

ANALES

ISSN 0365-1185



TOMO 69

BUENOS AIRES

2017

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

TOMO 69

BUENOS AIRES
2017

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

Director
Comisión de Publicaciones de la
Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales:
Dr. Enrique J. Baran, Dr. Roberto J.J. Williams, Dr. Jorge E. Solomin

Lugar y fecha de edición
Buenos Aires, República Argentina, mayo de 2018

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

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

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

SUMARIO

TOMO 69

Año 2017

I. HOMENAJES

- Lucia Tosi: Científica, historiadora de la Ciencia y feminista (homenaje en el Centenario de su nacimiento y a los diez años de su fallecimiento), por *E.J. Baran*.....6
- Alexander Borodin: Músico y científico (homenaje a los 130 años de su fallecimiento), por *E.J. Baran*.....12

II. INCORPORACIONES DE ACADÉMICOS

- Presentación del Dr. Jorge E. Marcovecchio como Académico Correspondiente en Bahía Blanca, por *E.J. Baran*.....23
- Presentación del Dr. Carlos H. Muravchick como Académico Titular, por *R. S. Sánchez-Peña*.....26

III. ENTREGA DE LOS PREMIOS "ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES" - AÑO 2017

- Apertura del acto de entrega de premios, por *R.J.J. Williams*.....29
- Premios ANCEF-2017.....32
- Fase geométrica de qubit superconductores en presencia de ruido externo. Trabajo presentado por *Paula I. Villar* con motivo de recibir el Premio Estímulo ANCEF-2017 en Física.....34
- Una teoría molecular para el autoensamblado de anfifilos. Trabajo Presentado por *Mario Tagliacozzi* con motivo de recibir el Premio Estímulo ANCEF- 2017 en Ciencias Químicas.....45
- Estudios de procedencia de la formación Toro Negro a partir de modas dedríticas y edades de U-Pb en circones dedríticos: Implicancias para la evolución del antepaís fracturado andino (La Rioja). Trabajo presentado por *Patricia L. Ciccioli* con motivo de recibir el Premio Estímulo ANCEF-2017 en Ciencias de la Tierra.....68

IV. COMUNICACIONES DE ACADÉMICOS

- Vanadio: Un nuevo elemento estratégico?, por *E.J. Baran*.....84

V. ENSAYOS DE BECARIOS

- Becarios “*In Libris Carpe Rosam*” (2009-2011).....116

VI. INSTRUCCIONES PARA AUTORES

- Instrucciones para publicar en los ANALES de la ANCEFNI.....118

I

HOMENAJES

LUCÍA TOSI: CIENTÍFICA, HISTORIADORA DE LA CIENCIA Y FEMINISTA

(HOMENAJE EN EL CENTENARIO DE SU NACIMIENTO Y A LOS DIEZ AÑOS DE SU FALLECIMIENTO)

Enrique J. Baran

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

Lucía Tosi fue una química argentina, graduada en la UBA, pero que realizó la mayor parte de actividad científica y académica en el exterior, principalmente en Francia y en Brasil. Fue una mujer con múltiples intereses e inquietudes que en el campo científico abarcaron desde la Electroquímica a la Química Bioinorgánica, incluyen aportes valiosos a la Historia de la Ciencia y a su difusión en nuestro Continente y una fuerte actitud y actividad feminista en pos de la integración plena de la mujer a la Ciencia.

Lucia Piave Tosi nació en Buenos Aires el 20 de diciembre de 1917, graduándose en Química en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA, donde en 1945 obtuvo el grado de Doctor en Química, con un trabajo de Tesis sobre temas de electroquímica, iniciando luego tareas como Profesora Adjunta en la misma Facultad. En 1939 se había casado con Heberto Alfonso Puente, también Profesor de esa Facultad y en 1946 nació su primer hijo (Juan Cristóbal).

Durante los años 1948-49 realizó una estadía posdoctoral, como becaria del gobierno francés, trabajando en el Laboratorio de Electroquímica de la Sorbonne, en Paris. Durante este período conoció al economista brasileño Celso Monteiro Furtado (1920-2004), quien con el tiempo llegaría a ser uno de los economistas más influyentes en la historia de Brasil y de Latinoamérica y con quien se casó en 1948. De ese matrimonio nacieron dos hijos, Mario (1949) y André (1954) [1].

A partir de 1950 trabajó durante dos años en el Laboratorio de Química del Departamento de Producción Mineral de Río de Janeiro y fue Profesora Visitante en la Universidad de Chile (Santiago), donde en 1952 publicó un libro con el título “*El Método Polarográfico de Análisis*” [2]. Después de 1954 trabajó en diversas Universidades de Brasil y durante 1958-59 estuvo brevemente en Inglaterra, en la Universidad de Cambridge.

Durante el gobierno del presidente João Goulart (1961-64) su esposo Celso Furtado fue Ministro de Planificación y responsable del Plan Trienal de Desarrollo. En 1964 fue también uno de los fundadores de la UNCTAD, Conferencia de las Naciones Unidas sobre Comercio y Desarrollo. Producido el golpe militar brasileño de 1964 fue forzado al exilio y Lucía y sus hijos lo

acompañaron. Se instalaron inicialmente en Yale, donde él fue invitado a dictar clases y ella pudo otra vez realizar algunas actividades científicas. Finalmente, en 1966 se trasladaron a Paris, y a partir de ese momento Lucia Tosi trabajó por casi 20 años en esa ciudad, como Investigadora del CNRS, en la Universidad de Paris VI [1].

Por su parte, Furtado retornó a Brasil en 1979, luego de haberse dictado la llamada Ley de Amnistía. Fue nombrado Embajador de Brasil en la CEE, en Bruselas (1985-86) y luego fue Ministro de Cultura durante el gobierno del presidente José Sarney (1985-90).



Lucía Tosi (1997)

Entre 1984 y 1988 Lucia Tosi fue Profesora Visitante en la Universidad Federal de Minas Gerais (Belo Horizonte). Luego de regresar a Paris en 1989, continuaba viajando regularmente a Belo Horizonte, pasando al menos tres meses por año allí y participando en el dictado de cursos y clases, principalmente de Química Bioinorgánica, Teoría de Grupos y seminarios sobre Historia de la Química [1]. Falleció el 25 de febrero de 2007 en Campinas (São Paulo).

Contribuciones científicas de Lucía Tosi

La labor científica más importante y valiosa la desarrolló durante su estadía en la Universidad de Paris VI. Inicialmente, se dedicó a aplicar la espectroscopia vibracional, y en especial la espectroscopia Raman, al estudio de complejos metálicos. A partir de 1970 su interés se volcó claramente a la Química Bioinorgánica, trabajando inicialmente con complejos de cobre con amino ácidos y casi inmediatamente, y en colaboración con Arlette Garnier-

Suillerot, en el estudio de numerosas metaloproteínas, especialmente de cobre. Posteriormente también trabajó en complejos metálicos de antibióticos y, trabajando ya más continuamente en Belo Horizonte, conjuntamente con Heloisa Beraldo, realizó interesantes aportes a la caracterización de complejos de tiosemicarbazonas y de complejos metálicos de algunos productos naturales [1].

Actividad feminista de Lucía Tosi

Durante su estadía en Francia, Lucía Tosi vivió de cerca la explosión del movimiento feminista después de los acontecimientos de mayo de 1968. Junto a varias mujeres exiladas de dictaduras latinoamericanas crearon el Grupo Latino-Americano de Mujeres en París y Lucía abrazó con enorme entusiasmo y fervor la lucha por la construcción de igualdad. Su sólida formación científica hizo que rápidamente empezara a realizar estudios sobre la participación de la mujer en la Ciencia, transformándose en una activa investigadora en este campo. Uno de los resultados más importantes de esa actividad fue su artículo “La creatividad femenina en la Ciencia”, publicada por la UNESCO en 1975 [1].

El grupo de mujeres feministas al que Lucía pertenecía comenzó a editar una revista, con el título de *Nosotras*, con la que colaboró también en forma muy activa, tanto con la preparación de artículos como con los trabajos editoriales, que se hacían de forma bastante artesanal [1].

En 1973 publicó una muy interesante y valiente nota en *Science*, en la que hace fuertes críticas a los intelectuales estadounidenses que defendían el sistema económico de los países gobernados por militares y hace además profundas reflexiones sobre los problemas de afrontan los científicos que trabajan en esos países y sobre el subdesarrollo en general [3].

Siempre continuó activamente interesada en estas temáticas y durante los años subsiguientes también siguió publicando una variedad de artículos sobre temas relacionados a la mujer en la Ciencia. Dos de ellos aparecen como particularmente interesantes y representativos de sus estudios y enfoques “Caça as bruxas. O saber das mulheres como obra do diablo” (1985) [4] y “A Ciência e a Mulher” (1991) [5].

Contribuciones de Lucía Tosi a la Historia de la Ciencia

A partir de sus estudios y trabajos sobre la mujer en la Ciencia, Lucía Tosi también empezó a interesarse en aspectos históricos vinculados a esa temática y desde allí parece haber nacido su fuerte interés por la Historia de la Ciencia. Ya hacia fines de las década de los '80 y a partir de allí en forma

continuada escribió una importante cantidad de artículos dedicados a este tipo de estudios. Como ejemplos muy representativos de esta actividad deben mencionarse especialmente cuatro trabajos publicados en la revista *Química Nova*.

En el primero de ellos, publicado en 1989, titulado “Lavoisier, uma revolução na química” [6], hace un sentido homenaje a Lavoisier con motivo del segundo centenario de la publicación de su *Traité Elementaire de Chimie*, enfatizando la enorme importancia de dicha obra en el nacimiento de la Química moderna. Asimismo, destaca la importante participación de la esposa de Lavoisier, Marie Anne Pierrete Paulze, en las actividades académicas y científicas de su esposo, poniéndola como claro ejemplo de mujeres del s. XVIII interesadas en el saber y fuertemente entusiasmadas por las nuevas ideas científicas que empezaban a desarrollarse. Finalmente, el artículo contiene también una sección enteramente dedicada al problema del descubrimiento del oxígeno, y al rol que tuvieron Priestley y Scheele en el mismo. Y aquí tal vez merezca ser recordado que los diversos aspectos de este descubrimiento y los roles que en el mismo tuvieron los tres científicos mencionados, han quedado exquisitamente reflejados en la notable pieza teatral *Oxygen*, de Carl Djerassi y Roald Hoffman, estrenada en San Diego en 2001.

En el segundo artículo se discuten los trabajos de Jean Rey, publicados en 1630 y reeditados en 1777, en los que se analiza la razón por la que el estaño y el plomo aumentan de peso al ser calentados. Estos trabajos parecen haber sido ignorados por Lavoisier al realizar estudios similares, razón por la que muchas veces fue criticado por sus pares [7].

El tercero de los trabajos lleva por título “Marie Meurdrac, química paracelsiana e feminista do século XVII” [8] y es, sin duda, uno de sus trabajos más interesantes ya que reúne en el mismo sus visiones de científica, feminista e historiadora de la Ciencia. Según Lucia, Marie Meurdrac podría haber sido la primera mujer química de la historia, aunque esto seguramente no es realmente cierto (ver p.ej. [9]). Se conoce de ella un único trabajo, publicado en 1666 con el título *La Chymie Charitable et Facile en Faveur des Dames*, en el que se describen operaciones básicas de la química, aspectos generales sobre la obtención de medicinas a partir de plantas, animales y minerales así como la preparación de otros medicamentos e incluye un pequeño tratado de cosmetología en el que se describe por ejemplo la obtención de tinturas para el cabello y pomadas para maquillajes. Del texto de este trabajo se desprende también que la autora tenía instalado un laboratorio y transmitía algún tipo de enseñanzas científicas, principalmente a mujeres. Asimismo, resulta claro que también compartía diversos principios de la filosofía química básica de Paracelso. La obra puede ser considerada como la primera obra de Química escrita por una mujer y dedicada a las mujeres y aparentemente tuvo bastante repercusión ya que existen varias ediciones en francés, posteriores a la primera, así como traducciones al alemán y al italiano [9].

Tiempo después, Lucía Tosi publicó una versión algo modificada de su artículo, esta vez en francés [10], mostrando el interés que este interesante personaje del siglo XVII, había despertado en ella. Este interés pareció ser persistente ya que algunos años después publicó un nuevo y muy extenso artículo, esta vez en idioma inglés, en el que muestra algunos otros aspectos relacionados a la vida y trabajos de Marie Meurdrac[11].

El último de los cuatro trabajos publicado en *Química Nova* está dedicado a Jean Paul Marat (1743-1793) quien fundamentalmente es conocido como importante activista político durante la Revolución Francesa y fundador del controvertido periódico revolucionario "*L'Ami du Peuple*". Sin embargo, su actividad científica, que ocupó una parte importante de su vida, es mucho menos conocida. Vivió un tiempo en Inglaterra, donde ejerció la Medicina (había iniciado sus estudios en París y finalmente obtuvo su título en la St. Andrew's University de Escocia) y realizó diversas publicaciones médicas y a su retorno a Francia se dedicó a la investigación científica trabajando en problemas de luz, electricidad y calor, llegando a publicar varios trabajos sobre todos estos temas. Incluso, en 1787 tradujo al francés la *Óptica* de Newton, considerada siempre como una traducción de excelente calidad. Por otra parte, Marat fue enemigo declarado de la Academia de Ciencias y de Lavoisier, por quien siempre sintió y expresó un odio muy especial, manifestado explícitamente en la tribuna y en diversos escritos [12].

Conclusiones

Lucía Tosi fue, evidentemente, una personalidad descolante por su sólida formación académica, sus múltiples intereses y la calidad de su legado que ciertamente ha contribuido de manera valiosa a cimentar su prestigio y que seguramente seguirá influenciando a futuras generaciones de historiadores de la Ciencia y a estudiosos de la influencia de la mujer en la Ciencia [1].

Referencias

- [1] H. Beraldo, *Rev. Virtual Quím.* **6**, 551 (2014).
- [2] L. Tosi, *El Método Polarográfico de Análisis*, Editorial Universitaria, Santiago de Chile, 1952.
- [3] L. Tosi, *Science* **180**, 10 (1973).
- [4] L. Tosi, *Ciência Hoje* **4**, 34 (1985).
- [5] L. Tosi, *Ciência Hoje* **13**, 26 (1991).
- [6] L. Tosi, *Química Nova* **12**, 33 (1989).
- [7] L. Tosi, *Química Nova* **17**, 253 (1994).
- [8] L. Tosi, *Química Nova* **19**, 440 (1996).
- [9] A. Muñoz Páez & A. Garritz, *Educ. Quím.* **24**, 2 (2013).
- [10] L. Tosi, *Compt. Rend. Acad. Sci., ser.II, Chimie* **2**, 53 (1999).

- [11] L. Tosi, *Ambix* **48**, 69 (2001).
- [12] L. Tosi, *Química Nova* **22**, 907 (1999).

Manuscrito recibido y aceptado en agosto de 2017.

ALEXANDER BORODIN: MÚSICO Y CIENTÍFICO

(HOMENAJE a LOS 130 AÑOS DE SU FALLECIMIENTO)

Enrique J. Baran

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

En un interesante artículo publicado hace poco más de diez años, y titulado “Talentos Dobles en las Ciencias y las Artes”, el profesor Wolfgang Frühwald, que fuera durante varios años (1992-1997) Presidente de la Sociedad Alemana de Investigaciones (*Deutsche Forschungsgemeinschaft*) y entre 1999 y 2007 Presidente de la Fundación “Alexander von Humboldt”, dice que los talentos están divididos de manera muy variada en la Humanidad. Y que, aparentemente, ningún individuo tiene talento para una única actividad y especialmente las mentes más creativas, como las de los artistas y científicos muchas veces se encuentran indecisos acerca de que camino seguir y, frecuentemente, tratan de explotar todos sus talentos [1].

Así, podemos mencionar el caso de Elías Canetti (1905-1994), que fuera Premio Nobel de Literatura en 1981, pero que en 1929 había recibido su Doctorado en Química en la Universidad de Viena. De igual manera, Primo Levi (1919-1987), graduado en Química en la Universidad de Turín, y que sobrevivió al Holocausto en los campos de concentración de Auschwitz, durante la II. Guerra Mundial, se transformó en uno de los más trascendentes relatores de ese Holocausto a través de una impresionante y valiosa serie de obras literarias [1]. También Wilhelm Ostwald (1853-1932), Premio Nóbel de Química en 1909 por sus trabajos sobre cinética, equilibrio químico y velocidades de reacción, poseía un gran talento artístico que iba desde la música (tenía una excelente formación musical y era un buen ejecutante de piano y violoncelo) a la pintura. Su producción artística, que fue realmente monumental, quedó plasmada en más de 4000 pinturas que todavía pueden ser admiradas en la que fue casa de la familia, en Grossbothen, cerca de Leipzig, transformada en museo a partir de 1978. Para Ostwald había una íntima relación entre la Ciencia y el Arte y decía que toda ciencia tiene su origen en algún arte y finalmente todas las artes se transforman en ciencia [2].

Por su parte, tres médicos, Arthur Schnitzler (1862-1931), Alfred Döblin (1878-1957) y Gottfried Benn (1786-1956) se hicieron famosos como dramaturgos, ensayistas, novelistas y poetas líricos y de alguna manera fueron los iniciadores del modernismo literario alemán. También hay que mencionar los conocidos casos de dos farmacéuticos, famosos por su labor literaria, como lo son los casos de Theodor Fontane (1819-1898), cuya obra novelística ha sido muchas veces comparada a la de Flaubert y Dickens y del notable poeta lírico Georg Trakl (1887-1914) [1].

También es un hecho bien conocido que Werner Heisenberg (1901-1976), premio Nobel de Física en 1932, era muy apasionado por la música y llegó a ser un muy buen pianista, y un excelente músico de cámara, capaz de ejecutar obras de gran complejidad.

Y a todos estos nombres, se agrega el de Alexander Borodin (1833-1887) quien fuera médico y químico, pero también un notable compositor, a quien homenajearemos en este artículo, al cumplirse 130 años de su desaparición.

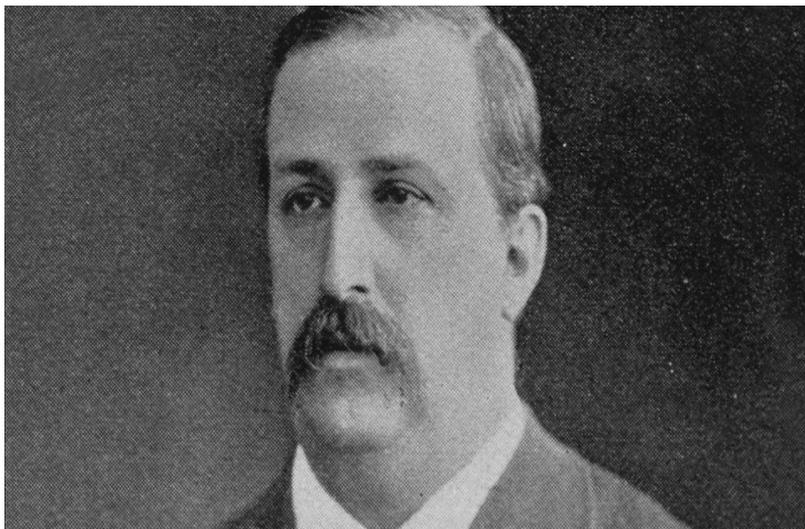
Alexander P. Borodin: Bosquejo biográfico

Alexander Porfirievitch Borodin nació el 12 de noviembre de 1833 en San Petersburgo. Fue un hijo ilegítimo del príncipe georgiano Luka Gedianov y su concubina Avdodtya Konstatinova Antonova. Y, como no era nada inusual en esa época, el príncipe lo anotó como hijo de uno de sus sirvientes, Porfiry Borodin [3,4].

Aunque formalmente creció como un sirviente, fue tratado muy generosamente por su padre y tuvo una excelente educación a cargo de varios tutores en su hogar, llegando a hablar bastante fluidamente inglés, francés y alemán. Y, en 1843, poco antes de su muerte Gedianov dio la libertad a su hijo, proveyéndole a él y a su madre de suficientes recursos como para asegurar su futuro.

El joven Alexander mostró desde muy chico un fuerte interés por la ciencia y la música y a los 13 años había armado un gran laboratorio en su casa, donde realizaba toda clase de experiencias, con gran temor y espanto por parte de su madre [3].

A pesar de su origen social, fue admitido en la Facultad de Medicina de la Academia Médico-Militar de San Petersburgo en 1850, transformándose rápidamente en el mejor alumno de su clase. Se graduó *cum eximia laude*, en 1856 [3,4]. Ya desde los inicios de su carrera Borodin comenzó a interesarse fuertemente por la Química. Esto se debió fundamentalmente a que las clases de esta asignatura eran dictadas en la Academia por Nikolay Zinin (1812-1880), considerado como uno de los iniciadores de la química rusa [3,4].



Y mientras continuaba con sus estudios, comenzó a trabajar en el grupo de Zinin quien rápidamente se dio cuenta de que Borodín tenía todas las condiciones para transformarse en un químico brillante. Finalizada su carrera, fue designado en un cargo en el Hospital Militar de San Petersburgo y empezó a trabajar en su tesis de Doctorado. La misma que llevó por título “Sobre la Similitud de Acción de los Ácidos Arsénico y Fosfórico sobre el Organismo Humano”, en la que se comparaban las características químicas y toxicológicas de ambos ácidos, fue defendida exitosamente en mayo de 1858 [3,5].

Aún durante este período, el joven nunca dejó de lado la música y solía componer pequeñas piezas, melodías y canciones, cosa que en algún momento parece haberle costado reprimendas por parte de su maestro [3].

Durante su actividad hospitalaria se dio cuenta rápidamente que la práctica médica no resultaba ser una actividad satisfactoria para él, ya que debido a su muy sensible naturaleza, lo afectaba demasiado, y resolvió dedicarse enteramente a la Química.

Su maestro Zinin, que lo había transformado en su alumno predilecto, y ya veía en él a su potencial sucesor, le recomendó iniciar un viaje de estudios por algunos centros químicos importantes de Europa, para mejorar su formación y ganar la experiencia necesaria que lo habilitara a ocupar un cargo docente cuando retornara a Rusia [3-5].

Así, durante el invierno de 1859 partió hacia Alemania con la idea inicial de trabajar con Robert Bunsen (1811-1899), en la Universidad de Heidelberg. Parece ser que esa Universidad tenía en esa época un fuerte atractivo para estudiantes y post-doctorandos/rusos ya que había en Heidelberg una importante comunidad de ese origen. Entre ellos, estaba también Dimitri

Mendelejeff (1834-1907), el futuro creador de la Tabla Periódica de los Elementos, con quien Borodin trabajó rápida amistad [6].

Pero al llegar a esa ciudad, finalmente decidió iniciar trabajos en el laboratorio de Emil Erlenmeyer (1825-1909), con quien también trabajó casi de inmediato una fuerte amistad, que perduró luego en el tiempo. Asimismo, tuvo también la oportunidad de asistir a las clases de Bunsen, Helmholtz y Kirchhoff [3].

Siguiendo una idea de Kekule, entre el 3 y el 5 de setiembre de 1860 se realizó un Congreso Internacional de Química en Karlsruhe, el primero de su tipo en la historia de las Ciencias Químicas y que fijó las bases de todos los congresos y reuniones posteriores de este tipo [7]. A este Congreso, del que participaron más de 140 científicos, asistieron todas las grandes personalidades de la química europea y, a pesar de su juventud, Borodin fue uno de los invitados, integrando inclusive el Comité del Congreso [3,6], y asistió al mismo conjuntamente con Mendelejeff y con su maestro Zinin.

Durante la primavera de 1861 llegó a Heidelberg, una joven pianista rusa, Ekaterina Sergeevna Protopopova, que padecía de tuberculosis y que venía a Alemania a realizar un tratamiento para esa enfermedad [6]. La joven se integró rápidamente al grupo de los artistas y científicos rusos residentes en Heidelberg y participó activamente de las tertulias musicales que los mismos solían organizar. Ya al poco tiempo trabajó una profunda amistad con Borodin, amistad que terminó rápidamente en su compromiso. La pareja disfrutaba conjuntamente de todas las actividades musicales de la ciudad y de sus cercanías y visitaba frecuentemente salas de concierto y ópera en Baden-Baden y Mannheim. Ese mismo año, la Academia de San Petersburgo extendió la licencia de Borodin hasta agosto de 1862.

No solo para ayudar a Ekaterina, llevándola a climas más cálidos y suaves, sino también para conocer otros centros científicos importantes, Borodin empezó de inmediato un extendido viaje que los llevaría a Francia (donde pudo visitar los laboratorios de Wurtz y Pasteur, en Paris), Bélgica, Holanda, Suiza y, finalmente, a Italia. Una vez allí, decidió quedarse un tiempo en Pisa, trabajando en los laboratorios de Sebastiano de Luca y Paolo Tassinari, donde incluso, logró terminar y publicar durante 1862 tres trabajos en *Il Nuovo Cimento* [3,6].

Terminada la licencia, Borodin y Ekaterina retornaron a San Petersburgo, donde al año siguiente se casaron y más adelante adoptaron dos hijas [3]. De inmediato retomó también su actividad docente y de investigación en la Academia de Medicina, siendo designado Profesor Asociado de Química Orgánica, hasta que en 1864 al retirarse Zinin, lo reemplazó en su cargo de Profesor Titular, logrando así la posición más elevada en su *Alma Mater* con solo 30 años de edad [3,4].

