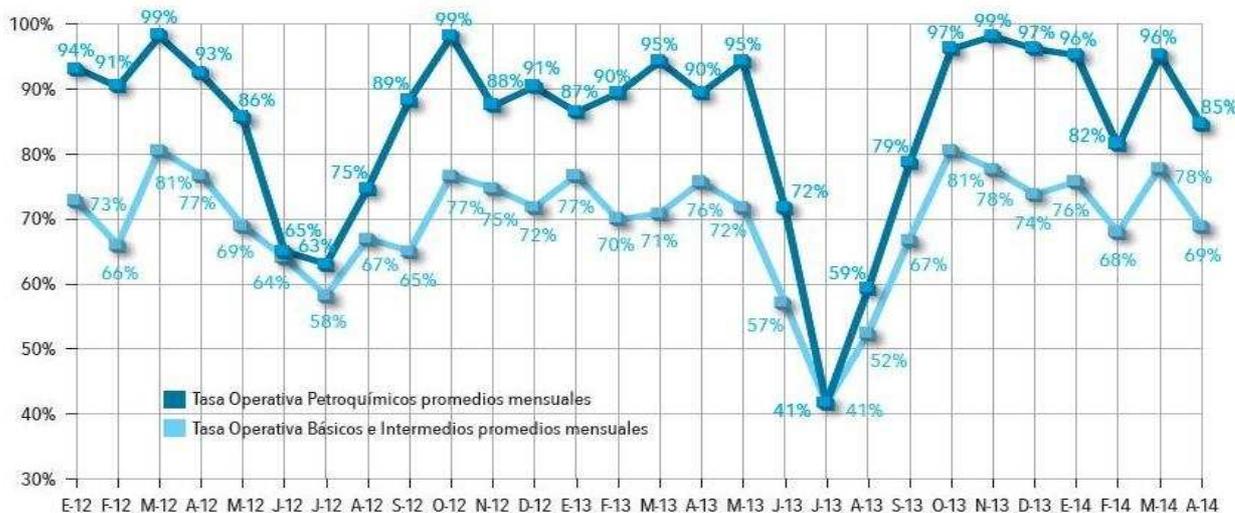
Una visión hacia 2025

La presente evaluación introdujo tres cambios en los supuestos adoptados por el Gobierno Nacional en la elaboración del PEI 2020.

En primer lugar, la evaluación sobre los tiempos que serían requeridos para lograr una evolución de las reservas y

producción de hidrocarburos con capacidad para sustentar nuevas inversiones petroquímicas en plantas de escala internacional, llevaron a correr el horizonte de planeamiento previsto por el PEI 2020 hasta el año 2025. En segundo término, se redujo la expectativa de crecimiento económico argentino previsto en el PEI 2020 del 4,75% aa entre 2010 y 2020, a 3% aa entre 2012 y 2025; finalmente, se reemplazó el valor único de elasticidad a la demanda utilizado en el PEI 2020 por las elasticidades a la demanda de cada producto adoptadas en virtud de la experiencia de cada empresa productora.

Bajo los supuestos indicados y considerando que las condiciones competitivas de la industria serán suficientes como para adoptar decisiones de inversión acordes con la demanda a dicho momento, esto presupone la existencia de una muy interesante ventana de oportunidades disponible para la Argentina y que



se puede definir por dos situaciones independientes: por una parte la posibilidad de mantener un margen de competitividad a nivel regional respecto de las nuevas producciones previstas en EE.UU. con puesta en marcha a partir del año 2017 y que están basadas en el desarrollo del shale gas y shale oil en ese país; por la otra parte, la existencia de una clara ventaja con respecto al tiempo, tecnologías e inversiones necesarias para el desarrollo del shale gas y shale oil en nuestro país, respecto a similares necesidades para el desarrollo del Presal en Brasil.

El nivel del desarrollo de la demanda, sustentado en el crecimiento general de la economía, sería suficiente para justificar expansiones en nuevas plantas de escala internacional no sólo en la gran mayoría de las producciones existentes, sino también para poder iniciar producciones de óxido de etileno, etilenglicol y aminas, hoy no producidas en nuestro país. Así la producción total de la industria petroquímica argentina en el 2025 alcanzaría los 14 millones de toneladas con un crecimiento de más del 160% con respecto al año 2010, lo que permitiría alcanzar un saldo de balanza comercial petroquímico positivo en US\$ 2.225 millones anuales, compensando en modo casi completo el déficit de nuestra balanza comercial química.

UNA VISIÓN DE SU PERFIL EN EL AÑO 2025

La magnitud del desafío

El principal desafío es el referido a las inversiones necesarias, tanto para realizar exploración de hidrocarburos, confirmación de reservas y posterior producción, como la necesaria para realizar las inversiones en plantas petroquímicas.

Si bien no disponemos de estimaciones propias respecto a las inversiones necesarias para la exploración y explotación de hidrocarburos, su magnitud posiblemente supere ampliamente los US\$ 80.000 millones, según distintos especialistas.

Una muestra de la real importancia que revisten estas inversiones para la industria petroquímica es el hecho que además de las inversiones en materia de exploración que están proyectando y realizando las empresas petroleras, incluidas aquellas que tienen filiales dedicadas a la actividad petroquímica, como es el caso de YPF y Petrobras, están en ejecución proyectos de exploración petrolera en los que participan empresas petroquímicas que no son inversoras habituales en esta materia (caso Dow Argentina), o bien filiales petroleras de empresas petroquímicas (caso BASF)¹.

¹ Otra demostración de esta importancia es la adhesión que

Verificada la disponibilidad de materias primas en condiciones competitivas, nuestra estimación de las inversiones que serían requeridas por la industria petroquímica para la instalación de nuevas capacidades, alcanzaría los US\$ 15.000 millones, cantidad que no toma en consideración las inversiones necesarias para gasoductos, plantas separadoras de gas y demás infraestructura requerida.

La necesidad de recursos humanos altamente calificados superará los 6.000 nuevos puestos de trabajo en forma directa, lo cual presupone la necesidad de unos 42.000 puestos adicionales en forma indirecta.

Como se dijo, el saldo de balanza comercial petroquímica, a partir de la puesta en marcha de las nuevas facilidades productivas será superavitario en más de 2.225 millones de dólares.

La contracara de este dato es que hasta que no se concreten las inversiones, el saldo de la balanza comercial petroquímica continuará siendo crecientemente negativo, llegando a alcanzar una dimensión de hasta US\$ 4.500 millones, más del doble del déficit del año 2012.

vienen demostrando empresas químicas de pequeño y mediano porte al Acuerdo firmado por la CIQyP con el MINCyT para facilitar el desarrollo de producciones de químicos necesarios para la recuperación secundaria y terciaria de petróleo y para la producción de otros recursos no convencionales.

La magnitud de estos desafíos permite concluir en una serie de recomendaciones que se detallan más adelante. A modo de síntesis, se propone la continuidad y profundización de las tareas de la Mesa de Dialogo establecida en el PEI 2020, conducida por el Estado y con participación de los actores involucrados (empresas petroleras, energéticas, industria petroquímica y su cadena de valor), con dos finalidades principales: por una parte, facilitar los consensos sobre políticas de abastecimiento de gas natural y de derivados de petróleo que satisfagan en modo equilibrado a todos los sectores involucrados; por la otra analizar las medidas de promoción de inversiones y del comercio internacional que resulten necesarias para facilitar el nivel de competitividad requerido a la industria petroquímica de nuestro país e imprescindible para su desarrollo futuro.

La Industria Química Argentina hace un siglo. Información que surge de las Actas del 1er Congreso Nacional de Química

Claudio Salvador

LOS INICIOS DE LA INDUSTRIA QUÍMICA ARGENTINA

En las últimas décadas la Industria Química representa un rubro importante dentro de la producción industrial de nuestro país. Ocupa un lugar destacado en el estudio de la Historia de la Industria Argentina que han emprendido Dorfman y otros investigadores. [1]

Normalmente se considera que tuvo un gran desarrollo a partir de las décadas de 1930 y 1940; en distintas reseñas y trabajos se acepta que desde el siglo XIX existían casos de industria química, pero resulta difícil tener datos concretos sobre las industrias químicas que funcionaron durante las tres primeras décadas del siglo XX. [2]-[6]. De cualquier modo,

muchas de ellas no alcanzaron a proyectarse en el tiempo y no tuvieron influencia sobre el futuro desarrollo de este sector industrial.

Decía Porcel: "Existen dos criterios distintos para ubicar una industria en la clasificación de industria química. Con sentido amplio se incluye dentro de la misma la transformación de productos naturales y la fabricación de artículos de consumo directo, es decir, azúcar, aceites, vegetales, cerillas, pinturas, tintas, etc.

En sentido restringido, se considera industria química la fabricación de productos intermedios para otras industrias. En nuestro país, esencialmente agrícola ganadero, la industria química en sentido amplio ya se inicia en la época colonial; en cambio la industria química en sentido restringido, salvo algunas

manifestaciones aisladas, puede decirse que comienza aproximadamente en 1930".

Por otro lado, dedican gran extensión a temas como Proteccionismo y Tarifas de avalúos. La visión que predomina es que la sociedad tradicional no comprendió la conveniencia de proteger a la incipiente industria y favorecer el desarrollo. "La verdadera protección comenzó en la década de 1940. Demasiado tarde. Ya se había perdido la oportunidad que ofrecieron las dos horrendas guerras mundiales que vio el siglo y que económicamente, con menores índices de población total y de densidad, aprovecharon Canadá y Australia con un eficaz proteccionismo".

Sin embargo, en aquellos trabajos se rescataban datos elocuentes, como los que muestran que a fines del siglo XIX Argentina ya

tenía un complejo químico: Según García y Dennis:

“Por esos años del 80, José María Palma conoció a dos técnicos italianos que lo interesaron en la instalación de una fábrica de dinamita, con el objeto de producir explosivos para la construcción del túnel que uniría Argentina con Chile. Compraron terrenos en Zárate, a orillas del Paraná (una franja de 400.000 m²) y levantaron allí la “Fábrica Nacional de Dinamita”, Construyeron un puerto sobre el Paraná de las Palmas. El establecimiento constó de siete pabellones para la elaboración de dinamita. También se instalaron plantas de ácidos sulfúrico, nítrico, clorhídrico. Corría el año 1888. Sin vacilar se puede afirmar que este fue el primer “complejo químico” del país.”

Por otra parte: “La Sulfúrica de Sarandí (fundada por Lyndon Owen en 1899 sobre la base de La Sulfúrica de Barracas de Stuart Maxwell) tenía sus oficinas en Avenida de Mayo 760. Produjo ácido sulfúrico de cámaras y fue la semilla de dos de las más grandes compañías químicas del país: Duperial S.A. y Compañía Química S.A.”

Se trata de datos de gran relevancia, que sugieren que puede ser interesante ahondar en los elementos que permiten un mayor conocimiento de las características de esta industria en los últimos años del siglo XIX y primeras décadas del siglo XX.

EL PRIMER CONGRESO NACIONAL DE QUÍMICA

Una fuente de datos muy importante es el libro de Actas y Trabajos del Primer Congreso Nacional de Química, una de las actividades organizadas por la Sociedad Química Argentina, actual Asociación Química Argentina, entonces una muy joven institución. [7]

Su importancia es conocida. Dice el artículo de Industria Química de García y Dennis ya

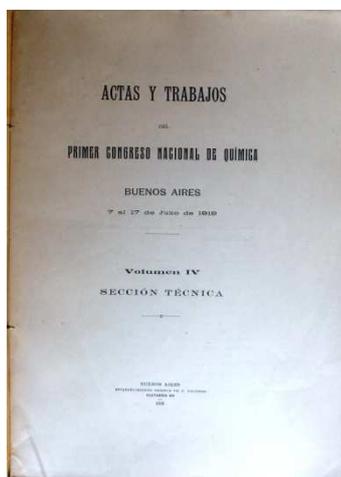


Fig. 1: Portada Primer Congreso Nacional de Química. Actas y Trabajos. Tomo IV Sección Técnica.

mencionado:

“Parece simbólico el hecho de que el 26 de noviembre de 1901 se gradúa el primer doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires, el Dr. Enrique Herero Ducloux. Sería el augurio del comienzo de una era de químicos locales que se constituían en invaluable ayuda para la evolución no solo de la industria química también de toda otra que no puede existir sin la

ayuda del laboratorio y de las técnicas químicas.

Pocos años después, en 1912 se un grupo de químicos fundó la Sociedad Química Argentina, cuyo primer presidente fue el Dr. Herrero Ducloux. Algunos lustros después cambió su nombre por el de Asociación Química Argentina con el que llega a nuestros días.

Un hecho importante que muestra el entusiasmo y la capacidad de aquellos primeros químicos argentinos fue la realización del Primer Congreso Nacional de Química en Buenos Aires en el año 1921.

En las Actas de este Congreso se encuentran trabajos que ponen en evidencia las inquietudes de los técnicos de aquellos días.

Tres trabajos relacionados con la industria química llaman la atención. El primero “Industria del Cemento Portland en la Argentina” del Dr. Abel Sánchez Díaz....

Los Dres. A.A. Bado y M. L. Negri presentaron un trabajo sobre “El coagulante nacional. La fábrica de aluminio férrico”. En él se informa que los estudios comenzaron en los Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación en el año 1912.

El tercero que llama poderosamente la atención por su contenido económico social y la visión de las necesidades de un país agrícola, es el del Dr. Camilo Ciranna, “los abonos fosfátidos en la agricultura nacional”.

El objetivo del presente artículo es mostrar nuevamente, después

de tanto tiempo, la importancia de aquel Congreso, a casi un siglo de realizado, y a casi medio siglo de publicado aquel trabajo sobre la Industria Química que señalaba su valor.

Quedaron 4 Tomos como "Actas y Trabajos del Primer Congreso Nacional de Química" que nos permiten conocer muchos detalles de las actividades, y reúnen valiosas informaciones. [7] La Organización del evento se inició en 1917, cuando la Comisión Directiva de la Sociedad Química Argentina decidió la realización del Congreso y designó una Comisión Organizadora de los trabajos preliminares, en cuyo seno surgió el Comité Ejecutivo.

Se designó una Comisión Honoraria, presidida por el Dr. Salinas, Ministro de Justicia e Instrucción Pública, y que contaba como vocales a Rectores de Universidades Nacionales.

El Comité Ejecutivo quedó constituido por los siguientes profesionales:

Presidente Dr. G. F. Schaefer;
Vicepresidentes: Dres. H. Damianovich, J. Gatti, E. Herrero Ducloux, M. Leguizamón Pondal;
Secretario General Sr. T. Rummi,
Pro-Secretarios Generales Dres. L. Palet y A. Sánchez Díaz;
Tesorero Dr. M. Gutiérrez;
Vocales Dres. J. Angli, A. Bado, L. Guglielmelli, F. Lavallo, J. Magnin, A. Mazza, J. Raffo, J. Sánchez, P. Vignau, R. Wernicke, A. Williams.

Las sesiones se celebraron en la ciudad de Buenos Aires del 7 al 17 de julio de 1919; la inauguración se realizó el 7 de julio en el aula de Física de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, con la asistencia del Ministro de Justicia e Instrucción Pública, autoridades de Universidades, y delegados de Instituciones Científicas.

Los temas se trataron en 4 secciones: Científica, presidida por el Dr. Damianovich, Didáctica, presidida por el Dr. Herrero Ducloux, Profesional, presidida por el Dr. Gatti, y Técnica, presidida por el Dr. Leguizamón Pondal.

TRABAJOS TÉCNICOS

El Tomo IV es la "Sección Técnica", un volumen de más de 500 páginas que contiene 56 trabajos; varios de ellos incluyen fotos, esquemas, y otros materiales.

La Comisión redactora estaba integrada por los Doctores Horacio Damianovich, Martiniano Leguizamón Pondal y Luis Guglielmelli.

El Dr. Leguizamón Pondal, como vimos, presidía la Sección Técnica; los demás integrantes eran: Dr. Atilio Bado, Secretario; y como vocales actuaban los Doctores: J. Angli, V. Bernaldo, H. Bolognini, E. Dankert, J. Domínguez, F. Lavallo, E. Longobardi, F. Mazza, y T. Rummi.

Más adelante se reproduce parte del índice de trabajos, incluyendo aquellos que están reseñados a continuación, y algunos otros, para completar un panorama del Congreso.

Aproximadamente la tercera parte de los trabajos se refieren a combustibles, principalmente petróleo, y en menor medida carbón.

Otro tercio abarca actividades que sin ser industrias químicas, involucran la participación de profesionales químicos: aceites, vinos, cerveza, alfalfa, textiles, vidrio, salinas, tratamiento de aguas.

El tercio restante es el que interesa a los fines de este trabajo: son los que permiten conocer la situación de la industria química en nuestro país por esos años.

Por ese entonces, los principales rubros de la industria química eran: Jabones, Perfumería, Colores, pinturas y barnices, Farmacéutica, Fósforos, Curtientes, Preparados de sebo, etc. [8]

Varios de esos rubros están reflejados en los trabajos.

A continuación se reseñan algunos rubros en base a los trabajos del Congreso

Coagulantes

El trabajo de Bado y Negri explica la necesidad de utilizar coagulantes para clarificar agua, debido a que las impurezas están

en estado coloidal. Se usaba sulfato de aluminio importado. Se estudió la posibilidad de regenerar el coagulante tratando el coágulo con ácido sulfúrico. Finalmente se optó por instalar una fábrica de aluminato férrico con loess pampeano y ácido sulfúrico en Obras Sanitarias de la Nación. El ácido sulfúrico se compraba localmente a la Compañía Primitiva de Gas.

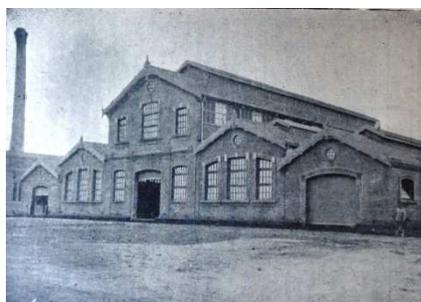


Fig. 2: Frente de la fábrica en Recoleta.



Fig. 3: Cubas

El trabajo es extenso y detallado; describe el proceso: reacción de arcilla con ácido sulfúrico en caliente, extracción por lavado con agua fría en las cubas y en piletas, decantación, concen-

tración. Describe las instalaciones detallando cada equipo. Incluye fotos, planos y esquemas. Complementa con datos económicos.

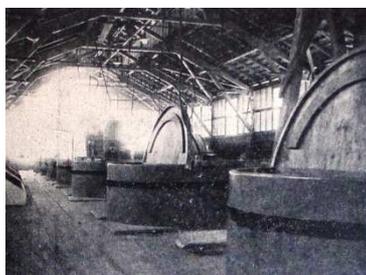


Fig. 4: Plano de carga de las cubas

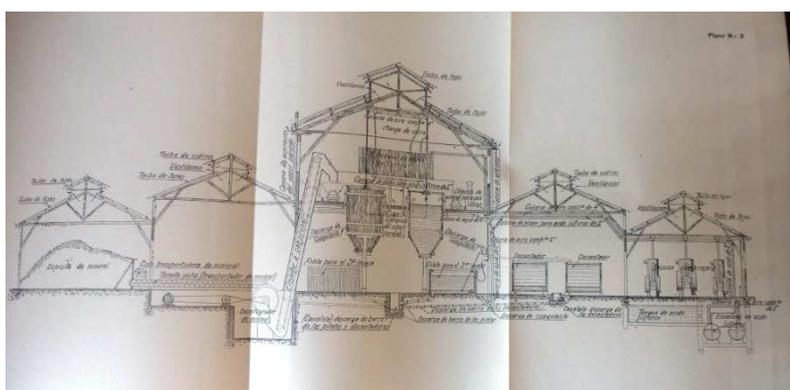


Fig. 5: Coagulantes. Esquema de las instalaciones

Ácido Tartárico

Este trabajo, realizado por Martiniano Leguizamón Pondal, señala que en otros países se producía ácido tartárico a partir de borras de vino: mientras que nuestro país estaba exportando borras a precio ínfimo, e importando ácido tartárico a precios elevados.

Palma había iniciado la producción de ácido tartárico en Zárate en 1916.

La materia prima era el orujo, residuo sólido que comprende

escobajo, película, semillas, y restos de pulpa.

El proceso comprendía las etapas de trituración, cocimiento, acidificación, filtración, enclamiento, para obtener tartrato de calcio. Se seguía con lavado, filtración, turbinaje, descomposición por ácido, filtración, decoloración, concentración, cristalización, lavado, trituración, clasificación. Concluía que la demanda de ácido tartárico era grande, superior al millón de kg, de los cuales más de 700.000 podían

ser producidos por la planta instalada por Palma.

Cemento

El trabajo de Sánchez Díaz señala antecedentes de fabricación de cemento en distintos lugares, como Rosario, en 1872, y el Valle de Punilla en 1886, entre otros.

Al momento del estudio, operaban dos fábricas

estearina, y se repetían las etapas de enfriamiento y presión. Describe a continuación la fábrica de bujías, y por otro lado la de jabones.

Los jabones en general se obtenían por descomposición de sustancias grasas con álcalis, detallando como actuar a partir de ácidos grasos o de sebo, y por otro lado diferencia procesos para obtener jabones ordinarios y finos.

Describe distintas materias primas, como cebo, aceites de pescado y pata, aceites de origen vegetal, resinas de pino, aceites de ricino, coco y palma.

Además considera álcalis, como soda cáustica y soda Leblanc, y describe la fabricación local de soda cáustica por electrólisis, y por caustificación de carbonato de sodio.

Detalla distintos productos finales, como jabón ordinario, fino, antiséptico, bujías, glicerina, jabón líquido.

Completa con datos económicos y recomendaciones entre otras favorecer el estudio de la fabricación de soda cáustica y carbonato de sodio.

Destilación de la madera

Un trabajo de Zappi describe el proyecto de un horno para destilar 10 ton diarias de quebracho blanco, para obtener carbón, alquitrán, y ácido acético, como acetato de calcio.

No considera inicialmente otras posibilidades más complejas

como la obtención de alcohol metílico.

Analiza datos económicos.

Otro trabajo, muy extenso, realizado por Pelisch y Martiniano Leguizamón Pondal repasa las técnicas para destilar maderas, mediante hornos, y retortas; y los pasos siguientes: obtención de ácido acético y acetona; rectificación de alcohol metílico y acetona.