El regreso a San Petersburgo implicó también el definitivo afianzamiento de su carrera musical, a partir de sus primeros contactos con Mili Balakirev (1837-1910) quien era un artista con sólida formación musical y que inspirado por las ideas de Michael Glinka (1804-1857), considerado como el padre de la música rusa, estaba tratando de generar una nueva escuela musical rusa. A través de Balakirev, Borodin conoció a Nicolai Rimsky-Korsakov (1844-1908), César Cui (1835-1918) y Modesto Mussorgsky (1839-1881) [4,8]. En realidad todos ellos eran compositores aficionados, Rimsky-Korsakov era oficial naval, Cui Ingeniero Militar, experto en fortificaciones y Mussorgsky también era militar. Todos ellos empezaron a interactuar, se ayudaban mutuamente, empezaron a tener una formación musical básica en técnicas composicionales, armonía y orquestación. Asimismo, estudiaban y analizaban las obras de los compositores contemporáneos, utilizando las partituras pianísticas que llegaban a San Petersburgo. Empezaron a ser conocidos como el “círculo de Balakirev” y finalmente pasaron a la Historia de la Música simplemente con el nombre de “Los cinco” [4, 9].

En este nuevo círculo, Borodin bajo la continuada supervisión de Balakirev, logró finalizar una primera sinfonía (en mi bemol mayor), la que fue estrenada exitosamente bajo la dirección de Balakirev en 1869. Ante este éxito, Borodin comenzó de inmediato la composición de una segunda sinfonía, esta vez en si menor. Pero, por diversas razones, en gran medida por las actividades docentes y de investigación que Borodin debía realizar, este trabajo se fue demorando y recién quedó finalizado en 1876 y la sinfonía fue estrenada al año siguiente con moderado suceso [8].

Durante 1878 Borodin viajó nuevamente a Alemania junto a dos de sus discípulos, a los que logró incorporar a la Universidad de Jena. En esa oportunidad viajó hasta Weimar para conocer a Franz Liszt, quien ya conocía y había quedado muy impresionado con su primera sinfonía y asimismo elogió la versión pianística de la segunda, que Borodin le mostró. Más adelante, Liszt se ocupó de hacer ejecutar estas sinfonías en Alemania, transformándolas así en las primeras obras sinfónicas rusas escuchadas fuera de su país de origen [4].

Poco antes de su muerte, había comenzado a escribir una tercera sinfonía (en la menor), de la cual solo logró completar los dos primeros movimientos. La obra fue luego completada por Alexander Glazunov (1865-1936) probablemente el más brillante de los discípulos de Rimsky-Korsakov.

Entre sus obras de cámara deben mencionarse sus dos cuartetos de cuerdas, el segundo de los cuales, que contiene el conocido y bellísimo Nocturno, fue escrito en 1881 y dedicado a su esposa, probablemente en recuerdo del 20° aniversario del comienzo de su relación en Heidelberg.

Durante esa misma época compuso su hermoso poema sinfónico “En las Estepas del Asia Central”, que dedicó a Franz Liszt y que fue estrenado en

abril de 1880, bajo la batuta de Rimsky-Korsakov, y de la cual existe también una versión para piano a cuatro manos [4].

Pero la obra que mayor tiempo lo ocupó y preocupó en forma continuada fue, sin duda, su única ópera “Príncipe Igor”. La misma está basada en una epopeya rusa del siglo XII y su libreto fue inicialmente bosquejado por Vladimir Stasov un crítico musical cercano al grupo y luego rearmado y completado por el propio compositor. En ella estuvo trabajando desde 1869 y la misma quedó inconclusa a su muerte. La partitura fue terminada por Rimsky-Korsakov y Glazunov, utilizando diversos bosquejos y escritos que Borodin había dejado y la obra fue estrenada con notable éxito en San Petersburgo, durante 1890. Sin duda, el fragmento más conocido de toda la ópera son las llamadas Danzas Polovtsianas, que pertenecen al II° acto de la misma y constituyen una de las obras más populares del repertorio clásico y son interpretadas frecuentemente como una pieza independiente en conciertos.

Obviamente, la mayor parte de su tiempo Borodin la dedicó siempre a sus actividades en la Academia y el mismo solía definirse como “músico dominguero” [10] ya que sólo se dedicaba a la composición en sus ratos libres o en algún período con poca actividad académica.

Hay noticias de que sus clases parecen haber impresionado mucho a sus alumnos, por su claridad y jerarquía y por la fuerte personalidad que mostraba al desarrollarlas [3]. Asimismo, desde su regreso de Alemania, su trabajo experimental comenzó a centrarse fundamentalmente en el estudio de las reacciones de condensación de aldehídos. Estos trabajos lo llevaron posteriormente a mantener algunas acaloradas discusiones con Kekulé, quien venía trabajando en sistemas similares [3].

A partir de 1872 empezó con una nueva actividad que le insumió mucho tiempo y esfuerzo ya que inauguró un curso médico avanzado para mujeres con el modesto título de “Curso de Obstetricia”. Este fue el primer curso de su tipo en Rusia y Borodin fue su profesor de Química desde su inicio. Fue, además, incansable organizador de todas las actividades y se preocupó por conseguir y mantener la provisión de insumos así como asegurar el funcionamiento de los instrumentos necesarios para todas las tareas que se realizaban. También organizó ayudas financieras para alumnos pobres, incluyendo la organización de conciertos con fines benéficos [3].

Su última contribución científica importante, fue el desarrollo de un método analítico para la determinación de urea en orina. Este método fue rápidamente adoptado en numerosos laboratorios bioquímicos y clínicos, y siguió siendo utilizado durante muchos años [3].

El 28 de febrero de 1887 organizó un baile de disfraces en una de las aulas de la Academia y durante el mismo sufrió una descompensación, falleciendo rápidamente, aparentemente a consecuencia de un infarto cardíaco

[3]. Su amada esposa Ekaterina, que ya estaba muy enferma, solo lo sobrevivió por cinco meses. Borodin fue sepultado en el cementerio Tijvin del Monasterio Alexander Nevsky.

Obra científica

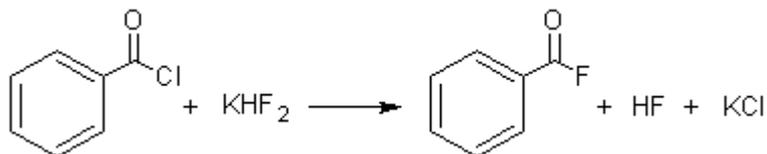
Alexander Borodin desarrolló su carrera de investigador en un período en que la Química Orgánica estaba floreciendo fuertemente en toda Europa e, incluso, su maestro Zinin también había ya realizado algunos aportes interesantes a la misma. Durante su carrera científica Borodin produjo una veintena de publicaciones relevantes, distribuidas en revistas alemanas, rusas e italianas [4]. Como ya se mencionara, su Tesis Doctoral versó sobre las analogías químicas y toxicológicas de los ácidos fosfórico y arsénico. Luego de este trabajo, y bajo la supervisión de Zinin comenzó algunos estudios sobre la amarina (trifenilimidazolina) y sobre la benzidina, temas con los que continuó durante un breve tiempo luego de su llegada a Heidelberg, aunque sin mayores resultados.

De todas formas, su estadía posdoctoral, primero en Heidelberg y luego en Pisa, fue altamente productiva y personalmente satisfactoria. En primer lugar, estudió la acción del bromo sobre carboxilatos de plata descubriendo, la interesante reacción presentada en el Esquema 1, inicialmente llamada “reacción de Borodin” [10]. Esta reacción fue redescubierta 80 años después por Heinz y Claire Hunsdiecker, ignorando el trabajo previo de Borodin [11]. Actualmente esta reacción suele llamarse “reacción de Hunsdiecker” o “reacción de Borodin-Hunsdiecker” [4].



Esquema 1. Acción del Br₂ sobre carboxilatos de plata (“reacción de Borodin”)

Al llegar a Pisa a los laboratorios de de Luca y Tassinari, descubrió fascinado el equipamiento de material de laboratorio construido en platino que había en ese lugar. Así que empezó de inmediato a realizar reacciones con HF y otros compuestos corrosivos, con los que no había podido trabajar anteriormente. Entre estos trabajos, logró hacer reaccionar cloruro de benzoilo con KHF₂, logrando por primera vez el reemplazo de cloro por flúor en una molécula orgánica (Esquema 2) [4,12]. Este trabajo fue publicado en italiano [13], una lengua que Borodin había aprendido bastante bien y rápidamente durante su breve estadía y estos resultados significaron para Borodin un respetable reconocimiento de parte de la comunidad de químicos orgánicos europeos [12].



Esquema 2. Primer reemplazo de cloro por flúor en una molécula orgánica.

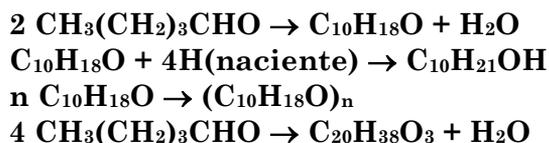
En todos estos trabajos, así como en los realizados posteriormente, quedó claro que Borodin era ante todo un excelente químico experimental, seguramente muy habilidoso e intuitivo, pero con escaso interés por los aspectos teóricos de la disciplina, mostrando muy poco interés por clarificar problemas estructurales o mecanismos de reacción [12].

Inmediatamente después de su regreso a San Petersburgo comenzó a realizar algunas experiencias con el dietilzinc, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, cuya síntesis había sido recientemente mejorada por Friedrich Beilstein (1838-1905) en Alemania. Entre otras, estudió la reacción de este organometálico con cloriodoformo encontrando que se producía una reacción muy violenta, la que se podía controlar enfriando la solución etérea del dietilzinc y agregando, gota a gota el otro reactivo [14]. La reacción queda descrita en el esquema 3:



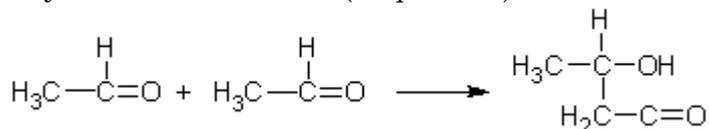
Esquema 3. Reacción entre dietilzinc y cloriodoformo.

Entre 1864 y 1873 Borodin se dedicó a una temática que fue, sin duda, su campo de investigación más importante, la polimerización y condensación de aldehídos [10,12,14]. Su primer trabajo en este campo fue el estudio de la reacción de valeraldehído (pentanal) con sodio metálico. En ese momento los químicos pensaban que los aldehídos, al igual que los alcoholes, forman derivados metálicos por sustitución de hidrógeno por metal. Sin embargo, este primer trabajo de Borodin demostró que: a) la reacción no forma un simple producto de sustitución de hidrógeno por sodio sino que genera una mezcla compleja de varios compuestos químicos diferentes; b) entre los productos de reacción no aparecen ni el valeraldehído, ni isómeros ni polímeros del mismo; c) el producto $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$, obtenido en la reacción parece ser un alcohol que estaría relacionado al ácido cáprico (ácido decanoico, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$) [10,14]. Las reacciones propuestas se presentan en el Esquema 4.



Esquema 4. Reacción entre el valeraldehído y sodio metálico.

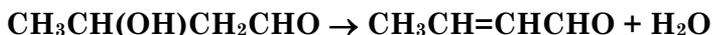
Subsiguientemente, Borodin extendió estos estudios al heptanal, obteniendo resultados similares a los anteriores [10,14]. Durante esta serie de investigaciones analizó también el comportamiento del etanal y descubrió la generación del aldol, es decir la molécula que contiene simultáneamente una función aldehído y una función alcohol (Esquema 5).



Esquema 5. Generación del aldol a partir de etanal.

Estos resultados fueron publicados en 1864 [4,15], cinco años antes que los primeros resultados de Kekulé sobre el mismo tema y este fue el origen de la disputa entre ambos por la prioridad del descubrimiento, disputa a la que se agregó más tarde Wurtz, que también investigaba sobre estos mismos compuestos [4,10]. Pero no quedan dudas de que la primera descripción de la generación del aldol fue realizada por Borodin [4].

Poco después mostró que el calentamiento del aldol libera agua, produciendo crotonaldehído (Esquema 6) [10].



Esquema 6. Generación de crotonaldehído por calentamiento de aldol.

Asimismo, encontró que el aldol puede oxidarse a ácido oxobutírico, una reacción que ayuda a explicar la formación de ácido butírico durante la fermentación de carbohidratos. También parece haber sido el primero en describir la llamada “oxidación beta” por la cual el ácido butírico genera ácido oxobutírico (Esquema 7) [10].



Esquema 7. Oxidación de ácido butírico a ácido oxobutírico.

Terminados estos trabajos comenzó a realizar algunos estudios con aldehídos aromáticos. Otros trabajos menores, seguramente relacionados de alguna manera con su formación médica incluyen estudios de opio y de diversos agentes desinfectantes así como trabajos analíticos con aguas y grasas y aceites [10]. Su última contribución científica importante fue el desarrollo de un método simple para la determinación cuantitativa de urea en orina [4,10,12], basada en la reacción del Esquema 8.



Esquema 8. Determinación de urea en orina.

Midiendo el volumen de N_2 liberado en la reacción se puede determinar en forma muy precisa la cantidad de urea, aun en muy bajas concentraciones de la misma. Para este procedimiento Borodin diseñó, incluso, un pequeño aparato de laboratorio para realizar el estudio. Borodin publicó una breve nota sobre esta metodología en 1876 en el *Journal of the Russian Chemical Society*, que llamó inmediatamente la atención y fue rápidamente citado también en el *Berichte* de la Sociedad Alemana de Química [12]. Y, como ya se mencionara más arriba, este método se continuó utilizando durante años en muchos laboratorios de análisis clínicos y biológicos.

Referencias

- [1] W. Frühwald, *Chem. unserer Zeit* **40**, 194 (2006).
- [2] H. Hansel, *Chem. unserer Zeit* **40**, 392 (2006).
- [3] A.D. White, *J. Chem. Ed.* **64**, 326 (1987).
- [4] J. Podlech, *Angew. Chem. internat. Ed.* **49**, 6490 (2010).
- [5] H.B. Friedman, *J. Chem. Ed.* **18**, 521 (1941).
- [6] O. Krätz, *Chem. unserer Zeit* **21**, 89 (1987).
- [7] C. deMilt, *J. Chem. Ed.* **28**, 421 (1951).
- [8] N.A. Rimsky-Korsakov, *Mi Vida y Mi Obra*, Ed. Anaconda, Buenos Aires, 1950.
- [9] K. Pahlen, *Historia Gráfica Universal de la Música*, Ed. Centurión, Buenos Aires, 1944.
- [10] G. Kaufman, J.D. Rae, I. Solov'ev & C. Steinberg, *Chem. Eng. News* **65**, 281 (1987).
- [11] H. Hunsdiecker & C. Hunsdiecker, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **75**, 291 (1942).
- [12] M.D. Gordin, *J. Chem. Ed.* **83**, 561 (2006).
- [13] A. Borodin, *Nuovo Cimento* **15**, 305 (1862).
- [14] F.H. Getman, *J. Chem. Ed.* **8**, 1762 (1931).
- [15] A. Borodin, *J. Prakt. Chem.* **93**, 413 (1864).

Manuscrito recibido y aceptado en noviembre de 2017.

II
INCORPORACIONES DE
ACADÉMICOS

PRESENTACIÓN DEL DR. JORGE E. MARCOVECCHIO COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN BAHÍA BLANCA

Enrique J. Baran

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

Se incorpora hoy a nuestra Academia, como Académico Correspondiente en la ciudad de Bahía Blanca, el Dr. Jorge Eduardo Marcovecchio y agradezco a los colegas de la Sección de Ciencias Químicas de la Tierra y Biológicas y de la Mesa Directiva el haberme designado para hacer su presentación, situación que constituye como siempre un gran privilegio y placer personal dado que la recepción de un nuevo miembro de la Academia siempre es un acto emotivo, gratificante y trascendente, pues permite poner de relieve los logros y méritos científicos y personales de un nuevo colega al que hemos convocado a compartir nuestras tareas, funciones e inquietudes.

El Dr. Marcovecchio nació en Mar del Plata, donde cursó sus estudios primarios, secundarios y universitarios. En 1988 obtuvo el grado de Doctor en Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional de Mar del Plata (Facultad de Ciencias Exactas y Naturales). Al año siguiente realizó una estadía posdoctoral en el College of Agriculture, Department of Environment Conservation de la Ehime University, en Matsuyama, Japón.

Posteriormente, y a lo largo de su carrera, realizó muchas otras estadías en el exterior en diversos Institutos relacionados a su especialidad. Por mencionar algunas: Universidad de Kiel (1989, 2010), Universidad de Siena (1989), Universidad Nacional Autónoma de México (1991, 2008 y 2010), Universidad de Cumaná (2001), Instituto Superior Técnico de Lisboa (2005) y varios otros.

En 1989 se incorporó, como Investigador Asistente, a la Carrera del Investigador Científico del CONICET en la que actualmente, y desde 2014, se desempeña como Investigador Superior.

Asimismo registra una larga y continuada actividad docente la que se inicia ya en 1981 con un cargo de Ayudante alumno en su Facultad de origen, al que siguieron tareas en otros cargos como auxiliar docente. Actualmente ocupa dos cargos de Profesor Titular (dedicación simple), uno en la Facultad de Ciencias Médicas y el otro en la Facultad de Ingeniería de la Universidad F.A.S.T.A. de Mar del Plata y un cargo de Profesor Asociado (dedicación simple) en la UTN-Regional Bahía Blanca. Asimismo, ha organizado y dictado numerosos cursos de posgrado en la UN de Mar del Plata, en la UN del Sur, en

la UTN sedes Mar del Plata y Bahía Blanca, así como en Universidades de Chile y Venezuela.

Actualmente desarrolla sus actividades de investigación en el Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET/UNS), con sede en Bahía Blanca.

Especialmente destacable es su extensa y continuada tarea en la formación de recursos humanos, habiendo dirigido hasta el presente diez Tesis de Grado y diecinueve Tesis Doctorales, teniendo actualmente otras siete en ejecución.

Asimismo, ha tenido activa y continuada participación en diversas comisiones y grupos de trabajo no sólo en el ámbito universitario, sino también en el CONICET en la ANPCyT y en la CONEAU y más recientemente en la CIC-PBA, donde actualmente está integrando la Junta de Calificaciones. Por otra parte, ha integrado e integra los Comités Editoriales de varias publicaciones científicas de su especialidad, tanto nacionales como internacionales.

Su área de trabajo y su experiencia están centradas en el estudio de elementos-traza tanto en sistemas geológicos como biológicos, fundamentalmente en las zonas costeras de nuestro país, un área que podría denominarse Oceanografía Química. Estos trabajos permiten tener un conocimiento más acabado de la contaminación marina, la ecotoxicología y los efectos de trazas de elementos metálicos tóxicos en plantas y animales, así como su posible impacto en las poblaciones.

La información acumulada permite también obtener un mejor y más profundo conocimiento del rol de los nutrientes y su distribución en los sistemas marinos así como sobre sus efectos desde el fitoplancton hasta las aves marinas. Asimismo, mucha de la información recogida puede ser considerada como sumamente valiosa y de impacto directo para las poblaciones costeras y en ese sentido el Dr. Marcovecchio es autor de una importante y valiosa cantidad de informes técnicos, muchos de alto impacto local y regional.

Asimismo, los trabajos que realiza necesitan de la implementación de métodos y técnicas de análisis químicos bastante peculiares, y a veces complejos y relativamente sofisticados, lo que hace que estos trabajos resulten también valiosos desde el punto de vista de la Química Analítica Aplicada.

Como resultado de estas actividades puede mencionarse la publicación de más de 170 artículos originales en revistas especializadas, así como unos 40 capítulos de libros, la edición de otros cinco libros, una importante cantidad de informes técnicos y más de cien comunicaciones a congresos nacionales e internacionales.

Para finalizar, quiero destacar nuevamente que es especialmente destacable y altamente positivo que el Dr. Marcovecchio a lo largo de su brillante carrera ha logrado formar una notable cantidad de discípulos, entrenados y preparados en las problemáticas y metodologías de trabajo antes comentadas, lo que asegura la continuidad de este valioso tipo de estudios e investigaciones en las regiones costeras de nuestro territorio nacional.

Dr. Marcovecchio, estamos muy contentos de poder tenerlo entre nosotros y le damos nuestra más cordial bienvenida!

Presentación realizada el 26 de mayo de 2017.

PRESENTACIÓN DEL DR. CARLOS H. MURAVCHIK COMO ACADÉMICO TITULAR

Ricardo S. Sánchez-Peña

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

El Dr. Carlos H. Muravchik completó sus estudios en Ing. de Telecomunicaciones en la Universidad Nacional de La Plata y realizó dos Masters, en Ingeniería Eléctrica y Estadística, y su Doctorado en la prestigiosa Universidad de Stanford. Es reconocido como una autoridad internacional en procesamiento estadístico de señales, y ha sido uno de los principales responsables del desarrollo de la disciplina en el país. Ha desarrollado teoría, algoritmos y diversas aplicaciones de estas tecnologías.

Desde 1971 hasta la actualidad ha sido docente, comenzando como ayudante alumno, y ha dirigido 40 proyectos de trabajo final (54 alumnos) de la carrera de Ingeniería Electrónica en temas de Procesamiento de Señales, Comunicaciones, Control Automático, Electrónica de Potencia y Bioingeniería. Desarrolló sus actividades en el LEICI (UNLP), una Unidad Ejecutora del CONICET de la cual también fue Director. Ha sido Profesor Invitado a las universidades de Stanford, Yale, Illinois y Washington.

Tiene 86 publicaciones en revistas internacionales y 223 en actas de congresos nacionales e internacionales.

Como formador, dirigió 19 becarios y 11 investigadores de CONICET-CIC-ProvBsAs-UNLP, 11 doctores y 5 magister. Actualmente dirige 3 investigadores, 4 doctorandos y 1 maestrando.

Ha actuado como Director o Co-director en proyectos otorgados por la SeCyT, ANPCyT, CONICET, CIC-ProvBsAs, UNLP y la Fundación Antorchas. Participó y dirigió varios proyectos con transferencia tecnológica a organismos nacionales (CONAE) y al sector productivo (YPF, INVAP, Repsol-YPF, VENG).

Ha recibido premios de Techint, CAI, UNLP, el *Best paper award* en 2 conferencias internacionales y los Premios Consagración de las Academias de Ingeniería de la Prov. de Bs. As. y de la ANCEF. N.

Entre sus aplicaciones, el Dr. Muravchik ha liderado el grupo que desarrolló los equipos de GPS que equipan los satélites científicos argentinos y el lanzador Tronador.

En la rama de la Bioingeniería, ha realizado aportes sustanciales en el tratamiento digital de señales electromagnéticas del cerebro a partir de señales provenientes de arreglos de sensores de potencial en la cabeza. Mediante una colaboración con el Hospital Fernández (UBA, UNLP, Univ. Favaloro, UNAJ), las técnicas desarrolladas por el Dr. Muravchik han sido aplicadas exitosamente, en particular para el estudio de pacientes epilépticos.

Actualmente es Investigador Superior de la CIC-ProvBsAs y fue designado por la UNLP como Profesor Emérito en 2016.

Presentación realizada el 24 de noviembre de 2017.

III

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

-AÑO 2017 -

APERTURA DEL ACTO DE ENTREGA DE PREMIOS DEL AÑO 2017

Roberto J. J. Williams

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

Hoy la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales realiza uno de sus actos anuales más importantes: la entrega de los Premios Estímulo, Consagración y a la Innovación Tecnológica. En esta oportunidad también procederemos a entregar los diplomas a los Académicos Titulares que pasaron a la condición de Académicos Eméritos en el último período.

Antes de proceder a la entrega de los diplomas y Premios, creo conveniente realizar una breve presentación de la Academia y reseñar algunas de sus actividades más importantes.

La Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales es una de las instituciones de mayor trayectoria en el país. Fue fundada en 1874 dentro de la estructura de la Universidad de Buenos Aires, adquiriendo completa autonomía en 1926. Desarrolló importantes actividades científicas hasta la creación del CONICET en 1958, siendo una de las instituciones promotoras de su creación. Pertenecieron a la Academia científicos con muy alto reconocimiento en sus disciplinas, destacándose los tres premios Nobel en Ciencias, los Dres. Houssay, Leloir y Milstein. Actualmente la Academia junto con el CONICET tiene a su cargo el Instituto de Botánica Darwinion que posee un gran reconocimiento internacional.

Dentro de los programas de la Academia se destaca el de Educación en Ciencias que lleva a cabo desde hace más de una década. Bajo este programa se desarrollaron numerosos talleres HaCE (Haciendo Ciencia en la Escuela), en distintas regiones del país, destinados a maestros y profesores de enseñanza primaria y secundaria. Los días 2 y 3 de noviembre de este año nuestra Academia, junto con la Academia Nacional de Ciencias en Córdoba y la Red Interamericana de Academias de Ciencias (IANAS), participó en la organización del Congreso Internacional de Educación en Ciencias Naturales, Tecnología, Ingeniería y Matemática que se realizó en la ciudad de Córdoba. Se desarrollaron 16 talleres en los que participaron más de 400 docentes de nivel primario y secundario, 4 conferencias plenarias y diversos paneles. Por otra parte, nuestra Academia fue promotora de la constitución del Comité Interacadémico de Educación en Ciencias (CIEC), integrado por 6 Academias Nacionales, que desarrolló un plan estratégico para mejorar la calidad de la Educación en Ciencias. Este plan fue entregado al Ministerio de Educación y Deportes para su consideración.

Otra actividad central de la Academia es la difusión de temas científicos y tecnológicos. Esto lo hace a través de la edición de libros y de un ciclo de cafés científicos destinados al público general, que se llevan a cabo en el café Tortoni. Los libros tienen una edición digital de acceso libre a través del sitio web de la Academia. Entre los libros recientes se cuentan los siguientes: “Logros y Errores de la Ingeniería” y “Educación del Ingeniero”; “Los Premios Nobel en Química Inorgánica”; “Energías Renovables Derivadas del Aprovechamiento de Aguas, Vientos y Biomasa”; “Energía Solar”; “Empresas de Base Tecnológica en Argentina”; “Litio: un Recurso Natural Estratégico” y “La Bioingeniería en la Argentina” (que actualmente se encuentra en prensa). Los Cafés Científicos realizados este año fueron: Empresas de Base Tecnológica; La Ciencia del Sueño; La Ciencia del Ajedrez; Leyendo el Cuerpo Humano: Últimos Estudios en Señales Biomédicas.