Analiza algunas fábricas locales, particularmente el establecimiento de Fuchs en El Tío, dedicado a destilar madera de algarrobo, y posteriormente destilar el alquitrán y el ácido piroleñoso.

Consideraba promisorio a esta actividad, dada la disponibilidad de bosques para extraer madera, y la demanda creciente de los productos que se pueden obtener.

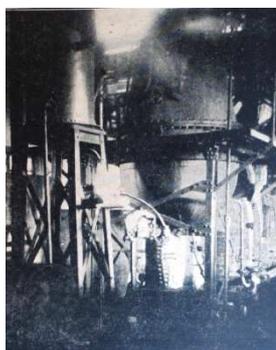


Fig. 10: Retortas para destilación de madera.

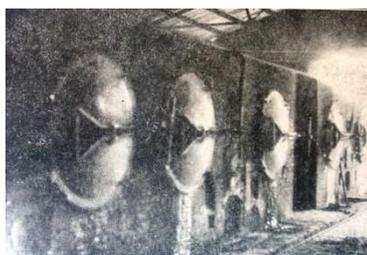


Fig. 11: Fabricación de ácido acético

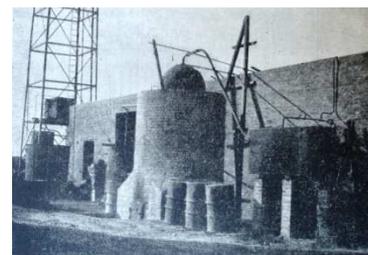


Fig. 12: Destilación de alquitrán

Extracto de Quebracho (Tanino)

Varios trabajos estudiaban el quebracho.

Un trabajo de Lavenir y Rossi analizaba distintos quebrachos para conocer su riqueza en extracto y curtientes.

Los distintos orígenes muestran diferencias importantes, y en cada caso es considerable la diferencia de riqueza entre tronco y albura.

Era un trabajo preliminar, que debía ser ampliado en el futuro.

Otro trabajo realizado por Martiniano Leguizamón Pondal y Barassi se centraba en la fabricación del extracto de quebracho; aclaraba que si bien es conocida la diferencia entre el quebracho blanco y el colorado, era menos conocido que existían 4 especies de quebracho colorado, llamadas macho, hembra, coronillo y criollo; las 3 primeras solo tienen un 15% de tanino, y se destinaban a postes y durmientes y combustible; el criollo, con riquezas de 22 a 24% era el usado para obtener curtientes.

Analizaba las características del árbol, la necesidad de repoblación para mantener la disponibilidad de bosques, y los pasos para obtener el extracto.

Reseñaba la situación de las fábricas en ese momento, que sumaban 15 establecimientos, los 4 principales en manos de la empresa La Forestal.

Informa sobre la obtención de la madera, el proceso en aserrineras, la extracción con agua caliente, y las posibilidades de la sulfitación, estudiada por Lepetit.

A continuación, el proceso de concentración y vacío permite obtener el extracto comercial seco, que se embolsa.

Muestra la evolución de las exportaciones de rollizos de quebracho, que fue reemplazada progresivamente por la exportación de aserrín y sobre todo de extracto, más económica y racional.

Es un caso interesante, ya que se trata de un producto intermedio para otra industria, la curtidora, y está destinado principalmente para la exportación.

Fig. 13- 16.

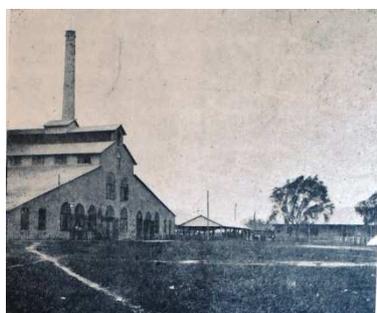


Fig. 13: Frente de una fábrica de extracto de quebracho.

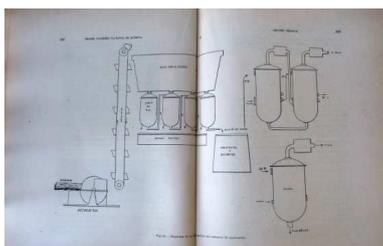


Fig. 14: Esquema de la fábrica de extracto de quebracho

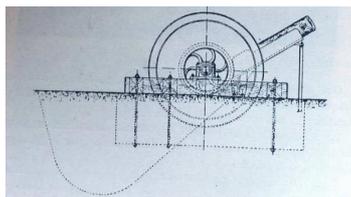


Fig 15: Aserrinera



Fig. 16: Concentración del extracto de quebracho

Almidón

El trabajo de Zappi Reseña las posibilidades de esta industria, para aprovechar el maíz, el trigo y la mandioca, y detalla el estado en el país; sólo había 3 fábricas importantes: una en Buenos Aires y otra en Ciudadela para producir almidón, y una en Baradero para producir glucosa de maíz.

Detalla las posibles aplicaciones, analiza cuestiones económicas y concluye considerando factibles las inversiones en este rubro.

Ácidos

Tres trabajos breves de Humberto Paoli muestran perfeccionamientos en métodos de fabricación para absorción de anhídrido sulfuroso, para condensación de ácido clorhídrico, y en la fabricación de ácido sulfúrico por el método de cámaras de plomo.

Cerillas

Un trabajo de Martiniano Leguizamón Pondal sobre la industria de las cerillas fosfóricas reseña la evolución de métodos para prender fuego hasta llegar al siglo XIX a las cerillas, trenzas impregnadas en ceras, grasas y resinas, que se untaban con mezclas de fósforo y otros productos que se oxidaban fácilmente. Para la época del estudio Argentina tenía 16 fábricas de cerillas, la mayoría en Buenos Aires y Avellaneda, y ya funcionaban 2 fábricas de fósforos de madera.

Incluye datos de producción, y referencia a los fósforos de seguridad que ya existían, en que el fósforo está en el raspador. Ya estaba prohibido el uso de fósforo vivo por su toxicidad.

Se usaba casi exclusivamente sesquisulfuro de fósforo, clorato de potasio, cola y goma como aglutinante, y talco y vidrio como inertes.

La materia prima era importada.

Abonos

Por un lado Lavenir estudia el contenido de fósforo en las exportaciones agropecuarias, analiza posibles medidas para favorecer la importación de abonos que estimulen la producción agropecuaria, y considera la posibilidad de aprovechar el fósforo de huesos.

Por otro, Ciranna considera el uso de abonos nitrogenados y fosfatados, y compara los rendimientos de cultivos en nuestro país con Alemania, que rinde 3 veces más.

Incluso Canadá y Nueva Zelanda tienen rindes sustancialmente mayores a los nuestros.

Menciona el uso de huesos desmenuzados como abono, y posteriormente las investigaciones sobre la conversión del fosfato tricálcico insoluble en monocálcico por acción de ácido sulfúrico que originaron en varios países la fabricación industrial de "superfosfatos" en gran escala.

Analizaba la posible producción local, que consumiría todo el hueso disponible, sin llegar a cubrir la demanda.

Extracto del índice de la Sección Técnica, Tomo IV

Títulos de algunos de los trabajos:

Fábrica de aluminio-férrico de las Obras Sanitarias de la Nación por Atilio Bado y Mario Negri.

Los abonos fosfátidos en la agricultura nacional, por Camilo Ciranna.

Posibilidad de la industria del fósforo y sus compuestos, por Camilo Ciranna.

Industria de los jabones y las bujías esteáricas, por José María Ferreiro.

Arcillas y margas para la obtención de cemento portland en Mendoza, por Juan B. Lara.

Abonos químicos, por Pablo Lavenir.

Sobre la utilización de los huesos como abono, por Pablo Lavenir.

Cantidad de ácido fosfórico exportado del país en los principales productos agropecuarios y valor del superfosfato correspondiente al año 1912, por Pablo Lavenir.

Estudio de los quebrachos argentinos del punto de vista de su riqueza en extractos y materias curtidoras, por Pablo Lavenir y H. Rossi.

Refinación del aceite de algodón, por Pablo Lavenir y H. Rossi.

Fabricación de ácido tartárico de la República Argentina, por Martiniano Leguizamón Pondal

Las salinas de la República Argentina, por Martiniano Leguizamón Pondal.

Industria de las cerillas fosfóricas, por Martiniano Leguizamón Pondal.

Fabricación del extracto de quebracho, por Martiniano Leguizamón Pondal y Ricardo Barassi.

La destilación de la leña en la República Argentina, por Martiniano Leguizamón Pondal y Juan Pelisch.

Fabricación de cerveza en la República Argentina, por Marti-

niano Leguizamón y Ventura Morera.

Los gases del yacimiento petrolífero de Comodoro Rivadavia y su aprovechamiento, por Ernesto Longobardi.

Los petróleos de la República Argentina y países limítrofes, por Ernesto Longobardi.

Perfeccionamiento del sistema Hanisch Schroedes para obtener anhídrido sulfuroso líquido. Nuevo aparato, por Humberto A. Paoli.

Nueva batería de turias a gran cubaje para condensación de ácido muriático comercial, por Humberto J. Paoli.

Proyecto esquemático de una fábrica de ácido sulfúrico por medio de cámaras tubulares de grande y máximo rendimiento, por Humberto J. Paoli.

Carbones de Marayas (Provincia de San Juan) por Miguel Pattin.

La industria del Cemento Portland en la República Argentina, por Abel Sánchez Díaz.

Proyecto para la instalación de una usina para la destilación pirogenada de la madera, por Enrique V. Zappi.

Industria del almidón y sus derivados. Utilización industrial del maíz, del trigo y de la mandioca. Estados actual de esas industrias en el país, su futuro desarrollo, por Enrique V. Zappi.

Estudio de la posibilidad comercial de fabricar sulfato de cobre con mineral de calcopirita al 10% de ley, por Enrique V. Zappi.

CONCLUSIONES

La industria química mostrada en las Actas de este Congreso presentaba características llamativas:

No se llegaba todavía a industrias de síntesis, ni a producciones a gran escala, pero coexistían artículos de consumo final (velas, jabones, fósforos) con productos intermedios para otras industrias (ácido sulfúrico, tartárico, curtientes, etc.); se presentaban un abanico de situaciones diferentes: elaboración de productos cuyo destino principal era la exportación (caso extractos curtientes); sustitución de importaciones (fósforos, coagulantes, cemento), valorización de residuos vegetales (alcohol, ácido tartárico, destilación de madera), animales (jabón, velas, etc.). En ciertos casos la sustitución de importaciones llevó a la integración de procesos a partir de materias primas locales; pero en otros todavía implicaba la importación de algunas materias primas.

Hay referencias a la creciente producción de ácido sulfúrico, álcalis, alcoholes, que sustituyen a los importados.

Se analizan varios casos de aprovechamiento de recursos, algunos de los cuales tardaron muchos años en concretarse. Otros ya se estaban realizando.

Se desarrollaron consideraciones importantes sobre aspectos estratégicos como el aprovechamiento del fósforo, y sobre la explotación del petróleo. El Primer Congreso Nacional de Química representó una importante ocasión para que los jóvenes profesionales analicen la industria de ese momento y dejen un testimonio de gran valor, que es un orgullo para la institución que lo organizó, la actual Asociación Química Argentina. En parte, los estudios se hicieron por medio de visitas a industrias, elaborando interesantes informes; en otros casos, quienes informaban eran los actores directos de nuevos proyectos que se estaban llevando a la práctica. Probablemente la industria química de ese período (fin del siglo XIX y tres primeras décadas del siglo XX) en nuestro país merezca un estudio más extenso que los realizados hasta ahora.

REFERENCIAS

- [1] Dorfman, Adolfo, Historia de la Industria Argentina, Solar /Hachette, Buenos Aires, 1970
- [2] Kezler, Inés, Ghersini, Francisco, Ronco, Jorge, Estructura de la Industria de Procesos Químicos en la República Argentina, Asociación Química Argentina, Buenos Aires, 1983
- [3] García, Ramón, Dennis, María Esther, La Industria Química Argentina, Período 1870 1970,

Industria y Química Vol. 28, Nº1-2, 1970

[4] Porcel, M., Historia, Industria y Química Vol. 20, Nº3, 1960

[5] Kezler, Inés, 75 años de Industria Química Argentina, Industria y Química 286,1987

[6] Salvador, Claudio, 100 Años de Industria Química Argentina, Industria y Química 365, 2012

[7] Actas y Trabajos del Primer Congreso Nacional de Química, Tomos I, II, III y IV, Buenos Aires, 1921

[8] Vaquer, A, Historia de la Ingeniería en la Argentina, Eudeba, Buenos Aires, 1968

AGRADECIMIENTO

A la Biblioteca de la Asociación Química Argentina

La Química Bioinorgánica en el contexto de un curso moderno de Química Inorgánica

Enrique J. Baran

Bioinorgánica. Ya la misma palabra parece encerrar una contradicción profunda, dado que el prefijo *bio* significa vida e *inorgánico* es todo lo no viviente. Lo que llamamos Química Bioinorgánica es una rama fuertemente interdisciplinaria de la Química que se ocupa de una amplia serie de problemas ubicados en la interfase entre las ciencias químicas y las biológicas [1,2]. La aparición de una disciplina como ésta no es un hecho casual ni aislado en el contexto de la Ciencia contemporánea, en el cual las actividades interdisciplinarias se hacen cada vez más frecuentes e indispensables. Y, en el caso que nos ocupa, cabe remarcar que en la actualidad muchos procesos biológicos fundamentales pueden ser descritos claramente en

términos moleculares y que, por otra parte, la química inorgánica ha desarrollado conceptos, modelos, teorías y herramientas de trabajo, suficientemente generales pero también con el grado de sofisticación adecuado como para ser aplicadas con éxito al estudio de sistemas tan complicados como lo son los biológicos.

Esta actividad ha tenido un desarrollo explosivo y un crecimiento continuado durante las últimas cinco décadas y, entre otras cosas, ha dejado definitivamente establecida la idea de que una variedad de elementos metálicos, presentes generalmente como trazas, son absolutamente esenciales para todos los seres vivos. Y, por otra parte, ha despertado también el interés por la utilización de compuestos metálicos como novedosos e interesantes fármacos para el tratamiento de diversas enfermedades y patologías.

A la luz de este importante y continuado desarrollo, se ha

hecho habitual, en prácticamente todas las Universidades del mundo, el dictado de cursos de especialización o de posgrado dedicados a esta temática o a aspectos puntuales de la misma. Esto ha llevado también a la aparición de un gran número de libros de texto íntegramente dedicados a ella (por ejemplo [1-6]). Y, consecuentemente, a la luz de todos estos hechos, surge la pregunta acerca de qué manera y en qué medida algunos aspectos de esta temática no deberían ser incorporados a nuestros cursos básicos de Química Inorgánica, sobre todo teniendo en cuenta que en muchos casos estos cursos son compartidos por estudiantes de las carreras de Química, Bioquímica y Farmacia. Una primera manera, práctica y simple, de encarar la inserción de estos temas es el de incorporarlos directamente al estudio de los elementos individuales. Esto es, por ejemplo, cuando se discuten los aspectos esenciales de la química del manganeso, se aprovecha para

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-CONICET/UNLP),
Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata, C.
Correo 962, 1900-La Plata, Argentina

concepto de ácidos y bases duros y blandos para el análisis de las propiedades generales de los mismos, mostrando que los elementos esenciales son “ácidos duros” (por ej. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+}) o “intermedios” (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), mostrando clara preferencia por las bases duras (H_2O , ROH , RNH_2 , OH^- , Cl^- , PO_4^{3-}). Y, por otra parte, muchos de los elementos tóxicos para los organismos vivos (p.ej. Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Tl^+) son “ácidos blandos”, con tendencia a unirse a bases blandas (I^- , RS^- , RSH , R_3P).

Por otra parte, cuando se comparan complejos metálicos sencillos unidos a determinados ligandos con aquellos que se generan con idénticos ligandos, pero provenientes de residuos presentes en una cadena proteica se genera la posibilidad de analizar las diferentes reactividades de ambos tipos de sistemas, introduciendo la idea de “estado entáctico” y mostrando porque las metaloproteínas son catalizadores mucho más eficientes que los complejos metálicos simples.

Asimismo, al discutirse la química del hierro puede mostrarse la enorme versatilidad de este elemento en los sistemas biológicos ya que el mismo no está sólo involucrado en el transporte y “activación” del O_2 , sino que cumple también importantes funciones catalíticas

(peroxidasas y catalasas) y participa en el transporte de electrones (proteínas de Fe/S, citocromos). Asimismo, aquí puede remarcarse que aparte del hierro, sólo el cobre aparece también involucrado en el transporte de oxígeno (hemocianina presente en artrópodos y moluscos) y puede aprovecharse la oportunidad de marcar las diferencias entre ambos sistemas en cuanto a los cambios del estado de oxidación del metal que ocurren durante estos procesos y al tipo de ligandos involucrados en ellos. Los sistemas basados en hierro ofrecen otras posibilidades interesantes de discusión y utilización de otros conceptos básicos. Esto se da, por ejemplo, en el caso de las haloperoxidasas que catalizan la reacción de incorporación de un haluro (X^-) a un sustrato orgánico (R-H) mediante la utilización de peróxido de hidrógeno ($\text{R-H} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{X}^- \rightarrow \text{R-X} + 2\text{H}_2\text{O}$). Estos sistemas se clasifican de acuerdo al ion haluro que son capaces de incorporar; las cloroperoxidasas incorporan Cl^- , Br^- y I^- , las bromoperoxidasas Br^- y I^- y las iodoperoxidasas sólo I^- . La pregunta es: no hay fluoroperoxidasas? La respuesta puede darse en base a la utilización de la ecuación de Nernst, que muestra que el H_2O_2 ($E^\circ = 1,77 \text{ V}$) puede oxidar al cloruro ($E^\circ = 1,36 \text{ V}$), bromuro ($E^\circ = 1,09 \text{ V}$) y yoduro ($E^\circ = 0,536 \text{ V}$)

en el intervalo de temperaturas entre 0 y 30 °C y en el rango de valores de pH entre 3 y 8. Pero el fluoruro ($E^\circ = 2,87 \text{ V}$), evidentemente, no puede ser oxidado por el peróxido de hidrógeno.

El análisis de la llamada “activación del O_2 ” se puede realizar fácilmente utilizando el diagrama de orbitales moleculares del O_2 . Mediante el mismo se puede demostrar de manera sencilla que la molécula de O_2 que se encuentra en un estado de triplete, con dos electrones desapareados en cada una de las dos O.M. π^* , pasará a una configuración de singlete a consecuencia de su interacción con un centro metálico, que remueve la doble degeneración de esas O.M., y por lo tanto los dos electrones más energéticos quedarán apareados en el subnivel π^* de menor energía, dejando dos O.M. totalmente desocupadas (el segundo subnivel π^* y la O.M. σ^*). Estas dos O.M. pueden ahora recibir cuatro electrones, al producirse p.ej. la reducción del O_2 a H_2O . De la misma manera, la “activación” de la molécula de N_2 , que necesariamente debe ocurrir durante el proceso de transformación del N_2 en NH_3 mediante la acción de la nitrogenasa, también puede comprenderse a través del diagrama de O.M. de esa molécula, diagrama que muestra

claramente que el enlace N-N sólo puede debilitarse mediante la ocupación de las O.M. π^* , ocupación que puede ocurrir mediante un mecanismo de retrodonación π análogo al que ocurre en la formación y estabilización de los carbonilos metálicos.

Durante la discusión de las propiedades espectroscópicas de complejos, la Química Bio-inorgánica ofrece algunos otros ejemplos muy interesantes para mostrar y analizar. Así, por ejemplo, el intenso color característico de los llamados “centros azules” (o mejor, cobres de tipo 1, según la nomenclatura bio-inorgánica habitual, Fig. 2) puede ser explicado claramente por una transferencia de carga ligando \rightarrow metal, en este caso $S \rightarrow Cu$, que involucra al átomo de azufre del residuo de cisteína ligado al cobre y el centro metálico. También el Zn(II), ofrece interesantes posibilidades de discusión en este contexto. Como ion d^{10} evidentemente será incoloro lo que dificulta el estudio de sus propiedades a través de la espectroscopia electrónica y métodos relacionados. No obstante, este catión ofrece la interesante posibilidad de ser reemplazado por otros que sí muestren transiciones de tipo “d-d” observables (la llamada “técnica de las pruebas metálicas”). Y, en el caso

particular del zinc, la sustitución de Zn(II) por Co(II) ofrece esa posibilidad y el análisis de los

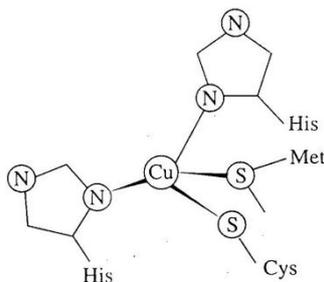


Fig.2. Estructura esquemática del centro de Cu de tipo 1.

espectros electrónicos de esos sistemas no sólo puede proveer de inmediato información sobre la geometría del entorno metálico, sino también de tipo mecánico, que lleve a una mejor comprensión de la actividad y modos de acción de la metaloenzima investigada.

Asimismo, durante la discusión del llamado “efecto quelato” puede introducirse también información sobre los importantes ligandos naturales que presentan este tipo de efecto. Y aquí puede hacerse una discusión pormenorizada de los complejos porfirínicos, derivados de la porfina y esenciales en la bioquímica del hierro, así como de la corrina, el ligando utilizado en la estabilización del cobalto en la coenzima B₁₂ y del factor F430 (ver Fig. 3) que juega un importante papel en la química bioinorgánica del níquel [1]. Por otro lado, en este contexto puede

aprovecharse también la posibilidad de presentar y discutir los agentes quelantes utilizados en Medicina para la remoción de elementos tóxicos o de excesos de metales esenciales en el organismo (“quelatoterapias”) presentando, incluso, algunos de los nuevos y más modernos y efectivos agentes de este tipo como lo son el ácido 2,3-dimercaptosuccínico (DMSA) y el 2,3-dimercapto-1-propansulfonato (DMPS) (Fig. 4) [10].

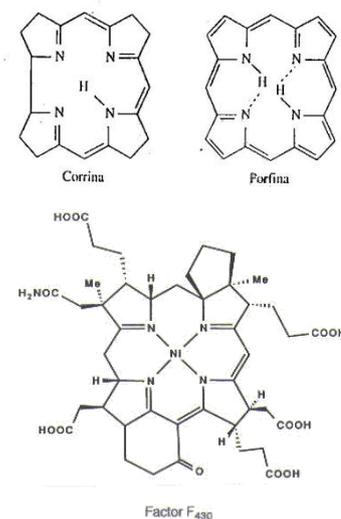
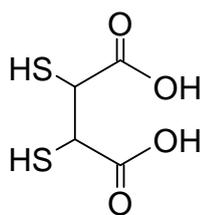
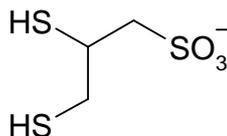


Fig.3. Estructura de la corrina, la porfina y el llamado “factor F430”.

Entendemos que este breve análisis permitirá apreciar muy claramente no sólo el interés, la variedad y enormes posibilidades de la temática sino también su potencialidad didáctica en el contexto de un curso moderno de Química Inorgánica.



DMSA



DMPS

Fig.4. Estructura esquemática de los nuevos agentes quelantes DMSA y DMPS.

REFERENCIAS

- [1] E.J. Baran, *Química Bioinorgánica*, McGraw-Hill Interamericana de España S.A., Madrid, 1995.
- [2] J.S Casas, V. Moreno, A. Sánchez, J.L. Sánchez y J. Sordó, *Química Bioinorgánica*, Editorial Síntesis, Madrid, 2002.
- [3] M.N. Hughes, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, 2nd. Edit., Wiley, Chichester, 1981.
- [4] J.J.R. Fraústo da Silva y R.J.P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon, Press, Oxford, 1991.
- [5] S.J. Lippard y J.M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1994.
- [6] R. M. Roat-Malone, *Bioinorganic Chemistry*, Wiley, Hoboken, NJ, 2002.
- [7] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo y M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ta. Edición, Wiley, New York, 1999.
- [8] E.J. Baran, Metalofármacos: una nueva perspectiva para la farmacología y la medicina, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **63**, 77-97 (2011).
- [9] A.M. Rey, Radiometal complexes in molecular imaging and therapy, *Curr. Med. Chem.* **17**, 3673-3683 (2010).
- [10] E.J. Baran, Quelatoterapias: avances recientes y perspectivas. En: *Aplicaciones de Compuestos Metálicos en Medicina* (D. Gambino, V. Moreno & M. Navarro, Eds.), LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co, Saarbrücken, 2012, pp. 383-445.

Actínidos y más allá.

Nadir Jori, Larisa Ferreyra y Alberto L. Capparelli*

CARACTERÍSTICAS GENERALES

Los actínidos constituyen un grupo de 15 elementos cuyos números atómicos Z se hallan entre 89 y 103. Poseen una configuración electrónica interna equivalente a la del gas noble Radón (Rn, Z = 86 cuya configuración electrónica es $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$). Pertenecen al período 7 de la tabla periódica. Se hallan ubicados debajo de los lantánidos en la Tabla Periódica como se aprecia en la Tabla 1.

A diferencia de los lantánidos, el conocimiento químico de muchos de actínidos se ve dificultado por las propiedades radiactivas de los mismos. En la Tabla 1 se listan los elementos que integran este grupo, que se caracterizan por ser radiactivos. Entre los más conocidos se encuentran el uranio (U, Z=92) y el plutonio (Pu, Z=94) [1]-[4].

Debido a su estructura electrónica y radios iónicos, que disminuyen con el aumento del número

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas
 Universidad Nacional de La Plata
 Calle 47 y 115, (1900) La Plata
 *Autor correspondiente

Tabla 1: Ubicación de los actínidos en la Tabla Periódica: Números atómicos de los actínidos naturales y sintetizados por el hombre.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 8 January 2016. Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103

atómico, el comportamiento químico de estos elementos se asemeja al de los lantánidos pero sin la homogeneidad que se observa en los segundos. Los actínidos reaccionan con facilidad con halógenos formando sales del tipo MX_3 y MX_4 , así como con oxígeno, azufre, etc [1][2]. Los nombres de algunos de estos elementos recuerdan a los correspondientes a dioses de la civilización greco-romana y de los planetas más externos del

sistema solar. Así, los elementos uranio y neptunio se designaron en recuerdo de los planetas Urano y Neptuno, siguiendo el orden en que estos planetas fueron descubiertos, mientras que el plutonio se designó en honor a Plutón, el planeta enano más externo del sistema solar hasta ahora.

TIEMPO DE VIDA MEDIA DE LOS ACTÍNIDOS

El tiempo de vida media es el requerido para que la concentración del radionúcleido

decaiga a la mitad de la concentración inicial. El decaimiento sigue una cinética de primer orden, por lo que este tiempo no depende de la cantidad inicial de emisores. En la Tabla 2 se listan los tiempos de vida media de varios actínidos y algunos de sus isótopos.

El Ac, Pa, U y el Th se encuentran en la naturaleza ya que sus tiempos de vida media ($t_{1/2}$) son lo suficientemente largos y por lo tanto es posible

separados de minerales existentes y aislarlos. Los tiempos medios pueden ser mayores o del mismo orden que la edad de la Tierra ($\cong 4,5 \times 10^9$ años), o bien estos elementos se forman que se forman durante el decaimiento radiactivo, la mayoría originados en minerales de U y de Th.

En la Tabla 2 se listan elementos transuránicos que poseen tiempos de vida media relativamente cortos. Aquellas especies más estables que

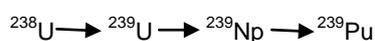
podieron formarse en los primeros estadios de la vida de la Tierra ($4,5 \times 10^9$) debieron desaparecer de la corteza del planeta en los primeros 1.000 millones de año. Esto no implica, que en el proceso de decaimiento de uranio, algunos elementos pudieran haberse formado y trazas de los mismos pueden ser hallados en los minerales de U, tal como es el caso de Pu y Np.

Tabla 2: Tiempos medios de vida de actínidos. En esta Tabla, a, d, h y m indican años, días, horas y minutos respectivamente [7][8].

Actínidos	$t_{1/2}$	Actínido	$t_{1/2}$
^{227}Ac	21,77 a	^{241}Am	$7,38 \times 10^3$ a
^{232}Th	$1,41 \times 10^{10}$ a	^{247}Cm	$1,56 \times 10^7$ a
^{231}Pa	$3,28 \times 10^4$ a	^{247}Bk	$1,38 \times 10^3$ a
^{235}U	$7,08 \times 10^8$ a	^{249}Cf	351 a
^{238}U	$4,47 \times 10^9$ a	^{251}Cf	898 a
^{237}Np	$2,14 \times 10^6$ a	^{252}Es	472 d
^{239}Pu	$2,14 \times 10^4$ a	^{257}Fm	100,4 d
^{240}Pu	$6,57 \times 10^3$ a	^{258}Md	55 d
^{242}Pu	$3,76 \times 10^5$ a	^{259}No	1 h
^{244}Pu	$8,26 \times 10^7$ a	^{260}Lr	3,0 m

Sin embargo, la fuente más importante de estos dos elementos provienen de las reacciones nucleares artificiales (o naturales) a partir de neutrones emitidos por la fisión espontánea de ^{235}U , que son incorporados al ^{238}U para formar, por decaimientos con emisión de partículas β , los isótopos ^{239}Np y

^{239}Pu , tal como se ejemplifica en esta serie de procesos [1],



El primer elemento de esta serie es el actinio (Ac, Z=89, configuración electrónica $[\text{Ra}]6d^1 7s^2$). De manera similar a lo observado en los lantánidos, el torio (Th, Z=90, configuración electrónica $[\text{Rn}]7s^2 6d^2$) es el

primer elemento. Le sigue el Proactinio (Pa, Z=91, configuración electrónica $[\text{Rn}]7s^2 5f^2 6d^1$) donde comienzan a completarse los estados **5f**. El último elemento del grupo es el Lawrencio (Lr, Z=103, configuración electrónica $[\text{Rn}]5f^{14} 7s^2 7d^1$).

El actinio, Ac, se origina en el decaimiento radiactivo del uranio, por lo que está presente en todos

los minerales que contengan este elemento, en particular pechblenda de donde fuera aislado a fines del siglo XIX. El Ac es unas 150 veces más radiactivo que el Radio (Ra, Z=88), razón por la cual se le considera un elemento muy peligroso. El Ra fue descubierto en 1898 por Marie y Pierre Curie en minerales de uranio.

El torio, Th, en presencia de O₂ a 1000°C, se oxida para formar ThO₂. Este óxido es un material refractario con un punto de fusión superior a otros óxidos conocidos (3390 °C). Se le suele emplear como aditivo del tungsteno ya que estabiliza su estructura. También, contruidos con esta mezcla, se emplea en la fabricación de filamentos ya que presenta una alta estabilidad mecánica.

Los transuránicos no se presentan en la naturaleza, habiendo sido sintetizados por el hombre en experimentos de química nuclear. Varios de estos elementos llevan el nombre en homenaje a científicos, como son los casos del curio (Cm, Z=96), einstenio (Es, Z=99), fermio (Fm, Z=100), mendelevio (Md, Z=101), o de personalidades científicas como es el caso del nobelio (Nb, Z=103) e instituciones de Estados Unidos, tal es el caso de los elementos berkelio (Bk, Z=97) y californio (Cf, Z=98).

Los estados de oxidación más frecuentes en la mayoría de estos elementos es el +3, aunque en el caso del Th y el Pu se observa es

+4, en el U son los estados +4 y +6, en el Np es el estado +5, y por su parte el No se halla normalmente en el estado de oxidación +2. [1]

A diferencia de otros iones de esta familia de elementos, el U⁺³ se oxida fácilmente al aire y más lentamente en soluciones acuosas.

Varios de estos elementos presentes en muestras naturales fueron también sintetizados por el hombre. Este es el caso del isótopo ²³⁸Pu con una vida media de 88 años. Sin embargo, el ²⁴⁴Pu es lo suficientemente estable geológicamente, con una vida media del orden de 80 millones de años, razón por la cual puede hallarse en la naturaleza en muy bajas concentraciones. En el ambiente, este elemento se presenta principalmente como Pu⁺⁴ bajo la forma de especies insolubles. El ión Pu⁺⁴ se hidroliza fácilmente formando especies coloidales, que pueden facilitar el transporte hacia aguas subterráneas donde pueden estar presentes por largos períodos de tiempo. Incorporado en los animales se acumula en los huesos.

OBTENCIÓN Y SÍNTESIS DE ACTÍNIDOS

El actinio fue aislado por A. Debierne en 1899 como resultado de las investigaciones realizadas sobre residuos de pechblenda, mineral empleado previamente

por Pierre y Marie Curie en sus estudios.

El torio, Th, fue descubierto por J.J. Berzelius en 1829. Su nombre recuerda al dios Thor de la mitología nórdica, como un homenaje de Berzelius a uno de los dioses representativos de la cultura de su país. Está presente en minerales que contienen tierras raras, por lo que suele ser un subproducto no deseado del proceso de extracción de lantánidos. La vida media del ²³²Th es del orden de 1,4·10¹⁰ años. Este elemento, cuando es bombardeado por electrones lentos forma el isótopo fisionable ²³³U. El empleo de ²³²Th con este fin está en etapa de desarrollo. Se estima que la energía disponible resultante del uso de Th presente en la corteza terrestre (9,6 ppm) es mayor que la que resultaría del uso simultáneo de uranio y fuentes fósiles. Por otro lado, en la corteza terrestre, el torio es más abundante que el uranio. Su producción anual es superior a las 30.000 toneladas y los principales proveedores son EE.UU, Brasil, Australia, Rusia, India entre otros.

DESCUBRIMIENTO DE ELEMENTOS RADIATIVOS Y LOS EFECTOS SOBRE LA SALUD

El fenómeno de la radiactividad fue descubierto a fines del siglo XIX por las contribuciones de Henry Becquerel (1852-1908), Pierre Curie (1859-1906) y Marie Curie (1867-1934)[5].

Sin embargo, el uranio y el torio eran dos de los elementos radiactivos conocidos antes del descubrimiento de este fenómeno. El polonio y el radio fueron descubiertos en 1898 y el actinio en 1899. Los avances que caracterizaron al siglo XX condujeron al descubrimiento de otros elementos radiactivos y esta aventura del conocimiento continúa.

Los estudios sobre pechblenda encarados por el matrimonio Curie, condujeron a descubrir el polonio, al observar que la pechblenda era más radiactivo que el uranio, elemento que se separa de este mineral. El nuevo elemento fue bautizado así en honor a Polonia. La obtención de fuentes naturales requiere procesar 10 toneladas de pechblenda para aislar del orden de 1 mg de Po. El polonio (Po) se presenta en la naturaleza en cantidades muy bajas. Así en la corteza terrestre su concentración es de 10^{-10} ppm (1 g/tonelada), pero su síntesis en experimentos nucleares conduce a cantidades mayores que las existentes en los minerales naturales.

Los efectos de la radiactividad sobre los tejidos fue parte de los primeros estudios realizados a principios del siglo XIX, aunque se desconocían la peligrosidad de las sustancias bajo investigación. Pierre Curie, basado en estudios previos, aplicó durante mediodía apósitos conteniendo BaSO_4 (radiactivo por su contenido de radio) sobre un brazo observando como consecuencia un daño similar a una quemadura, cuyo origen debía buscarla en la radiación emitida. En su trabajo conjunto con H. Becquerel cuyo título traducido es "*La acción fisiológica de los rayos del radio*", detallan los cambios que observaron durante 40 días después de la aplicación [6]. La descripción de estos resultados y la evolución del daño inducido son muy vívidos por la precisión científica y detallada con la que están redactados. Las precauciones propias del manejo de material radiactivo no formó parte del trabajo de los primeros investigadores, ni del alcance a largo alcance de los efectos de la radiactividad sobre la salud humana. Hoy por hoy, los documentos y notas elaboradas por M. Curie están contaminadas y los mismos están guardados bajo estrictas reglas de seguridad y no se pueden consultar a menos que se cuente con la vestimentas correspondientes. El uso del radio con fines medicinales se puede rastrear hasta mediados de la década de 1930 y en su ignorancia dieron origen a la radioterapia.

El isótopo ^{210}Po es altamente tóxico y se obtiene en reactores nucleares bombardeando con neutrones el isótopo ^{209}Bi . Asimismo, este isótopo se usa en celdas termoeléctricas en satélites artificiales y sondas lunares.

Desde la década de 1960 se conoce que el tabaco contiene este elemento y se ha vinculado su acumulación por largos períodos de tiempo como uno de los causales de muerte por cáncer de pulmón. La EPA ha realizado estimaciones de unos 130 casos de muerte por cáncer por cada 1000 fumadores regulares que consumen en promedio 1,5 atados de cigarrillos por día durante un período de 30 años [9]. Estos números son consistentes con las estimaciones realizadas por el sector industrial desde 1960 y trabajos recientes [10]. Aunque es posible eliminar el ^{210}Po del tabaco mediante un tratamiento ácido desarrollada en la década de 1980, el sector industrial evita este proceso por la hidrólisis de la nicotina y el cambio que esta tiene en la estimulación cerebral que está asociada con su consumo.

Sus óxidos se emplean en el sector industrial. Combinados con tungsteno permite obtener focos

incandescentes, y con wolframio reduce la temperatura de fusión siendo de utilidad en soldaduras

de arco. Se le emplea también como emisor de partículas alfa. Su decaimiento da lugar a la

generación del elemento Ra y finalmente de Pb.

El protoactinio, Pa, fue identificado en 1913 por K. Fajans y O.H. Göhring, trabajando en la Universidad de Karlsruhe,

Alemania, aunque identificaron a un isótopo de 6,7 horas de vida media. Posteriormente (1918), en Berlín, Lise Meitner (1878-1968), conjuntamente con Otto Hahn (1879–1968) fueron capaces de separar distintos isótopos de este elemento a partir de pechblenda mezclado con óxido de tántalo.

Simultáneamente, F. Soddy y colaboradores, trabajando en Glasgow, descubrieron este elemento en forma independiente y lo bautizaron como protoactinio, por ser la fuente de actinio por decaimiento. Este elemento no es abundante en la naturaleza, siendo su separación de la pechblenda un procedimiento de alto costo comparativamente con otros elementos de este grupo que se obtienen naturalmente. Su alta toxicidad y su baja concentración en la corteza

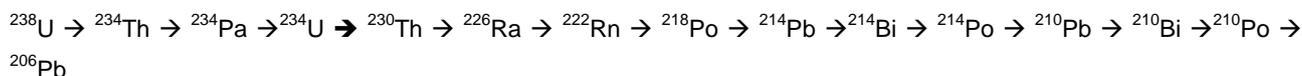
terrestre ($1,4 \cdot 10^{-6}$ ppm) limita sus potenciales aplicaciones. El tiempo de vida media del isótopo ^{231}Pa es de 32760 años y se origina en la desintegración por emisión de partículas alfas del ^{235}U . Se observa entre los productos de fisión de U, Th y Pu. La mayor producción de este elemento se obtuvo en 1961 en Inglaterra, recuperando unos 120 g de 99,9 % de pureza a partir de productos de fisión nuclear.

El uranio es uno de los elementos más conocidos de esta familia. Fue descubierto en 1789 por M.J. Klaproth en Berlín trabajando sobre la pechblenda. Su nombre fue dado en honor al dios Urano, padre de los dioses en la mitología griega. Se le encuentra principalmente en pechblenda y uranita, principalmente como UO_2 . En la corteza terrestre se encuentra en concentraciones de 2,7 g/tonelada, y en los océanos en concentraciones del orden de $3 \cdot 10^{-3}$ ppm. Su tiempo de residencia en aguas oceánicas supera los 2 millones de años. Su

concentración en un humano adulto de unos 70 kg es del orden de 0,07 mg. El uranio natural está constituido por los isótopos ^{238}U (99,3 %) y ^{235}U (0,7%), siendo este último la especie fisionable. La vida media del isótopo ^{238}U es del orden de la edad de la tierra ($4,5 \cdot 10^6$ años).

En 1938, Lise Meitner y Otto Hahn llevaron a cabo los primeros experimentos que demostraron que al bombardear el isótopo ^{235}U por neutrones (n) se producen cantidades considerables de energía por fisión, como consecuencia de una del orden del 0,1% de la masa original en esta reacción y la validez de la ecuación de Einstein, $\epsilon = \Delta m \times c^2$, según el proceso $^{235}\text{U} + n \rightarrow ^{236}\text{U}$ (inestable) $\rightarrow ^{139}\text{Ba} + ^{94}\text{Kr} + 3n + \text{energía}$, sentando las bases para el desarrollo de la tecnología nuclear. La fisión de 1 g de ^{235}U produce 1 MW de energía.

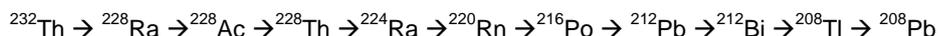
El esquema de decaimiento del ^{238}U se esquematiza a continuación por la siguiente serie de reacciones



El producto final de esta serie de procesos es el isótopo estable ^{206}Pb del plomo. Es interesante

comparar el decaimiento del ^{238}U con el correspondiente al isotopo

^{232}Th , cuya vida media es de 14 mil millones de años.



La cadena termina con el isótopo estable 208 del plomo.

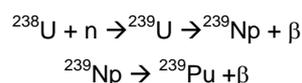
PRODUCCION DE URANIO EN ARGENTINA

La producción anual de uranio recuperado es del orden de las 40000 toneladas. En la Argentina existen importantes reservas de uranio en La Rioja, Mendoza y Chubut, así como también en Salta y Catamarca. El potencial asegurado a partir de minerales de uranio es de 8800 toneladas a lo que se le suman otras 4400 toneladas a partir de otras fuentes. La producción de uranio recuperado cayó de 65 toneladas en 1995 a cero en 2006.

Mediante el proyecto del Complejo Tecnológico Pilcaniyeu de la CNEA (ubicado a 60 km. de Bariloche Provincia de Río Negro con una superficie cubierta de 30.000 m² dedicados a las Plantas de Procesos) se producirá el uranio enriquecido para los reactores nucleares de potencia [11]. El proyecto Pilcaniyeu permitirá enriquecer el uranio a través del método de difusión gaseosa, aumentando la concentración de ²³⁵U respecto de su porcentual en la naturaleza [12]. Actualmente se importan del orden de 100 toneladas anuales de este material.

Los transuránicos, son los elementos químicos que se encuentran a continuación del uranio en la tabla periódica. Si bien la mayoría se sintetiza en reactores nucleares, algunos de ellos se han encontrado en minerales en muy bajas concentraciones. Así, tanto el neptunio como el plutonio se han hallado en la naturaleza. El isótopo ²³⁷Np posee una vida media de 2 millones de años, mientras que el isótopo ²⁴⁴Pu posee una vida media de 80 millones de años, razón por la cual se han detectado en cantidades de traza en minerales de uranio [2][8][14]. El isótopo de plutonio ²⁴⁴Pu fue descubierto en minerales del período precámbrico empleando cromatografía de masas. La presencia de estos elementos en minerales de uranio se origina en reacciones de captura de neutrones emitidos naturalmente por el decaimiento de uranio.

El neptunio fue sintetizado en 1940 al bombardear uranio-238 con neutrones en reactores nucleares.



El plutonio se produjo por vez primera en 1940, bombardeando ²³⁸U con deuterio, conduciendo a la producción del isótopo ²³⁸Pu, cuya vida media es de 87,7 años. En 1944, a partir del isótopo ²³⁹Pu con neutrones, se sintetizó el elemento americio. El producto final por esta vía es el ²⁴¹Am, cuya vida media es de 432 años. En ese mismo año, mediante la reacción nuclear entre ²³⁹Pu y partículas alfa, se sintetizó el elemento curio, ²⁴²Cm, cuya vida media es de 163 días. El berkelium-243 (²⁴³Bk) se sintetizó en 1949 a partir de la reacción entre ²⁴¹Am y partículas alfa. Un año después, se sintetizó el californio-245 (²⁴⁵Cf) a partir de la reacción entre el curio-242 y partículas alfa. Las vidas medias

del ²⁴¹Bk y del ²⁴⁵Cf son respectivamente de 4,5 h y de 45 minutos.