La Academia participa en acciones vinculadas con las organizaciones internacionales que integra. Como miembro de IAP-Science (agrupa más de 100 Academias de Ciencias de todo el mundo), participó en la redacción de un documento sobre Educación en Cambio Climático. Como miembro de IANAS (agrupa las Academias de Ciencias del continente americano), participa activamente en sus programas sobre Educación en Ciencias, Aguas, Energías Renovables y Mujeres en Ciencias. Participó también en el estudio sobre Seguridad Alimentaria y Nutricional en el continente.

La Academia está encargada de organizar el encuentro del S20 (Academias de Ciencias de los países del G20), que se llevará a cabo en la ciudad de Rosario en 2018, en el marco de la reunión del G20 que tiene por país anfitrión a la Argentina. El tema del S20-2018 será Seguridad Alimentaria con especial foco en el manejo sustentable de suelos.

Dentro de sus actividades regulares la Academia administra dos tipos de becas cuyo financiamiento se realiza en base a donaciones con ese fin específico. Las becas *In Libris Carpe Rosam* (en los libros está la rosa) están destinadas a estudiantes destacados de la Licenciatura en Biología y la Licenciatura en Matemática de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (Universidad de Buenos Aires). Su financiamiento proviene de un fondo especial donado por la familia en memoria de Marcelo y Paulo Barroso Mastronardi. La beca Carlos y Eduardo Brenner, es para la iniciación a la investigación en el área de la Bioquímica con lugar de trabajo en el Instituto de Investigaciones Bioquímicas de La Plata (INIBIOLP). Su financiamiento proviene de un fondo donado por el Académico Emérito Brenner.

Por último, la actividad que nos resulta tan compleja como gratificante es la selección de los jóvenes científicos (de hasta 40 años de edad) que recibirán hoy los Premios Estímulo, como de los investigadores de una muy destacada trayectoria en sus disciplinas que serán galardonados con nuestros

Premios Consagración. Por primera vez, hoy entregaremos además un Premio a la Innovación Tecnológica a un destacado investigador que ha generado un dispositivo que tendrá un gran impacto en la salud pública.

A continuación procederemos con la entrega de diplomas a nuestros Académicos Eméritos recientes y a la entrega de premios en sus distintas categorías.

Presentación realizada el 1 de diciembre de 2017.

PREMIOS

“Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales”

- Año 2017 -

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

Sección de Ingeniería (en *Ciencias de la Ingeniería*): *Dra. Analía Vázquez*
ITPN-Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (UBA-
CONICET), Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires.

Sección de Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas (en *Ciencias Químicas*): *Dr. Gustavo Adolfo Rivas*
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.

Sección de Matemática, Física y Astronomía (en *Matemática*): *Dra. Alicia Dickenstein*
Departamento de Matemática, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad de Buenos Aires.

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

Dr. Hernán Pastoriza
Centro Atómico Bariloche, San Carlos de Bariloche.

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

Sección de Ingeniería:

Premio en *Ciencias de la Ingeniería*: *Dr. Jorge Finochietto*
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba.
[Investigador Independiente del CONICET; Profesor Titular, U.N. de Córdoba]

Sección de Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas:

Premio Estímulo en Ciencias Biológicas: *Dra. María del Rosario Robles*
CEPAVE (Centro de Estudios Parasitológicas y de Vectores) y Facultad de
Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata.
[Investigador Adjunto del CONICET; Ayudante de Primera, UNLP]

Premio Estímulo en Ciencias de la Tierra: *Dra. Patricia Ciccioli*
Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad de Buenos Aires.
[Investigador Adjunto del CONICET; Jefe de TP, UBA]

Premio Estímulo en Ciencias Químicas: *Dr. Mario Tagliazucchi*
INQUIMAE (UBA-CONICET), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad de Buenos Aires.
[Investigador Adjunto del CONICET; Profesor Adjunto, UBA]

Sección de Matemática, Física y Astronomía:

Premio Estímulo en Matemática: *Dr. Jorge Abel Antezana*
Instituto Argentino de Matemática y Departamento de Matemática, Facultad de
Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata
[Investigador Independiente del CONICET; Profesor Adjunto (DE), UNLP]

Premio Estímulo en Física: *Dra. Paula Villar*
Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la
Universidad de Buenos Aires.
[Investigador Adjunto del CONICET; Jefe de TP, UBA]

Premio Estímulo en Astronomía: *Dra. Melina Cecilia Bersten*
IALP-Instituto de Astrofísica de La Plata (CONICET).
[Investigador Asistente del CONICET; Jefe de Trabajos Prácticos, UNLP]

FASE GEOMÉTRICA DE QUBIT SUPERCONDUCTORES EN PRESENCIA DE RUIDO EXTERNO

Paula I. Villar^{1,2}

¹Departamento de Física, FCEyN, UBA, Pabellón 1, Ciudad Universitaria,
1428 Buenos Aires, Argentina.

²Instituto de Física de Buenos Aires, UBA CONICET, Pabellón 1, Ciudad Universitaria,
1428 Buenos Aires, Argentina
(Email: paula@df.uba.ar)

Resumen

En el estudio y realización de la Información Cuántica, las fases tienen un rol importante ya que pueden codificar información del estado. La mayoría de los estudios en este área están enfocados en conocer los efectos dinámicos que se producen al manipular la información. Alternativamente, uno podría aprovechar la existencia de estas fases, ya que en algunos casos han demostrado ser robustas frente a diferentes “fallas” del sistema. En este trabajo presento cómo se puede estudiar la fase geométrica en el marco de la dinámica de sistemas cuánticos abiertos, donde la evolución del sistema está plagada de efectos no-unitarios como decoherencia y disipación. En particular, propongo el estudio de la fase geométrica de un qubit superconductor en presencia de ruido de alta y baja frecuencia.

Palabras clave: Fases geométricas, decoherencia, qubits superconductores.

Abstract

Geometric phase in a solid-state-qubit under external noise. In Quantum Information science, the phase of a wavefunction plays an important role in encoding information. While most experiments in this field rely on dynamic effects to manipulate this information, an alternative approach is to use the geometric phase, which has been argued to have potential fault tolerance. In this manuscript, I present an approach to study the geometric phase in the framework of open quantum systems, where the system's evolution is plagued by non-unitary effects like decoherence and dissipation. Particularly, I propose the study of the accumulated geometric phase of a solid-state qubit in the presence of low and high-frequency noise.

Key words: Geometric phases, decoherence, superconducting qubits.

Sistemas cuánticos abiertos

Los efectos de interferencia son la característica más notable de la Mecánica Cuántica. El experimento de dos rendijas (o de Young) es generalmente usado como el punto de partida para hacer una descripción cuántica de la Naturaleza. Supongamos el siguiente experimento de interferencia: una fuente de luz F, de un sólo color y tenue (un fotón a la vez), que ilumina un detector D. En el camino, es decir, entre la fuente y el detector, se coloca una pantalla con dos pequeños orificios, A y B, separados apenas unos milímetros de distancia. Si la fuente y el detector están separados 100 cm, los orificios deben ser menores que 1 décimo de milímetro. Si cerramos el orificio B, obtenemos un cierto número de clics en el detector D, que representa el número de fotones que llegan pasando por A (supongamos que el detector detecta 1 de cada 100 fotones que salen de F, es decir 1%). Si, por el contrario, tapamos el orificio A, y destapamos B, obtendremos aproximadamente el mismo número de clics. Si destapamos ambos orificios, la respuesta es más complicada. Si éstos están separados cierta distancia, obtenemos más clics que lo esperado: 4% en vez de 2% (este último valor corresponde a la suma de las probabilidades clásicas). Esto se debe a la contribución de las interferencias cuánticas. Si, en cambio, están separados alguna otra distancia, no obtenemos ningún fotón en el detector. Guiados por nuestra intuición, hubiésemos esperado que la cantidad de luz que llega al detector aumentara si ambos orificios están destapados. Pero no sucede así, es decir, resulta incorrecto pensar que la luz “va por un camino o el otro”.

Ahora, supongamos una pequeña variación a este sencillo experimento de interferencia. Le agregamos un detector a cada orificio, capaz de indicar cuándo un fotón pasa por él. De esta manera, podemos saber por cuál

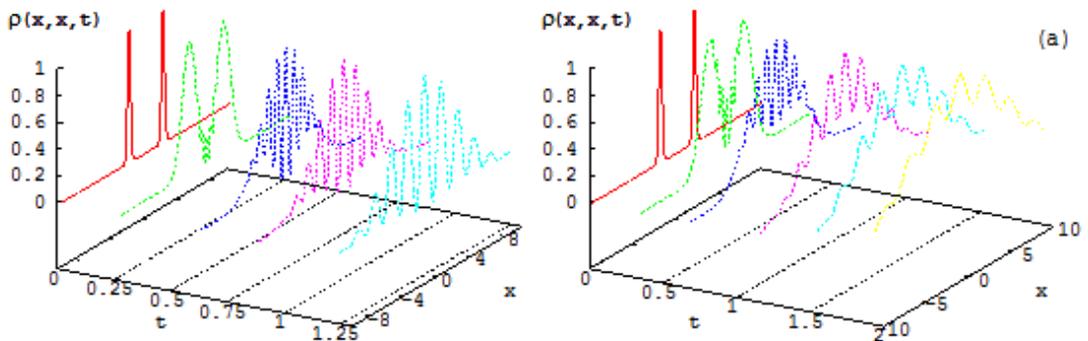


Fig.1. Distintos patrones de interferencia para un experimento con partículas. Las curvas muestran el patrón para distintos tiempos. La Figura de la izquierda, es el sistema cerrado. A la derecha, el sistema está abierto y las interferencias cuánticas se atenúan a los mismos tiempos de la evolución.

orificio (A o B) pasa cada fotón cuando ambos orificios están destapados. Ya que la probabilidad de que un fotón viaje de F a D depende de la distancia entre

orificios, quizás existe alguna forma extraña, para que ambos detectores, en A y B, suenen juntos de modo de indicar la contribución de las interferencias. Sin embargo, lo que sucede es lo siguiente: los detectores en A y B no suenan nunca juntos; suena A ó suena B. El fotón no se divide en dos; es decir, elige un sólo camino. Ahora sí corresponde asumir que “va por un camino o el otro”. El experimento ha sido modificado de manera no trivial y la cantidad de luz que llega a D es simplemente la suma de las cantidades por separado, es decir 2%. Las interferencias cuánticas desaparecen cuando colocamos los detectores en A y B, y obtenemos un resultado clásico. Así es como funciona la Naturaleza: si colocamos instrumentos para determinar el camino que recorre la luz, conocemos el orificio por el cual ésta pasó, pero las interferencias cuánticas son destruidas y el resultado obtenido es de naturaleza clásica. Sin embargo, si no los colocamos, no podemos saber cuál fue el camino recorrido, pero el resultado es de naturaleza puramente cuántica, con las interferencias jugando un rol importante en la cantidad de luz que alcanza al detector D.

Este experimento sencillo pone de manifiesto las diferentes evoluciones de los sistemas cuánticos cerrados y abiertos. Cuando no colocamos detectores en los orificios, nuestro sistema cuántico evoluciona libremente y de manera unitaria, aislado de cualquier influencia del mundo exterior. El resultado es puramente cuántico y el principio de superposición tiene validez. Sin embargo, cuando colocamos los detectores, nuestro sistema cuántico original está en interacción con los detectores, y la evolución del sistema deja de ser unitaria, ya que el entorno (los detectores en este caso) modifica dicha evolución. Las interferencias cuánticas son simplemente destruidas por la presencia del entorno. El tipo de experimento de interferometría mencionado al comienzo, también se ha realizado con objetos materiales con el fin de comprobar la dualidad luz-materia que predice la Mecánica Cuántica. Esta propiedad ya ha sido demostrada para electrones, neutrones y átomos. En la Fig. 1 se muestra el patrón de interferencia que resulta de una simulación de un experimento de dos rendijas. A la izquierda vemos un patrón de máximos y mínimos bien definidos a medida que evolucionan los paquetes gaussianos iniciales. Sin embargo, a la derecha, notamos que las franjas están atenuadas, o incluso tienden a desaparecer a tiempos largos. En general, esta ausencia de interferencia cuántica entre estados macroscópicamente distinguibles se puede explicar como consecuencia de un proceso de pérdida de coherencia o decoherencia. Este proceso considera como aspecto fundamental que los sistemas cuánticos macroscópicos no están aislados. Es decir, la “clasicidad” de un sistema resulta una propiedad emergente del mismo, debido a la interacción con un entorno. Para un sistema cuántico, la presencia de un entorno resulta un factor fundamental al momento de estudiar su dinámica. Asimismo, es importante resaltar que desde un punto de vista práctico, todos los sistemas reales interactúan con un entorno en mayor o menor medida. Esto significa que la evolución cuántica del sistema está plagada de efectos no-unitarios como disipación y decoherencia. En particular, la decoherencia es el mayor obstáculo en el estudio de la información y computación cuántica.

Fase geométrica en sistemas cuánticos abiertos

Como he mencionado al inicio, los sistemas cuánticos tienen la capacidad de retener la información de sus movimientos en el espacio de Hilbert a través de la adquisición de una fase geométrica. El primero en proponer el concepto de fase geométrica fue Pancharatnam en óptica [1] y luego Berry estudió este concepto para un sistema cuántico [2]. Berry demostró que los sistemas cuánticos podían adquirir una fase de naturaleza topológica durante una evolución adiabática, además de la fase dinámica usualmente conocida. Su importancia radica en ser un fenómeno cuántico relacionado a la evolución adiabática de un sistema, que depende sólo de la geometría del camino y no del camino mismo. Desde entonces, su aplicación ha sido propuesta para estudiar diferentes sistemas como por ejemplo NMR, junturas Josephson y trampas de iones. La idea original de Berry fue posteriormente generalizada en varios aspectos. Mientras que la mayoría de los estudios han sido para estados puros, algunos pocos se han concentrado en analizar esta fase para el caso de estados mixtos, probablemente motivados en la implementación de qubits. La noción de fase geométrica ha sido extendida a casos abelianos y no abelianos. Al resultar un factor tan importante en la construcción de compuertas cuánticas geométricas, la necesidad de extender este concepto a estados mixtos y evoluciones no unitarias se volvió imperiosa. Recientemente, se ha sugerido que debiera ser posible observar la fase de Berry (FB) en una estructura superconductor [3], y posiblemente, usarla para controlar la evolución de un estado cuántico [4].

Las fases geométricas están relacionadas al concepto clásico de transporte paralelo de un vector sobre una superficie curvada. Si, por ejemplo,

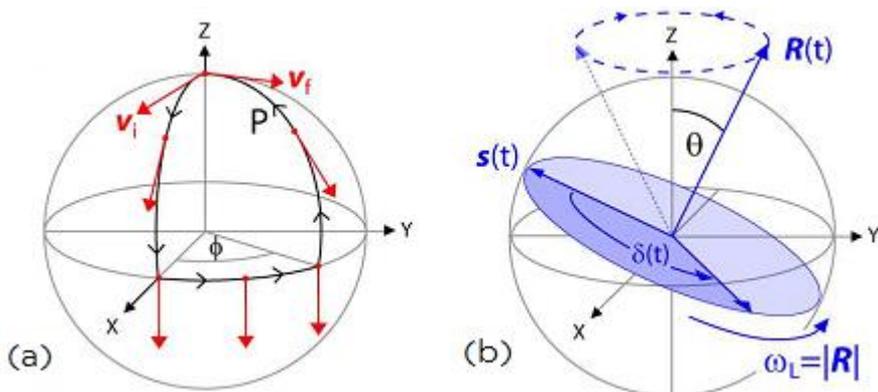


Fig. 2. (a) Transporte paralelo sobre la esfera de Bloch; (b) Dinámica de un vector $\mathbf{S}(t)$ precediendo alrededor de $\mathbf{R}(t)$ rotado un ángulo ϑ respecto del eje z .

consideramos el vector \mathbf{v}_i en el polo Norte de la superficie de la esfera de Bloch (Fig. 2) y decidimos transportarlo de manera “adiabática” (significa que el vector siempre apunta al Sur) por el camino P, el estado final que se obtiene \mathbf{v}_f , está rotado un ángulo φ respecto al estado inicial (equivalente al ángulo sólido que subtiende P). Este ángulo sólo depende de la geometría del camino P, y no

depende de la forma en que se haya realizado. Por lo tanto, cualquier modificación del camino original que no modifique el ángulo sólido, no modificará P . Bajo esta suposición es que se dice que las fases geométricas son robustas contra “fallas”, y pueden ser usadas para procesar información cuántica. El ejemplo más sencillo es el caso de una partícula de espín $1/2$ en un campo magnético variable en el tiempo. El Hamiltoniano es $H = \hbar \bar{R} \cdot \bar{\sigma} / 2$ con $\bar{\sigma}$ las matrices de Pauli y $\mathbf{R}(t)$ el vector posición en la esfera de Bloch. La dinámica del qubit puede visualizarse asumiendo que el estado $\mathbf{s}(t)$ evoluciona precediendo alrededor de $\mathbf{R}(t)$, adquiriendo una fase dinámica $\delta(t)$. Cuando $\mathbf{R}(t)$ cambia adiabáticamente en el tiempo, el qubit adquiere además una fase geométrica (conocida como fase de Berry) surgida del recorrido de $\mathbf{R}(t)$ en el espacio de parámetros del Hamiltoniano.

La principal importancia de las fases geométricas reside en su capacidad de codificar información del sistema y su potencial utilización en el contexto de computación cuántica. Sin embargo, es importante destacar que todas las implementaciones prácticas de este tipo de experimentos se realiza en presencia de un entorno, y por lo tanto, de *decoherencia* [5,6]. La generalización de esta fase a una evolución no unitaria fue realizada en [7] y se define:

$$\phi_G = \arg \left\{ \sum_k \sqrt{\varepsilon_k(0)\varepsilon_k(\tau)} \langle \Psi_k(0) | \Psi_k(\tau) \rangle \times e^{-\int_0^\tau dt \langle \Psi_k | \frac{\partial}{\partial t} | \Psi_k \rangle} \right\},$$

donde $\varepsilon_k(t)$ son los autovalores y $|\Psi_k(t)\rangle$ los autovectores de la matriz densidad reducida (obtenida a partir de la traza de los grados de libertad del entorno). En esta definición τ es el tiempo que tarda el sistema en completar un ciclo de evolución unitaria.

Si consideramos la presencia de un entorno, es cierto que la evolución del sistema deja de ser unitaria, y el sistema probablemente no tenga evoluciones cíclicas (dependerá de cuán fuerte sea la interacción con el entorno). Sin embargo, asumimos interacciones débiles de modo de pensar evoluciones cuasi cíclicas, es decir $\tau \approx 2\pi/\Omega$, con Ω la frecuencia natural del sistema. Se sabe que la fase geométrica sólo puede ser observada en experimentos que se lleven a cabo en una escala temporal lenta, de manera de asumir una evolución adiabática. Asimismo, el experimento debe ser lo suficientemente rápido para evitar que la decoherencia destruya las interferencias cuánticas. Es decir, existe un tiempo de “decoherencia” t_D en el cual las fases geométricas literalmente desaparecen debido al entorno. En los diferentes trabajos [8-17], estudié cómo se ven afectadas las fases geométricas en presencia de decoherencia y bajo qué condiciones podrían ser medidas.

Dinámica de un qubit superconductor en presencia de ruido externo

Los circuitos superconductores resultan excelentes candidatos para manipular la información cuántica. Experimentos con superconductores han demostrado que éstos dispositivos contienen tiempos de coherencia cuántica suficientemente largos para procesar y comunicar la información de manera cuántica [18,19]. Recientemente, la fase geométrica ha sido observada en un sistema superconductor [20]. Si se consideran los dos niveles de energía más bajos de una juntura Josephson, se puede asumir que se trabaja con un sistema de dos niveles (o "qubit"). Este sistema de dos niveles puede ser manipulado con corrientes de baja frecuencia o del rango de las microondas. Para este modelo, el Hamiltoniano se puede escribir como:

$$H = \frac{\hbar}{2} \omega_a \sigma_z + \hbar \Omega_R \cos(\omega t + \varphi_R) \sigma_x,$$

donde Ω_R es la amplitud de interacción dipolar entre el qubit y el campo de microondas de frecuencia ω y fase φ_R . Este Hamiltoniano puede ser transformado a un marco de referencia rotante de frecuencia ω , para obtener un Hamiltoniano efectivo que nos permita encontrar la dinámica del sistema:

$$H_{\text{eff}} = \frac{\hbar}{2} (\Delta \sigma_z + \Omega_x \sigma_x + \Omega_y \sigma_y),$$

con $\Omega_x = \Omega_R \cos(\varphi_R)$ y $\Omega_y = \Omega_R \sin(\varphi_R)$. Este último Hamiltoniano es muy similar al ejemplo ya mencionado de un qubit en un campo magnético variable, con $\vec{R} = (\Omega_x, \Omega_y, \Delta)$ y $\Delta = \omega_a - \omega$; y nos permite avanzar en el cálculo de la fase geométrica. En una situación experimental como la relatada en [20], Δ se mantiene fija y uno puede controlar el flujo de campo a través de Ω_R .

Llamativamente, los dispositivos y estructuras físicas que convierten a los superconductores útiles para medir y manipular, son también los responsables de acoplar el qubit a grados de libertad electromagnéticos que pueden convertirse en generadores de pérdida de coherencia cuántica a través de ruido y disipación. Por eso, resulta tan importante estudiar los mecanismos de decoherencia y ruido que estas estructuras pueden presentar al ser manipuladas, por ejemplo en experimentos donde se observa la fase geométrica. Generalmente, el ruido que se introduce al manipular las estructuras es modelado por fluctuaciones del campo magnético en diferentes direcciones. Aquí llamaremos ruido longitudinal a aquel aplicado en la misma dirección del qubit, y ruido transversal, en direcciones perpendiculares al mismo. Estas fluctuaciones del campo, a su vez, pueden ser modeladas por distintos tipos de ruido, por ejemplo Gaussianas o no-Gaussianas en base a la fenomenología del problema [21]. Para conocer la dinámica de un sistema cuántico que evoluciona de manera no-unitaria, debido a procesos de decoherencia y disipación, es

necesario plantear el Hamiltoniano total del sistema (sistema cuántico H_q , interacción del sistema y entorno H_{int} ; y entorno H_{ent}):

$$\begin{aligned} H_{\text{Total}} &= H_q + H_{\text{int}} + H_{\mathcal{E}}, \quad \text{con} \\ H_q &= \frac{1}{2} (\Omega \sigma_x + \Delta \sigma_z) \\ H_{\text{int}} &= \frac{1}{2} \left(\delta \hat{\omega}_1 \sigma_x + \delta \hat{\omega}_0 \sigma_z \right). \end{aligned}$$

De esta manera, el Hamiltoniano H_q resulta similar al Hamiltoniano efectivo definido con anterioridad (con $\varphi_R = 0$ por simplicidad). Asimismo, el Hamiltoniano de interacción considera ruidos en direcciones \mathbf{z} y \mathbf{x} , en función de parámetros de ruido $\delta \hat{\omega}_0$ y $\delta \hat{\omega}_1$ que servirán para modelar los diferentes ruidos considerados. Con estas suposiciones como punto de partida, y en el caso de acoplamiento débil entre el entorno y el sistema, uno puede obtener una ecuación maestra para la matriz densidad reducida de la forma:

$$\begin{aligned} \dot{\rho} &= -i [H_q, \rho] - D_{xx}(t) [\sigma_x, [\sigma_x, \rho]] - f_{xy}(t) [\sigma_x, [\sigma_y, \rho]] - f_{xz}(t) [\sigma_x, [\sigma_z, \rho]] \\ &\quad - f_{zx}(t) [\sigma_z, [\sigma_x, \rho]] - f_{zy}(t) [\sigma_z, [\sigma_y, \rho]] - D_{zz}(t) [\sigma_z, [\sigma_z, \rho]], \end{aligned}$$

donde $D_{\mathbf{a}\mathbf{b}}(t)$ y $f_{\mathbf{a}\mathbf{b}}(t)$ son coeficientes de decoherencia normal y anómalos respectivamente ($\mathbf{a}, \mathbf{b} = \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$) [10].

La idea es utilizar diferentes funciones para definir los ruidos y ver qué tan nocivos son para el sistema cuántico. Definiendo los ruidos, se pueden calcular los coeficientes de la ecuación maestra y conocer la evolución temporal de la matriz reducida del sistema (o qubit), ya que $\rho = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|$. Con esta cantidad conocida, podemos reconstruir la dinámica del qubit por ejemplo, visualizando como se ve afectado el vector $\mathbf{R}(t)$ en presencia de distintas fuentes de decoherencia, usualmente modeladas por las correlaciones de ruido $\langle \delta \hat{\omega}_i(t_1) \delta \hat{\omega}_j(t_2) \rangle$ para distintos modelos. Cualitativamente, se puede entender al efecto de la decoherencia como las fluctuaciones del vector $\mathbf{R}(t)$ inducidas por el ruido presente.

En la Fig. 3 se muestra la evolución del vector $\mathbf{R}(t)$ en la esfera de Bloch. La línea negra representa la evolución unitaria del qubit, es decir que el qubit realiza una trayectoria cerrada sobre la superficie de la esfera en ausencia de ruido. La línea azul punteada y el trazo rojo corresponden a diferentes ruidos gaussianos, modelados a través de un parámetro α_0 para la dirección longitudinal y α_1 para la trasversal. La línea azul presenta un comportamiento

muy similar al caso unitario, mientras que el parámetro utilizado para modelar la línea roja, resultó ser más decoherente, ya que la trayectoria se apartó considerablemente de la trayectoria cerrada en la evolución de un período. El vector $\mathbf{R}(t)$ ya no se encuentra sobre la superficie de la esfera porque el sistema pierde pureza. Finalmente, es fácil ver que la trayectoria naranja presenta un comportamiento cualitativamente distinto. Esto se debe a que el ruido que se modela es un ruido cuyas correlaciones son cortas temporalmente, tipo funciones Delta. En este caso, el vector $\mathbf{R}(t)$ decae al centro de la esfera, perdiendo pureza mucho más rápido que los modelos gaussianos analizados. En todos los casos, el ruido se graficó con igual intensidad en ambas direcciones \mathbf{z} y \mathbf{x} .