Los elementos einstenio-253 y fermio-255 se observaron como resultado de los experimentos con bombas nucleares en 1952. El ²⁵³Es tiene una vida media de 20,5 días, mientras que el ²⁵⁵Fm es de 1,3 h.

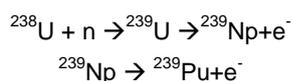
En 1955, el mendelevio-256, con una vida media de 1,3 h, se obtuvo a partir del einstenio-253 bombardeándolo con partículas alfa. Por su parte, el nobelio-254 se sintetizó entre 1958 y 1964, mediante la reacción entre el curio-246 e iones de carbono-12. Este elemento posee una vida media de 55 segundos.

El lawrencio (Lr) se puede sintetizar por dos vías a partir ²⁵⁰Cf por reacción con boro-10 o a partir de ²³¹Am por reacción con oxígeno-18. Por la primera vía se obtiene ²⁵⁸Lr y por la segunda ²⁵⁶Lr con vidas medias de 3,9 y 8 segundos respectivamente. Estas síntesis se realizaron entre 1961

y 1965. Este elemento lleva el nombre en honor a Ernest O. Lawrence (EE.UU., 1901-1958) quien inventó el ciclotrón a principio de la década de 1930.

ALGUNOS USOS Y APLICACIONES DE LOS ACTÍNIDOS

Las mayores aplicaciones de estos elementos, sin fines militares, está vinculado con la producción de energía en reactores nucleares [8][11][12][14], pudiéndose emplear como combustibles de los denominados "reactores de reproducción rápida" o "breeder reactors", que producen más combustibles de los que consume. Este tipo de reactores emplean neutrones rápidos y como refrigerante sodio líquido. Así, el isótopo ^{238}U absorbe neutrones y reacciona según el esquema



Sin embargo, es el ^{235}U el isótopo el que se emplea en procesos convencionales de fisión, tanto para la producción de energía como para la fabricación de armas nucleares. Con este fin el uranio debe enriquecerse en este isótopo, el que se alcanza mediante los procesos de difusión. Este isótopo genera más protones que los que absorbe, generando una reacción en cadena autosustentable. La reacción en cuestión es $^{235}\text{U} + ^1_0\text{n}$

$\rightarrow ^{115}\text{Rh} + ^{118}\text{Ag} + 3 ^1_0\text{n}$. Los neutrones así producidos vuelven al ciclo de fisión de ^{235}U .

El plutonio ^{239}Pu es fisionable generando energía, pero su uso ha sido objeto de numerosas críticas y en algunos países, este tipo de reactores fueron cerrados o nunca terminados de construir por las presiones de los habitantes donde debían instalarse.

El isótopo ^{232}Th se emplea también en reactores "breeder" como combustible nuclear formándose ^{233}U . En años recientes, India se ha convertido en el país que más ha invertido en el desarrollo de estos reactores a base de Th [8][14].

Estas consideraciones previas muestran algunos aspectos de la importancia que tienen los distintos actínidos y sus isótopos en la producción de energía en reactores nucleares.

En el desarrollo de la investigación espacial, se ha recurrido al empleo de elementos de esta familia como fuente de energía. El isótopo ^{238}Pu se emplea para proporcionar energía a sondas espaciales [15].

En el caso del Th, además de su empleo en ingeniería nuclear, se lo emplea para fabricar componentes de lámparas eléctricas, en cerámicos para su empleo a alta temperatura, como componente de aleaciones, catalizador de reacciones orgánicas, en la fabricación de lentes para instrumentos de alta precisión, aprovechando la

capacidad del óxido de torio sobre las propiedades de difracción, como detector de oxígeno en la industria electrónica.

El neptunio no tiene usos comerciales pero es la fuente del isótopo ^{238}Pu . El isótopo ^{237}Np se emplea en la detección de neutrones de alta energía. No posee actividad biológica, pero cuando se incorpora en animales superiores tiende a acumularse en los huesos, con un tiempo de residencia importante, ya que se elimina muy lentamente.

El isótopo ^{238}Pu no es fisionable, razón por la cual es aplicado con fines distintos a los militares. Es empleado como fuente de energía en equipamiento científico como los instalados en la superficie lunar y en satélites. La NASA dispone de 35 kg de este isótopo para proveer energía a las misiones espaciales en el llamado espacio profundo, pero es insuficiente para las programadas para el futuro próximo [15]. Este isótopo se emplea como fuente de energía de marcapasos implantados en el cuerpo humano, con la ventaja que las mismas pueden durar sin reemplazo hasta unos 10 años de funcionamiento continuo.

El americio se emplea como fuente de ionización en detectores de humo en instalaciones industriales y caseras. El ^{241}Am emite partículas alfas, poco penetrantes, que ionizan el aire en la cámara de ionización. Los iones facilitan el

pasaje de corriente eléctrica entre electrodos cargados. La presencia de partículas presentes en el humo disminuyen la intensidad de la corriente, permitiendo que se disparen las alarmas controladas electrónicamente. La EPA ha definido criterios de control periódico de este tipo de alarmas, y en la Unión Europea se ha recomendado fuertemente su reducción en instalaciones hogareñas.

ASPECTOS TOXICOLÓGICOS Y AMBIENTALES

La actividad antrópica es la causa de la presencia de isótopos radiactivos en el ambiente. Estas especies producen daños en la salud humana, sea por contaminación sobre la piel, por la ingesta de isótopos radiactivos o por sobreexposición a la radiación beta y gama.

El actinio, que es un emisor alfa, es uno de los venenos más potentes por su capacidad para acumularse en los huesos. Su tiempo de vida corto tiene efectos muy severos en el hígado, pues como emite partículas alfa produce ionizaciones en los tejidos circundantes.

El plutonio es una de las sustancias conocidas de mayor toxicidad, se incorpora en los huesos y en el hígado. El ^{239}Pu en el ambiente tiene su origen en los experimentos nucleares a la

atmósfera entre 1945 y la década de 1960. Además, el volumen de residuos nucleares ha crecido desde 1945 con el incremento de las usinas nucleares. También ha contribuido el fin de la llamada guerra fría que debe ir acompañada con el desmantelamiento de las armas atómicas. En efecto, durante la guerra fría tanto EE.UU como la ex-URSS podían producir más de 100 y 200 toneladas de plutonio-239 de alta pureza, por lo que la cantidad de este isótopo estimado es motivo de preocupación permanente.

El plutonio se oxida en la atmósfera para dar PuO_2 , que al sedimentar sobre la superficie, reacciona fácilmente con especies aniónicas presentes en suelos para dar complejos que le dotan de una mayor movilidad en el ambiente.

Robert Oppenheimer (EE.UU, 1904-1967) fue el reconocido científico que estuvo a cargo del Proyecto Manhattan, en cuyo marco se construyeron las primeras bombas atómicas por parte de las fuerzas aliadas en la segunda guerra mundial. El ^{235}U es fisionable, generando neutrones para hacerlos inestable. Cuando alcanza la masa crítica de unos pocos gramos, se produce una *reacción en cadena* que da lugar a una explosión violenta que liberación de cantidades considerables de energía. Estas primeras bombas

se construyeron con uranio y plutonio.

Como consecuencia de los bombardeos sobre Hiroshima y Nagasaki, Japón, se tomó conocimiento público del poder atómico. Sin embargo, este resultado no se incorporó como un tema de preocupación en la sociedad de esos años. En la década de 1950, las explosiones atómicas realizadas en la región de las Vegas a nivel del suelo, supo ser un espectáculo incluido en los programas de turismo. Una descripción de esta etapa de la historia puede consultarse en el libro de Peter Pringle et al. [16]. Las primeras consecuencias y preocupaciones reales frente al creciente incremento de la carrera armamentista de base nuclear, fueron creciendo a partir de la mediados de la década de 1950 hasta constituir un tema de inquietud generalizada y de la toma de conciencia sobre los riesgos que implicaba el incremento del arsenal nuclear en distintos países (EE.UU, China, Rusia y los países integrantes de la exURRS, India, Israel, Corea, etc) y de la necesidad de realizar esfuerzos conjuntos para disminuir la cantidad de ojivas nucleares.

Además de las fuentes ya mencionadas, el plutonio en el ambiente provienen de baterías de uso en el espacio así como de accidentes nucleares, como el caso de Chernóbil (1986) o el de

Fukushima (2011). En el accidente de Chernóbil, la cantidad de material radiactivo emitido a la atmósfera fue unas 500 veces superior a la generada en la explosión de Hiroshima [17][18]. El accidente de Fukushima, a consecuencia del maremoto (tsunami) generado por un terremoto de magnitud 9 en la escala de Richter se encuadra, junto al de Chernóbil[19], en accidentes nucleares de nivel 7 en la escala internacional de Accidentes Nucleares. Ambos han constituido dos de los mayores desastres sobre el medioambiente en los últimos 30 años.

Este tipo de accidentes ha despertado un mayor interés en el empleo del Th en reactores nucleares, ya que su mayor punto de fusión reduce los potenciales efectos de la fusión de núcleo (meltdown), mejorando las perspectivas del uso de la energía nuclear en la sociedad moderna.

ELEMENTOS MÁS ALLÁ DE LOS ACTÍNIDOS: LOS ELEMENTOS SUPERPESADOS.

Estos elementos poseen tiempos de vida media cortos, de manera que, si bien pudieron originarse en los procesos nucleares en las primeras etapas del universo rápidamente se desintegraron en otras especies más estables en escalas históricas.

Recientemente se ha completado el período 7 de elementos que se

Tabla 2: Elementos supermasivos sintetizados hasta la fecha.

104 (267)	105 (268)	106 (271)	107 (272)	108 (277)	109 (276)	110 (281)	111 (280)	112 (285)	113 (..)	114 (287)	115 (..)	116 (291)	117 (..)	118 (..)
Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
RUTHERFORDIO	DUBNIO	SEABORGIO	BOHRIO	HASSIO	MEITNERIO	DARMSTADTIO	ROENTGENIO	COPERNICIO	UNANTRIO	FLEROVIO	UNAFENITIO	LIVERMORIO	UNANSEPTIO	UNANOCIO
<p>Rutherfordio (Rf, Z=104, configuración electrónica propuesta $[Rn]5f^{14}6d^27s^2$). Fue sintetizado en 1964 en la URSS y la IUPAC lo nombró en 1997 en honor a E. Rutherford. El isótopo ^{261}Rf de este elemento posee un tiempo de vida medio de 13 h, razón por la cual es posible estudiar distintos aspectos de su química y compararla con los elementos Ti, Zr y Hf, que se hallan del grupo 4.</p>														
<p>Dubnio (Db, Z=105, configuración electrónica propuesta $[Rn]5f^{14}6d^37s^2$). Su nombre recuerda a la ciudad de Dubnia, Rusia, donde fue sintetizado por vez primera en 1967. El isótopo ^{268}Db posee un tiempo de vida media de 28 h, y el estudio de la química muestra analogías con el elemento Tántalo. Este elemento pertenece al grupo 5, junto con V, Nb y el ya mencionado Ta.</p>														
<p>Seaborgio (Sg, Z=106, configuración electrónica propuesta $[Rn]5f^{14}6d^47s^2$). Se le designa con este nombre en honor a Glenn T. Seaborg (1912-1999), investigador norteamericano que contribuyó de manera notable al desarrollo de la química y física nuclear de los elementos transuránicos, habiendo descubierto 10 elementos de esta familia. Fue Premio Nobel de Química en 1951. En 1974 fue sintetizado en el Lawrence Radiation Laboratory de la Universidad de California, siendo su isótopo ^{271}Sg el más estable con una vida media de 2,4 minutos. Su comportamiento químico puede compararse a la del wolframio. Posee más de 10 isótopos, siendo el ^{268}Sg el que posee un tiempo de vida de 2,9 ms. Se encuentra ubicado en el mismo grupo que el Cr, Mo y W.</p>														
<p>Bohrio (Bh, Z= 107, configuración electrónica propuesta $[Rn]5f^{14}6d^57s^2$). Este nombre honra a Niels Bohr por su enorme contribución al desarrollo de la teoría atómica. Fue sintetizado en 1981 en Alemania. Por su ubicación en la Tabla Periódica debería poseer propiedades análogas al renio. Su tiempo de vida media depende del isótopo siendo menor a los pocos segundos. Se ubica en el grupo 7 al que pertenecen Mn, Tc y Re.</p>														
<p>Hassio (Hs, Z=108, configuración electrónica propuesta $[Rn]5f^{14}6d^67s^2$). Lleva el nombre en honor al estado de Hesse, Alemania, donde este elemento se sintetizó en 1984. Su tiempo de vida media es de 9,7 s. El conocimiento de la química de este elemento está restringido al hecho de que sólo muy pocos átomos han sido sintetizados. Se ubica en el grupo 8, al que pertenecen los elementos Fe, Ru y Os.</p>														
<p>Meitnerio (Mt, Z=109, configuración electrónica propuesta $[Rn]5f^{14}6d^77s^2$). Lleva el nombre en honor a Lise Meitner. El tiempo de vida media del isótopo más estable ^{250}Mt es de 10 años. Fue sintetizado en 1982 en Alemania. Pertenecen al mismo grupo que los elementos de transición Co, Rh e Ir.</p>														
<p>Darmstadtio (Ds, Z=110, configuración electrónica propuesta $[Rn]5f^{14}6d^87s^2$). Su nombre deriva de la ciudad de Darmstadt, se sintetizaron varios elementos de esta familia. El tiempo de vida media es de pocos microsegundos, aunque los isótopos ^{279}Ds y ^{281}Ds poseen vidas medias de unos 180 y 11 milisegundos respectivamente. Fue sintetizado en 1994. La IUPAC reconoce el nombre de este elemento como Dasmstadtio. Pertenecen al mismo grupo que Ni, Pd y Pt.</p>														
<p>Roentgenio (Rg, Z=111, configuración electrónica propuesta $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^1$). Este elemento pertenece al grupo 11, junto con los metales Cu, Ag y Au. Su isótopo representativo es ^{280}Rg. En 1999 fue sintetizado en Darmstadt y con su nombre se recuerda a W. C. Roentgen, quien descubriera los rayos X.</p>														
<p>Copernicio (Cn, Z=112, configuración electrónica propuesta $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^2$). Pertenecen al grupo 12, junto con Zn, Cd y Hg. Su isótopo representativo es el ^{285}Cn, con un tiempo medio de vida de ~ 29 s. Su nombre, en honor a Nicolás Copérnico, y símbolo fueron propuestos por la IUPAC en 2010.</p>														

inicia en el Francio (Fr, Z=87). Los modelos teóricos surgieron la existencia de una región o isla de estabilidad para este grupo de elementos en regiones de Z=114, razón por la cual se mantiene un interés constante la investigación y síntesis de nuevos elementos mediante reacciones nucleares controladas.

Químicamente se encuadran entre los metales de transición, caracterizados por el llenado de los estados 6d [21]. En la siguiente Tabla se muestran los elementos sintetizados con los nombres aceptados.

ELEMENTOS PESADOS Y SU NOMENCLATURA

La IUPAC ha propuesto una nomenclatura sistemática para designar a los elementos para los cuales no existe una denominación aceptada por la comunidad científica, aún cuando no hayan sido descubiertos. En esta nomenclatura se hace uso del latín para expresar su nombre de manera transitoria. Para ello se escribe el número atómico del elemento y se separan sus dígitos, luego cada dígito se reemplaza por el nombre latino sistemático de dichos números. Así, el elemento 113, que en la tabla se le indica con el símbolo Uut tiene el nombre ununtrio, designación que surge de separar estos dígitos como 1-1-3. Para cada dígito se usa la siguiente tabla de conversión

0	1	2	3	4
nil	un	bi	tri	quad
5	6	7	8	9
pent	hex	sept	oct	enn

Los elementos con Z entre 113 y 118 han sido sintetizados en distintos experimentos. Se les puede llamar elementos del grupo p, ya que se completa el llenado de los estados 6p. Todos ellos pertenecen al nivel 7. La IUPAC, para designar a los nuevos elementos mantiene el criterio tradicional basado en nombres mitológicos, astronómicos, minerales, una región o el nombre

de un científico relevante en este campo.

En 2003 se confirmó la síntesis del Uut (Z=113) realizada por científicos del Instituto de Investigaciones de Física y Química (RIKEN) de Japón. La IUPAC ha propuesto provisoriamente el nombre de Nihonio (que significa *la tierra del sol naciente*, nombre de Japón.), siendo este el primer elemento preparado en ese país. El símbolo propuesto es Nh. Su configuración electrónica sugerida es $[\text{Rn}]5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^1$. El isótopo relevante es ^{284}Uut con un tiempo medio de 0,48 s. Sin embargo el de mayor estabilidad es el isótopo ^{286}Uut , con 19,6 s de tiempo de vida media y su desintegración conduce al ^{284}Uut .

Los elementos Z=114 (Uuq) y Z=116 (Uuh) han sido ya denominados con los nombres de Flerovio (Fl) y Livermorio (Lv).

El **Flerovio** fue sintetizado en Dubnia en 1994. Lleva el nombre del Director de ese instituto hasta 1989, el Dr. Gueorgui Filórov (Rusia, 1913-1990) y que contribuyera al descubrimiento de varios elementos de este período. Su símbolo es Fl, y la configuración propuesta para este elemento es $[\text{Rn}]5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^2$. El isótopo representativo es ^{289}Fl y su tiempo medio es del orden de 2.6 s.

El **Livermorio**, cuyo nombre está asociada con la localidad de Livermore, donde está ubicado el Laboratorio Nacional Lawrence, California, posee un Z=116 y una configuración electrónica $[\text{Rn}]5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^4$. Fue sintetizado en 1999. El isótopo representativo es el ^{289}Lv con tiempo de vida media de 2 s.

A excepción de los elementos Fl y Lv, los elementos con nombres provisorios fueron sintetizados en los últimos años

Uup (Z=115, y su $t_{1/2} = 0,17$ s, siendo el ^{288}Uup el isótopo representativo. La configuración electrónica de este elemento que ha sido propuesta es $[\text{Rn}]5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^3$. El Uup fue descubierto en 2004. La IUPAC propone el nombre de Moscovio (Mc) en recuerdo a la región donde está inserta la ciudad de Moscú. La síntesis de este elemento se realizó originalmente bombardeando átomos de ^{243}Am con ^{48}Ca , obteniéndose *cuatro átomos* de ununpentio. Este resultado muestra la sensibilidad alcanzada en este tipo de producción de elementos supermasivos.

Uus= (Z=117, y su $t_{1/2} = 0,02$ s para el isótopo ^{295}Uus . La configuración electrónica más probable es $[\text{Rn}]5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^5$, y este elemento fue descubierto en 2008. Se ha propuesto el nombre de Tenesino por el estado de Tennessee, EE.UU,

donde está instalado el Laboratorio Nacional de Oak Ridge.

Uuo ($Z=118$, con un $t_{1/2}= 0,9$ s para el isótopo ^{294}Uuo . Su configuración electrónica es $[\text{Rn}]5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6$ y fue descubierto en el año 2006, en un trabajo conjunto de grupos de investigación es ruso y norteamericano. La IUPAC ha propuesto provisoriamente el nombre de Oganeón, con el símbolo Og, en honor al físico ruso Yuri Oganessian quien contribuyera al crecimiento de la física nuclear de esta familia de elementos superpesados.

Los nombres propuestos indicados previamente están actualmente en análisis, esperándose una definición para fines del año 2016.

REFERENCIAS

- [1] F. Albert Cotton & Geoffrey Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd. Edition, Interscience Publishers, J. Wiley & Sons, 1972.
- [2] Simon Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd (2006)
- [3] P.W. Atkins T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, Oxford University Press (2010)
- [4] IUPAC, The International Union of Pure and Applied Chemistry, *Periodic Table of the Elements*, June 2016, Atomic weight are reported in *Pure Appl. Chem.* 85, 1047-1078 (2013). Ver: <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements>
- [5] José M. Sanchez Ron, "*Marie Curie, la Radiactividad y los Premios Nobel*", *Anales de Química* 107 (2011), 84–93; José M. Sanchez Ron, José Manuel Sánchez Ron, *Marie Curie y su tiempo*, Editorial Crítica, Barcelona, 2009.
- [6] Pierre Curie & Henri Becquerel, "*Action physiologique des rayons du radium*", *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* 132 (1901) 1289;
- [7] David R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (Internet Version 2009)*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL. §4.1 a 4.44; *The elements*, C.R. Hammond,
- [8] Per Enghag, *Encyclopedia of the Elements, Technical Data, History, Processing and Applications*, 2004 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA
- [9] Michael Tidd, *Journal of the Royal Society of Medicine*, 101 (2008) 156-157
- [10] H. Karagueuzian, C. White, J. Sayre & A. Norman, *Nicotine and Tobacco Research*, 14 (2011) 79-90
- [11] www.cnea.gov.ar/proyectos/enriquecimiento_uranio.php;
- [12] <http://www.cab.cnea.gov.ar/index.php/proyectos/enriquecimiento-de-uranio>.
- [13] D. C. Hoffman, F. O. Lawrence, J. L. Mewherter & F. M. Rourke, *Detection of Plutonium-244 in Nature*; *Nature* **234**, (1971) 132 - 134.
- [15] Alexandra Witze, *Nature*, **515** (2014) 484-486)
- [16] Peter Pringle Y James Spigelman, *Los Barones Nucleares*, Editorial Sudamericana
- [17] https://es.wikipedia.org/wiki/Accidente_de_Chernóbil
- [18] Peter Waight (Canada) under the direction of an editing committee chaired by Dr. Henri Métivier (France), *Assessment of Radiological and Health Impacts, 2002 Update of Chernobyl: Ten Years On*, OECD Nuclear Energy Agency
- [19] https://en.wikipedia.org/wiki/Fukushima_Daiichi_nuclear_disaster
- [20] J H Hamilton, Yu Ts Oganessian and V K Utyonkov and the collaboration of Lawrence Berkeley National Laboratory, Oak Ridge National Laboratory, and the Research Institute of Atomic Reactors, *Discoveries of Elements 113, 115 and 117, Russia Journal of Physics: Conference Series* 403 (2012) 012035
- [21] J. Meija, T.B. Coplen, M. Berglund, W.A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, N. Holden, J. Irrgeher, R. Loss, T. Walczyk, T. Prohaska, "Atomic weights of the elements 2013" (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*. **88** (2016), 265–291.