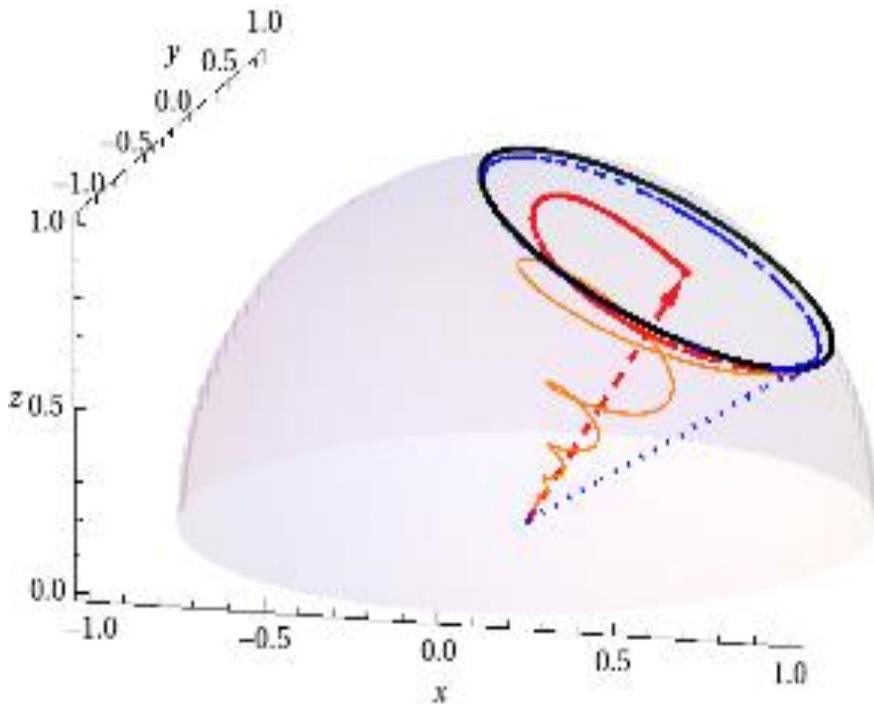


Fig. 3. Evolución del sistema ilustrada a partir del vector $\mathbf{R}(t)$ en la esfera de Bloch. A partir de la resolución de la ecuación maestra, es posible ver la pérdida de coherencia que sufre el sistema. La línea negra es una evolución cerrada y unitaria en la superficie de la esfera. La trayectoria rojo (y azul) corresponden a modelos de ruido gaussianos en ambas direcciones. La trayectoria naranja, que alcanza el centro de la esfera es la que corresponde a un ruido correlacionado con una función tipo delta.

Correcciones a la fase geométrica en presencia de ruido de baja frecuencia

Los experimentos para observar la fase geométrica (o de Berry) deben ser realizados en tiempos suficientemente lentos para desprestigiar efectos no adiabáticos, pero suficientemente rápidos para evitar los efectos destructivos de la decoherencia. En [18], los autores afirmaron haber observado esta fase en presencia de ruido de alta frecuencia, proponiendo que esta “robustez” sea explotada en la realización de compuertas lógicas en computación cuántica. A partir del modelo presentado en este manuscrito, se puede justificar dicho experimento, poniendo en manifiesto que la fase geométrica se ve menos afectada por ruidos de alta frecuencia que aquellos de baja frecuencia.

A partir de la solución de la ecuación maestra, se puede conocer la dinámica del sistema y cuantificar los efectos del ruido sobre la coherencia cuántica del sistema. Asimismo, se puede calcular la fase geométrica de acuerdo a su definición. Con esta fórmula podemos estimar cómo se modifica la fase geométrica en presencia de entornos respecto de la fase geométrica unitaria ϕ_U . En la Fig. 4, se muestra cómo se modifica la fase geométrica en presencia de distintos ruidos: longitudinales y transversales. Como ejemplo, se considera un ruido gaussiano parametrizado con α_0 y α_1 . Se presenta el cociente entre la fase geométrica acumulada durante la evolución no unitaria y la fase geométrica adquirida en un ciclo de evolución τ unitaria, en función del acoplamiento entre el sistema y el ruido γ_i . Si el qubit está acoplado a través de γ_0 , su acoplamiento es longitudinal ($\gamma_1 = 0$, representado por círculos negros para baja frecuencia y círculos negros vacíos para alta frecuencia), ya que está acoplado al eje z. En cambio, si su acoplamiento está modelado a través de γ_1 , ($\gamma_0 = 0$, representado por cuadrados vacíos azules para baja frecuencia y cuadrados azules para alta frecuencia), su acoplamiento es en la dirección del eje x y lo definiremos transversal al qubit.

La corrección a la fase geométrica resulta imperceptible cuando el ruido es transversal (cuadrados en la Figura), tanto para ruidos de alta frecuencia o baja frecuencia. En cambio, el resultado es bastante distinto si el ruido presente es longitudinal, o sea $\gamma_0 \neq 0$, y la corrección a la fase unitaria es

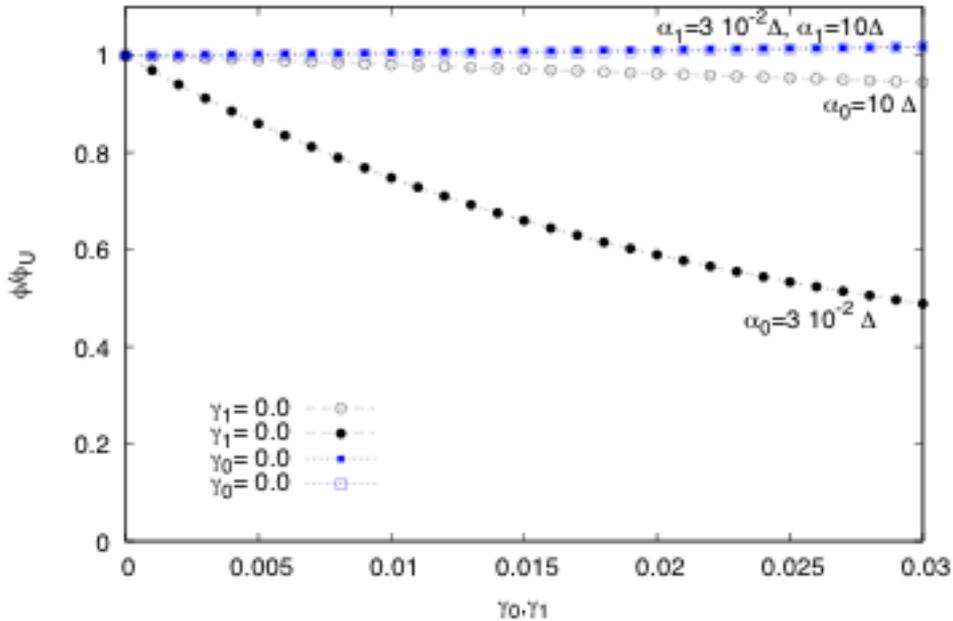


Fig. 4. Cociente entre la fase geométrica calculada y la fase geométrica unitaria en función de la constante de acoplamiento para ruido longitudinal y transversal.

mayor cuanto mayor sea el acoplamiento al entorno. Ahí se puede observar, que el ruido de baja frecuencia induce una corrección en la fase unitaria mucho mayor que aquel de alta frecuencia, es decir el valor de la fase acumulada difiere considerablemente de su valor unitario. Este ruido corresponde a valores similares de los parámetros de la curva roja de la Fig, 3, mientras que el ruido de alta frecuencia corresponde a valores similares de la curva azul de dicha Figura.

Conclusiones

El estudio de las fases geométricas en sistemas cuánticos con superconductores resulta de gran interés en la actualidad debido a sus potenciales aplicaciones en información cuántica. En este artículo, se realizó una revisión del concepto de fase geométrica y su extensión a sistemas cuánticos abiertos, poniendo énfasis en los aportes recientes que he realizado en el área. En particular, se mostró cómo es posible modelar el ruido cuando se manipula un qubit superconductor para medir su fase geométrica. Los resultados presentados están de acuerdo con la observación experimental de dicha fase. La comparación entre la teoría y el experimento verifican la correcta comprensión de la física detrás de un sistema cuántico de dos niveles. La completa comprensión de fenómenos de decoherencia y disipación permitirá desarrollar dispositivos experimentales en los cuales se logren suprimir sus efectos destructivos, y lograr el transporte de información cuántica a prueba de fallas.

Agradecimientos

Agradezco a los miembros de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales por la distinción. Asimismo, agradezco el financiamiento de ANPCyT (PICT2011-1009 y PICT2014-2198), CONICET PIP0668 and UBACyT 2014-2017. El artículo se encuentra basado principalmente en las referencias [15,21]; agradezco a mi colaborador Fernando C. Lombardo, co-autor de estos trabajos.

Referencias

- [1] S. Pancharatnam, *Proc. Indian Acad. Sci. A* **44**, 247 (1956).
- [2] M.V. Berry, *Proc. Roy. Soc. A* **329**, 45 (1984).
- [3] G. Falci, R. Fazio, G.M. Palma, J. Siewert & V. Vedral, *Nature* **407**, 355 (2000).
- [4] J.A. Jones, V. Vedral, A. Eckert & G. Castagnoli, *Nature* **403**, 869 (2000).
- [5] F.C. Lombardo & P.I. Villar, *Phys. Lett. A* **336**, 16 (2005).
- [6] F.C. Lombardo & P.I. Villar, *Phys. Lett. A* **371**, 190 (2007).
- [7] D. Tong, E. Sjöqvist, L. Kwek & C.H. Oh, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 080405 (2004); **95**, 249902 (2005).
- [8] F.C. Lombardo & P.I. Villar, *Phys. Rev. A* **74**, 042311 (2006).
- [9] F.C. Lombardo & P.I. Villar, *Int. J. Quantum Inf.* **6**, 707(2008).
- [10] P.I. Villar, *Phys. Lett. A* **373**, 206 (2009).
- [11] F.C. Lombardo & P.I. Villar, *Phys. Rev. A* **87**, 032338 (2013).
- [12] F.M. Cucchietti, J.-F. Zhang, F.C. Lombardo, P.I. Villar & R. Laflamme, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 240406 (2010).
- [13] F.C. Lombardo & P.I. Villar, *Phys. Rev. A* **81**, 022115 (2010).
- [14] P.I. Villar & F.C. Lombardo, *Phys. Rev. A* **83**, 052121 (2011).
- [15] F.C. Lombardo & P.I. Villar, *Phys. Rev. A* **89**, 012110 (2014).
- [16] F.C. Lombardo & P.I. Villar, *Phys. Rev. A* **91**, 042111 (2015).
- [17] F.C. Lombardo & P.I. Villar, *Eur. Phys. Lett.* **118**, 50003 (2017).
- [18] M.-S. Choi, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 7823 (2003).
- [19] J.M. Martinis, S. Nam, J. Aumentado, K.M. Lang, & C. Urbina, *Phys. Rev. B* **67**, 094510 (2003).
- [20] P.J. Leek, J.M. Fink, A. Blais, R. Bianchetti, M. Goppl, J.M. Gambetta, D.I. Schuster, L. Frunzio, R.J. Schoelkopf & A. Wallraff, *Science* **318**, 1889 (2007).
- [21] P.I. Villar & F.C. Lombardo, *Phys. Lett. A* **379**, 246 (2015).

Manuscrito recibido el 30 de marzo de 2018.

Aceptado el 20 de abril de 2018.

UNA TEORÍA MOLECULAR PARA EL AUTOENSAMBLADO DE ANFIFILOS

G. Zaldivar¹, M. B. Samad²,
M. Conda-Sheridan²,
M. Tagliazucchi^{1,*}

¹INQUIMAE-CONICET y DQIAQF, Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Ciudad Universitaria, Pabellón 2, Ciudad Autónoma de Buenos Aires C1428EHA, Argentina.

²Escuela de Farmacia, Departamento de Ciencias Farmacéuticas, Centro Medico de la Universidad de Nebraska, Omaha, NE 68198-6125, EE.UU.

(* Email: mario@qi.fcen.uba.ar)

Resumen

El proceso de autoensamblado es la formación espontánea de estructuras ordenadas a partir de bloques de construcción. Las moléculas anfifílicas poseen una región solvofílica y otra solvofóbica y, por ello, son propensas a autoensamblarse en distintas estructuras, incluyendo micelas, fibras y lamelas (bicapas). En estas estructuras, los anfifilos exponen sus regiones solvofílicas al solvente, y agrupan las regiones solvofóbicas lejos del solvente. El presente trabajo introduce una teoría molecular para estudiar el autoensamblado de anfifilos, la cual considera en forma explícita la forma, tamaño, conformaciones e interacciones moleculares. La teoría se empleó para el estudio de anfifilos genéricos dibloque y tribloque y se compararon los resultados con experimentos publicados en la literatura y otros modelos teóricos. Se observó que al aumentar el largo del bloque solvofóbico del anfifilo, el número o densidad de agregación predicha aumenta para micelas y fibras, pero disminuye para lamelas. Este efecto es explicado considerando los distintos tipos de curvatura de cada agregado. Además, se realizó un estudio sistemático del efecto de la estructura del anfifilo sobre la morfología del autoensamblado (micela, fibra, lamela). En el caso de anfifilos tribloque, se observaron dos familias de morfologías, las cuales difieren en cuál bloque (bloque terminal o bloque intermedio conector) se encuentra en el núcleo de las micelas, fibras o lamelas. La teoría molecular descrita en el presente trabajo constituye el primer paso de nuestro equipo de trabajo en el estudio teórico-experimental del autoensamblado de péptido-anfifilos, los cuales son anfifilos formados por una cadena peptídica hidrofílica y una cadena alquílica hidrofóbica.

Palabras clave: Autoensamblado, teoría molecular, anfifilo, micela.

Abstract

A molecular theory for self-assembly of amphiphiles. Self-assembly is the spontaneous formation of ordered structures from building blocks. Amphiphilic molecules comprise solvophilic and solvophobic regions, thus they are prone to self-assembly into different types of structures, such as micelles, fibers and lamellae (bilayers). Amphiphiles within these structures expose their solvophilic region to the solvent, and collapse their solvophobic regions together, so that these regions can avoid the solvent. In this work, a molecular theory is introduced to study the self-assembly behavior of amphiphiles. The theory explicitly considers the shape, size, conformations and molecular interactions of all molecules in the system. The theory is applied to the study of generic diblock and triblock amphiphiles and its results are contrasted against experiments in literature and other theoretical models. It is predicted that increasing the length of the solvophobic block leads to an increase of the aggregation number or density of micelles and fibers, but decreases the aggregation density of lamellae. An explanation of this effect based on the different types of curvature of the aggregates is put forward. Triblock amphiphiles are predicted to self-assembly into two different families of aggregates, depending on which block (tail or linker block) forms the core of the micelles, fibers and lamellae. The molecular theory introduced in the present work is the first step of our team towards understanding the self-assembly of peptide-amphiphiles, which are amphiphiles comprising a peptide block and an alkyl chain.

Keywords: Self-assembly, molecular theory, amphiphile, micelle.

1. Introducción

En este trabajo describimos los primeros esfuerzos de nuestro equipo de trabajo en el área de modelado de autoensamblados de anfifilos, con el objetivo final de comprender la relación entre la estructura molecular y la formación de estructuras supramoleculares [1–5]. Los anfifilos son moléculas compuestas por, al menos, dos partes: una región afín al solvente o solvofílica y una sección incompatible con el solvente o solvofóbica. Su comportamiento en solución es un ejemplo canónico de autoensamblado molecular: las regiones solvofóbicas tienden a agregarse espontáneamente para disminuir su contacto con el solvente. Por debajo de una cierta concentración umbral (conocida como concentración micelar crítica o *cmc*), los anfifilos se hayan desagregados en solución. La concentración micelar crítica depende de la estructura molecular, en general se acepta que cada grupo metileno en las cadenas alquílicas contribuye con una energía del orden de $k_B T$ (donde k_B es la constante de Boltzmann y T es

la temperatura) a la energía libre de agregación [6]. La cmc , por lo tanto, escala como $\ln(cmc) \sim -n_{\text{metilenos}}$, donde $n_{\text{metilenos}}$ es el número de metilenos en la cadena alquílica. A concentraciones mayores que la cmc ocurre la autoorganización de las moléculas en estructuras de diversas formas y tamaños, tales como micelas, vesículas, fibras o bicapas. Estas estructuras son sumamente importantes en biología (por ej. las bicapas lipídicas forman las membranas celulares y de las organelas) y aplicaciones tecnológicas, por ejemplo en la formación de emulsiones y liberación controlada de fármacos.

Un problema fundamental relacionado a la autoorganización de anfifilos consiste en predecir y explicar qué tipo de estructura formará una molécula dada sometida a ciertas condiciones experimentales (concentración, pH y fuerza iónica de la solución, temperatura, etc.). El trabajo pionero de Israelachvili [6, 7] propone un concepto simple pero poderoso para predecir el tipo de estructura autoensamblada: este autor considera a las moléculas como objetos rígidos que pueden empaquetarse de diversas formas, pero siempre exponiendo la región solvofílica al solvente. La estructura autoensamblada formada por esta moléculas será aquella que optimice su empaquetamiento. De esta forma, una molécula con “forma cónica” (en la cual la cabeza solvofílica es más grande que la región solvofóbica) formará preferentemente micelas esféricas, mientras que una molécula con “forma cilíndrica” (donde las regiones solvofóbica y solvofílica poseen tamaños similares) formará bicapas lamelares. Con el fin de realizar predicciones cuantitativas, Israelachvili propone emplear un parámetro de forma que depende del área transversal de la región hidrofílica, el largo del anfifilo y su volumen molecular. El mayor inconveniente de este modelo reside en la dificultad en definir estas variables geométricas porque los anfifilos no son moléculas rígidas, sino que poseen muchos grados de libertad conformacionales. Por lo tanto, el propio concepto de “forma molecular” es ambiguo. Por este motivo es deseable desarrollar y emplear métodos teóricos que puedan predecir la estructura autoensamblada de anfifilos con menos aproximaciones y ambigüedades que el modelo de empaquetamiento compacto y considerando explícitamente la libertad conformacional de las moléculas.

La estructura autoensamblada de distintos tipos de anfifilos puede predecirse empleando simulaciones de Montecarlo o Dinámica Molecular [8-12]. Estas técnicas permiten observar la formación de las estructuras autoensambladas simulando la evolución dinámica de las moléculas en solución. Desafortunadamente, las escalas de tiempo de autoensamblado accesible a estas técnicas ($< \text{ms}$ [11]) son aún muy cortas respecto a aquellas experimentalmente relevantes, las cuales pueden involucrar minutos a horas [13]. Incluso si uno está interesado en conocer sólo el estado final del sistema, no es seguro que las estructuras predichas en las simulaciones se correspondan a estructuras de equilibrio. Una estrategia alternativa consiste en estimar la estabilidad termodinámica de distintas estructuras preformadas y elegir luego la estructura termodinámicamente más estable. Esta es la estrategia que seguimos en este trabajo.

La sección de métodos describe en detalle la teoría molecular que hemos formulado para el estudio de autoensamblado de anfifilos. Esta teoría considera en forma explícita la forma, tamaño, libertad conformacional y estructura de las moléculas del anfifilo, así como las interacciones intra- e intermoleculares en el sistema. La teoría desarrollada representa nuestro primer esfuerzo en el modelado de sistemas autoensamblados de anfifilos, por lo cual nos limitaremos a demostrar aquí su aplicación a anfifilos genéricos simples. Describiremos las predicciones de la teoría en aspectos fundamentales del proceso de autoensamblado, tales como la dependencia de la *cmc* y el número de agregación promedio con la arquitectura molecular del anfifilo. Discutiremos también cómo dicha arquitectura afecta el tipo de estructura autoensamblada (micelas, fibras, lamelas) y compararemos nuestras predicciones con resultados experimentales de literatura y modelos previos. El objetivo a largo plazo de esta línea de investigación es comprender, mediante estudios teórico-experimentales, el proceso de autoensamblado de los péptido-anfifilos [1–5], cuyas estructuras autoensambladas resultan muy promisorias para aplicaciones en biomedicina. Los péptido-anfifilos están compuestos por una cola hidrofóbica (generalmente una cadena alquílica) y un segmento peptídico. Este segmento peptídico muchas veces puede subdividirse en una región formadora de enlaces hidrógeno y/o interacciones π - π y un segmento terminal hidrofílico. La estructura molecular de los péptido-anfifilos motiva la discusión en el presente trabajo de dos tipos de anfifilos: dibloque y tribloque (ver Fig. 1). Los anfifilos dibloque están compuestos por una cabeza solvofílica (segmentos tipo “H”) y una cola solvofóbica (segmentos tipo “T”). Los anfifilos tribloque poseen además una región de segmentos conectores solvofóbicos (segmentos tipo “C”). Es importante mencionar que, si bien el presente estudio aborda estructuras genéricas, cada segmento de nuestros anfifilos puede mapearse aproximadamente en un aminoácido de la región peptídica o dos o tres grupos metilenos de la cola alquílica de una molécula de péptido-anfifilo.

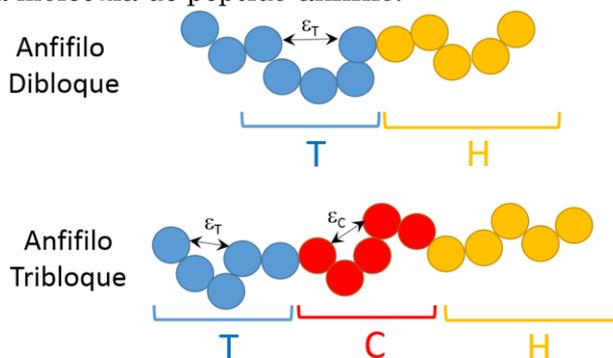


Fig. 1. Esquema de la estructura de los anfifilos genéricos estudiados en este trabajo. Los anfifilos dibloque poseen una cola solvofóbica compuesta de n_T segmentos (bloqueo T, en azul) y una cabeza solvofílica compuesta de n_H segmentos (bloqueo H, en amarillo). Los anfifilos tribloque poseen un tercer bloque que conecta la cabeza y la cola, cuya longitud es n_C (bloqueo C). En este trabajo consideramos sólo atracciones efectivas entre dos segmentos tipo T o dos segmentos tipo C. Las energías de interacción en estos casos son proporcionales a ϵ_T y ϵ_C , respectivamente.

2. Métodos Teóricos

2.1. Derivación de la Teoría Molecular

Nuestra metodología (denominada teoría molecular) se basa en métodos teóricos desarrollados previamente por el grupo de Igal Szleifer en la Universidad de Northwestern [14–16]. La formulación de la teoría comienza con un funcional de energía libre aproximado para el sistema. Este funcional depende de funciones que describen la estructura del sistema, por ejemplo las densidades de cada uno de los componentes del mismo en cada punto del espacio. Estas funciones son, en principio, desconocidas, pero se obtendrán mediante el cálculo del extremo funcional de la energía libre. En otras palabras, obtendremos las funciones que describen el estado de equilibrio del sistema. Dado que incluimos sólo los valores promedio de las densidades y los campos de interacción, pero no las correlaciones entre los mismos, nuestra metodología es una teoría de campo medio.

En nuestra descripción teórica, consideramos tres posibles estructuras del sistema: micelas esféricas, fibras cilíndricas y lamelas planas. Realizaremos la aproximación de que todas las funciones en la teoría dependen de una única coordenada, r , que describe la distancia al centro de la micela, el eje central de la fibra o al plano central de la lamela. Esta aproximación supone que las estructuras poseen simetrías perfectas y son homogéneas en las direcciones normales a la coordenada r , por ejemplo las micelas son perfectamente esféricas y sólo presentan inhomogeneidades de densidad en la dirección radial. Esta aproximación permite reducir drásticamente el tiempo de cómputo y, en nuestra experiencia, funciona muy bien siempre y cuando no exista una ruptura de la simetría lateral del sistema (por ejemplo mediante un mecanismo de segregación de microfases, ver referencias [15,17]). Nuestro modelo de molécula anfifila es simple (Fig. 1): consideramos una cadena lineal compuesta de distintos tipos de segmentos, los cuales poseen distinta afinidad por el solvente.

La energía libre total de un agregado de N_c moléculas de anfifilo es:

$$\beta F = \beta F_{mezcla,c} + \beta F_{mezcla,s} + \beta F_{conf,c} + \beta F_{atrac} \quad (1)$$

donde $\beta = (k_B T)^{-1}$. El primer término de la ecuación (1) es la contribución de la entropía translacional (entropía de mezcla) de los anfifilos libres en solución:

$$\beta F_{mezcla,c} = \int_0^{\infty} \rho_c(r) [\ln(\rho_c(r) v_{sol}) - 1] G(r) dr \quad (2)$$

En este término, $\rho_c(r)$ es la densidad de los anfifilos en r (unidades de anfifilos por unidad de volumen), donde la posición de un anfifilo está determinada por la posición de su centro de masa. La variable v_{sol} es el volumen de una molécula de solvente. Es importante notar que v_{sol} en el primer término

de la ecuación (2) cumple el rol de volumen de referencia (es decir, v_{sol}^{-1} es una concentración de referencia). La elección del estado de referencia no tiene relevancia estructural o termodinámica, dado que la misma introduce simplemente una constante aditiva al potencial químico calculado más abajo. La función $G(r)$ cumple el rol de Jacobiano en la integración y determina, por lo tanto, la geometría del sistema y el tipo de estructura. Más específicamente, $G(r)dr$ es volumen de la región comprendida entre r y $r+dr$: $G(r)dr = 4\pi r^2 dr$ para una micela esférica, $G(r)dr = 2\pi r L dr$ para una fibra cilíndrica (donde L es el largo de la fibra) y $G(r)dr = 2A dr$ para una lamela plana (donde A es el área de la lamela).