Biominería: Los Microorganismos en la Extracción y Remediación de Metales

Cecilia Bernardelli, Josefina Plaza Cazón, María Sofía Urbietta, Edgardo Rubén Donati

RESUMEN

La biominería comprende una serie de procesos microbiológicos que pueden ser utilizados para la recuperación de metales a partir de los minerales. Esta alternativa, de menor impacto ambiental y que requiere menor infraestructura y recursos que las tecnologías tradicionales, puede ser incluso usada con éxito para minerales de muy baja ley. En los procesos extractivos de biolixiviación y biooxidación, los microorganismos solubilizan los metales esencialmente a través de ataques oxidantes y/o ácidos. Por otro lado, el impacto ambiental minero, focalizado en la generación de drenajes ácidos con altos contenidos de metales pesados, puede ser mitigado a través de procesos microbiológicos que inmovilizan los metales presentes; entre ellos, se destacan la biosorción –concentración de metales en la superficie y/o en el interior de las células– y la bioprecipitación –donde microorganismos específicos reducen sulfatos a sulfuros precipitando los metales– que pueden aplicarse en forma conjunta a otros procesos biológicos y fisicoquímicos en los llamados humedales. En este artículo se describen con detalle estos procesos, sus ventajas respecto de los tradicionales y se discuten algunas alternativas para ampliar la aplicación de esta tecnología.

LOS METALES

Desde hace miles de años, los metales constituyen materiales indispensables para el desarrollo de las sociedades humanas. La alta resistencia a esfuerzos e impactos, la elevada conductividad térmica y eléctrica

e incluso su alta reflectividad, son algunas de las características que se aprovechan en centenas de aplicaciones –muchas inadvertidas– dentro de nuestra sociedad moderna y que incluyen desde los materiales de construcción, medios de locomoción, computadoras, teléfonos móviles hasta diversos usos en medicina.

En la actualidad se producen más de 2.000.000.000 toneladas de metales al año, implicando un consumo de aproximadamente

300 kg por habitante y por año (lo que es prácticamente el triple de lo que se utilizaba en 1950). Se estima que a pesar de la aparición de materiales alternativos en algunas áreas, los consumos de los metales seguirán incrementándose; por ejemplo, el consumo de hierro se estima que se incrementará desde 750 millones en la actualidad, a 2000 millones de toneladas anuales en 25 años mientras que el consumo de

CINDEFI (CCT La Plata-CONICET, UNLP), Calle 50 y 115, (1900) La Plata, Argentina.

aluminio –actualmente de 20 millones de toneladas anuales– se triplicaría y el del cobre se haría algo más del doble que el actual, en igual período [1]. El incremento del consumo de metales *per cápita* para mantener o mejorar los estándares actuales de nuestra sociedad, impide que el aporte del reciclado de los mismos –en principio, posible para todos los metales aunque con distinto impacto en el consumo de energía– sea relevante respecto del total consumido; actualmente, en promedio, el reciclado no aporta más que el 10-15 % al mercado de consumo de metales [2].

Las consideraciones del párrafo anterior muestran que es indispensable la extracción de los metales de los recursos naturales, excepto que la sociedad modifique sus necesidades y hábitos, lo que no parece factible en el corto plazo. Aún así, el uso de los recursos naturales sólo postergará la decisión que la humanidad deberá tomar en algún momento sobre el tema, ya que el consumo acumulado está próximo a alcanzar las reservas disponibles para varios metales en las próximas décadas. Mientras tanto, resulta prácticamente imposible renunciar a la explotación minera si se pretende mantener las condiciones y las características de nuestra vida cotidiana. En ese sentido, nuestro país podría ocupar un lugar privilegiado considerando que

Argentina está situada entre los tres primeros países del mundo por sus reservas exploradas y aún no exploradas (y estimadas a partir de simulaciones confiables [3]) en cobre, oro y molibdeno, entre otros metales.

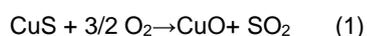
LA MINERÍA METALÍFERA

Los metales están presentes en la naturaleza bajo diferentes formas químicas y minerales (libres o combinados). Naturalmente sólo se encuentran depósitos de metales nativos para aquellos elementos más nobles que no se oxidan ni se combinan con otros elementos con facilidad; entre ellos, se destacan el oro y el platino y, en menor medida, la plata y el cobre. En los casos de los metales que han sido extensamente utilizados por la humanidad, las formas nativas y/o las más sencillas a partir de las cuales puede obtenerse el metal, se han agotado o están muy próximas a hacerlo, quedando fundamentalmente depósitos minerales de muy baja ley (bajo contenido en el metal) y especies refractarias a partir de las cuales se obtienen los metales sólo con tratamientos enérgicos. El cobre, al cual haremos referencia muchas veces en este texto, se explota intensivamente desde hace más de 10.000 años; la mayor parte de las reservas de este metal consisten en minerales sulfurados que están mayoritariamente en baja ley (menor a 1 % en masa de cobre en la roca)

por lo cual la extracción implica separar la porción de interés (minoritaria) de la ganga (porción que no contiene la especie de interés o que la contiene en una proporción muy baja y/o inaccesible). En adelante, para simplificar la discusión, describiremos con detalle el caso del cobre que puede extenderse en mayor o menor medida a los otros metales.

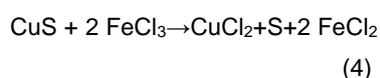
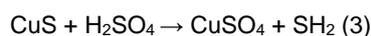
La minería metalífera comienza por la separación de la mena metalífera en operaciones subterráneas o a cielo abierto (Fig. 1); posteriormente las rocas son trituradas para reducir su tamaño (hasta 0,1-1 cm) y eventualmente molidas para reducirlas a escala micrométrica. A partir de allí se pueden aplicar distintos procedimientos extractivos. La mayoría de estos procedimientos supone una previa concentración de cobre hasta incrementar significativamente la ley (por encima del 20-30 % en masa). Existen varias alternativas dependiendo de las especies a separar y de la ley del mineral, pero probablemente la más utilizada es la flotación que aprovecha diferentes propiedades superficiales (las diferencias suelen incrementarse con el agregado de un tensioactivo, denominado *colector*) de la ganga y del mineral de cobre a concentrar, para separarlos en agua. Usualmente los sulfuros y otras especies suelen “flotar” mientras que la ganga es “deprimida”.

Una vez obtenido el concentrado, debe extraerse el cobre. Este procedimiento tradicionalmente se realiza por "vía seca" o por "vía húmeda". En el primero, denominado proceso piro-metalúrgico, los sulfuros son "tostados" en altos hornos (a temperaturas superiores a los 800-900 °C) convirtiéndolos en óxidos (la ecuación (1) muestra, en forma simplificada, el proceso para un sulfuro como la covelita). Luego el óxido es reducido utilizando un agente reductor como C (también suelen usarse H₂ o CO) a cobre metálico (ecuación (2)). Esta metodología, si bien muy rápida, sólo es rentable cuando se aplica a concentrados de alta ley ya que invierte alta cantidad de energía; además, produce grandes cantidades de SO₂ y, usualmente, CO₂ que pueden contribuir (excepto que se tomen medidas para retener dichos gases) a dos conocidos efectos de contaminación ambiental atmosférica: la lluvia ácida y el efecto invernadero, respectivamente.



La vía húmeda implica la disolución selectiva del metal de interés por la acción de un disolvente líquido (lixiviación); cuando el disolvente es agua, el proceso es denominado hidrometalúrgico. Se realiza a

temperaturas moderadas y utiliza soluciones de ácidos y/o de agentes oxidantes en concentraciones relativamente elevadas (las ecuaciones (3) y (4) muestran dos posibles procesos hidrometalúrgicos para lixiviar cobre; posteriormente el cobre debe ser recuperado desde la solución por reducción química o electrolítica.



La hidrometalurgia tiene menos efectos contaminantes que la pirometalurgia, no exige transporte del material ya que puede aplicarse en zonas cercanas a la mina, pero es muy poco rentable para los sulfuros metálicos.

LA BIOMINERÍA

Los problemas ambientales y/o de rentabilidad económica que tienen las dos metodologías descriptas para la recuperación de cobre a partir de minerales sulfurados de baja ley, alientan el uso de alternativas para la extracción de cobre.

Hace más de 50 años se comprobó la relación directa que tienen ciertos microorganismos con la alta concentración de ion férrico observada tanto en drenajes ácidos de minas de carbón y minas sulfuradas como en explotaciones mineras donde se utiliza la hidrometalurgia. Esto mostró el papel innegable que los

microorganismos podrían tener en la extracción de metales presentes en minerales sulfurados y constituye el origen de una tecnología –actualmente denominada "biominería"– que utiliza microorganismos para beneficiar la actividad minera.

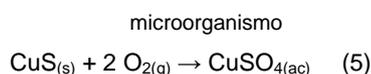
Los procesos biomineros pueden ser utilizados en tres áreas distintas de la actividad minera:

a) Operación de concentración de minerales: bioflotación

La bioflotación es una variante de la flotación donde los microorganismos son utilizados como colectores o modificadores y permiten separar los minerales de interés de la ganga. Los microorganismos se adhieren selectivamente a los minerales, modificando sus propiedades superficiales a través del cambio de su carga neta, su carácter hidrofílico o hidrofóbico o incluso de sus propiedades ácido-base. De ese modo, los microorganismos pueden reemplazar a los tensioactivos que usualmente tienen un fuerte impacto ambiental. Aunque muchos estudios a nivel de laboratorio muestran resultados exitosos, la bioflotación es todavía experimental y no se aplica a escala comercial.

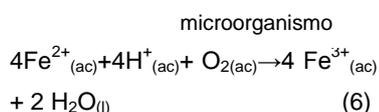
b) Operaciones en la metalurgia extractiva: biolixiviación y biooxidación

La biolixiviación consiste en la disolución del metal acelerada por la acción de ciertos microorganismos. El proceso global es mostrado en la ecuación (5)

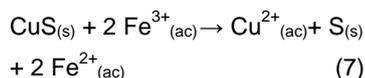


donde la especie original (CuS) es insoluble o muy poco soluble, mientras que el producto (CuSO₄) es soluble en agua, lo que permite separarlo de la matriz mineral.

Este proceso es catalizado por microorganismos hierro-oxidantes, capaces de acelerar millones de veces la oxidación de Fe(II) en medio ácido (ecuación (6)), donde el proceso químico es muy lento.

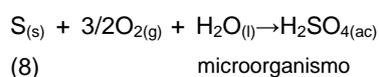


El ion Fe(III) ataca al CuS a través de un proceso exclusivamente químico. Aunque el proceso es bastante complejo y depende del tipo de sulfuro [4,5], en forma simplificada se muestra en la ecuación (7):



el ion Fe(II) puede ser re-oxidado (ecuación (6)) por acción microbiana para volver a atacar al sulfuro. Existen un numeroso grupo de microorganismos hierro oxidantes que pertenecen a dos dominios diferentes: bacterias y arqueas; a su vez, es posible

clasificarlos según el rango óptimo de temperatura en el que se desarrollan en mesófilos (rango óptimo de crecimiento 25-35 °C), termófilos moderados (35-50 °C), termófilos (50-70 °C) e hipertermófilos (mayor a 70 °C). Entre los microorganismos hierro oxidantes se destacan bacterias mesófilas como *Acidithiobacillus ferrooxidans* (capaz de oxidar Fe(II) y también S) y *Leptospirillum ferrooxidans* (sólo capaz de oxidar Fe(II)), algunas bacterias termófilas moderadas como *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* y arqueas pertenecientes a los géneros *Ferroplasma* (mesófilos), *Sulfolobus* y *Acidianus* (termófilos), entre otros. En los procesos de biolixiviación, también juegan un rol relevante los microorganismos azufre oxidantes, capaces de oxidar azufre elemental (y otros compuestos reducidos de azufre) generando ácido sulfúrico (ecuación (8)) que contribuye a la disolución de los sulfuros. Entre ellos se destacan *Acidithiobacillus thiooxidans* (bacteria mesófila) y *Acidithiobacillus caldus* (bacteria termófila moderada) aunque también algunos de los microorganismos hierro oxidantes (como se indicó más arriba para *A. ferrooxidans*), también son capaces de oxidar azufre.



En la Figura 1 se muestran imágenes de algunos

microorganismos relevantes en los procesos biomineros incluyendo una nueva especie de arquea recientemente aislada por nuestro grupo.

La acción microbiana, que es esencialmente de naturaleza indirecta, puede ejercerse desde la solución (es decir, los microorganismos en suspensión, oxidan Fe(II) y el Fe(III) formado actúa sobre el sulfuro metálico) en un mecanismo denominado "sin contacto" pero se reconoce mucho más eficiente el mecanismo "de contacto" donde los microorganismos están adheridos sobre la superficie a través de una capa de polímeros que excretan (exopolímeros) de unos pocos nanómetros y que constituye el espacio donde tiene lugar la oxidación de Fe(II) y el ataque de Fe(III) sobre la superficie mineral. Debido a esto la colonización de la superficie, la capacidad de excretar exopolímeros y de formar películas (biofilms) sobre la superficie, tienen una incidencia directa sobre la eficiencia de la acción microbiana. La Figura 2 muestra el ataque de un mineral por microorganismos que previamente colonizaron la superficie.

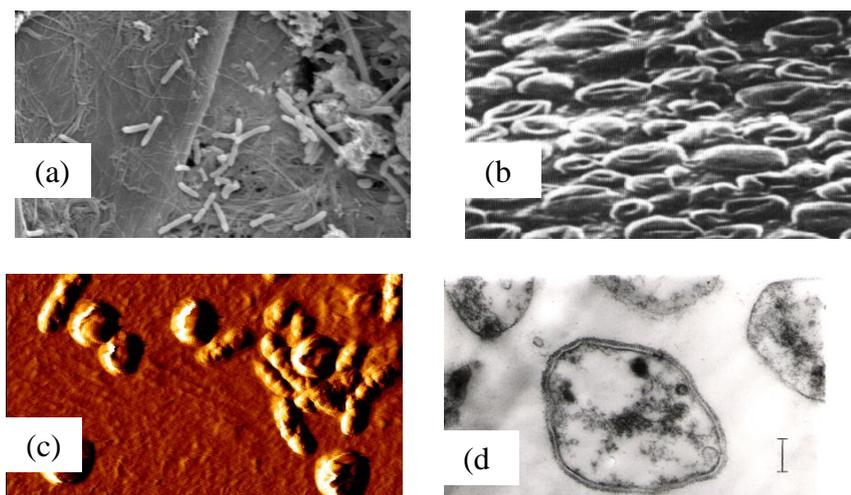


Figura 1. Imágenes de células de *Acidithiobacillus caldus* (a), *Sulfolobus metallicus* (b), arqueas y bacterias (c) y *Acidianus copahuensis* (d). Las dos primeras son imágenes SEM (microscopio electrónico de barrido), la tercera es imagen AFM (microscopio de fuerza atómica) mientras que la cuarta es TEM (microscopio electrónico de transmisión)

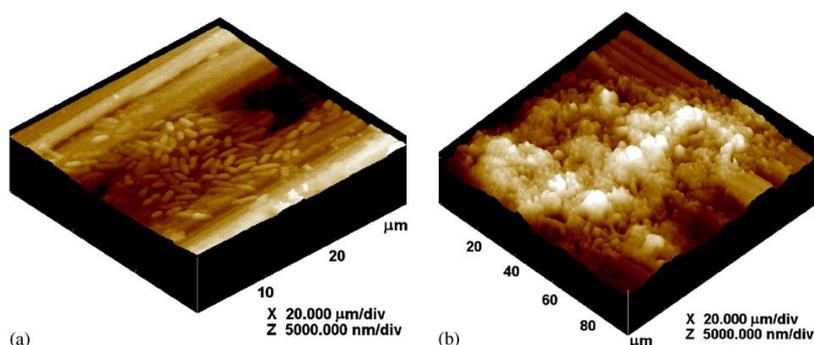


Figura 2. Imágenes AFM de la superficie de pirita colonizada por células de *A. ferrooxidans* (a) y luego del ataque (b).

En la biolixiviación, la acción microbiana solubiliza al metal de interés. No obstante, en algunos casos, el metal no puede disolverse por la acción de los microorganismos hierro y/o azufre oxidantes (necesita una oxidación más energética que la que aquellos

microorganismos pueden aportar), pero es posible utilizar esa acción microbiana para mejorar la eficiencia de extracción del mismo. El caso más emblemático es el del oro que suele estar presente como

partículas muy pequeñas (menores a 60 micrones) insertas en una matriz sulfurada. En estas condiciones, la disolución de oro utilizando cianuro (u otros lixiviantes) es muy poco eficaz porque el oro está pobremente expuesto (estos minerales se denominan refractarios). Para exponer el oro y poder disolverlo apreciablemente, debe destruirse la matriz sulfurada y esto es posible hacerlo por la acción microbiana descrita. En este caso, cuando la acción microbiana no disuelve la especie de interés pero la libera, denominamos al proceso biooxidación.

A nivel comercial, la biolixiviación se aplica fundamentalmente para la recuperación de cobre [6]. Mayoritariamente este proceso se realiza en pilas que son regadas con soluciones diluidas de ácido. Estas pilas son montones de mineral (o de concentrado), con forma trapezoidal, de centenas de m² de superficie y de 6-20 m de altura, que se montan sobre capas plásticas de alta densidad. En las pilas, las partículas están sólo trituradas (de tamaño del orden de centímetros o milímetros) y eventualmente agregadas por previa humectación con soluciones de ácido. Los lixiviados son recogidos en la parte inferior y enviados para la recuperación del cobre lo que, usualmente se hace por electrólisis previa separación del

hierro a través de una extracción con solventes. Los procesos en pilas pueden durar meses o incluso años. Este tipo de aplicaciones puede encontrarse en muchos países del mundo destacándose Chile, Australia y EEUU. La biolixiviación en pilas también se aplica a escala experimental para recuperar otros metales como cinc y níquel mientras que la biooxidación se utiliza en unos pocos casos para beneficiar minerales refractarios de oro.

Es posible incrementar significativamente la velocidad utilizando tanques agitados en lugar de pilas. En este caso el mineral es finamente molido y además mantenido en suspensión con agitación mecánica (posible en tanques de hasta 500 m³) o neumática. El diseño experimental usual son 5-6 tanques en serie y el mineral es traspasado de un tanque al siguiente; en este caso, el aumento de la superficie expuesta disminuye los tiempos a unos pocos días. No obstante, los costos de la molienda necesaria, sólo hacen posible el uso de tanques cuando el metal a recuperar tiene un alto costo de mercado; esto reduce su uso casi exclusivamente al caso de la biooxidación de minerales refractarios de oro, tal cual puede encontrarse en plantas en varios países tales como Uganda, China, Australia, Ghana, entre otros. Las más grandes son capaces de procesar más de 2000 toneladas diarias de

concentrado y utilizan tanques de más de 1.000.000 litros. Debido a los costos, sólo se utilizan tanques agitados para otros metales en una planta comercial de biolixiviación de cobalto en Uganda y en otra experimental para recuperar cobre a partir de concentrados en Chile. La Figura 3 muestra fotos de procesos biomineros en pilas y en tanques.

c) *Operaciones en la remediación ambiental: biorremediación*



Figura 3. Planta de biolixiviación en pilas (a) y de biooxidación en tanques agitados (b)

La actividad minera como prácticamente todas las actividades productivas a gran escala, produce serios impactos en el medio ambiente. En el caso de la minería metalífera, y dependiendo del tipo de operación y de los cuidados o prevenciones que se tengan al desarrollarla, existen diversos tipos de influencia ambiental negativa, que incluyen desde problemas hidrogeológicos, problemas con el agua requerida para las operaciones, hasta liberación de contaminantes. Una

de las peores consecuencias de la actividad minera metalífera es la generación de drenajes ácidos que consiste en drenajes muy ácidos con altas concentraciones de metales pesados que se produce por la oxidación de sulfuros metálicos (Fig.2); esta oxidación puede ser simplemente química pero usualmente es mediada por los mismos microorganismos que describimos en secciones precedentes que están asociados a los minerales; esta acción microbiana se facilita

por la disminución del tamaño de partícula sumado al fácil acceso de oxígeno y agua ocasionados por la actividad minera. Una minería responsable implicaría los cuidados necesarios para evitar la formación de dichos drenajes; no obstante, existen un elevado número de pasivos mineros (residuos y restos de explotaciones mineras antiguas que fueron cerradas sin los cuidados pertinentes) que presentan -o potencialmente podrían presentar- esos drenajes. La biominería puede aportar soluciones a estos drenajes

ácidos que tienen ciertas ventajas –fundamentalmente económicas y ambientales– frente a los tratamientos fisicoquímicos tradicionales. Esta área de la biominería se encuadra dentro de la biorremediación de metales pesados que consiste en el tratamiento de los metales pesados utilizando actividad biológica o materiales biológicos inertes [7,8]. En el caso de los metales, como no pueden ser degradados, los tratamientos de biorremediación (que se pueden aplicar también en situaciones no vinculadas con la minería) son esencialmente de tres tipos: movilización para separarlos de una matriz sólida que debe remediarse, inmovilización para retirarlos de un cuerpo líquido contaminado y/o transformación a una especie menos tóxica (y/o de diferente movilidad). En este último caso, la actividad microbiana puede reducir u oxidar una especie metálica para modificar su posible impacto; dos casos típicos son los del cromo hexavalente (especie cancerígena y mutagénica) que es reducido a cromo trivalente y el arsénico trivalente (fuertemente tóxico) oxidado a arsénico pentavalente (menos tóxico y más fácil de inmovilizar por precipitación). Aunque potencialmente importantes, estas transformaciones todavía no se aplican a escala masiva salvo en casos muy específicos.