El segundo término de la ecuación (1) es la contribución de la entropía de mezcla de las moléculas de solvente:

$$\beta F_{mezcla,s} = \int_0^{\infty} \rho_{sol}(r) [\ln(\rho_{sol}(r)v_{sol}) - 1] G(r) dr \quad (3)$$

En este término, $\rho_{sol}(r)$ es la densidad de moléculas de solvente en r . El tercer término es la contribución entrópica debida a las conformaciones de los anfifilos,

$$\beta F_{conf,c} = \int_0^{\infty} \rho_c(r) \sum_{\alpha} P(\alpha, r) \ln(P(\alpha, r)) G(r) dr \quad (4)$$

En este término $P(\alpha, r)$ es la probabilidad de tener un anfifilo en conformación α cuando su centro de masa está en r . La conformación del anfifilo determina la posición de todos sus segmentos en el espacio, de esta forma, la sumatoria en este término incluye todas las conformaciones posibles de las moléculas del anfifilo.

Finalmente, el cuarto y último término en la energía libre representa las interacciones atractivas entre los distintos tipos de segmento del anfifilo,

$$\beta F_{atrac} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dr dr' G(r) G(r') \langle n_i(r) \rangle \langle n_j(r') \rangle \beta \varepsilon_{ij} g_{ij}(r, r') \quad (5)$$

En este término, ε_{ij} es un factor que escala la magnitud de las interacciones atractivas entre un segmento del tipo i y otro del tipo j y $g_{ij}(r, r')$ es una función que determina la dependencia de esta interacción con la distancia. Dado que no incluimos interacciones solvente-solvente y solvente-soluto en este término, el mismo representa interacciones efectivas entre segmentos y los valores de ε_{ij} dependen por este motivo de la elección del solvente. Debe notarse además que no explicitamos el origen de las atracciones, es decir el potencial dado por $g_{ij}(r, r')$ modela en forma genérica todas las interacciones de corto alcance (van der Waals, enlace H, dipolo-dipolo, etc.). Por otro lado, este término

no permite modelar interacciones electrostáticas (las cuales son de largo alcance). Este tipo de interacciones pueden tratarse en forma explícita con la teoría molecular [14, 15], aunque no son incluidas en el presente trabajo en el cual modelamos anfifilos neutros.

En la ecuación (5), $\langle n_i(r) \rangle$ es la densidad promedio de segmentos del tipo i en la posición r , la cual está dada por:

$$\langle n_i(r) \rangle = \sum_{\alpha} \int_0^{\infty} \frac{G(r')}{G(r)} n_i(r; \alpha, r') P(r', \alpha) \rho_c(r') dr' \quad (6)$$

donde $n_i(r; \alpha, r')$ es una función que indica la distribución espacial de los segmentos de la conformación α , la cual es conocida ya que se obtiene al momento de generar las conformaciones de los anfifilos. Más específicamente, $n_i(r; \alpha, r') dr$ se define como el número de segmentos del tipo i que un anfifilo en conformación α y centro de masa en r' tiene en la región ubicada entre r y $r + dr$ (la cual es un casquete esférico, cilíndrico o una región plana para micelas, fibras y lamelas, respectivamente).

Es importante notar que en el funcional de energía libre, ecuación (1), no se incluye ninguna interacción repulsiva. Las repulsiones intramoleculares son consideradas en el momento de crear las conformaciones de los anfifilos, dado que no se incluyen conformaciones donde existan dos segmentos a una distancia menor que la longitud del enlace entre segmentos. Por otro lado, las repulsiones intermoleculares son tenidas en cuenta en una aproximación de campo medio mediante una restricción de empaquetamiento, la cual significa que la suma de las fracciones de volumen de todos los componentes en cada punto del espacio debe ser igual a uno (es decir, el sistema es incompresible localmente). Es decir:

$$n_{sol}(r) v_{sol} + \sum_i \langle n_i(r) \rangle v_i - 1 = 0; \quad \forall r \quad (7)$$

donde v_i es el volumen de un segmento del tipo i . Esta restricción se impone en el momento de minimizar el funcional F empleando el método de multiplicadores de Lagrange.

Además de la restricción de empaquetamiento, es necesario incluir como restricción la normalización de la función de distribución de probabilidades de las conformaciones del polímero, es decir, $P(\alpha, r)$:

$$\sum_{\alpha} P(\alpha, r) - 1 = 0; \quad \forall r \quad (8)$$

Por último, es necesario imponer una restricción sobre la densidad de cadenas $\rho_c(r)$ para que su integral sea igual al número total de anfifilos, N_c :

$$\int_0^{\infty} \rho_c(r)G(r)dr = N_c \tag{9}$$

Planteamos ahora un nuevo funcional incluyendo las restricciones dadas por las ecuaciones (7), (8) y (9):

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & \beta F + \int_0^{\infty} \beta\pi(r)G(r) \left(n_{sol}(r)v_{sol} + \sum_i \langle n_i(r) \rangle v_i - 1 \right) dr \\ & + \int_0^{\infty} \beta\lambda(r)G(r)\rho_c(r) \left[\sum_{\alpha} P(\alpha, r) - 1 \right] dr + \kappa \left[N_c - \int_0^{\infty} \rho_c(r)G(r)dr \right] \end{aligned} \tag{10}$$

en esta ecuación, $\beta\pi(r)G(r)$, $\beta\lambda(r)\rho_c(r)G(r)$ y κ son los multiplicadores de Lagrange asociados a la restricción de empaquetamiento, normalización de $P(\alpha, r)$ y restricción de la integral del número de cadenas, respectivamente. Estamos ahora en condiciones de realizar la minimización funcional de F respecto a $\rho_c(r)$, $\rho_{sol}(r)$ y $P(\alpha, r)$. Es decir, el estado de equilibrio del sistema está dado por las condiciones:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{L} [\rho_c(r), \rho_{sol}(r), P(\alpha, r)]}{\delta \rho_c(r)} &= \frac{\delta \mathcal{L} [\rho_c(r), \rho_{sol}(r), P(\alpha, r)]}{\delta \rho_{sol}(r)} = \\ &= \frac{\delta \mathcal{L} [\rho_c(r), \rho_{sol}(r), P(\alpha, r)]}{\delta P(\alpha, r)} = 0 \end{aligned} \tag{11}$$

La minimización respecto de $\rho_{sol}(r)$ resulta (luego de reordenar) en:

$$\rho_{sol}(r) = \exp(-\beta\pi(r)v_{sol}) \tag{12}$$

Es interesante notar el factor de Boltzman $\pi(r)v_{sol}$ en esta ecuación, el cual indica que el multiplicador de Lagrange $\pi(r)$ cumple el rol de una presión osmótica local [14]. La minimización funcional de \mathcal{L} respecto de $P(\alpha, r)$ resulta en:

$$P(\alpha, r) = q(r)^{-1} \exp \left(- \int_0^\infty dr' \sum_i n_i(r'; \alpha, r) \beta \pi(r') v_i - \int_0^\infty \int_0^\infty dr' dr'' \sum_i \sum_j n_i(r'; \alpha, r) G(r'') \langle n_j(r'') \rangle \beta \varepsilon_{ij} g_{ij}(r', r'') \right) \quad (13)$$

En esta ecuación, $q(r)$ es la función de partición interna de un anfifilo con centro de masa en la posición r , la cual se relaciona con el multiplicador de Lagrange $\lambda(r)$:

$$q(r) = \exp(1 + \beta \lambda(r)) \quad (14)$$

Finalmente, la derivada funcional de \mathcal{L} respecto a $\rho_c(r)$ resulta en:

$$\rho_c(r) v_{sol} = q(r) \exp(\kappa) \quad (15)$$

Podemos ahora obtener $\rho_c(r)$, $\rho_{sol}(r)$ y $P(\alpha, r)$ resolviendo en forma consistente las ecuaciones (12) a (15), combinadas con las restricciones (7) a (9). Este conjunto de ecuaciones es no-lineal y no existe una solución analítica, por ello debemos recurrir a métodos numéricos. En la práctica, el conjunto de ecuaciones se discretiza en la dirección r usando un paso de $\delta = 0.2$ nm y las ecuaciones discretizadas se resuelven empleando métodos numéricos [14].

Para comparar la estabilidad relativa de distintas estructuras, debemos calcular el potencial químico de los anfifilos como parte de micelas, fibras y lamelas en función del número de anfifilos. El potencial químico μ_c^o puede obtenerse como:

$$\beta \mu_c^o = \frac{dF^\dagger(N_c)}{dN_c} = \frac{\partial \mathcal{L}[\rho_{sol}, \rho_c, P, \pi, \lambda, \kappa, N_c]}{\partial N_c} = \kappa \quad (16)$$

donde $F^\dagger(N_c)$ es la energía libre de un sistema de N_c anfifilos, la cual resulta de insertar las funciones resultantes de la minimización funcional, ecuaciones (12)-(15), en el funcional de energía libre, ecuación (1). La primera igualdad en la ecuación (16) es la definición de potencial químico. La segunda igualdad se conoce como teorema de la envolvente [18] y resulta útil para obtener una expresión analítica del potencial químico. En este caso, observamos que el potencial químico es simplemente κ , el multiplicador de Lagrange que fija el valor de la integral de la densidad de anfifilos en el sistema.

Es importante discutir el significado de μ_c^o . Nuestra teoría modela agregados centrados en $r = 0$ y que, por lo tanto, carecen de sus grados de libertad translacional y rotacional. Además, no existen interacciones entre agregados. Por estos motivos, el potencial químico calculado en la ecuación (16), no es el potencial químico termodinámico de los anfifilos en la fase, sino que μ_c^o

es un potencial químico en un estado estándar donde se han impuesto las restricciones mencionadas. Empleamos para este estado estándar el superíndice “o”, siguiendo la notación introducida por Israelachvili [6, 7] y usada por otros autores [19–21]. No se debe confundir este estado estándar con otros comúnmente empleados en termodinámica, tal como el estado estándar de dilución infinita, dado que en el presente estado de referencia los anfifilos interactúan fuertemente entre sí dentro del agregado. También es importante mencionar que en el caso de fibras y lamelas, F y N_c escalan ambos linealmente con el largo de las fibras (L) o el área de las lamelas (A). Por lo tanto, el parámetro natural para μ_c^o es la densidad lineal de anfifilos (anfifilos por unidad de longitud, N/L) para las fibras y la densidad superficial de anfifilos (anfifilos por unidad de área, N/A) para las lamelas. Para una dada condición, la estructura más estable será aquella con el menor μ_c^o [19].

2.2. Modelo de acción de masas

En el caso de las micelas, es posible emplear μ_c^o en función de N_c para determinar la distribución de tamaños de los agregados empleando el modelo de acción de masas de Israelachvili [6, 7], el cual describimos brevemente a continuación. Una análisis similar para fibras o lamelas requiere la inclusión de efectos de borde (ver ref. [7]), por ejemplo considerar fibras cortas con terminaciones hemisféricas. Estos efectos no pueden ser calculados por nuestra teoría actual, porque asumimos sistemas ideales en los cuales las fibras y las lamelas son sistemas infinitos.

Consideremos el potencial químico de un anfifilo dentro de un agregado micelar de tamaño N_c . El mismo será igual a $\mu_c^o(N_c)$ más un término debido a los grados de libertad translacionales del agregado (consideramos que la solución es suficientemente diluida como para despreciar las interacciones entre agregados):

$$\mu(N_c) = \mu_c^o(N_c) + \frac{k_B T}{N_c} \ln \left(\frac{x(N_c)}{N_c} \right) \quad (17)$$

donde $x(N_c)$ es la fracción molar de anfifilos que pertenecen a una micela de tamaño N_c . En equilibrio, los potenciales químicos de los anfifilos en agregados de distintos tamaños son todos iguales:

$$x(1) = x(2) = \dots = x(N_c) = \dots = x(\infty) \quad (18)$$

Combinando las ecuaciones (17) y (18) llegamos a la siguiente ecuación que describe la distribución de tamaños de micelas:

$$x(N_c) = N_c \exp \left[N_c \left(\beta \mu_c^o(N_c^*) - \beta \mu_c^o(N_c) \right) \right] \left(\frac{x(N_c^*)}{N_c^*} \right)^{\frac{N_c}{N_c^*}} \quad (19)$$

donde N_c^* es el número de agregación en el mínimo de μ_c^o . Esta ecuación puede combinarse con el balance del número total de anfifilos:

$$\sum_{N_c=1}^{\infty} x(N_c) = S \quad (20)$$

donde S es la concentración total de anfifilos en fracción molar. La concentración total molar, C , puede calcularse como: $C = S/(v_{\text{sol}} \cdot S \cdot v_{\text{sol}} + S \cdot n \cdot v_p)$ (en soluciones muy diluidas, esta expresión se puede aproximar a $C = S/v_w$), donde n es el número total de segmentos por anfifilo y v_p es el volumen de un segmento (en este trabajo asumimos que todos los segmentos poseen el mismo volumen).

La distribución de tamaños está dominada por anfifilos libres ($N_c = 1$) para concentraciones totales menores a la *cmc* y por anfifilos agregados para concentraciones totales mayores a la *cmc*. Si consideramos sólo el agregado con número de agregación N_c^* , entonces podemos definir la *cmc* como la concentración de anfifilos libres para la cual $x(1) = x(N_c^*)$, lo cual resulta en la ecuación:

$$\ln cmc = \left(\frac{N_c^*}{N_c^* - 1} \right) \left(\beta \mu_c^o(N_c^*) - \beta \mu_c^o(1) \right) - \left(\frac{1}{N_c^* - 1} \right) \ln(N_c^*) \quad (21)$$

Usando que $N_c^* \gg 1$, podemos aproximar la ecuación anterior a:

$$\ln cmc \approx \beta \mu_c^o(N_c^*) - \beta \mu_c^o(1) \quad (22)$$

2.2. Calculo del Radio de Giro

En el análisis de los resultados calculamos el radio de giro promedio de cada bloque de la molécula con el fin de estimar la forma molecular. Para ello, primero calculamos, para cada conformación α , la energía asociada a las atracciones intermoleculares, $U(\alpha)$. En este cálculo, consideramos explícitamente las atracciones intramoleculares en lugar de emplear la aproximación de campo medio, dado que nos interesa el radio de giro de un anfifilo aislado en solución. Modelamos las interacciones entre segmentos empleando la rama atractiva de un potencial de Lennard-Jones, por lo tanto la energía $U(\alpha)$ viene dada por:

$$U(\alpha) = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \left(\frac{a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)^6 \quad (22)$$

donde ε_{ij} es el parámetro de interacción entre los segmentos i y j y \mathbf{r}_i es la posición del segmento i . Luego, para cada conformación α , calculamos el radio de giro de cada bloque k ($k = H, C$ o T),

$$R_g^k(\alpha) = \sqrt{\frac{1}{2N_k^2} \sum_{i \in k} \sum_{j \in k} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2} \quad (23)$$

donde N_k es el número de segmentos del bloque k y la suma se realiza sólo sobre segmentos del bloque k . Finalmente, realizamos el promedio pesado de los radios de giro empleando $U(\alpha)$ como factor de Boltzmann:

$$\langle R_g^k \rangle = \frac{\sum_{\alpha} \exp[-U(\alpha)] R_g^k(\alpha)}{\sum_{\alpha} \exp[-U(\alpha)]} \quad (24)$$

2.3. Modelo molecular

Elegimos el volumen molecular del solvente como el volumen de una molécula de agua, es decir $v_{sol} = 0.03 \text{ nm}^3$. Usamos volúmenes iguales para todos los segmentos, $v_p = v_i = 0.113 \text{ nm}^3$ ($i = H, C, T$). Sólo consideramos interacciones atractivas entre segmentos del tipo T o segmentos del tipo C , por lo tanto $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_T$ cuando i y j pertenecen al bloque T , $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_C$ cuando i y j pertenecen al bloque C y $\varepsilon_{ij} = 0$ para cualquier otra combinación. Notar los segmentos del tipo H no interaccionan atractivamente entre sí, es decir, son segmentos solvofílicos. Nuestra teoría requiere como entrada el conjunto de todas las conformaciones de la molécula, pero en la práctica alcanza con emplear un conjunto representativo suficientemente grande. Construimos este conjunto con 10^5 conformaciones generadas al azar para cada posición del centro de masa. El modelo molecular empleado es el modelo RIS (*Rotational Isomeric State*) [22, 23], en el cual el largo de cada segmento y el ángulo entre segmentos son constantes (empleamos aquí un largo de 0.5 nm y un ángulo de 136°) y sólo son posibles tres ángulos diedros (torsiones): 0° (trans), 120° y 240° (gauche).

3. Discusión de los Resultados

3.1. Aplicación de la Teoría a Agregados Micelares

En una primera instancia, exploremos las predicciones de la teoría para la formación de agregados micelares de anfifilos dibloque. Las Figuras 2a y 2c muestran curvas típicas de potencial químico estándar μ_c° en función del tamaño del agregado (N_c) para anfifilos H_3T_6 y H_3T_{10} (donde “H” y “T” denotan segmentos en las regiones solvofílica y solvofóbica, respectivamente, y el número en subíndice indica el número de segmentos en cada una de estas regiones). Las curvas poseen mínimos bien definidos, lo que indica la formación de agregados estables. A lo largo de este trabajo, llamaremos N_c^* al número de agregación correspondiente al mínimo de μ_c° . Es interesante notar que si μ_c° fuese una función estrictamente decreciente de N_c , entonces ocurriría la formación de agregados de tamaño infinito y, por lo tanto, el sistema sufriría una separación de fases. Por otro lado, si μ_c° fuese una función estrictamente creciente de N_c , entonces los anfifilos libres serían más estables que los agregados de cualquier tamaño y, por lo tanto, estos últimos no se formarían. El mínimo de las Figuras 2a y 2c indica que, para concentraciones mayores a la *cmc*, la distribución de tamaños de micelas pasará por un máximo.

Las Figuras 2b y 2d muestran la distribución de números de agregación obtenidas mediante el modelo de acción de masas descrito anteriormente para distintas concentraciones totales de anfifilo (en todos los casos mayores a la *cmc*). Se observa que el número de agregación más probable (N_c^{\max}) depende de la concentración total del anfifilo y ocurre para números de agregación menores que N_c^* . La diferencia entre N_c^* y N_c^{\max} se debe a la contribución de la entropía de mezcla de los agregados al potencial químico total de los anfifilos (segundo término en la ecuación (17)), el cual favorece agregados pequeños. También es interesante notar que el ancho de la curva de distribución de tamaños aumenta al aumentar el ancho de la curva de μ_c° vs N_c cerca de N_c^* .

Dado que N_c^{\max} depende de la concentración total del anfifilo, estudiaremos, de aquí en adelante, las propiedades de micelas con número de agregación N_c^* . La Fig. 3 muestra la estructura de las micelas con número de agregación N_c^* para H_3T_6 y H_3T_{10} . Tal como se espera para una micela, se observa un núcleo compuesto por segmentos solvofóbicos y una corona solvofílica. Notar que la teoría predice una interfase suave entre ambas regiones. Observamos además que al aumentar el largo de la región solvofóbica, aumenta el tamaño del núcleo (ver posición del máximo de fracción de volumen de la corona para cada anfifilo), pero no ocurren cambios estructurales significativos en la organización molecular del agregado.

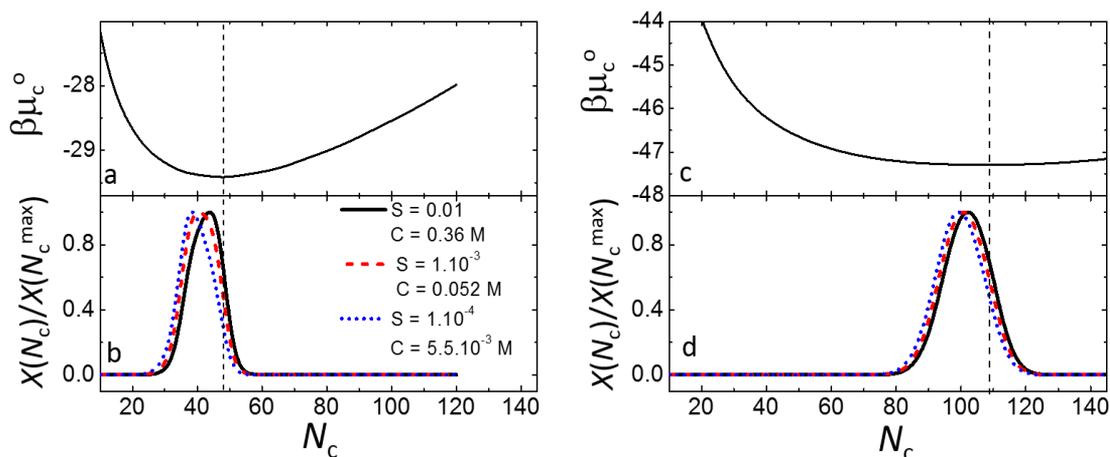


Fig. 2. (a, c) Potencial químico estándar predicho por la teoría molecular, μ_c^o , en función del número de agregación de micelas. (b, d) Distribución de número de agregación para distintas concentraciones totales de anfifilo (S indica concentración en fracción molar y C indica concentración molar). En todos los casos, las concentraciones totales de anfifilos son mayores a la cmc . Los cálculos corresponden a anfifilos con estructuras H_3T_6 (a, b) y H_3T_{10} (c, d).

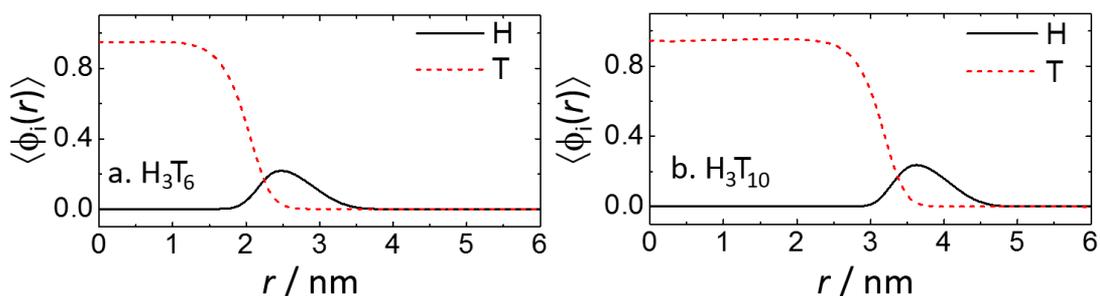


Fig. 3. Fracción de volumen de los segmentos del bloque i ($i = H$ o T) en función de la distancia al centro del agregado para las estructuras micelares con tamaño de agregado N_c^* (número de agregación correspondiente al mínimo de μ_c^o) y estructuras de anfifilo H_3T_6 (a) y H_3T_{10} (b). Las curvas corresponden a los segmentos de la región solvofílica (H, líneas negras continuas) y solvofóbica (T, líneas de trazos rojas).

En la Fig. 4a mostramos el efecto del largo de la cadena alquílica de un anfifilo dibloque sobre la cmc . En este cálculo, el número de segmentos solvofílicos se fijó en $n_H = 3$. Se observa que la teoría predice una dependencia lineal entre el logaritmo de la cmc y el número de segmentos solvofóbicos, lo cual está de acuerdo con observaciones experimentales para anfifilos neutros [6, 24] e iónicos [6]. Esta dependencia se explica considerando que cada grupo adicional en la región solvofóbica de la cadena contribuye una cantidad fija a la energía cohesiva de la micela. En nuestro modelo, la energía cohesiva se origina en las interacciones atractivas efectivas entre segmentos solvofóbicos, las cuales incluimos en el término F_{atracc} de la energía libre del sistema, ecuación (5). Por

este motivo, esperamos una relación lineal entre la energía libre de las atracciones (por molécula) y el largo de la cola solvofóbica, lo cual es corroborado por los resultados en la Fig. 4b. Por otro lado, dado que la cmc depende principalmente de las atracciones entre los segmentos solvofóbicos, es esperable que $\ln(cmc) \sim \varepsilon_T n_T$ y, por lo tanto, la pendiente del gráfico $\ln(cmc)$ vs n_T será proporcional a ε_T , lo cual se verifica en la Fig. 4c. En resumen, los cálculos de la Fig. 4 muestran que nuestro modelo captura adecuadamente la dependencia lineal del logaritmo de la cmc con el largo de la región solvofóbica que se observa experimentalmente [6, 24]. El origen de dicha dependencia en nuestro modelo también concuerda con aquel aceptado en literatura: cada segmento adicional en la región solvofóbica contribuye en una misma cantidad a la energía cohesiva total del sistema.

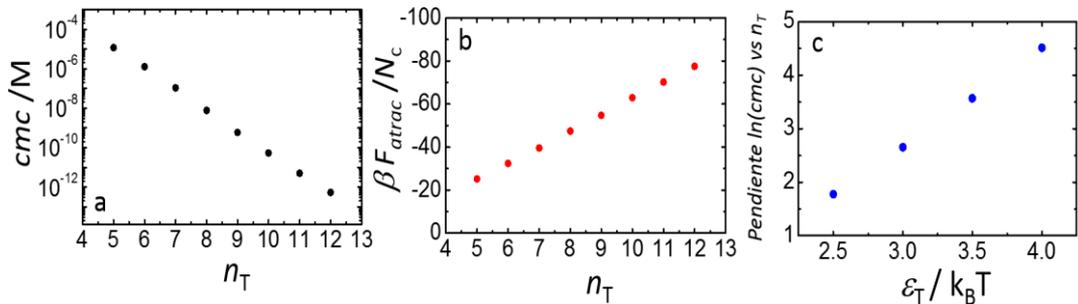


Fig. 4. (a) Concentración micelar crítica en función del largo de la cola solvofóbica, n_T . Notar que se ha usado una escala logarítmica en el eje y . (b) Energía de las atracciones entre segmentos T por anfifilo en función de n_T . (c) Pendientes del $\ln(cmc)$ vs n_T en función del parámetro de atracción entre segmentos del tipo T, ε_T . Los cálculos se realizaron para n_H (largo de la región solvofílica) = 3 y $\varepsilon_T = 4 k_B T$ (excepto panel c).

3.2 Aplicación de la Teoría a Agregados de Distinta Morfologías

En esta sección ampliaremos la discusión para incluir agregados con geometrías cilíndricas (fibras) y planares (lamelas). Nuestro modelo considera a estas estructuras como agregados infinitos, por lo tanto el parámetro relevante no es el número de agregación N_c , sino la densidad lineal de anfifilos (N_c/L) en el caso de las fibras o la densidad superficial (N_c/A) en el caso de la lamela. En estos casos, observamos que μ_c^o posee mínimos en función de N_c/L o N_c/A , similares a los reportados en la Fig. 2 para las micelas. Estos mínimos definen, por lo tanto, valores óptimos de densidad lineal o superficial.

En la Fig. 5 mostramos cómo los valores óptimos de número de agregación para micelas (N_c^*), densidad lineal (N_c^*/L) para fibras o densidad superficial (N_c^*/A) para lamelas depende del largo de la cola solvofóbica, n_T . Una observación muy interesante es que al aumentar n_T , ocurre un aumento de N_c^* y N_c^*/L para micelas y fibras, pero una disminución de N_c^*/A para la lamela. Con el fin de comprender esta diferencia, analizamos en las Figuras 5d-f los perfiles de fracción de volumen en función de la distancia al centro del agregado para las

tres morfologías y dos anfifilos distintos: H_3T_6 y H_3T_{10} . La observación más notable es que al aumentar n_T , los perfiles de fracción de volumen de micelas y fibras (Figuras 5d y 5e) se desplazan a mayores distancias del centro del agregado, pero esto no ocurre con la lamela (Fig. 5f). Podemos racionalizar esta observación con el siguiente argumento: en el caso de micelas y fibras, el elemento de volumen disponible aumenta con la distancia al centro del agregado (más formalmente, el volumen de la región comprendida entre r y $r+dr$ escala como r para fibras y como r^2 para micelas). Por lo tanto, con el fin de disminuir las repulsiones estéricas entre segmentos del bloque H en la corona solvofílica, es conveniente ubicar la corona lo más lejos posible del centro del agregado. Por ello, al aumentar n_T , la corona se desplaza a distancias mayores del centro, lo cual disminuye las repulsiones estéricas y permite aumentar el número de agregación (micelas) o densidad lineal de anfifilos (fibras). Por otro lado, en el caso de las lamelas, el elemento de volumen se mantiene constante al alejarnos del plano central de la lamela. Por ello, al aumentar n_T la posición de la corona solvofílica no varía: no existe ganancia energética en desplazar la corona hacia mayores r . Por lo tanto, al aumentar n_T ocurre una mayor repulsión lateral entre los anfifilos de la lamela y dicha repulsión lateral es responsable de que la densidad superficial óptima, N_c^*/A , decrezca con n_T (Fig. 5c). En resumen, el comportamiento de micelas y fibras es diferente al comportamiento de la lamela por el efecto de la curvatura sobre el volumen disponible en función de la distancia al centro del agregado.

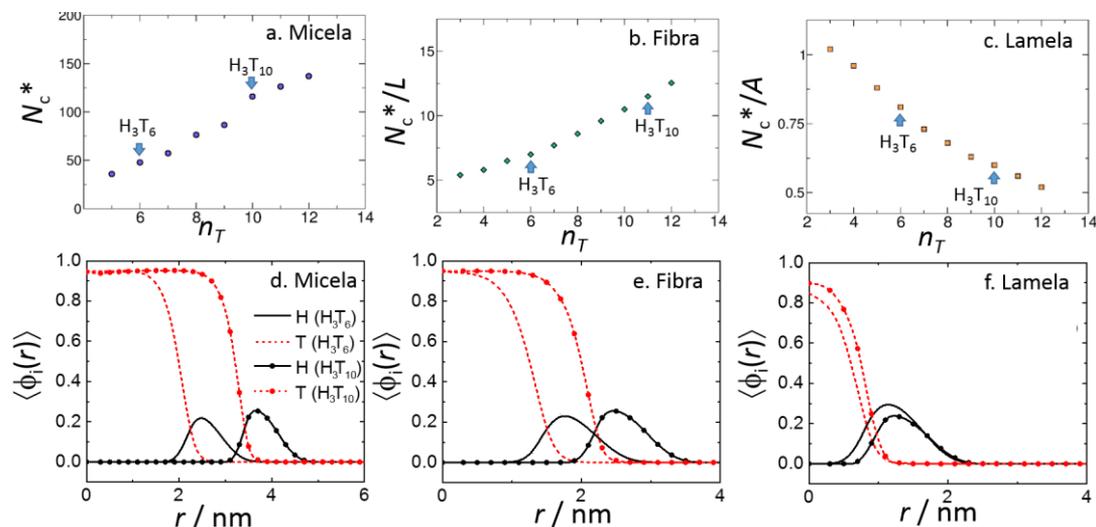


Fig. 5. (a) Número de agregación óptimo, N_c^* (número de agregación correspondiente al mínimo potencial químico estándar) en función del largo de la región solvofóbica para micelas. (b) Densidad de anfifilos por unidad de longitud óptima (N_c^*/L) para fibras en función de n_T . (c) Densidad de anfifilos por unidad de área óptima (N_c^*/A) para lamelas en función de n_T . En todos los casos $n_H = 3$ y $\epsilon_T = 4 k_B T$. (d-f) Fracción de volumen de los segmentos de cada bloque en función de la distancia al centro del agregado para las estructuras H_3T_6 y H_3T_{10} en agregados micelares (d), fibrilares (e) y lamelares (f).

En la Fig. 6, mostramos el efecto de las atracciones entre segmentos solvofóbicos (segmentos tipo T) sobre el tamaño de las micelas y la densidad de fibras y lamelas. En este caso, todos los sistemas se comportan de forma similar: al aumentar la fuerza de las atracciones (ϵ_T) las atracciones entre segmentos del tipo T pueden competir más favorablemente con las repulsiones estéricas en el sistema, lo cual conlleva un aumento del número de agregación o densidad. En el caso de micelas, esta predicción puede compararse con los experimentos de Kelley *et al* [25], quienes estudiaron el efecto del solvente sobre el tamaño de micelas de copolímeros en bloque de poli(butadieno) y poli(óxido de etileno). En agua, este copolímero forma micelas con el bloque hidrofóbico (butadieno) en el núcleo. Al agregar un solvente no polar (tetrahidrofurano, THF), los autores observaron una disminución del tamaño de las micelas. Nuestro modelo considera atracciones efectivas entre segmentos (es decir, la diferencia entre las atracciones segmento-segmento y las atracciones segmento-solvente). Por lo tanto, el agregado de THF en el experimento, se traduce en nuestro caso a una disminución de la fuerza de atracciones efectivas entre segmentos solvofóbicos, es decir, una disminución de ϵ_T . La disminución del tamaño de las micelas con el agregado de THF observado experimental es, por lo tanto, cualitativamente consistente con las predicciones de la teoría en la Fig. 6a.

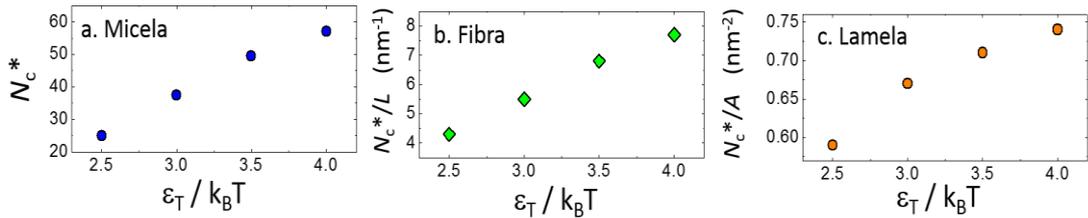


Fig. 6. (a) Número de agregación óptimo, N_c^* (número de agregación correspondiente al mínimo potencial químico estándar) en función del parámetro de atracción entre segmentos solvofóbicos, ϵ_T . (b,c). Ídem a, pero para la densidad de anfifilos por unidad de longitud óptima (N_c^*/L) para fibras (b) y la densidad de anfifilos por unidad de área óptima (N_c^*/A) para lamelas (c). Todos los cálculos corresponden a un anfifilo dibloque de estructura H_3T_7 .

3.3. Efecto de la Arquitectura Molecular sobre la Estabilidad de las Distintas Morfologías.

Hasta aquí hemos analizado la estructura de micelas, fibras y lamelas en función de las propiedades de las moléculas de anfifilo dibloque. Ahora abordaremos la pregunta de la estabilidad termodinámica de estas estructuras, es decir, nos preguntaremos cuál es la morfología más estable para una estructura molecular dada. Esta pregunta puede responderse obteniendo primero los mínimos de los potenciales químicos estándares para cada morfología, a los cuales llamaremos $\mu_c^{o,\min}$. Luego, los valores de $\mu_c^{o,\min}$ de todas las morfologías son comparados, y aquella morfología que presente el mínimo global será la más estable para las condiciones estudiadas. Por ejemplo, en la Fig. 7, mostramos $\mu_c^{o,\min}$ en función del número de segmentos en la cola

solvofóbica para micelas, fibras y lamelas. Observamos que $\mu_c^{o.min}$ es una función aproximadamente lineal de n_T (lo cual se debe a que la energía libre de atracción F_{atrac} es aproximadamente lineal con n_T , ver discusión de la Fig. 4, más arriba). Sin embargo, las pendientes y ordenas al origen de las curvas $\mu_c^{o.min}$ vs n_T son distintas para micelas, fibras y lamelas, lo cual delimita regiones de estabilidad termodinámica para cada una de estas morfologías. Las micelas son las estructuras más estables para bloques solvofóbicos cortos. Al aumentar el largo de la cola solvofóbica ocurre la estabilización de las fibras en un intervalo pequeño de n_T y, finalmente, ocurre la estabilización de la lamela para valores de n_T grandes. Este tipo de transición de micelas \rightarrow fibras \rightarrow lamelas al aumentar el largo de la región solvofóbica ha sido observada en experimentos para copolímeros dibloque [26], [27].

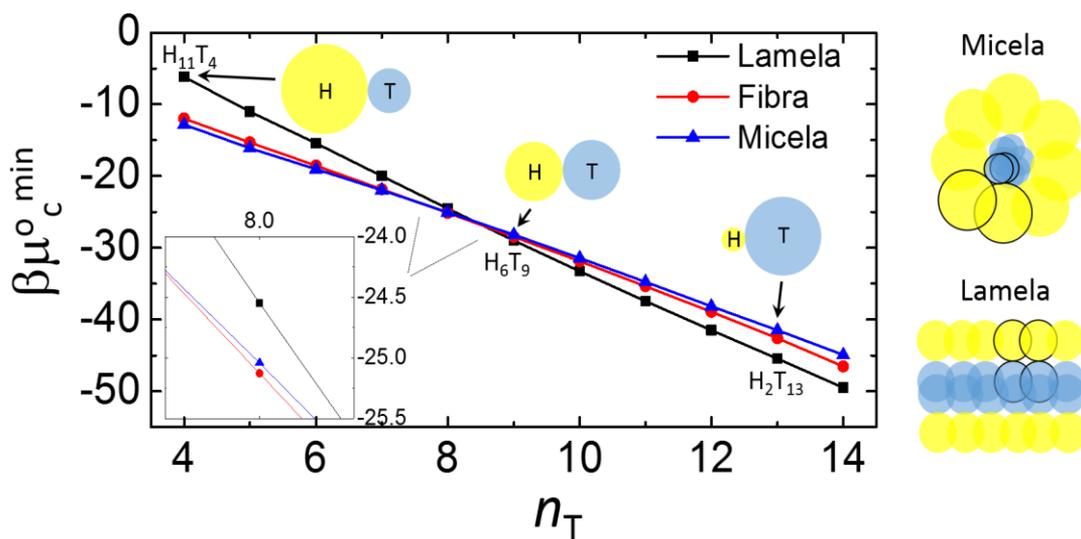


Fig. 7. Potencial químico estándar mínimo en función del largo de la región solvofóbica para micelas, fibras y lamelas. En todos los casos, se ha mantenido constante la longitud total del anfífilo: $n_T + n_H = 15$. En los esquemas indicados en el gráfico para $H_{11}T_4$, H_6T_9 y H_2T_{13} , el tamaño de los círculos se realizó a escala con el radio de giro de cada bloque en el anfífilo (ver texto), de forma tal de describir la forma promedio de la molécula. En este cálculo se ha empleado $\epsilon_T = 3 k_B T$. El esquema a la derecha muestra como la forma promedio de la molécula influye en forma cualitativa sobre el tipo de ordenamiento supramolecular (modelo de empaquetamiento de Israelachvili).

Las regiones de estabilidad para micelas, fibras y lamelas observadas en función de n_T están de acuerdo con el modelo de empaquetamiento de Israelachvili, descrito en la introducción. En este modelo, la forma promedio de la molécula determina el tipo de estructura que formará: moléculas “cónicas” formarán preferiblemente micelas o fibras, mientras que moléculas “cilíndricas” formarán lamelas. Sobre las curvas de la Fig. 7 mostramos esquemas para anfífilos seleccionados donde cada bloque se representa con un círculo cuyo radio es proporcional al radio de giro calculado para dicho bloque (para detalles del cálculo del radio de giro de los bloques, ver sección 2.3 en Métodos Teóricos).

Observamos que el anfifilo $H_{11}T_4$, posee una región solvofílica más voluminosa que la solvofóbica (forma “cónica”) y por ello el modelo de empaquetamiento predice que formará micelas, lo cual concuerda con nuestros cálculos detallados (ver esquemas a la derecha de la Fig. 7). El anfifilo H_6T_9 posee bloques solvofílico y solvofóbicos de tamaño similar (es decir posee forma “cilíndrica”) y, por lo tanto, el modelo de empaquetamiento predice que formará lamelas, también en acuerdo con las predicciones de la teoría molecular. Finalmente, notamos que el bloque H_2T_{13} posee un bloque solvofóbico mucho más grande que el bloque solvofílico. Sin embargo, en un solvente con afinidad para segmentos tipo H, este anfifilo no puede formar micelas con el bloque T en la corona expuesta al solvente y, por lo tanto, las lamelas son la estructura más estable. En presencia de un solvente afín al bloque T, el anfifilo H_2T_{13} formaría micelas inversas con un núcleo formado por segmentos tipo H y una corona formada por segmentos tipo T.

La Fig. 8 muestra el resultado de nuestro estudio sistemático del efecto de la estructura molecular sobre la morfología del sistema autoensamblado. Estos estudios se resumen en un diagrama de morfologías para anfifilos tribloque con estructura $H_{n_H}C_{n_C}T_{n_T}$, donde los ejes indican el número de segmentos en la cola solvofóbica (es decir n_T , eje x) y en el bloque conector (n_C , eje y). Es necesario recordar que en los cálculos de la Fig. 8, tanto los segmentos tipo T como tipo C (bloque conector) son solvofóbicos ($\epsilon_T = \epsilon_C = 3 k_B T$). Por otro lado, el número total de segmentos en el anfifilo se ha fijado en 15, de forma tal que el número segmentos en la cabeza solvofílica es $n_H = 15 - n_T - n_C$ (las líneas de trazo en la Fig. 8 indican estructuras con n_H constante).

Las morfologías en la Fig. 8 incluyen las micelas, fibras y lamelas descriptas más arriba para los anfifilos dibloque (morfologías M, F y L), pero también micelas, fibras y lamelas, donde el núcleo se encuentra compuesto por segmentos del bloque conector (segmentos tipo C) en lugar de segmentos de la cola solvofóbica (morfologías M^* , F^* y L^* , ver esquemas en la izquierda de la Fig. 8). La estructura interna de estas morfologías se discutirá más abajo con mayor detalle. Finalmente el diagrama incluye los casos límite P y S. El caso límite P, ocurre cuando el anfifilo no posee segmentos solvofílicos ($n_H = 0$) y, por lo tanto, las moléculas tenderán a separarse en una nueva fase en lugar de formar agregados. El caso límite S ocurre cuando el anfifilo no posee segmentos solvofóbicos y, por lo tanto, no ocurre la formación de agregados estables.

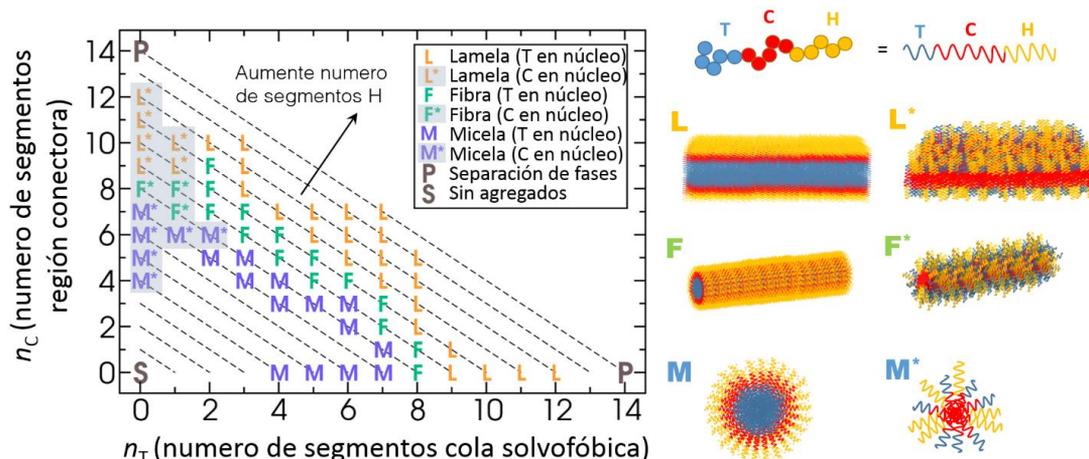


Fig. 8. Diagrama de morfologías de anfifilos tribloque con estructura $H_{n_H}C_{n_C}T_{n_T}$, donde el número total de segmentos está fijo en 15, $n_H + n_C + n_T = 15$ (las líneas de trazos indican moléculas con número constante de segmentos solvofílicos, n_H). Todos los cálculos corresponden a $\epsilon_T = \epsilon_C = 3 k_B T$. Cada punto en el diagrama indica la morfología óptima (es decir, aquella que exhibe el mínimo absoluto del potencial químico estándar) para la estructura molecular dada. Las distintas morfologías se hayan esquematizadas a la derecha. Los puntos P y S indican separación de fases y solución de anfifilos no agregados, respectivamente.

El diagrama de la Fig. 8 muestra transiciones micela \rightarrow fibra \rightarrow lamela para los anfifilos tribloque al disminuir el número de segmentos solvofílicos en el bloque H, lo cual puede explicarse con argumentos de empaquetamiento similares a los discutidos en la Fig. 7 para anfifilos dibloque. Un análisis cuantitativo de los radios de giro de cada bloque para los anfifilos tribloque respalda la aplicabilidad del modelo de empaquetamiento para los mismos y ha sido publicado recientemente [28]. Es interesante notar además que los efectos del largo de los bloques T y C sobre el diagrama de morfologías son similares, es decir el carácter solvofóbico de estos bloques resulta más importante que la conectividad de la molécula a la hora de determinar la morfología de equilibrio del sistema.

Los resultados en la Fig. 8 pueden compararse con datos experimentales para péptido-anfifilos tribloque. En esta familia de anfifilos, el incremento del largo la cola hidrofóbica alquílica puede producir transiciones micela \rightarrow fibra [29] y micela \rightarrow lamela [30], lo cual está de acuerdo con las tendencias observadas en la Figura 8. Al incrementar el largo de la cabeza solvofóbica (dejando constantes el largo de los bloques C y T), se han observado transiciones fibra \rightarrow micela [31] y lamela \rightarrow fibra [32], lo cual también está de acuerdo con las tendencias en la Fig. 8.

En la Fig. 9 describimos en mayor detalle las estructuras M*, F* y L* reportadas en el diagrama de morfologías. En estas estructuras, el núcleo se encuentra formado por segmentos del tipo C, en lugar de segmentos del tipo T.

Es importante mencionar que ambas estructuras representan mínimos independientes en las curvas de μ_c° vs N_c . Por ejemplo, la Fig. 9a muestra la curva μ_c° vs N_c obtenida al fijar el tipo de morfología en micela y la estructura del anfifilo en $H_6C_8T_1$. El primer mínimo de esta curva (menor número de agregación) corresponde a la estructura M^* (segmentos tipo C en el núcleo, ver perfiles de fracción de volumen en Fig. 9b), mientras que el segundo mínimo (mayor número de agregación) corresponde a la estructura M (segmentos tipo T en el núcleo, ver perfiles de fracción de volumen en Fig. 9c). En general, observamos dos mínimos en muchas de las estructuras estudiadas y reportamos en el diagrama de morfologías de la Fig. 8 la morfología cuyo potencial químico estándar es el mínimo global. Es interesante considerar que en la estructura M^* , la corona está formada tanto por segmentos tipo H y tipo T (ver Fig. 9c), lo cual es poco favorable debido al costo energético de colocar segmentos solvofóbicos en una región solvofílica. Por lo tanto, las estructuras M^* , F^* y L^* sólo serán más estables que las estructuras M, F y L cuando la ganancia energética de ubicar los segmentos tipo C en el núcleo (lo cual permite optimizar las interacciones atractivas entre estos segmentos) sea mayor que la penalidad energética de colocar los segmentos tipo T en la corona. Esto ocurre para anfifilos con bloques C largos y bloques T cortos. Esta conclusión concuerda con la ubicación de las morfologías M^* , F^* y L^* en el diagrama la Fig. 8.

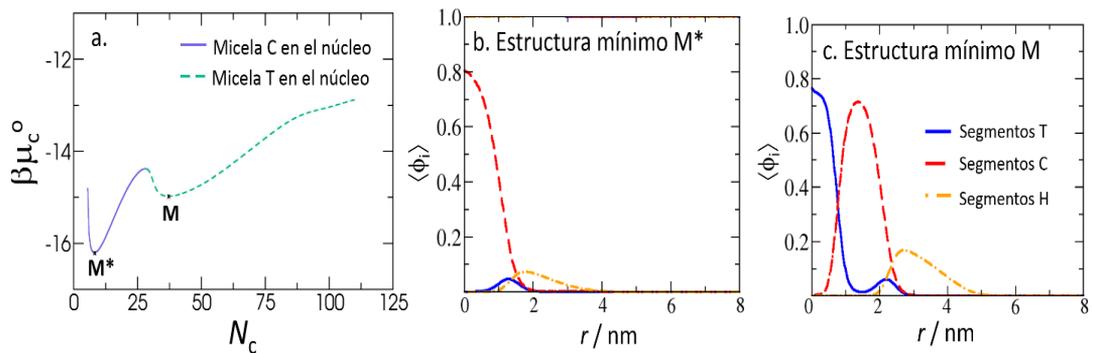


Fig. 9. (a) Potencial químico estándar de un anfifilo tribloque $H_6C_8T_1$ en función del número de agregación para micelas. La línea azul continua corresponde a una micela cuyo núcleo está compuesta de segmentos tipo C; la línea de trazos verde corresponde a una micela con un núcleo comprendido por segmentos del tipo T. Los cálculos corresponden a $\varepsilon_T = \varepsilon_C = 3 k_B T$. (b, c) Fracción de volumen de los segmentos de cada bloque en función de la distancia al centro de la micela para los mínimos M^* y M indicados en el panel a.

4. Conclusiones

En este trabajo reportamos una teoría molecular para predecir el autoensamblado de anfifilos. Esta teoría fue aplicada al estudio de anfifilos genéricos dibloque y tribloque y estudiamos los efectos de la estructura molecular del anfifilo sobre el número de agregación, concentración micelar crítica y morfología de equilibrio de los ensamblados supramoleculares. Las tendencias predichas por la teoría se encuentran en excelente acuerdo con

resultados experimentales en literatura y modelos más simples aceptados por la comunidad, por ejemplo, el modelo de empaquetamiento de Israelachvili y la dependencia logarítmica de la *cmc* con el número de segmentos en la cola solvofóbica. Las capacidades predictivas de nuestra teoría que demostramos en este trabajo nos acercan a nuestro objetivo final de comprender las propiedades de autoensamblado de los péptido-anfifilos. En futuros trabajos exploremos la parametrización de nuestra teoría para modelar específicamente anfifilos de dicha familia. Por otro lado, es importante notar que los péptido-anfifilos son moléculas cargadas, por ello una importante dirección a futuro será añadir interacciones electrostáticas a nuestro marco teórico.

Agradecimientos

MT es investigador del CONICET y docente/investigador de la UBA y agradece financiamiento de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT PICT-0099-2015 y PICT 0154-2016) y CONICET (convenio de colaboración internacional nivel 1 CONICET-NIH). MC-S agradece financiamiento de la Universidad de Nebraska. GZ agradece una beca doctoral del CONICET. MT agradece especialmente a la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales por el Premio Estimulo en Ciencias Químicas 2017.

Referencias

- [1] T. Pakalns, K.L. Haverstick, G.B. Fields, J.B. McCarthy, D.L. Mooradian & M. Tirrell, *Biomaterials* **20**, 2265 (1999).
- [2] H. Cui, M.J. Webber & S.I. Stupp, *Biopolymers* **94**, 1 (2010).
- [3] M.P. Hendricks, K. Sato, L.C. Palmer & S.I. Stupp, *Acc. Chem. Res.* **50**, 2440 (2017).
- [4] M. Conda-Sheridan, S.S. Lee, A.T. Preslar & S.I. Stupp, *Chem. Commun.* **50**, 13757 (2014).
- [5] M.B. Samad, Y.S. Chhonker, J.I. Contreras, A. McCarthy, M.M. McClanahan, D.J. Murry & M. Conda-Sheridan, *Macromol. Biosci.* **17**, 1700096 (2017).
- [6] J.N. Israelachvili, "Soft and Biological Structures". En: *Intermolecular and Surface Forces* (J. N. Israelachvili, Editor), pp. 535-576, Academic Press, San Diego, 2011.
- [7] J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell & B.W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* **72**, 1525 (1976).
- [8] R.G. Larson, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2**, 361 (1997).
- [9] M.L. Klein & W. Shinoda, *Science* **321**, 798 (2008).
- [10] W. Shinoda, R. DeVane & M.L. Klein, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **22**, 175 (2012).
- [11] O.-S. Lee, V. Cho & G.C. Schatz, *Nano Lett.* **12**, 4907 (2012).