Cuando se trata de movilizar metales de matrices sólidas (desde lodos hasta materiales agotados), pueden utilizarse procesos de biolixiviación similares a los descritos, especialmente si se trata de residuos provenientes de tratamientos anaeróbicos donde, en general, los metales están bajo la forma de sulfuros. Si los metales se encuentran bajo otra forma química, los procesos de biolixiviación deben modificarse para permitir la solubilización; así, para carbonatos y óxidos, usualmente se utilizan microorganismos que generan ácidos inorgánicos u orgánicos y para compuestos de baja solubilidad en ácidos o en medios oxidantes, suele aprovecharse la capacidad de algunos microorganismos de generar complejantes orgánicos que secuestran el metal y lo retienen en solución. Una vez que los metales son movilizados y la carga metálica ha descendido a niveles aceptables, los sólidos pueden ser dispuestos ambientalmente. En el caso particular de suelos contaminados con metales pesados, estas metodologías de disolución no son posibles porque implicaría la remoción de enormes cantidades de tierra y porque usualmente los suelos tratados con cualquiera de los agentes mencionados, pierden su funcionalidad y viabilidad. Una alternativa en

estos casos, es el uso de la fitorremediación que implica la extracción y/o la estabilización de los metales por acción de determinadas plantas o árboles. En general, de todos los mecanismos que pueden operar en la fitorremediación, el más apreciado es la extracción del metal y su traslado a las partes aéreas de la planta (tallo, hojas) que luego pueden ser cosechadas llevándose la carga metálica del suelo. Estas biomasa aéreas son posteriormente quemadas en condiciones controladas y las cenizas con alto contenido metálico son preservadas para algún uso posterior. De este modo, se reducen significativamente (20-100) los volúmenes contaminados. En el caso de cursos líquidos o efluentes provenientes de procesos industriales (entre los cuales, se incluye el caso de los drenajes ácidos), la biorremediación consiste en la retención de los metales. En este caso, existen dos metodologías dominantes: biosorción y bioprecipitación. La primera implica la concentración de metales sobre (o dentro de) la biomasa que luego puede separarse del líquido. La biosorción puede ser un proceso no metabólico vinculado con la acción de los diversos grupos funcionales que están sobre la superficie celular como un

proceso metabólico donde – usualmente como parte de sus mecanismos de resistencia– los microorganismos aíslan a los metales en compartimentos dentro de sus células. Si bien ambos pueden usarse para la biorremediación de metales, el primero tiene evidentes ventajas ya que no requiere ningún aporte de sustratos ni acondicionamientos particulares para el crecimiento microbiano; sólo se utilizan biomasas baratas y abundantes (usualmente residuos o biomasas sin otro uso) que retienen metales a través de diversos procesos de naturaleza fisicoquímica (adsorción, intercambio iónico, etc.). Una vez saturada la biomasa, la misma puede ser reutilizada previa desorción controlada. Biomasas capaces de retener distintos metales se comercializa en el mercado de modo similar a las resinas de intercambio iónico pero a precios muy inferiores [9]. Finalmente, la bioprecipitación implica la producción microbiana de ciertos metabolitos capaces de precipitar con los metales presentes. Si bien hay varios casos distintos, el más reconocido es el de los microorganismos sulfato-reductores. Estos microorganismos que crecen en ausencia de oxígeno (anaeróbicos) son capaces de reducir iones sulfato a sulfuro, oxidando a la vez compuestos orgánicos simples; los iones sulfuro forman compuestos insolubles con

muchos metales pesados lo que permite separarlos del efluente líquido. Este proceso se ha aplicado para detener plumas de contaminación subterráneas y para procesos de remediación en casos puntuales donde se cumplieran las condiciones para cultivar estos microorganismos.

En el caso de los drenajes ácidos (y también para otras situaciones) es posible utilizar la suma de muchos de estas metodologías de biorremediación e, incluso, incluir otros procesos abióticos (es decir, sin intervención microbiológica) en los llamados humedales. Se trata de piletas naturales o artificiales que contienen material biológico y eventualmente plantas (usualmente acuáticas) que conjuntamente con los microorganismos existentes, producen procesos de sorción, precipitación y extracción como los descritos en los párrafos precedentes, cuando los drenajes o los efluentes contaminados son obligados a atravesarlos.

EL FUTURO DE LA BIOMINERÍA

A pesar de las aparentes ventajas que presenta la biominería sobre las otras alternativas, fundamentalmente desde el punto de vista ambiental, y que los nuevos depósitos minerales descubiertos tienen bajas leyes haciendo aún menos rentables las operaciones pirometalúrgicas, el impacto de esta tecnología en las opera-

ciones comerciales, es relativamente bajo (15 % de la producción mundial para el caso del cobre y 5 % para el oro, siendo prácticamente despreciable para el resto de los metales). Existen varias razones por las cuales, la biominería no se ha extendido y algunas escapan al objetivo de este artículo [10]. No obstante, la más relevante tiene que ver con la velocidad del proceso que, aunque pueden acelerarse reduciendo el tamaño de partícula o mejorando el diseño ingenieril, encuentra como máxima limitación las características metabólicas y fisiológicas de los microorganismos. Sin dudas, los procesos extractivos podrían mejorarse significativamente en velocidad y en eficiencia, a menores valores de pH (recordemos que la disolución de ciertos sulfuros es facilitada en esas condiciones) e incluso a mayores valores de temperatura (todos los procesos químicos aumentan su velocidad a medida que aumenta la temperatura pero, además, los procesos extractivos en minería son exotérmicos y la temperatura crece naturalmente). Para la modificación de estas y otros parámetros durante el proceso extractivo, los microorganismos utilizados deberían ser capaces de desarrollarse adecuadamente bajo esas condiciones.

En las últimas décadas, la modificación genética de los microorganismos se convirtió en una herramienta fundamental

para el mejoramiento de procesos biotecnológicos en muchas áreas. Sin embargo, en procesos como los de la biominería, que se desarrollan esencialmente “a campo”, bajo condiciones no completamente controladas y en ambientes no estériles, se descarta cualquier intento de mejoramiento genético de las especies. La principal razón es que aún los mejores microorganismos bajo condiciones controladas de laboratorio, tienen una escasa chance de sobrevivir y competir exitosamente con las poblaciones nativas que se han adaptado a crecer y desarrollarse en las condiciones ambientales donde se pretende realizar el proceso. En cambio, la naturaleza ha tenido millones de años de evolución generando una amplísima diversidad de microorganismos que se han adaptado a crecer en una enorme variedad de condiciones incluyendo aquellas “extremas” desde el punto de vista humano y que convierten a esos organismos en extremófilos. Existen extremófilos capaces de crecer desde temperaturas muy bajas hasta temperaturas superiores a 120 °C (obviamente, a presiones muy superiores a la atmosférica), a presiones muy bajas pero también a presiones superiores a 400 atmósferas, bajo diferentes tipos de radiaciones, en medios con valores de pH entre 0,5 y 11,

concentraciones muy elevadas de sales y de metales pesados, etc. Es por eso que la búsqueda de extremófilos o de comunidades extremófilas constituye frecuentemente el punto de partida para mejorar procesos biotecnológicos de interés o incluso para generar nuevos procesos. En el caso de la biominería, como se ha indicado, son importantes los extremófilos con determinadas características fisiológicas pero que además se desarrollen en medios con bajos valores de pH (acidófilos), a altas temperaturas (termófilos o hipertermófilos) y que sean muy resistentes (o al menos, tolerantes) a altas concentraciones de metales pesados. En nuestro grupo de investigación, así como en muchos otros en el mundo, esa búsqueda se ha centrado en lugares termales (vinculados a la actividad volcánica), pasivos mineros y lugares contaminados con metales pesados, y ha permitido encontrar microorganismos más eficientes que los tradicionales [11,12].

Por otro lado, la fuerte presión de la sociedad para disminuir el impacto ambiental de la minería, ha puesto el foco en la necesidad de disminuir las operaciones mineras tanto como sea posible. Las estrategias más relevantes de la metalurgia extractiva implican la extracción de rocas de la mina, generando enormes hoyos en el lugar de la mena (en

el caso de la minería a cielo abierto) o grandes extensiones de túneles y galerías (en la minería subterránea) que provocan cambios hidrogeológicos (y paisajísticos) significativos; a esto deben sumarse operaciones de acondicionamiento del mineral (trituración y molienda) que generan polvo y alto impacto ambiental. La perspectiva de contar con microorganismos más eficientes y rápidos, abre la posibilidad de implementar estrategias “in situ”, donde fracturas controladas dentro de la mena permiten el drenaje de soluciones lixiviantes y microorganismos para actuar en todo el cuerpo minero; los lixiviados son posteriormente retirados para la recuperación de los metales solubilizados. Estas operaciones “in situ” auxiliadas por la acción de microorganismos lixiviantes de alta eficiencia, permitirían una minería capaz de extraer de los recursos naturales necesarios para el mantenimiento del estándar tecnológico de nuestra sociedad moderna, y con un mínimo impacto ambiental.

REFERENCIAS

- [1] K. Halada, M. Shimada, K. Iijima, Forecasting of the consumption of metals up to 2050, *Materials Transactions*, **2008**, *49*, 402-410.
- [2] T.E. Graedel, J. Allwood, J.-P. Birat, M. Buchert, C.

- Hageluken, B.K. Reck, S.F. Sibley, G. Sonnemann, What do we know about metal recycling rates?, *Journal of Ecology* **2011**, 15, 255-366.
- [3] C.G. Cunningham, D.A. Singer, J.A. Briskey, D.M. Sutphin, V.I. Berger, K.J. Schulz, E.O. Zappettini, M. Gajardo, A. Días, C. Portigliati, R. Carrasco, W. Vivallo. Quantitative mineral resource assessment of copper, molybdenum, gold, and silver in undiscovered porphyry copper deposits in the Andes mountains of South America, *Society of Economic Geology Newsletter* **2007**, 71, 8-13.
- [4] E.R. Donati, W. Sand, *Microbial processing of metal sulfides*, Springer, Dordrecht, 2007.
- [5] L.G. Santos Sobral, D. Monteiro de Oliveira, C. E. Gomez de Souza, *Biohydrometallurgical processes: a practical approach*, CETEM, Río de Janeiro, 2011.
- [6] D.B. Johnson, Biomining-biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials, *Current Opinion in Biotechnology* **2014**, 30, 24-31.
- [7] A. Malik, Metal bio-remediation through growing cells, *Environment International* **2004**, 30, 261-278.
- [8] M. Viera, E. Donati, Microbial processes to metal recovery from waste products, *Current Topics in Biotechnology* **2004**, 1, 117-127
- [9] J. Plaza Cazón, C. Bernardelli, M. Viera, E. Donati, E. Guibal, Zinc and cadmium biosorption by untreated and calcium-treated *Macrocystis pyrifera* in a batch system, *Bioresource Technology* **2012**, 116, 195-203.
- [10] C.L. Brierley, How will biomining be applied in future?, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2008**, 18, 1302-1310.
- [11] M.S. Urbietta, E. González Toril, A. Aguilera, M.A. Giaveno, E.R. Donati, First prokaryotic biodiversity assessment using molecular techniques of an acidic river in Neuquén, Argentina *Microbial Ecology* **2012**, 64, 91-104.
- [12] M.S. Urbietta, E.R. Donati, K.-G. Chan, S. Shahar, L.L. Sin, K.M. Goh, Thermophiles in the genomic era: Biodiversity, science, and applications, *Biotechnology Advances* **2015**, en prensa.

Uso de Enzimas en la Producción del Vino: Revisión

F. Vicente, M. Giraud, D. Scollo

Las enzimas juegan un rol importante en la producción del vino ya que están naturalmente en las uvas pero también pueden provenir de las levaduras, hongos y bacterias. El elaborador de esta bebida puede, por lo tanto, aumentar la acción de estas enzimas endógenas usando enzimas exógenas comerciales. La aplicación de las enzimas industriales en la industria vitivinícola es una práctica común. Las enzimas pectinasas han sido usadas a partir de 1947 para aumentar los rindes en jugos, velocidad de filtración y de sedimentación y clarificación de los vinos [1]-[4]. Se ha avanzado mucho en la naturaleza y estructura química de las macromoléculas encontradas en los mostos y vinos y ello operó positivamente sobre las posibilidades del uso de enzimas. Se

Universidad Nacional de Lanús,
Carrera de Ciencia y Tecnología de
los Alimentos.

29 de Septiembre 3901, Remedios de
Escalada, Lanús, Provincia de Buenos
Aires, Argentina. 054-11-6322-9200
int. 105

remarca que en la actualidad los cambios obtenidos por los tratamientos enzimáticos afectan no solamente las operaciones de clarificación y filtración sino también a la extracción y estabilización tanto de los vinos blancos como de los tintos, y ello se ve reflejado en el aumento de la producción de compuestos aromáticos y en el control de las bacterias [5]. Las enzimas comerciales más ampliamente usadas son pectinasas, glucanasas y glucoxidasas pero actualmente hay otras que deben ser consideradas: las lisozimas y las ureasas.

Las enzimas usadas en enología son producidas por fermentación de microorganismos seleccionados. Los hongos crecen en un medio generalmente con azúcar como fuente carbonada y ellos son por lo tanto estimulados a producir las enzimas deseadas siempre y cuando haya una elección correcta del sustrato. Los métodos más comúnmente usados son el cultivo en medios sumergidos. Se obtienen preparaciones enzimáticas con

distintas actividades, las que pueden ser purificadas por filtración, ultrafiltración, concentración, precipitación y secado y su estado físico puede ser tanto líquido como sólido.

Se ha definido que las preparaciones comerciales enzimáticas son GRAS (en general reconocidas como seguras) y entonces podrán ser usadas en la producción vitivinícola. También están descritas en el Internacional Enological Codex/2010.

PECTINASAS

La piel de la uva (hollejo) y las paredes celulares de la pulpa tienen una composición altamente compleja que contiene polisacáridos y compuestos fenólicos y proteínas estabilizadas por uniones iónicas y covalentes. Hemicelulosa, pectinas y proteínas estructurales están interconectadas con la red de microfibrillas de celulosa que es el esqueleto de las paredes celulares. En las paredes celulares de la uva, el contenido

de celulosa y pectina llega hasta el 30-40% de los compuestos polisacáridos de la pared celular.

Los distintos componentes se observan en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición de los azúcares en las paredes celulares del hollejo de la uva

Componente	Porcentaje
Pectinas (como ácidos urónicos)	34
Glucosa celulósica	28
Arabinosa	13
Glucosa no celulósica	7
Galactosa	6
Xilosa	5
Ramnosa	4
Manosa	2
Mucosa	1

Las enzimas involucradas en la hidrólisis de las paredes celulares de la fruta son principalmente pectinasas, celulasas y hemicelulasas, las que actúan en conjunto. La degradación de la pectina requiere la acción conjunta de varias enzimas que pueden ser clasificadas en dos grandes grupos: metilesterasas (eliminan los grupos metoxilos de la pectina) y depolimerasas (hidrolasas y liasas), que cortan las uniones entre las unidades del ácido poligalacturónico. Las pectinmetilesterasa cataliza la demetilesterificación de las unidades de ácido galacturónico de la pectina, generando grupos carboxilos libres y liberando protones. La pectina demetilesterificada puede degradarse por glucosidasas. La poligaracturonasa cataliza el corte hidrolít-

ico de las uniones β -1,4 del ácido pectico. Las liasas cortan los enlaces β -glucosídicos dando productos insaturados.

CÓMO MEJORAR LOS RENDIMIENTOS DE KILOGRAMOS DE UVA A LITROS DE MOSTO

Uno de los primeros usos de las enzimas fue incrementar el rendimiento durante las operaciones de prensado. El trapiche es un aparato usado para extraer mosto o vino a partir de uvas rotas durante el procesado. Hay diferentes calidades de prensas y todas ellas pueden producir fracciones de mostos o vinos de distintas propiedades fisicoquímicas y calidades. Cada modelo de prensa ejerce una

presión controlada para liberar ya

sea el mosto o vino parcialmente fermentado. En general todas ellas trabajan a temperatura ambiente. Hay filtros verticales, horizontales, etc.

La degradación de las paredes celulares de las células de la uva mediante la enzima pectinasa permite una mayor difusión de los compuestos localizados adentro de las vacuolas, facilitando así una mejor extracción del mosto durante el prensado.

Algunos estudios [6] [7] mostraron que el uso de enzimas pectinasas para mejorar el rinde de los mostos fue más efectivo en vinos blancos y rosados y no tanto en los vinos tintos. En los últimos es necesario que el hollejo entre en contacto con el mosto para extraer los polifenoles y otras moléculas presentes en el mismo. Cuando la maceración avanza, la presencia de etanol también participa en la degradación de las

paredes celulares de la uva, haciendo que el efecto de las enzimas sobre los rendimientos sea menos importante.

CLARIFICACIÓN Y FILTRABILIDAD DE MOSTOS Y VINOS

Durante la elaboración de los vinos blancos y rosados, después del prensado, el mosto es rico en partículas sólidas cargadas positivamente ya que hay proteínas que están debajo del punto isoeléctrico (pH del vino 3,2-4,8). Las moléculas de pectinas cargadas negativamente forman una capa protectora alrededor de las partículas sólidas cargadas positivamente manteniéndolas en suspensión. Una excesiva turbidez en los mostos lleva a un aroma herbáceo del vino, a la aparición de off-flavor azufrados y a un alto contenido en alcohol isoamílico [8] (Nota: el alcohol isoamílico proviene básicamente del metabolismo del aminoácido leucina). De allí que la clarificación deba realizarse para mejorar la calidad de ambos vinos. De todos modos, una cierta cantidad de partículas suspendidas de la uva es necesaria durante la fermentación para que se produzcan ésteres. En el caso de que la clarificación sea excesiva, la fermentación se hace dificultosa y el flavor obtenido del vino será pobre [9].

La clarificación involucra sólo aspectos físicos para remover partículas suspendidas^[10]. Para acelerar el proceso se usan algunos agentes para eliminar los agregados sólidos formados que tardarían en separarse. Son la bentonita, polivinilpirrolidona (PVP), etc.

Conjuntamente con los defecantes anteriores se usan enzimas pectinasas que rompen la molécula de pectina en componentes menores de modo que el particulado sólido positivamente cargado pueda interactuar con los mismos. Se obtiene un agregado de proteínas cargadas positivamente con taninos, pectinas y clarificantes cargadas negativamente lo que permite la floculación de la turbidez y la consiguiente clarificación del mosto.

Las enzimas usadas son enzimas comerciales y ellas son: las pectinliasas (PL), las pectinmetilesterasas (PME) y las poligalacturonasas (PG). La clarificación enzimática actúa sobre las pectinas solubles (en general homogalacturonanos) de la pulpa de las uvas: cronológicamente hay una desestabilización de la turbidez por PL lo que lleva a una fuerte caída de la viscosidad. PG empieza a activarse sólo después de la acción de PME. Debido a su alto peso molecular, PG no puede hidrolizar a la pectina de alto

metoxilo por incompatibilidad estérica. PME corta los metilos del ácido poligalacturónico y la pectina se transforma en pectatos (carga negativa). Al eliminar los metilos, PL es incapaz de reconocer su sustrato. En este momento, la hidrólisis de la pectina es debida principalmente a la acción de PG. El siguiente paso es la floculación de la turbidez, la que está compuesta de proteínas positivamente cargadas unidas a hemicelulosas rodeadas por pectinas cargadas negativamente.

Las enzimas pectolíticas pueden ser utilizadas también después de la fermentación. La filtración es usada para producir vinos claros de excelente calidad visual, algo tan importante en los vinos blancos y rosados, y en muchos casos para obtener vinos libres de microbios en el momento del embotellamiento. Esto último se consigue por ultrafiltración. Se usan tres tipos de filtración: la filtración convencional que elimina partículas por debajo de 1 μm , la microfiltración (1-0,1 μm) y la ultrafiltración (0,25 μm). Un exceso de coloides es capaz de impedir la filtración. Si estas enzimas se agregan antes de la filtración, su concentración deberá ajustarse para permitir el efecto inhibitorio del alcohol sobre la pectinasa [11]. Los efectos de las enzimas son evidentes durante el filtrado del vino ya que se precisa menos material

filtrante, se pierde menos vino y se usa menor tiempo de filtrado [2].

El uso de preparaciones de pectinasas puede también ser necesario para los vinos tintos en donde hubo exceso de sol durante la maduración de la uva ya que ese exceso puede producir una inactividad de las enzimas naturalmente presentes en las uvas y un aumento en el contenido de pectinas del mosto [12] [13]. En este caso, se precisa una preparación muy concentrada de enzimas pectolíticas para clarificar vinos y mostos.

MACERACIÓN DE LAS UVAS EN LA VINIFICACIÓN DE LOS TINTOS

Durante la elaboración del vino, las paredes celulares del hollejo de las uvas forman una barrera que impide la difusión de los componentes que son tan importantes para el aroma y el color del producto final. El color del vino tinto es debido fundamentalmente a las antocianinas y a los taninos presentes en el hollejo. Las primeras están localizadas en las vacuolas de la pared celular y son transferidas desde el hollejo al mosto/ vino durante la maceración. Los segundos se encuentran en las semillas y en los hollejos y se presentan libres en las vacuolas o unidos a la pared celular.

Se ha observado que el contenido de antocianina de un cultivo dado

no siempre está correlacionado con la concentración del pigmento en el vino obtenido sino que algunos varietales tienen mayor dificultad en liberarlos, reteniéndolos en el hollejo después de la maceración^[14]. Se ha encontrado una cierta correlación entre las características de las paredes celulares y la facilidad de extracción de las antocianinas [15].

La extracción de estos pigmentos durante la maceración requiere que la lamela media rica en pectinas tiene que ser degradada para liberar las células y de esta manera las paredes celulares se rompen permitiendo que el contenido de las vacuolas se vierta o difunda al vino [16]. La Figura 1 muestra como la enzima actúa sobre el hollejo.

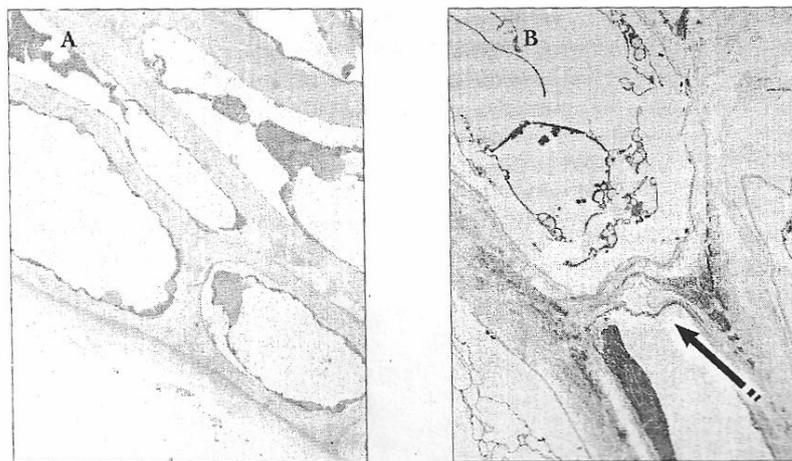


Figura 1: Efecto del ataque de la enzima comercial sobre la estructura de la pared celular del hollejo: A: uvas control; B: usando una preparación comercial de enzima.