- [12] X. Li, Y.-H. Tang, H. Liang & G.E. Karniadakis, *Chem. Commun.* **50**, 8306 (2014).
- [13] K.L. Niece, V. Sahni, V. Tysseling-Mattiace, E.T. Pashuck, J.A. Kessler & S.I. Stupp, *Biomaterials* **29**, 4501 (2008).
- [14] R. Nap, P. Gong & I. Szleifer, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **44**, 2638 (2006).
- [15] M. Tagliacruzchi, M. Olvera de la Cruz & I. Szleifer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107**, 5300 (2010).
- [16] I. Szleifer & M.A. Carignano, *Adv Chem Phys* **96**, 165 (1996).
- [17] O. Peleg, M. Tagliacruzchi, M. Kroeger, Y. Rabin & I. Szleifer, *ACS Nano* **5**, 4737 (2011).
- [18] M. Carter, *Foundations of mathematical economics*. 1ra edición, MIT Press, Cambridge, 2001.
- [19] C.B.E. Guerin & I. Szleifer, *Langmuir* **15**, 7901 (1999).
- [20] A.D. Mackie, A.Z. Panagiotopoulos & I. Szleifer, *Langmuir* **13**, 5022 (1997).
- [21] Z.A. Al-Anber, J.B. Avalos & A.D. Mackie, *J. Chem. Phys.* **122**, 104910 (2005).
- [22] P. Flory & M. Volkenstein, *Statistical mechanics of chain molecules*. 1ra edición, Interscience Publishers, New York, 1969.
- [23] M. Rubinstein & R.H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press, New York, 2003.
- [24] A. Gezae Daful, V.A. Baulin, J. Bonet Avalos & A.D. Mackie, *J. Phys. Chem. B* **115**, 3434 (2011).
- [25] E.G. Kelley, T.P. Smart, A.J. Jackson, M.O. Sullivan & T.H. Epps, *Soft Matter*. **7**, 7094 (2011).
- [26] Y. Mai and A. Eisenberg, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 5969 (2012).
- [27] E.B. Zhulina, M. Adam, I. LaRue, S.S. Sheiko & M. Rubinstein, *Macromolecules* **38**, 5330 (2005).
- [28] G. Zaldivar, M.B. Samad, M. Conda Shridan & M. Tagliacruzchi, *Soft Matter* **14**, 3171 (2018).
- [29] X.-D. Xu, Y. Jin, Y. Liu, X.-Z. Zhang & R.-X. Zhuo, *Colloids Surf. B Biointerfaces* **81**, 329 (2010).
- [30] T. Gore, Y. Dori, Y. Talmon, M. Tirrell & H. Bianco-Peled, *Langmuir* **17**, 5352 (2001).
- [31] J.E. Goldberger, E.J. Berns, R. Bitton, C.J. Newcomb & S.I. Stupp, *Angew Chem Int Ed Engl* **50**, 6292 (2011).
- [32] T.J. Moyer, H. Cui & S.I. Stupp, *J. Phys. Chem. B* **117**, 4604 (2013).

*Manuscrito recibido 30 de marzo de 2018.
Aceptado el 20 de abril de 2018.*

ESTUDIOS DE PROCEDENCIA DE LA FORMACIÓN TORO NEGRO A PARTIR DE MODAS DETRÍTICAS Y EDADES U-Pb EN CIRCONES DETRÍTICOS: IMPLICANCIAS PARA LA EVOLUCIÓN DEL ANTEPAÍS FRACTURADO ANDINO (LA RIOJA)

Patricia L. Ciccioli^{1,2}

¹ Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Ciencias Geológicas, Ciudad Universitaria, Pab. 2, 1° Piso, CABA C1428EHA, Buenos Aires, Argentina.

² CONICET - Universidad de Buenos Aires. Instituto de Geociencias Básicas, Aplicadas y Ambientales (IGeBA), Buenos Aires, Argentina.
(E-mail: ciccioli@gl.fcen.uba.ar)

Resumen

La propuesta de este trabajo es mostrar la importancia de la integración de distintos métodos para analizar la procedencia de una unidad estratigráfica. Se toma como caso de estudio a la Formación Toro Negro (Mio-Pleistoceno temprano) en la Quebrada de la Troya, Sierra de Los Colorados, provincia de La Rioja. Esta unidad representa el relleno de la cuenca de antepaís fracturado de Vinchina con múltiples áreas de aporte. Se presentan los resultados obtenidos mediante el empleo de modas detríticas en areniscas y edades U-Pb en circones detríticos. Tales resultados permiten interpretar que la Sierra de Toro Negro fue una de las principales áreas de aporte para la Formación Toro Negro durante la depositación de las Secuencias Depositacionales (SD) I y II (~6.8-5 Ma) con menor participación de la Precordillera y Cordillera Frontal. A su vez un progresivo incremento en el aporte de la Precordillera es interpretado desde la SDII y SDIII (~6,1-2,3 Ma) evidenciando probablemente el levantamiento de uno de los corrimientos más orientales de la Precordillera.

Palabras clave: Modas detríticas, circones detríticos, Andes Centrales, Mio-Pleistoceno temprano

Abstract

Provenance studies of the Toro Negro Formation based on detrital modes and U-Pb detrital zircon ages: implications on the evolution of the Andean broken foreland (La Rioja). The goal of this paper is to show the importance of the integration of different study methods to analyze the provenance of a stratigraphic unit. The Toro Negro Formation (Mio-early Pleistocene) is taken as a

case study in the Quebrada de La Troya, Sierra de Los Colorados, province of La Rioja. This unit represents the filling of the Vinchina broken foreland basin with multiple source areas. The results obtained by the use of detrital modes in sandstones and U-Pb ages in detrital zircons are presented. These results allow interpreting that the Sierra de Toro Negro was one of the main source areas for the Depositional Sequences (DS) I and II of the Toro Negro Formation with less participation of the Precordillera and Cordillera Frontal (~6.8-5 Ma). At the same time, a progressive increase in the contribution of the Precordillera is interpreted from the DSII and DSIII (~6.1-2.3 Ma) evidencing probably the uplifting of one of the easternmost thrusts of Precordillera.

Keywords: Detrital modes, detrital zircons, Andes Centrales, Mio-early Pleistocene

Introducción

La procedencia de una unidad estratigráfica puede ser investigada sobre la base de distintas metodologías como por ejemplo modas detríticas de areniscas, composición de gravas en rocas pefíticas, suites de minerales pesados, geoquímica, espectro de edades U-Pb en circones detríticos, etc. Entre estos métodos se destacan en este trabajo dos de ellos: 1) el estudio de las modas detríticas de areniscas y 2) las edades U-Pb de circones detríticos. El estudio de modas detríticas de areniscas ha demostrado ser una metodología altamente útil, de bajo costo y de gran aplicación desde fines del siglo XX para caracterizar el área de aporte y en forma indirecta, el ambiente tectónico de depositación de los sedimentos [1-3]. Mientras que los estudios de procedencia a partir del análisis de edades U-Pb de circones detríticos se han incrementado en los últimos años porque además de proveer información sobre las áreas de aporte, permiten establecer edades máximas de depositación de las sucesiones sedimentarias [4-6].

En este trabajo se comparan los resultados obtenidos por medio de ambos métodos (modas detríticas de areniscas y edades U-Pb en circones detríticos) para la Formación Toro Negro [7] en la Quebrada de La Troya, Cuenca de Vinchina, provincia de La Rioja, noroeste argentino. Esta formación resulta sumamente interesante porque registra cambios paleogeográficos ocurridos durante el Mio-Pleistoceno temprano en el antepaís fracturado a los 28°30' LS y 68°30' LO como consecuencia de la orogenia andina. Los datos analizados en este trabajo, que han sido publicados recientemente por [8] y [9], evidencian algunos de los cambios en la configuración de la cuenca producto del levantamiento de bloques de basamento cristalino (Sierras Pampeanas Noroccidentales) como de corrimientos de la faja plegada y corrida de Precordillera. Además se discuten brevemente los resultados haciendo hincapié

en la importancia de integrar y complementar ambas metodologías para una más certera interpretación de la procedencia de una unidad estratigráfica.

Contexto geológico

La Formación Toro Negro junto con la Formación Vinchina [7, 10] constituyen las principales unidades neógenas de la Cuenca de Vinchina, uno de los principales depocentros cenozoicos de más de 10.000 m de espesor desarrollado como consecuencia de la orogenia andina en el noroeste de la Argentina (Fig. 1). Esta cuenca de antepaís fracturado, generado por el ascenso de bloques de basamento, se desarrolla en el segmento de subducción subhorizontal pampeano [12], entre los 28°30' y 29°00' LS y 68°30' y 69°00' LO, en los Andes Centrales (Fig. 1). En este segmento la placa de Nazca presenta convergencia oblicua con partición de esfuerzos generando una deformación compleja que incluye a las siguientes unidades morfoestructurales de oeste a este: la Cordillera Frontal, la Precordillera, las Sierras Pampeanas Noroccidentales y el Sistema de Famatina (Fig. 1). Los afloramientos de la Cuenca de Vinchina conforman la Sierra de Los Colorados, unidad orográfica que limita al norte y sur con bloques de basamento correspondiente a las Sierras Pampeanas Noroccidentales (Sierras de Toro Negro, Umango y Espinal respectivamente), al oeste con el bolsón de Jagüé que lo separa de la Precordillera y al este con el valle de Vinchina que lo separa del Sistema de Famatina en la provincia de La Rioja (Figs. 1, 2).

La Formación Toro Negro cubre mediante una discordancia erosiva a la Formación Vinchina [12,13] la cual presenta un gran desarrollo en el sector norte de la cuenca (Quebrada de Los Pozuelos). Esta unidad ha sido dividida en dos miembros por [10]. El miembro inferior está formado principalmente por areniscas pardo amarillentas, grises y verdosas con intercalaciones de pelitas y abundantes brechas intraformacionales pelíticas y, en menor medida, conglomerados grises. Una característica particular es la presencia de numerosos niveles de tobas blancas, grises y verdosas y las importantes variaciones litológicas en sentido lateral, mostrando una clara disminución en el tamaño de grano de norte a sur conjuntamente con significativas variaciones en el espesor de la unidad [10, 14]. De esta forma, en el sector norte, el miembro inferior, que alcanza los 3.150 m de espesor, concentra las facies más gruesas con predominio de conglomerados y areniscas, junto a escasa proporción de sedimentos pelíticos. En el sector central (Quebrada de La Troya), esta unidad presenta 1.684 m de espesor y está dominada por areniscas, con conglomerados y pelitas en forma subordinada. Finalmente, hacia el sur (Quebrada del Yeso), donde este miembro alcanza 1.592 m, los depósitos conglomerádicos son extremadamente escasos y dominan las pelitas con baja proporción de areniscas [12, 15].

El miembro superior de la Formación Toro Negro está compuesto por conglomerados y, en menor proporción, por areniscas y limolitas tobáceas lo que le confiere una notable homogeneidad tanto litológica como de ambientes depositacionales. Este miembro, que presenta 1.022 m de espesor en la Quebrada de La Troya, muestra un cambio litológico notable respecto al miembro inferior, del que está separado por una superficie neta y erosiva.

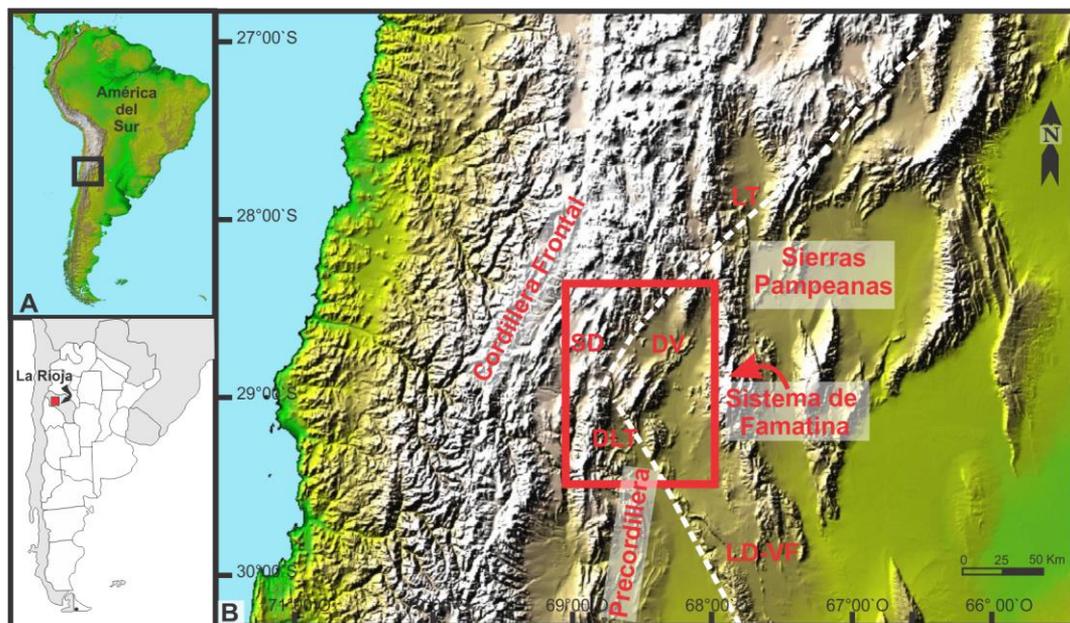


Fig. 1. Mapa de ubicación del área de estudio indicando las principales unidades morfoestructurales. SD: Santo Domingo, DV: depocentro de Vinchina, DLT: depocentro La Troya; LD-VF: lineamiento Desaguadero-Valle Fértil; LT: lineamiento Tucumán.

La edad mio-pliocena de la Formación Toro Negro ha sido determinada por dataciones radiométricas [9,16]. Las primeras edades K^{40}/Ar^{40} roca total ($8,6 \text{ Ma} \pm 0,3$ y $6,8 \pm 0,2 \text{ Ma}$) sobre niveles de tobas vítreas localizadas en la parte alta del miembro inferior ubicaron a la formación en el Mioceno tardío sin descartar que el miembro superior alcance el Plioceno temprano [16]. Recientemente, 8 edades U-Pb en circones volcánicos [9] de distintos niveles tobáceos en la Quebrada de La Troya confirmaron la edad mio-pliocena para la unidad, acotando el miembro inferior entre los 6,8 Ma y 5,0 Ma (Messiniense) y el miembro superior entre los 4,9 y 2,37 Ma (Plioceno hasta Pleistoceno temprano).

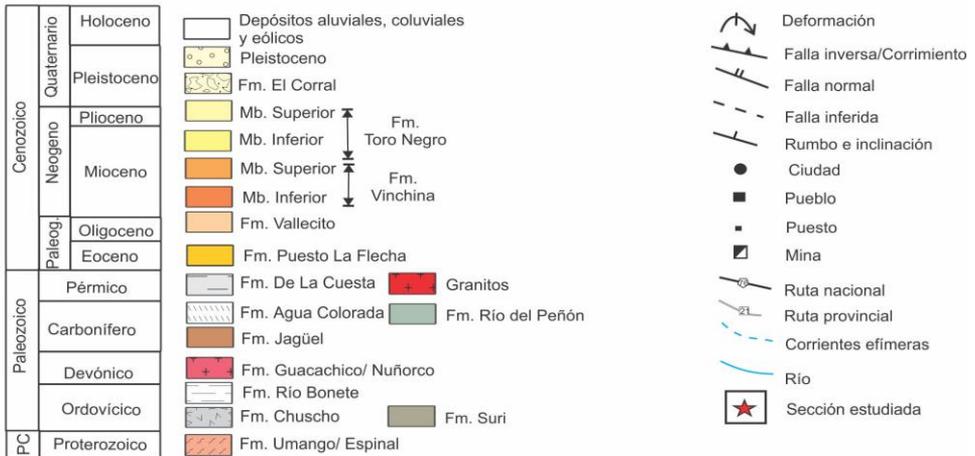
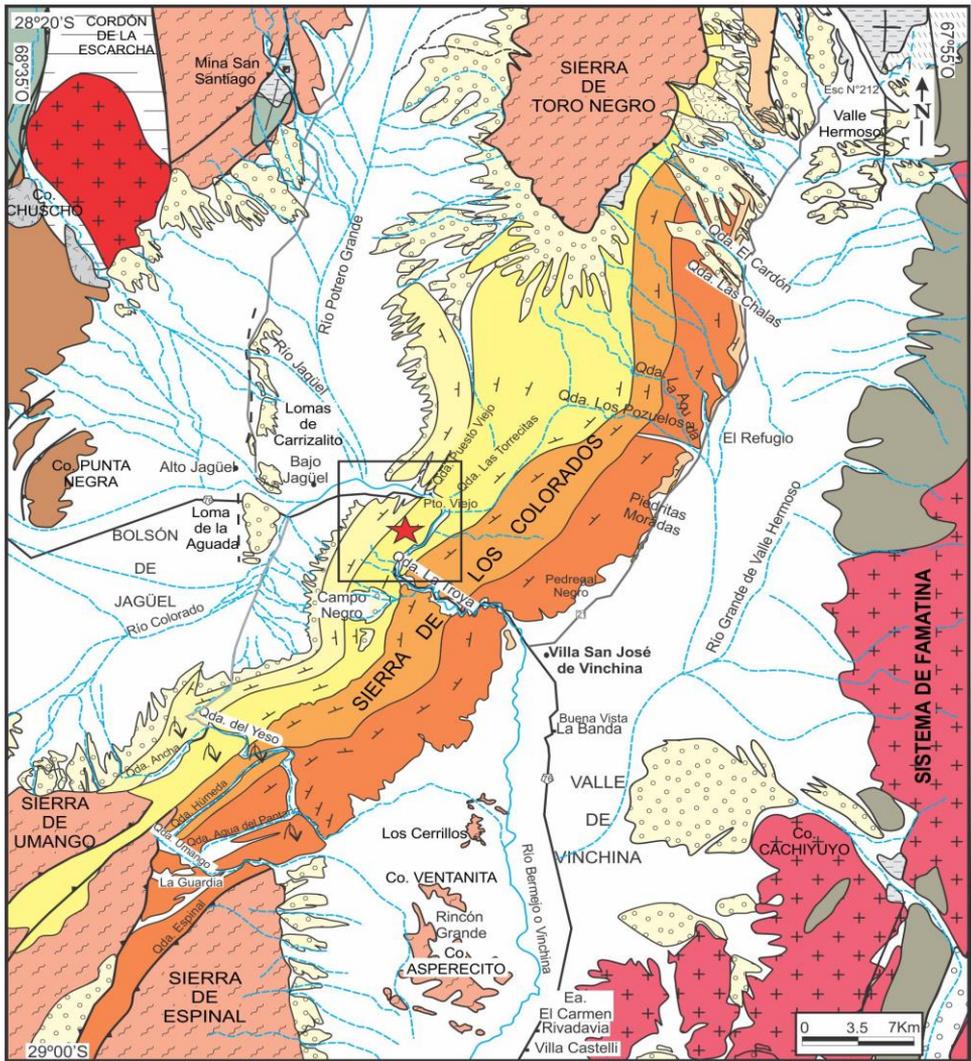


Fig. 2. Mapa geológico de la Sierra de Los Colorados y alrededores indicando el área de estudio. Modificado de [12].

Secuencias depositacionales de la Formación Toro Negro

Dado el predominio de depósitos fluviales, la Formación Toro Negro ha sido dividida en 3 secuencias depositacionales (SD) de acuerdo a dos parámetros: el espacio de acomodación y el grado de incisión de los sistemas fluviales [17]. La SDI y SDII corresponden al miembro inferior y la SDIII al miembro superior. La SDI incluye depósitos de distintos sistemas fluviales multicanalizados desde entrelazados a anastomosados gravo-arenosos a arenosos que rellenan el paleovalle labrado sobre la infrayacente Formación Vinchina [12,14,18]. Dentro de esta secuencia se reconocen distintos estadios que van desde condiciones de bajo espacio de acomodación confinado hasta alto espacio de acomodación no confinado [17]. Mientras que la SD2 corresponde a depósitos de sistemas entrelazados a anastomosados gravo-arenosos y arenosos efímeros de clima semiárido con paleocorrientes dominantes N-S [12,14,17]. En la Quebrada del Yeso, esta secuencia está dominada por rocas de grano fino (pelitas y areniscas finas con intercalaciones de evaporitas) depositadas principalmente en un sistema lacustre efímero con sedimentación mixta [12,15]. De esta manera, la variación de facies de norte a sur de la cuenca conjuntamente con las paleocorrientes han permitido interpretar a la SDII como abanicos fluviales o sistemas fluviales distributivos que desembocaban en un cuerpo de agua ubicado en el sur de la cuenca (Quebrada del Yeso) [12,14,15].

Las sedimentitas que integran a la SDIII (miembro superior) fueron depositadas principalmente por sistemas fluviales entrelazados de alta energía y bajadas dominadas por flujos canalizados con delgadas intercalaciones de depósitos lacustres o “playa lake” [12,14,15]. Las paleocorrientes indican una dirección dominante O-E para este intervalo en la Quebrada de La Troya [12,14].

Potenciales áreas de aporte de la Formación Toro Negro

La información regional, distribución de facies y paleocorrientes sugieren, al menos, cuatro áreas principales de proveniencia para la Formación Toro Negro (Fig. 3A): 1) la Sierra de Toro Negro, ubicada al norte del área aquí estudiada; 2) las sierras de Umango - Espinal que flanquean al sur-suroeste el área de estudio; 3) la Cordillera Frontal, ubicada en una posición distal al oeste de la cuenca, y 4) la Precordillera, localizada justo al oeste e integrada por las sierras del Peñón y de la Punta Negra. El Sistema de Famatina no es considerado un área de aporte para la Formación Toro Negro, no sólo porque esta unidad morfoestructural parece no haber tenido una expresión topográfica significativa, al menos durante la depositación del miembro inferior de la unidad, sino también porque las mediciones de paleocorrientes no indican paleoflujos desde el este.

Las sierras de Toro Negro y Umango-Espinal (Sierras Pampeanas Noroccidentales) están formadas principalmente por rocas metamórficas de mediano y alto grado (esquistos, anfibolitas, gneises, migmatitas y cuarzas con escasa margas) del Proterozoico (principalmente basamento Grenviliano y en menor medida Neoproterozoico) [7,19,20]. Estas rocas muy probablemente aportaron altos contenidos de cuarzo monocristalino como también gran parte del cuarzo policristalino milonítico. Asimismo, gran parte del feldespato potásico, tanto ortosa como microclino, con abundantes inclusiones aciculares y/o formando pertitas o simplectitas provengan de esta área de aporte. Finalmente, es interesante destacar que casi la totalidad de los líticos metamórficos de mediano y alto grado incluyendo líticos volcánicos metamorizados son originados en estas áreas.

La Cordillera Frontal arrojó sin dudas importantes cantidades de líticos volcánicos, mayormente ácidos y mesosílicos, correspondientes a los segmentos magmáticos representados por el Grupo Choiyoi (aporte paleo-volcánico del Permo-Triásico) y el arco volcánico neógeno (aporte neo-volcánico) [21]. Este unidad también habría arrojado un mayor porcentaje de plagioclasa en relación con el feldespato potásico ($P \gg FK$).

Dada las distintas rocas que constituyen la Precordillera en esta latitud, resulta un área de aporte muy compleja. Por un lado, rocas graníticas (p.e. Granito del Peñón) de edad pérmica potencialmente pudieron aportar cuarzo y feldespato potásico; por otro lado, rocas sedimentarias y volcánicas del Paleozoico Superior y Mesozoico y metamorfitas de bajo grado del Paleozoico inferior (Formaciones Punilla/Jagüé) [21,22]. Por lo tanto, el aporte de Precordillera resulta complejo y variable de acuerdo a la edad de los corrimientos y sólo puede inferirse un área de Mezcla.

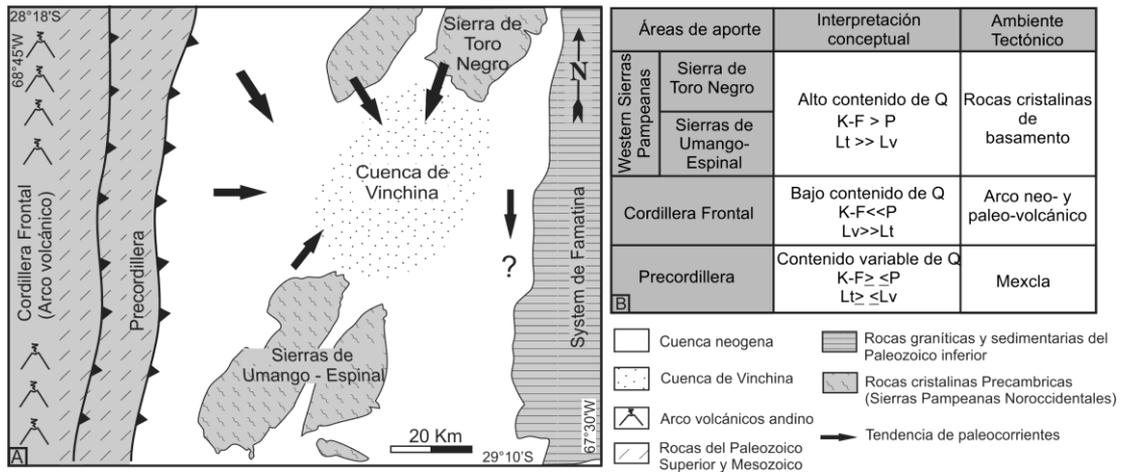


Fig. 3. A) Potenciales áreas de aporte para la Formación Toro Negro; y B) Principales rasgos de estas potenciales áreas. K-F: feldespato potásico, P: plagioclasa, Q: cuarzo, Lt: líticos totales y Lv: líticos volcánicos. Modificado de Ciccioli et al. (2014)

En la Fig. 3B se sintetiza la composición modal derivada de las mencionadas áreas de aporte, y su interpretación desde un punto de vista tectónico.