Además de las pectinasas, las preparaciones comerciales usadas durante la maceración tienen otras enzimas que pueden ayudar a disgregar las paredes celulares. Ellas son celulasas y hemicelulasas (xilanasas y galactanasas) las que servirán para aumentar efectivamente el color del vino tinto [17] liberando taninos unidos a las paredes celulares^[18].

El uso de enzimas pectolíticas exógenas, que es un mix de las mencionadas, puede ayudar a la disgregación de la estructura de los polisacáridos presentes en la pared celular, tal como se observa en la Figura 1., lo que facilita la extracción de los polifenoles presentes [19][20][21] siendo ello una práctica enológica comúnmente utilizada. Enzimas de maceración no solo

afectan el color del vino sino que modifican su estabilidad, sabor y la estructura de los vinos tintos aumentando la sensación en la boca [22].

Teniendo en cuenta el *claim* relativo a que las enzimas de maceración pueden mejorar el color del vino, numerosos autores han investigado el fenómeno [14][22]-[32]. De todos modos se obtuvieron resultados contradictorios en relación a su efectividad los que pueden ser atribuidos a las diferentes actividades de las preparaciones comerciales, a la presencia de reacciones colaterales entre las preparaciones enzimáticas (tales como la β -glucosidasa o cinamilesterasa) o los diferentes varietales estudiados. Algunos estudios han remarcado el aumento sustancial del color de los vinos, la estabilidad y las propiedades sensoriales usando enzimas de maceración [14][16][29] mientras que otros autores informaron de efectos muy limitados [26][30].

Se encuentran en el mercado diferentes preparaciones enzimáticas que son en general una mezcla de pectinasas, celulasas y/o hemicelulasas, las que se agregan al mosto justo antes de la filtración, con dosis muy distintas, en general de 2-5 gramos/HL, aunque la dosis correcta dependa de la concentración de la preparación, el pH del mosto y la temperatura. El pH óptimo de las pectinasas es

cercano a 4,5 y a mayor pH habrá mayor actividad. Cuando el mismo baja a 3,2 habrá menor actividad, por lo tanto habrá que aumentar la concentración de las enzimas. Temperaturas debajo de 15 °C reducirán la actividad de la enzima y entonces habrá que actuar como se dijo previamente. El espectro enzimático de cada preparación dependerá de los microorganismos productores de las mismas y de las condiciones de producción.

Ya que el color de los vinos tintos es un parámetro importante de calidad, se deberá tener en cuenta el efecto de las enzimas para cada varietal, el grado de madurez en el momento de la cosecha, las condiciones de la vinificación (en general el tiempo de maceración y la temperatura). Por ejemplo Romero-Cascales [14] informaron sobre el efecto de

las preparaciones comerciales (Figura 2) en el color del vino a diferentes tiempos de maceración (5, 10 y 15 días). Los resultados obtenidos sugieren que el uso de enzimas sería una buena herramienta para acortar los tiempos de maceración de los vinos: a los 3 días habrá una total extracción de los compuestos fenólicos, mientras que vinos producidos sin el agregado de enzimas demoran más. Adicionalmente, las características cromáticas obtenidas fueron mejores, se mantiene por más tiempo el color, etc.

El efecto del grado de maduración de la uva sobre la efectividad de la enzima fue estudiado por Ortega-Regules *et al* [31] mostrando que la cantidad de material de pared celular fue superior en las uvas al comienzo del proceso de ripening, previo a

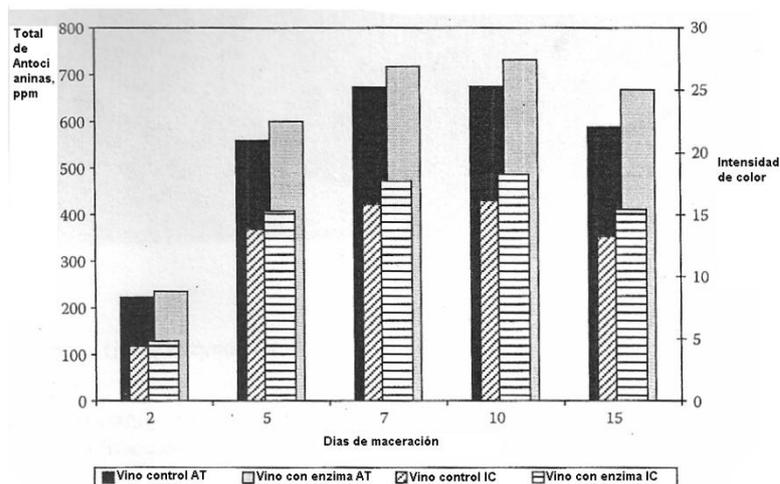


Figura 2: Evolución de las antocianinas totales (AT) y de la intensidad de color (IC) en vinos control y en tratados con enzima, durante 15 días de maceración.

la maduración completa.

Teniendo en cuentas esta afirmación, el uso de enzimas de maceración puede ser un tema interesante en la vinificación de uvas no del todo maduras ya que ello podría ayudar en la disgregación de la pared y una mejor extracción de los compuestos fenólicos que deben formar parte del mosto.

Además, las preparaciones de pectinasas pueden contener algunas actividades enzimáticas colaterales que podrían ser beneficiosas o no sobre la calidad del vino.

Beta-GLUCOSIDASAS

El aroma de los vinos, un parámetro sensorial muy importante, está compuesto por una gran variedad de compuestos con diferentes propiedades aromáticas. Han sido identificados más de 800 compuestos volátiles en el vino. Además de ellos, hay compuestos volátiles que provienen de las frutas que están localizados en el interior de las células del hollejo y en menores concentraciones en la pulpa y el jugo [32]. En las uvas, aparte de los compuestos del flavor libres, una gran parte de los mismos están acumulados en los compuestos no volátiles y sin flavor conocidos como precursores glucosídicos del aroma, los que fueron identificados por Bayonove *et al.*

[33] en el varietal Muscat (ver figura 3).

La parte aglicona de los

aromáticos. Después de una hidrólisis ácida, los

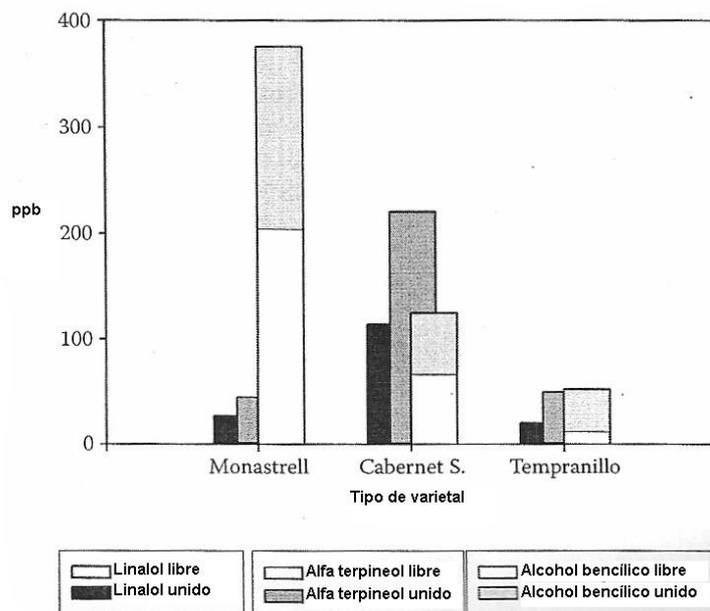


Figura 3: Compuestos volátiles libres y unidos en distintos vinos

glucósidos está compuesta por monoterpenos, norisoprenoides C13, derivados del benceno y alcoholes alifáticos de cadena larga. La parte azucarada es glucosa o disacáridos [34]. En *Vitis vinifera* hay muchos diglucósidos, lo que significa que los compuestos aromáticos están unidos a glucosa y a otros residuos de carbohidratos como arabinosa, ramnosa o apiosa. Por acción de exoglucosidasas se rompen los enlaces inter-azúcares, lo que lleva a liberarlos conjuntamente con el β-glucósido el que, finalmente, libera sus componentes aglicona y glucosa. Está perfectamente establecido que los componentes glucosídicos forman los compuestos

compuestos no volátiles sin aroma dan una serie de compuestos volátiles con olor durante el proceso de obtención del vino o durante su maduración [35].

Las uvas contienen glucosidasas capaces de liberar compuestos aromáticos a partir de sus precursores no aromáticos. De todos modos, esas enzimas no son muy eficientes durante la vinificación principalmente porque su pH óptimo (5) no coincide con el pH del mosto (3,2-4,8). Ciertas levaduras ya sean *Sacchamomyces* y no *Sacharomyces* también tienen actividad glucosidásica pero sus condiciones óptimas (pH 5) tampoco coinciden con el mosto[36] y por lo tanto no son

liberadas al medio [37]. Sus actividades son fuertemente inhibidas por el etanol [35] y sus efectividades podrían estar restringidas en la primera parte del proceso de vinificación cuando no hay aún etanol.

Recientemente la atención se ha enfocado hacia las bacterias lácticas involucradas en la fermentación secundaria o maloláctica, las que poseen actividad glucosidásica [38] [39]: los cambios en el contenido de glucósido de los vinos Tanat durante dicha fermentación indican la existencia de esta actividad en cepas de *Oenococcus oenus*, las que están disponibles para actuar sobre los glucósidos extraídos en un varietal altamente aromático como es el Moscat [40] o sobre el varietal no aromático Chardonnay [41].

Debido al efecto limitado de las glucosidasas sobre las uvas y el *Saccharomyces cerevisiae* en la producción de vino, una gran parte de los glucósidos presentes queda en los vinos jóvenes. Con relación a la producción industrial, la aplicación más común son las preparaciones comerciales de *Aspergillus niger* que contienen exoglucosidasas y β -glucosidasas de muy buena estabilidad en el pH ácido del vino, contrariamente a las enzimas presentes en el *S. cerevisiae*. Pero la actividad de la β -glucosidasa fúngica está parcialmente inhibida por glucosa.

Por esta razón, las enzimas fúngicas debieran ser usadas al final de la vinificación. Otro punto de interés es que las glucosidasas fúngicas también contienen 4 enzimas que actúan para completar la liberación de la aglicona. Ellas son glucosidasa, arabinosidasa, ramnosidasa y apiosidasa [35]. La acción enzimática deberá detenerse después de 1 a 4 meses dependiendo del efecto que se desee. Las enzimas podrían eliminarse con bentonita.

Actualmente, una de las opciones más comunes en la aplicación de β -glucosidasas es usar preparaciones de pectinasa comercial a partir del *Aspergillus* con β -glucosidasa con acción colateral. Esto podría ser interesante para liberar los compuestos aromáticos del vino pero sería un problema la estabilidad del color en los vinos tintos ya que esta actividad podría afectar las moléculas de las antocianinas porque se obtienen antocianinas inestables. Esto es común en la mayoría de las preparaciones de pectinasas y por lo tanto no deseable en la producción de los vinos tintos.

PRESENCIA DE LA CINAMILESTERASA EN LAS PREPARACIONES ENZIMÁTICAS

Esta enzima está presente en algunas preparaciones de

pectinasas impuras junto con la cinamildecarboxilasa, ambas producidas por cepas de ciertas levaduras. Ambas son responsables de producir vinil-fenoles volátiles y vinilguayacol, ambos causantes del off-flavor en vinos [42].

El problema puede ser bien resuelto en los vinos blancos si se usaran pectinasas puras.

El problema es distinto para los vinos tintos ya que la enzima producida por *S. cerevisiae* es inhibida por los compuestos fenólicos presentes. Pero estos vinos pueden estar contaminados por otras levaduras como las *Brettanomyces* (sensible al SO_2 y productora de off-flavor), las que también contienen dicha enzima y entonces dará fenoles vinílicos. Además, adicionalmente, *Brettanomyces* también contiene la enzima vinilfenolreductasa que convierte los fenoles vinílicos en fenoles etílicos, todos ellos componentes del off-flavor.

Debido a su menor pH y alto contenido en SO_2 , los *Brettanomyces* no se encuentran en los vinos blancos ni en los vinos tintos.

GLUCANASAS

Estas enzimas son usadas en la elaboración del vino para evitar los problemas causados por la presencia de glucanos durante la clarificación y filtración que aparecen en vinos infectados por

Botrytis cinerea, especialmente en vinos blancos dulces. Este fue su primer uso industrial.

Los glucanos son polisacáridos, más específicamente polímeros de glucosa, que existen en las paredes celulares de varias levaduras, hongos, bacterias, frutas y algas [40], [43]-[46]. Los glucanos presentes en mostos y vinos son en general de origen microbiano ya sea *S. cerevisiae*, *Pediococcus dammosus*, *Botrytis cinerea*, etc. y aparecen en vinos procesados a destiempo.

Al igual que las pectinas, los glucanos presentes en mostos y vinos de uvas botrizadas pueden prevenir la sedimentación natural de las partículas turbias y ello puede producir suciedad prematura en los filtros durante el filtrado. La bentonita o la centrifugación, son usadas para acelerar la sedimentación, y no son aconsejables para resolver este problema ya que los glucanos no son eliminados. Los problemas de la filtración ocurren solamente en presencia de alcohol de modo que esta situación relacionada a la presencia de glucanos por *Botrytis cinerea* es menos severa en los jugos de uva [3]. Los glucanos de este origen son de alto peso molecular (800.000 Da) y solo pueden ser hidrolizados por β -glucanasas que liberan glucosa y gentiobiosa [47].

Las glucanasas, clasificadas como endo y exoglucanasas, actúan sinérgicamente en la hidrólisis de las uniones β -

glucosídicas de las cadenas de β -glucano liberando glucosa y oligosacáridos.

El alcohol pareciera actuar como un factor de agregación, induciendo algún tipo de polimerización de las moléculas de glucano y de este modo reduce la velocidad de filtración. Los problemas de filtración aumentan exponencialmente a medida que el contenido alcohólico aumenta en el vino [47]. Por lo tanto, los mayores problemas se presentan al final de la fermentación alcohólica. Las enzimas glucanasas pueden ser aplicadas a mostos antes de la fermentación o al vino.

Las β -glucanasas comerciales que están autorizadas en esta industria son las producidas por las algunas especies no patógenas de *Trichoderma* (por ej. *T. harzianus* y *reesei*). Estas son una mezcla de endo y exo- β -1-3-glucanasas que pueden contener hemicelulasas y celulasas secundariamente. Estas enzimas presentan buena actividad en las condiciones de vinificación [48].

El otro uso de las β -glucanasas está en la maduración en toneles de los vinos, especialmente los blancos, de los vinos espumantes (Champagne, Cava) y de los vinos florales envejecidos biológicamente producidos por levaduras [49]. Durante el envejecimiento en cavas, los vinos aumentan sus compuestos volátiles aromáticos, sus compuestos fenólicos son

protegidos de la oxidación por la naturaleza reductora de la madera y sus densidades aumentan porque se liberan componentes de alto peso molecular a partir de las paredes celulares de las levaduras muertas [50][51]. En estos últimos años, las técnicas de elaboración han sido usadas por muchas bodegas productoras de vino tinto ya que se obtiene una buena calidad del producto final, mejor estructura, perfil aromático y estabilidad del color. Las manoproteínas liberadas durante la autólisis de las levaduras son responsables del aumento de la calidad del vino ya que ellas participan en los procesos tales como la prevención de la precipitación del tartrato ácido de potasio o Chemor tártaro^{[52][53]} la prevención de la precipitación de proteínas [54]-[57]; estabilización del aroma [52]; las interacciones con los compuestos fenólicos [58][59] lo que llevan a disminuir la astringencia, aumentar la sensación bucal y aumentar la estabilidad del color.

Durante el envejecimiento en barriles comienza la autólisis de las levaduras. Esto involucra la hidrólisis de las paredes celulares por la enzima β -1,3-glucanasa [54] y la liberación de manoproteínas al medio. La levadura produce dicha enzima que es activa en la biomasa y puede ser secretada al medio. Seleccionando cepas que tengan autólisis rápida o que aceleren este efecto con la adición de

exoglucanasas, se acortaran los tiempos de madurado y se obtendrá un producto con más estructura y estabilidad [60]-[62].

UREASAS

El carbamato de etilo es un compuesto naturalmente presente en todos los alimentos fermentados y bebidas. Durante la fermentación, en la fase de crecimiento aeróbico rápido de la levadura, el aminoácido arginina (eventualmente urea [63][64]) presente en el mosto (recordar que las levaduras contienen 23-25 % MS de aminoácidos totales, destacándose arginina con un 2,3 % MS) es transformado por el microorganismo en citrulina que se acumula dentro de la levadura. Ello es posible ya que partiendo del nitrógeno imínico del aminoácido, una transaminasa lo cambia por un carbonilo (citrulina). Cuando este último alcanza una concentración crítica, es liberado. Las bacterias ácido lácticas lo hidrolizan formando ácido carbámico que pasa al medio [65]. En presencia del etanol producido se origina el carbamato de etilo que tiene actividad carcinogénica potencial cuando se presenta en dosis alta, de allí el gran interés en reducir su concentración en los alimentos.

La mayoría de las ureasas presentan un pH óptimo de 6-7 y ello no está permitido en vinos.

Se ha encontrado una ureasa con un pH óptimo de 2,4, próxima al vino, a partir de *Lactobacillus sp*^[66]. La ureasa del *Lactobacillus fermentum* fue parcialmente purificada y llamada ureasa ácida por Takebe et al [67]. La enzima es aplicable para eliminar la urea de los alimentos fermentados y su uso ha sido aceptado por la Internacional Office of the Vine and Wine que especifica que deberá obtenerse del *L. fermentum* de un modo sintético. Cuando la misma ha finalizado, el cultivo es filtrado y lavado con agua y las células son destruidas en alcohol 50 %. La suspensión se liofiliza o seca por pulverización. La preparación consta de un polvo de células muertas conteniendo las enzimas. La ureasa puede usarse en vinos que contienen más de 3 ppm de urea. Cuando su concentración disminuye, el vino deberá filtrarse.

LISOZIMA

Es una enzima que se encuentra en las lágrimas, secreciones nasales y en los huevos de las aves. Ha sido usada durante años como biopreservante en el procesado y conservación de los quesos duros [68]. El uso de la enzima en la industria vinica fue aprobado por OIV en 1994 con un valor máximo de 500 ppm. La lisozima es una hidrolasa [69] que corta los peptidoglucanos en la pared celular y lleva a la fractura

de la membrana celular por lisis, después de la cual ocurre un fino sedimento. Esta enzima ataca las paredes celulares de las bacterias Gram (+) por ejemplo las bacterias lácticas pero sin afectar las Gram (-).

El uso principal de la enzima en esta industria es prevenir o retardar la fermentación maloláctica y disminuir la cantidad de SO₂ agregado al mosto de vino (operación denominada como encabezado). A veces, los bodegueros quieren prevenir o detener la fermentación secundaria completamente. Hay casos en la vinificación de los tintos donde la fermentación maloláctica ocurre tempranamente y entonces la contaminación con las bacterias lácticas puede ocurrir y allí se usa la lisozima. El uso de la enzima permite anular la picadura láctica producida por las bacterias lácticas al fermentar los azúcares (obtención de ácido láctico). La inhibición de la fermentación maloláctica por adición de lisozima al mosto o al vino ha sido investigada por numerosos autores [70]-[72].

Se debe considerar también que la formación de complejos entre lisozima y los polisacáridos aumenta sustancialmente la cantidad de espuma. Marchal et al [69] observaron este comportamiento en un vino tipo champagne al añadir esta enzima al mosto y al vino antes y

después del tratamiento con bentonita y carbón. Notó que la enzima tiene un efecto protector sobre el espumado cuando se agrega antes de la bentonita y además que se recupera la espuma correcta, inclusive si el tratamiento de la desproteinización fue severo. De todos modos, el efecto fue menor después del tratamiento con carbón, probablemente por una baja adsorción proteica.

Gerbeaux et al [70] experimentaron para evaluar la habilidad de la enzima para suprimir la formación de ácido

acético y de aminos biogénicas en el vino contaminado con microorganismos. La adición de 250 ppm a los vinos tintos, después de la fermentación secundaria, logra estabilizar la contaminación de las bacterias lácticas.

Gao et al [73] investigaron la eficiencia de la enzima en el control de la producción de histamina por contaminación bacteriana durante el procesado: cuando fue usado preventivamente al comienzo de la fermentación alcohólica, la enzima inhibe el crecimiento de la

contaminación de las bacterias lácticas y entonces previene la formación de histamina por estas bacterias.

La acción de esta enzima deberá detenerse agregando bentonita o ácido metatartárico. Si no fuera eliminada, habrá inducción de precipitados durante el envejecimiento por inestabilidad de las proteínas.

CONCLUSIONES

Las enzimas comerciales son ampliamente usadas en la industria vínica (Tabla 2).

Tabla 2: Usos comerciales de las enzimas

Objetivo	Enzima	Momento de aplicación	Tiempo de contacto aproximado
Clarificación	Pectinasas	Mostos blancos y rosados: clarificación antes de fermentación alcohólica	1 día
Ídem	Ídem	Clarificación de vinos blancos y rosados: antes de la finalización y embotellado	1-8 días
Ídem	Ídem	Clarificación de vinos tintos antes del finalizado y embotellado	5-20 días
Maceración	Pectinasas	Durante el llenado del tanque de maceración y después del trapichado	3-8 días
Maduración	Pectinasas/ glucanasas	Al final de la fermentación alcohólica	6 semanas
Filtración	Pectinasas/ glucanasas	Antes de la estabilización y finalización	3-20 días
Incrementar el	β -glucosidasas	Al final de la fermentación	3 semanas

aroma		alcohólica	
Eliminación de urea	Ureasa	Al final de la fermentación alcohólica	2 semanas
Eliminación de bacterias	Lisozima	Antes del ataque de la fermentación maloláctica	Su efecto puede demorar varios meses en vinos con taninos bajos. Eliminar con bentonita
Ídem	Ídem	Después de la fermentación maloláctica en la estabilización de los vinos	

De todos modos, su futuro depende de cuan purificadas se las pueda obtener para que no haya acciones colaterales. Las pectinasas degradan la pectina de las uvas pero introducen cambios composicionales que afectan la calidad del vino desde el punto de vista de la salud (debido a la liberación de metanol) y de las propiedades sensoriales. Efectos colaterales como por ejemplo la presencia de pectinmetilesterasas, β -glucosidasas y cinamilesterasas presenten en algunos productos comerciales pueden formar metanol el que va a ser oxidado en el organismo a componentes tóxicos como formol y ácido fórmico, degradación de antocianinas, la presencia de vinilfenoles y vinilguayacoles (off-flavor) y la oxidación de los glicósidos norisoprenoides originales. Con microorganismos genéticamente modificados se

pueden producir enzimas más puras.

Otros trabajos están orientados a la producción de levaduras que contienen suficientes pectinasas y glucosidasas para actuar en el vino durante la fermentación [74]-[76].

REFERENCIAS

[1] Ough, C. S. y E. A. Crowell., *American Journal of Enology y Viticulture* **30** (1979): 22-27.
 [2] (a) Brown, M. R. y Ough C., *American Journal of Enology and Viticulture* **32** (1981) 272-276; (b) Felix, R., y J.-C. Villettaz. Wine. In *Industrial Enzymology: The applications of enzymes in industry*, eds. T. Godfrey y J. Reichelt, 410-421. New York: The Nature Press, 1983.
 [3] Villettaz, J.-C., D. Steiner, y H. Trogus.. The use of a beta-glucanase as an enzyme in wine clarification y filtration. *American*

Journal Enology y Viticulture **35** (1984) 253-256.

[4] Capdeboscq, V., P. Leske, y N. Bruer. *Australian Grapegrower and Winemaker*, 366 A: (1994) 146-150.

[5] Canal-Llaubères, R. M.. Enzymes in winemaking. In *Wine microbiology and biotechnology*, ed. G. H. Fleet, 477-506.

Philadelphia: Hardwood Academic, 1993

[6] Ough, C. S. y H. W. Berg., *American Journal of Enology y Viticulture* **25** (1974) 108-211.

[7] Ough, C. S., A. Noble, y D. Temple., *American Journal of Enology y Viticulture* **26** (1975) 195-200.

[8] Armada, L., y E. Falqué. *European Food Research and Technology* **225** (2007) 553-558.

[9] Ferrando, M., C. Güell, y F. López., *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **46** (1998) 1523-1528.

- [10] Jackson, R. *Wine Science: Principles, Practice y Perception*. San Diego, CA: Academic Press. 2000.
- [11] Kashyap, D. R., P. K. Vohra, S. Chopra, y R. Tewari. *Bioresource Technology* **77** (2001) 215-227.
- [12] Mourgues, J. y P. Bénard, *Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture de France* **66** (1980) 823-827
- [13] Doco, T., P. Williams y V. Cheynier., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **55** (2007) 6643-6649.
- [14] Romero-Cascales, I., Extracción de compuestos fenólicos de la uva al vino. Papel de los enzimas de maceración. (Phenolic compound extraction from grapes to wine. Role of maceration enzymes.) Ph.D. thesis. University of Murcia, Spain, 2008.
- [15] Ortega-Regules, A. E., I. Romero-Cascales, J. M. Ros-García, J. M. López-Roca, y E. Gómez-Plaza. 2006. A first approach towards the relationship between grape skin cell-wall composition and anthocyanin extractability. *Analytica Chimica Acta* **563**: 26-32.
- [16] Barnavon, L., T. Doco, N. Terrier, A. Ageorges, C. Romieu, y P. Pellerin. *Plant Physiology y Biochemistry* **38** (2000) 289-300.
- [17] Gump, B. H., y K. G. Halght. *Cati publication 950901*, Viticulture y Enology Research Centre, California State University, Fresno. 1995
- [18] Amrani Joutei, K., F. Ouazzani Chahdi, D. Bouya, C. Saucier, y Y. Glories. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, **37** (2003) 23-30.
- [19] Parley, A. *The effect of pre-fermentation enzyme maceration on extraction and color stability in Pinot noir wine*. Master's thesis, University of Lincoln, Lincoln, New Zealand. 1997.
- [20] Gil, J. V., y S. Valles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49** (2001) 5515-5523.
- [21] Clare, S., G. Skurray, y L. Theaud. *The Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker*, **456** (2002) 29-35.
- [22] Canal-Llaubères, R. M. y Pouns, J., *Revue des Œnologues*, **104** (2002) 29-31
- [23] Watson, B., N. Goldberg, H. P. Chen, y M. McDaniel. In: *2nd Joint Burgundy-California-Oregon Winemaking Symposium*, ed. C. Butzke, 36-44. Davis, CA: American Vineyard Foundation. (1999).
- [24] Pardo, F., R. Salinas, G. Alonso, G. Navarro, y M. D. Huerta. *Food Chemistry*, **67** (1999) 135-142.
- [25] Delteil, D, Effet d'une preparation enzymatique sur l'évolution du profil polyphénolique et sensoriel d'un vin rouge de Mourvèdre. (Effect of an enzymatic preparation on the evolution of the polyphenol y sensory profile of a Monastrell red wine.) *25^{ème} Congrès Mondial de la Vigne et du Vin OIV*, Paris, France. (2000)
- [26] Zimman, A., W. Joslin, M. Lyon, J. Meier, y A. Waterhouse. *American Journal of Enology y Viticulture* **53** (2002) 93-98.
- [27] Revilla, I. y M. L. González-San José. *International Journal of Food Science y Technology* **38** (2003) 29-36.
- [28] (a) Bautista-Ortín, A. B., J. I. Fernández-Fernández, J. M. López-Roca, y E. Gómez-Plaza. *Food Science y Technology International*, **10** (2004) 287-295. (b) *ibid International Journal of Food Science and Technology*, **40** (2005) 867-878 (c) *ibid, Journal of Food Composition and Analysis*, **20** (2007) 546-552. (d) Kelebek, H., A. Canbas, T. Cabaroglu, y S. Selli, *Food Chemistry* **105** (2007) 334-339.
- [29] Álvarez, I., J. L. Aleixandre, M. J. García, y V. Lizama. *Analytica Chimica Acta* **563** (2005). 109-115.
- [30] Sacchi, K., L. Bisson, y D. O. Adams. *American Journal of Enology y Viticulture* **56** (2005) 197-206.
- [31] Ortega-Regules, A., J. Ros-García, A. B. Bautista-Ortín, J. M. López-Roca, y E. Gómez-Plaza, *Journal of the Science of Food y Agriculture* **88** (2008b) 420-428.
- [32] Gómez, E., A. Martínez, y J. Laencina, *Vitis* **33** (1994). 1-4.
- [33] Bayonove, C., Y. Gunata, y R. Cordonnier, *Bulletin de l'O.I.V.* **57** (1984) 741-758.
- [34] Mateo, J. y R. Di Stefano, *Food Microbiology* **14** (1997) 583-591.

- [35] Pogorzelski, E. y A. Wilkowska, *Flavour y Fragrance Journal* **22** (2007) 251-254.
- [36] Hernández, L., J. Espinosa, M. Fernández-González, y A. Briones, *International Journal of Food Microbiology* **80** (2003) 171-176.
- [37] Palmeri, R. y G. Spagna, *Enzyme y Microbiological Technology* **40** (2007) 382-389.
- [38] Aryan, A. P., B. Wilson, C. R. Strauss, y P. J. Williams, *American journal of Enology and Viticulture*, **38** (1987) 182-188.
- [39] Boido, E., A. Lloret, K. Medina, F. Carrau, y E. Dellacassa, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50** (2002) 2344-2349.
- [40] Ugliano, M., A. Genovese, y L. Moio, *Journal of Agricultural y Food Chemistry* **51** (2003) 5073-5078.
- [41] D'Incecco, N., E. J. Bartowsky, S. Kassara, A. Lante, P. Spettoli, y P. A. Henschke, *Food Microbiology* **21** (2004) 257-265.
- [42] Gerbeaux, V., B. Vincent, y A. Bertrand, *American Journal of Enology and Viticulture* **53** (2002) 131-137.
- [43] Volman, J. J., J. D. Ramakers, y J. Plat, *Physiology y Behavior* **94** (2008) 276-284.
- [44] Xu, X., J. Xu, Y. Zhang, y L. Zhang, *Food Hydrocolloid* **22** (2008) 735-741
- [45] Shih, I., B. Chou, C. Chen, J. Wu, y C. H. Shih, *Bioresource Technology* **99**: (2008) 785-793.
- [46] Giraudo M., Vicente F., Scollo D., Ugarte M., Kulhawick D., Fomicz S., Mora V., www.acenologia.com, ACE, *Revista de Enología (España)*, **104**, (2009), pp
- [47] Dubourdieu, D., C. Desplanques, J.-C. Villettaz, y P. Ribèreau-Gayon, *Carbohydrate Research* **144** (1981) 277-287.
- [48] Molina Ubeda, R. Madrid: Mundi Prensa, 2000.
- [49] Ribèreau-Gayon, P., D. Dubourdieu, B. Donèche, y A. Lonvaud. *Traité d'Enologie 1. Microbiologie du vin. Vinifications. (Handbook of Enology 1. Wine microbiology. Vinifications)* Paris. Dunod. 1998a
- [50] Fornairon-Bonnefond, C., y J. M. Salmon, *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **51**(2003) 2584-2590.
- [51] Pérez-Serradilla, J. A., y M. D. Luque de Castro. *Food Chemistry* **111** (2008) 447-456.
- [52] Lubbers, S., B. Leger, C. Charpentier, y M. Feuillat., *Journal International des Science de Vigne et Vin* **27** (1993) 13-22
- [53] Ribèreau-Gayon, P., Y. Glories, A. Maujean, y D. Dubourdieu.. *Traité d'Enologie 2. Chimie du vin. Stabilisation et traitements. (Handbook of Enology 2. Wine chemistry. Stabilization y Treatments.)* Paris : Dunod. 1998b
- [54] Ledoux, V., L. Dulau, y D. Dubourdieu., *Journal International des Science de Vigne et Vin* **26** (1992) 239-251.
- [55] Waters, E., W. Wallace, M. E. Tate, y P. J. Williams. *Journal of Agriculture y Food Chemistry* **41** (1993) 724-730.
- [56] Dupin, I. V. S., V. J. Stockdale, P. J. Williams, G. P. Jones, A. J. Markides, y E. J. Waters. 2002. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **48**: 1086-1095.
- [57] Feulliat, M., D. Peyron, y J. L. Berger.. *Bulletin de l'O.I.V.*, **60** (1987) 227-244.
- [58] Escot, S., M. Feuillat, L. Dulau, y C. Charpentier, *Australian Journal of Grape and Wine Research* **7** (2001)153-159.
- [59] Riou, V., A. Vernhet, T. Doco, y M. Moutounet, *Food Hydrocolloids* **16** (2002) 17-23.
- [60] Charpentier, C., A. M. Dos Santos, y M. Feuillat, *International Journal of Food Microbiology* **96** (2004)253-262.
- [61] Palomero, F., A. Morata, S. Benito, M. C. González, y J. A. Suárez-Lepe, *Food Chemistry* **105** (2007) 838-846.
- [62] Palomero, F., A. Morata, S. Benito, F. Calderón, y J. A. Suárez-Lepe, *Food Chemistry* **112** (2009) 432-441.
- [63] Fidaleo, M., Esti, y M. Moresi, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **54** (2006) 6226-6235.
- [64] Tegmo-Larsson, I. y T. Henick-Kling, *American Journal of Enology y Viticulture* **41** (1990)189-192.
- [65] Scollo D., Vicente F., Giraudo M., Mora V., Kulhawick D., La

- Alimentación Latinoamericana, www.publitech.com.ar (2011)
- [66] Suzuki, K., Y. Benno, S. Mitsuoka, S. Takebe, K. Kobashi, y J. Hase, *Applied Environmental Microbiology*, **37** (1979) 379-382.
- [67] Takebe, S. y K. Kobashi, *Chemical y Pharmaceutical Bulletin* **36** (1988) 693-699.
- [68] Carini, S., G. Mucchetti, y E. Neviani.. *Microbiologie, Aliments, Nutrition*, **3** (1985) 299-320.
- [69] Marchal, R., D. Chaboche, R. Douillard, y P. Jeandet, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50** (2002) 1420-1428.
- [70] Gerbeaux, V., A. Villa, C. Monamy, y A. Bertrand, *American Journal of Enology and Viticulture*, **48** (1997) 49-51.
- [71] Nygaard, M., L. Petersen, E. Pilatte, y G. Lagarde, Prophylactic use of lysozyme to control indigenous lactic acid bacteria Turing alcoholic fermentation. The ASEV 53rd Annual Meeting, Portland, Oregon (2002).
- [72] Green, J. L., B. T. Watson, y M. A. Daeschel, *American Journal of Enology y Viticulture*, **46** (1995) 410.
- [73] Gao, Y., S. Krentz, G. Zhang, S. Darius, J. Power, y G. Lagarde, *Australian Journal of Grape and Wine Research*, **8** (2002) 76-83.
- [74] Blanco, P., C. Sieiro, y T. G. Villa, *FEMS Microbiology Letters* **175** (1999) 1-9.
- [75] Takayanagi, T., T. Uchibori, y K. Yokotsuka. 2001. Characteristics of yeast polygalacturonases induced during fermentation on grape skins. *American Journal of Enology y Viticulture* **52**: 41-44.
- [76] Rodríguez, M. E., C. A. Lopes, M. van Broock, S. Valles, D. Ramón, y A. C. Caballero. *Journal of Applied Microbiology* **96** (2004) 84-95.

SCHOTT Lanza en Argentina la Campaña “Las Normas GMP Salvan Vidas”

Cristian Schmidt

CAMINO A LA CERTIFICACIÓN DE LA NORMA ISO 15378

El aseguramiento de la calidad de los medicamentos es un concepto amplio e integral, que comprende desde investigación y desarrollo, hasta la producción, control de calidad, almacenamiento, distribución, fármaco-vigilancia e información al profesional que prescribe el producto y al paciente que lo consume. Las compañías farmacéuticas necesitan asegurarse de que las auditorías que realizan a sus proveedores cumplen con los requisitos legales.

A la hora de seleccionar un buen proveedor de material de empaque, la industria debe asegurarse que estos, cumplan con los lineamientos de las Buenas Prácticas de

Manufactura. Las Buenas Prácticas de Manufactura (o GPM: Good Manufacturing Practices) describen el proceso de control y aseguramiento de calidad en la producción de medicamentos, productos cosméticos, veterinarios y alimenticios. Además, han sido establecidas como un requisito legal con el fin de garantizar la salud de los consumidores mediante la reducción de riesgos en la industria farmacéutica y alimenticia.

La Norma ISO 15378 es una norma internacional, y la más usada por la industria farmacéutica para auditar a sus proveedores de material de acondicionamiento primario.

SCHOTT Envases Argentina está dando los primeros pasos para obtener la certificación de la norma en cuestión, siendo la única empresa en su rubro en el país en recorrer este camino.

Y como empresa que se dedica a la fabricación de envases primarios para compañías farmacéuticas, cosméticas y veterinarias, solicitamos a

nuestros empleados y visitantes que respeten estas Normas.

Es por esto, que el día 9 de Mayo del corriente se llevó a cabo en nuestra planta ubicada en Munro el lanzamiento oficial de esta Campaña. Durante la misma, nos acompañaron Stefan Bauer (Global Quality Manager), Filipe Merli (Gerente Regional de Calidad Sudamérica), y Carolina Bonells (Jefa de Calidad SCHOTT Envases Argentina), como responsables de la organización de la capacitación a nuestros empleados.

La Campaña “Las Normas GMP Salvan Vidas” hizo hincapié en la responsabilidad de cada uno de los empleados en su labor diario y en la importancia que tenemos como compañía. Todos somos responsables en el proceso productivo por realizar las tareas de manera correcta y así asegurar un producto de alta calidad para la industria. El rigor que aplicamos a la fabricación de nuestros productos es un factor crítico para el éxito de un medicamento.

Director / Gerente General
SCHOTT Envases Argentina S.A.

Para nuestra compañía es indispensable mantener la calidad que nos identifica; es fundamental el concepto de garantía de calidad, y la certificación de esta Norma nos asegura que los productos se fabriquen de forma uniforme y controlada, mediante procedimientos que se ejecutan y exigen con rigor.

La dirección de la empresa es responsable de alcanzar la calidad necesaria y poner en marcha un sistema global que garantice el cumplimiento de las Normas GMP, y esto implica **100% RESPONSABILIDAD.**



Pharmaceutical Systems
SCHOTT Envases Argentina S.A.
 Primera Junta 3181
 (B1605EQU) - Munro - Buenos Aires
 Argentina
 Tel: +54 11 4756 2800
 Fax: +54 11 4756 4245
 ventas.ppl@schott.com
 www.schott.com



100%
Responsabilidad

Premios Nobel de Química y de Física 2015

Comité Editorial

En la edición 2015 de los Premios Nobel de Química, el correspondiente a Química fue otorgado a los investigadores Tomas Lindahl, Paul Modrich y Aziz Sancar por sus contribuciones a la comprensión de los mecanismos de reparación del ADN.

El Prof. Dr. Tomas Lindahl, nació en Estocolmo, Suecia en 1938. Se desempeñó como profesor de Química Medicinal y Fisiología en

la Universidad de Gotemburgo. Es director emérito del grupo de trabajo en las instituciones Francis Crick Institute y del Cancer Research, Clare Hall, Hertfordshire, Inglaterra.

El Prof. Dr. Paul Modrich, nació en los Estados Unidos en 1946. Se desempeña como Investigador del Instituto de Medicina Howard Hughes y como profesor del Departamento de Bioquímica de la Escuela de Medicina de la Universidad de Duke.

Aziz Sancar, nació en Turquía en 1946 y posee nacionalidad norteamericana. Es profesor de Bioquímica y de Biofísica de la Escuela de Medicina de la Universidad de Carolina del Norte, Chapel Hill.

Sus contribuciones abarcaron el estudio de ADN con daño inducido por radiación UV, radicales libres y distintas sustancias cancerígenas, así como cambios espontáneos que ocurren durante la duplicación del mismo ADN, ya que esta



Tomas Lindahl



Paul Modrich



Aziz Sancar

Fotos: A. Mahmoud

biomolécula es copiada en los procesos de división celular millones de veces cada día en un ser humano.

A principios de 1970, el Dr. Lindahl probó que el ADN se degrada a una velocidad incompatible con el desarrollo de la vida en la Tierra. Esta observación le llevó a descubrir el mecanismo de reparación que tiene lugar sobre el ADN dañado. Por su parte el Dr. Sancar comprobó que este mecanismo permite que las células reducen los defectos causados por la radiación UV y por sustancias mutagénicas. Cuando este mecanismo está ausente, el organismo puede desarrollar cáncer de piel cuando se expone a la luz solar. Finalmente, el Dr. Modrich comprobó cómo es el conjunto de procesos que reducen la frecuencia de los errores durante la replicación del ADN.

En sus fundamentos, la Fundación Nobel considera que estas contribuciones serán relevantes en el desarrollo de nuevos tratamientos para combatir el cáncer.

Los Premios Nobel de Física fue otorgados a los investigadores **Takaaki Kajita (Nacido en Japón en 1959, Profesor en la Universidad of Tokio, Kashiwa, Japón) y Arthur B. McDonald (Nacido en Canadá en 1943, y Profesor de la Queen's University,**



Takaaki Kajita

Kingston, Canada) por el descubrimiento de las oscilaciones de los neutrino, demostrando que estos poseen masa.

Una de las teorías de mayor relevancia en el campo de la física es conocida como el Modelo Estándar. Esta teoría ha sido muy exitosa para la descripción de las partículas a nivel fundamental, entre lo que se incluye la observación del bosón de Higgs. Este modelo considera que la propiedad conocida en el lenguaje de los físicos como "sabor = flavour" no oscila pues los neutrinos no poseen masa. El sabor es un número cuántico de las partículas elementales que tiene en cuenta el tipo de interacción que experimentan.

En este modelo, se conocen tres tipo de neutrinos lo que fueron detectados por Kajita en 1998 en



Arthur B. McDonald

las instalaciones subterráneas en Japón conocidas como Super Kamiokande (*Kamioka Neutron Decay Experiment*). Este es un observatorio de neutrinos instalado a 1000 m de profundidad que consta de un pileta construida de acero inoxidable de 50,000 toneladas de agua pura dotado de 11000 fotosensores para detectar la radiación de Cherenkov que resulta de la interacción de neutrinos con agua. En 1998, Kajita estudió neutrinos resultantes de las reacciones entre rayos cósmicos y la atmósfera terrestre. Estos procesos mostraban desviaciones que solo podían ser explicadas si los neutrinos oscilaban entre dos neutrinos diferentes antes de ser detectados. Kajita interpretó estos resultados considerando que estas partículas deberían dotadas de masa. Este resultado está en contradicción con el modelo estándar que considera a estas

partículas como carentes de masa.

A. McDonald, trabajando en el Sudbury Neutrino Observatory, demostró que los neutrones originados en el Sol no desaparecían en su trayectoria hacia la Tierra. De manera similar a lo observado en Japón estos neutrinos oscilaban, de manera que del 100% de los neutrinos producidos en el Sol, solo se detectaba el 33,33% de ellos y la fracción restante tenía una identidad diferente a la esperable teóricamente.

Estos resultados confirman que los neutrinos poseen una masa, que aunque sea muy pequeña no es nula. El Modelo Estándar no es una teoría completa sobre los componentes fundamentales del universo.

Estos investigadores galardonados con el Premio Nobel, han abierto un campo de estudio muy importante en el campo de la física de partículas.



Pharmaceutical Systems
SCHOTT Envases Argentina S.A.
Primera Junta 3181
(B160SEOU) - Munro - Buenos Aires
Argentina
Tel: +54 11 4756 2800
Fax: +54 11 4756 4245
ventas.ppl@schott.com
www.schott.com

SCHOTT
glass made of ideas