Procedencia de la Formación Toro Negro

Moda detrítica de areniscas

Las modas detríticas de la Formación Toro Negro a lo largo de la Quebrada de La Troya fueron analizadas a partir del estudio de 64 muestras de areniscas mediante el conteo de 350 clastos por sección delgada siguiendo el método de Gazzi-Dickinson [23,24] para minimizar variabilidades composicionales debido al tamaño de grano. Dado que los resultados alcanzados utilizando los diagramas clásicos de procedencia [1,2], que sólo emplean los componentes modales básicos, no permitieron separar diferentes áreas de aporte para la Formación Toro Negro [8], se realizaron diagramas de regeneración específicos para una caracterización más detallada de las áreas de proveniencia y su evolución en el tiempo (Fig. 4). Para ello se han definido tres componentes modales que han sido regenerados y que caracterizan el aporte de las potenciales áreas fuentes mencionadas previamente. El componente **Lv** corresponde al aporte regenerado proveniente de rocas volcánicas que incluyen además de las pastas volcánicas a fragmentos de cuarzo, feldespato y plagioclasa identificados en líticos volcánicos; el componente **Lp+Lma** que reúne clastos derivados de rocas cristalinas, incluyendo aplitas, diferentes tipos de esquistos, micacitas, anfibolitas, gneises de grano fino y los componentes cristalinos de los mismos y el componente **Ls+Lmb** incluye a fragmentos líticos de sedimentitas de grano fino y líticos metamórficos de bajo grado (pizarras y filitas).

De esta manera, se pudieron reconocer 3 petrofacies consideradas como intervalos estratigráficos caracterizados por una determinada composición modal [25] (Fig. 4A): petrofacies metamórfica plutónica (PMP); petrofacies volcánica (PV) y petrofacies de mezcla (PM). La petrofacies PMP es definida por la relación (feldespato potásico/ plagioclasa) >1 , (Líticos metamórficos de alto y mediano grado/líticos volcánicos) >1 y $>60\%$ de clastos derivados de rocas cristalinas. La petrofacies volcánica (PV) es definida por $>60\%$ de componentes volcánicos y relación (feldespato potásico/plagioclasa) <1 . Finalmente, la petrofacies de mezcla (PM) muestra variable relación de (feldespato potásico/plagioclasa) y una relativa disminución de pastas volcánicas, cuarzo y rocas cristalinas en relación a la PMP.

Al analizar la evolución de las petrofacies en la Formación Toro Negro en la sección de la Quebrada de La Troya (Fig. 4B) podemos observar que la composición de las SDI y SDII corresponde a la petrofacies metamórfica plutónica (PMP) con abundantes clastos de anfibolitas, gneises, esquistos y fragmentos líticos metamorfizados y, en menor medida, a la petrofacies de mezcla (PM) hacia el tope de las mismas dado el aumento en componentes

volcánicos (Fig. 4B). El predominio de la petrofacies PMP indica un basamento cristalino (Sierras Pampeanas Noroccidentales) como principal área de aporte para estas secuencias, mientras que el aumento en la participación de volcanitas evidenciaría un aporte secundario desde la Cordillera Frontal y/o Precordillera. De esta manera, la composición de las areniscas asociada a los valores de paleocorrientes y a la distribución de facies sedimentarias [12,14,18] claramente indica que la Sierra de Toro Negro ubicada al norte del área fue la fuente principal de sedimento durante los ~6,8 y 5 Ma (Mioceno superior).

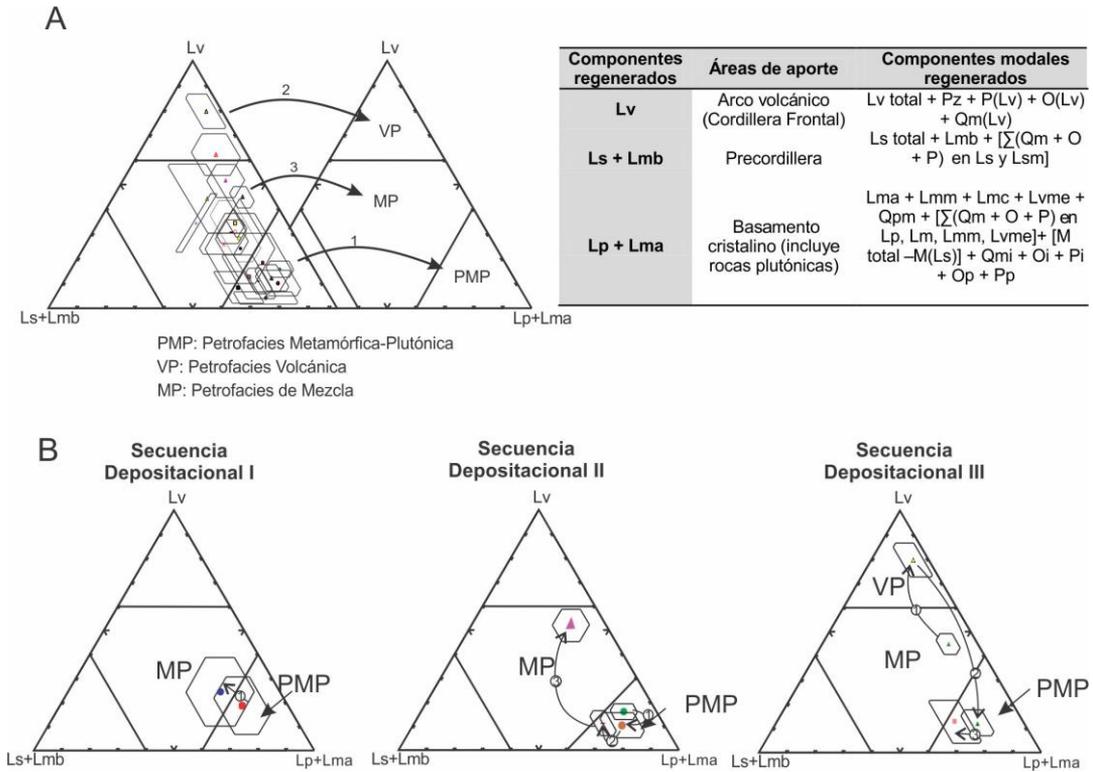


Fig. 4. A) Diagramas de regeneración para las areniscas de la Formación Toro Negro y detalle de los componentes regenerados (Lv: lítico volcánico, Pz: plagioclasa zonada, P(Lv), O(Lv) y Qm(Lv): plagioclasa, feldespato potásico y cuarzo monocristalino en lítico volcánico; Ls lítico sedimentario; Lmb: lítico metamórfico de bajo grado; Lma: lítico metamórfico de alto grado; Lmm: lítico metamórfico de micacita, Lmc: lítico metamórfico de caliza; Lvme: lítico volcánico metamorfizado; Qpm: cuarzo policristalino milonítico; Lp: lítico plutónico; M: microclino; μ_i con intercrecimiento de minerales; μ_p con pertitas) y B) Detalle de las petrofacies en la Quebrada de La Troya por secuencia depositacional. Los datos graficados corresponden a los promedios de las muestras analizadas por asociación de facies y las desviaciones Standard de las mismas. Las flechas con números indican el pasaje de las diferentes asociaciones de facies a medida que se asciende estratigráficamente. Modificado de [8].

La composición de las areniscas de la SDIII (miembro superior) se inician con una petrofacies de mezcla (PM) que pasa a una petrofacies volcánica (PV) con abundantes componentes neo-volcánicos y finalmente a una petrofacies PMP con un ligero aumento en líticos sedimentarios y metamórficos de bajo grado hacia el tope de la unidad. Estas petrofacies permiten interpretar un mayor aporte desde el oeste (Precordillera) con menor contribución del basamento cristalino desde el norte y sur del área (Sierra de Toro Negro y Umango-Espinal respectivamente) durante los ~4.9-2.37 Ma (Plioceno-Pleistoceno temprano).

Edades U-Pb en circones detríticos

En base al análisis de 8 muestras de edades U-Pb en circones detríticos de la Formación Toro Negro [9] en la Quebrada de La Troya se pudieron reconocer siete poblaciones principales de edades U-Pb: 1) Mesoproterozoico, (2) Neoproterozoico-Cámbrico, 3) Ordovícico-Silúrico, 4) Devónico-Carbonífero, 5) Permo-Triásico, 6) Jurásico-Cretácico y 7) Cenozoico (Fig. 5).

Al analizar su evolución en el tiempo podemos observar cambios pocos significativos en los espectros de edades a lo largo de toda la sección (Fig. 5). Las edades mesoproterozoicas (~1400-900 Ma) son las más importantes (~25-50% en cada muestra) constantes en toda la formación junto con las neoproterozoicas-cámbricas (~900-400 Ma) que representan entre el 10-22% de granos en cada muestra. Estas poblaciones pueden ser atribuidas al basamento cristalino de las Sierras Pampeanas Noroccidentales como también a unidades sedimentarias de la Precordillera y Cordillera Frontal (Complejo El Tránsito) [26,27]. Cabe destacar que el espectro de edades mesoproterozoicas se encuentra pobremente representado en las unidades cambro-ordovícicas del Sistema de Famatina a diferencia del espectro de edades neoproterozoica-cámbricas que se encuentra mejor representado [26,28].

Las edades ordovícica-silúricas (~490-415 Ma; entre un 14-34%) pueden ser atribuible al Sistema de Famatina como a la Cordillera Frontal y, en menor medida, a la Precordillera [27,28,29].

Las otras poblaciones son menos representativas pero pueden atribuirse a unidades aflorantes al oeste y norte del área. Por ejemplo, las edades devónica-carboníferas inferior pueden ser relacionadas a la Precordillera (formaciones Punilla/Jagüé); la población permo-triásica puede ser atribuible al Grupo Choyoi aflorante en la Cordillera Frontal como a las unidades presentes en el área del Peñón-Santo Domingo en la Precordillera [21,30]. Similares asignaciones pueden ser realizadas para la población de circones jurásico-cretácicos los cuales se encuentran muy poco representados [21,30]. Finalmente,

las edades cenozoicas serían aportadas por el volcanismo desarrollado en el noroeste del área [31].

De esta manera, las edades de los circones detríticos permitieron corroborar que las Sierras Pampeanas Noroccidentales (Mesoproterozoico) fueron una de las principales áreas de aporte durante la depositación de la Formación Toro Negro con contribuciones menores de la Cordillera Frontal y Precordillera, las cuales se hacen progresivamente más notorias en las SD II y SDIII [9].

Discusión

Los resultados obtenidos a partir de las modas detríticas de areniscas conjuntamente con toda la información de paleoambientes sedimentarios y paleocorrientes [8,12,14,15] permiten interpretar que la Sierra de Toro Negro al norte de la cuenca fue la principal área de aporte para la SDI y SDII (miembro inferior) de la Formación Toro Negro en la Quebrada de La Troya con menor aporte del oeste de la Cordillera Frontal y Precordillera durante el Mioceno tardío (~6,8-5Ma) (Fig. 6). Mientras que para la parte superior de la SDII (miembro inferior) y SDIII (miembro superior) durante el Mioceno más tardío al Plioceno-Pleistoceno temprano (~6,1-2,3 Ma) la Cordillera Frontal y la Precordillera aumentaron su participación como fuente de sedimento participando además los bloques de basamento de las sierras de Toro Negro y Umango-Espinal al norte y al sur del área respectivamente (Fig. 6). Información detallada de la petrología sedimentaria en el sur de la cuenca permiten realizar tal interpretación sobre la Sierra de Umango [8].

Por su parte, los circones detríticos permiten corroborar tales interpretaciones dado que la población de edades proterozoicas (principalmente grenviliana) atribuibles al basamento de las Sierras Pampeanas Noroccidentales son constantes a lo largo de la unidad, observándose un incremento progresivo en las poblaciones de edades devónica-carboníferas inferior y permo-triásicas hacia el tope de la SDII y SDIII indicando el mayor aporte de la Precordillera y Cordillera Frontal.

Cabe destacar que este tipo de estudio sobre circones detríticos no permite determinar el número de ciclos sedimentarios de los circones, por lo tanto resulta difícil establecer si los circones corresponden al aporte de una fuente directa o presentan varios ciclos de sedimentación. En este sentido, la población de edades ordovícica-silúricas presente en la Formación Toro Negro podría corresponder tanto a unidades pertenecientes al Sistema de Famatina (si fueran circones del primer ciclo) como a unidades del Paleozoico Superior que afloran en el oeste y norte del área de estudio (p.e. circones de varios ciclos

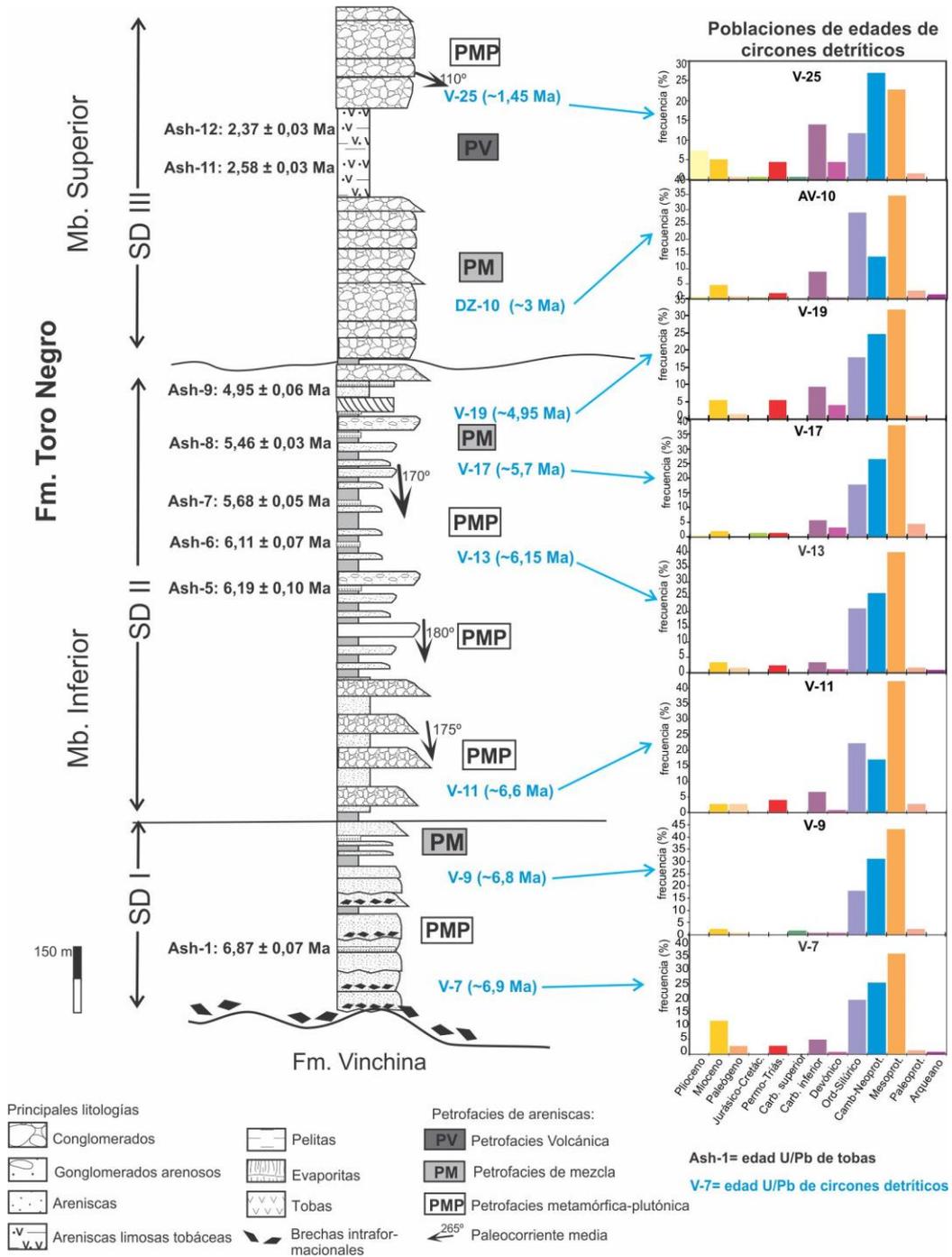


Fig. 5. Columna estratigráfica esquemática de la Formación Toro negro en la quebrada de La Troya mostrando las petrofacies y las muestras de circones detríticos con sus respectivos espectros de edades representadas en los histogramas. Modificado de [9].

sedimentarios). Es por ello que resulta sumamente importante complementar la información obtenida de las edades U-Pb de los circones detríticos con la petrología sedimentaria además del contexto paleoambiental (distribución de

facies y paleocorrientes) para una interpretación más certera de la procedencia de una unidad estratigráfica.

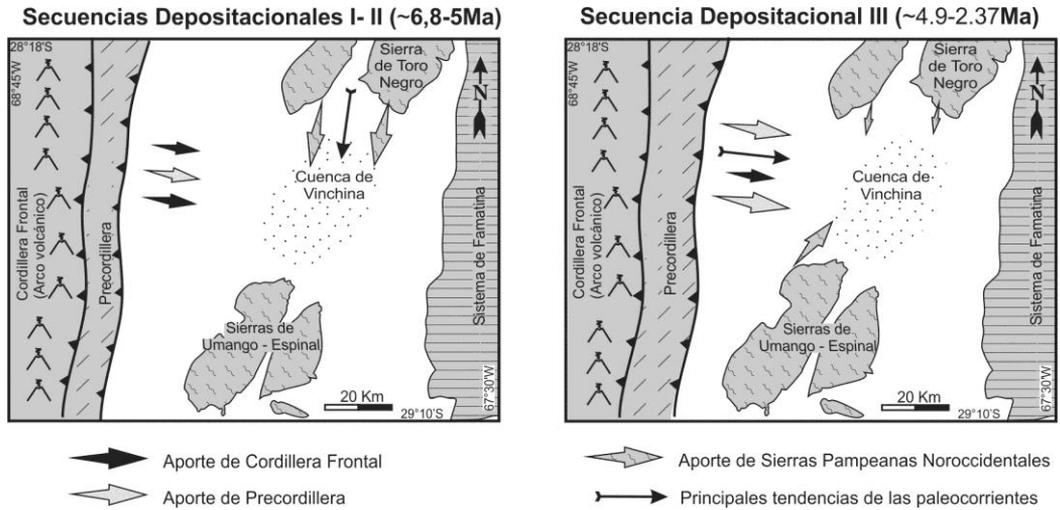


Fig. 6. Modelo de evolución de las principales áreas de aporte para la Formación Toro Negro en la Quebrada de La Troya. El mayor tamaño de las flechas indica mayor aporte.

Conclusiones

Los estudios de procedencia realizados en la Formación Toro Negro en la Quebrada de La Troya mediante modas detríticas y edades U-Pb en circones detríticos son complementarios y permiten interpretar que la Sierra de Toro Negro al norte del área fue una de las principales fuente de sedimento para la unidad durante el Mioceno Superior (~6,8-5 Ma) con menor participación de la Cordillera Frontal y Precordillera. Mientras que a partir del Mioceno más tardío al Plioceno-Pleistoceno temprano (~6,1-2,3Ma) la Precordillera adquirió progresivamente mayor importancia como área de aporte, probablemente indicando el levantamiento del corrimiento más oriental de la misma (p.e. Punta del Agua). Finalmente, se destaca la importancia de integrar distintos métodos de estudio para una mejor interpretación de la evolución de una cuenca de antepaís fracturado como la Cuenca de Vinchina donde la presencia de múltiples áreas de aporte establece una mayor complejidad en los estudios de procedencia.

Agradecimientos

La autora quiere agradecer a la Universidad de Buenos Aires, al CONICET y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por el apoyo y financiamiento otorgados durante el 2003-2018. Un especial agradecimiento a la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales por el otorgamiento del Premio Estímulo 2017 en Ciencias de la Tierra y la

invitación a publicar este artículo. A los Dres. Carlos O. Limarino y Sergio Marensi por haber sido mis directores y al Dr. William H. Amidon.

Referencias

- [1] W.R. Dickinson & C.A. Suczek, *Amer. Assoc. Petroleum Geol. Bull.* **63**, 2164 (1979).
- [2] W.R. Dickinson, L.S. Beard, G.R. Brakenridge, J.L. Erjavec, R.C. Ferguson, K.F. Inman, R.A. Knepp, F.A. Lindberg & P.T. Ryberg, *Geol. Soc. of America Bull.* **94**, 222 (1983).
- [3] E. Garzanti, *Sed. Geology* **336**, 3 (2016).
- [4] W.R. Dickinson & G.E. Gehrels, *Sed. Geology* **163**, 29 (2003).
- [5] P.G. DeCelles, B. Carrapa & G.E. Gehrels, *Geology* **35**, 323 (2007).
- [6] W.H. Amidon, D.W. Burbank & G.E. Gehrels, *Earth Planet. Sci. Lett.* **235**, 244 (2005).
- [7] JCM Turner. *Boletín de la Dirección Nacional de Geología y Minería* **100**, Buenos Aires (1964).
- [8] P.L. Ciccioli, S.A. Marensi & C.O. Limarino, *J. South. Am. Earth. Sci.* **49**, 15 (2014).
- [9] W. Amidon, P.L. Ciccioli, S.A. Marensi, C.O. Limarino, G. Burch Fisher, D. Burbank, & A. Kylander-Clark, *J. South. Am. Earth. Sci.* **70**, 237 (2016).
- [10] V.A. Ramos, *Rev. Asoc. Geol. Argent.* **25**, 359 (1970).
- [11] V.A. Ramos, E.C. Cristallini & D.J. Pérez, *J. South. Am. Earth. Sci.* **15**, 59 (2002).
- [12] P.L. Ciccioli, *Tesis Doctoral*, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina (2008).
- [13] P.L. Ciccioli, C.O. Limarino, S.A. Marensi, A.M. Tedesco & A. Tripaldi, *Rev. Asoc. Geol. Argent.* **66**, 146 (2010).
- [14] P.L. Ciccioli & S.A. Marensi, *Andean Geol.* **39**, 406 (2012).
- [15] P.L. Ciccioli, S.A. Marensi, W.H. Amidon, C.O. Limarino & A. Kylander-Clark. *J. South. Am. Earth. Sci.* **84**, 69 (2018).
- [16] P.L. Ciccioli, C.O. Limarino & S.A. Marensi. *Rev. Asoc. Geol. Argent.* **60**, 251 (2005).
- [17] P.L. Ciccioli, C.O. Limarino & S.A. Marensi. *18th International Sedimentology Congress*, Mendoza, Argentina, 248 p. (2010).
- [18] C.O. Limarino, P.L. Ciccioli & S.A. Marensi. *Latin Am. J. Sedimentol. Basin Anal.* **17**, 113 (2010).
- [19] C. Casquet, R.J. Pankhurst, C. Galindo, C. Rapela, C.M. Fanning, E. Baldo, J. Dahlquist, J.M. Gonzales-Casado & F. Colombo. *Precambrian Res.* **165**, 205 (2008).
- [20] C.W. Rapela, R.J. Pankhurst, C. Casquet, E. Baldo, C. Galindo, C.M. Fanning & J.M. Dahlquist, *J. South. Am. Earth. Sci.* **29**, 105 (2010).
- [21] R. Caminos. *Rev. Asoc. Geol. Argent.* **27**, 71 (1972).
- [22] R. Caminos & L. Fauqué. *Instituto de Geología y Recursos Minerales, Boletín*, **276**. Servicio Geológico Minero Argentino, Buenos Aires (2001).

- [23] P. Gazzzi, *Mineralogiez e Petrografica Acta* **12**, 69 (1966).
- [24] W.R. Dickinson. *J. Sediment. Petrol.* **40**, 695 (1970).
- [25] W.R. Dickinson & E.I. Rich, *Geol. Soc. Am. Bull.* **83**, 3007 (1972).
- [26] C.W. Rapela, R.J. Pankhurst, C. Casquet, C.M. Fanning, E.G. Baldo, J.M. Gonzalez-Casado, C.Galindo & J. Dahlquist. *Earth-Science Rev.* **83**, 49 (2007).
- [27] R. Varela, M.A.S. Basei, P.D. Gonzalez, A.M. Sato, M. Naipauer, M. Campos Neto, C.A. Cingolani, V.T. Meira, *Int. J. Earth Sci.* **100**, 243 (2011).
- [28] G. Collo, R.A. Astini, P.A. Cawood, C. Buchan & M. Pimentel. *J. Geol. Soc. Lond.* **166**, 303 (2009).
- [29] J. Alvarez, C. Mpodozis, C. Arriagada, R. Astini, D. Morata, E. Salazar, V. Valencia & J. Vervoort. *J. South. Am. Earth. Sci.* **32**, 460, (2011).
- [30] T.J. Coughlin. *Ph.D. thesis*, University of Queensland (2000).
- [31] A.R. Goss, S.M. Kay & C. Mpodozis, *J. Petrol.* **54**, 2193 (2013).

Manuscrito recibido el 11 de abril de 2018.

Aceptado el 25 de abril de 2018.

IV

COMUNICACIONES DE ACADÉMICOS

VANADIO: UN NUEVO ELEMENTO ESTRATÉGICO?

Enrique J. Baran

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

Resumen

Se presentan los aspectos más importantes de la química del vanadio, comenzando con una breve introducción histórica y con un análisis de los depósitos de vanadio en nuestro país así como de su presencia en sistemas biológicos. A continuación se discute la obtención y principales propiedades del metal, presentando luego sus compuestos más importantes, incluyendo sus complejos de coordinación y compuestos organometálicos. Luego se analizan sus aplicaciones y usos más importantes, enfatizando especialmente su utilización en las nuevas baterías redox y discutiendo la eventual importancia que el elemento pueda tener en su desarrollo e implementación a amplia escala en un futuro próximo

Palabras clave: Vanadio; descubrimiento; minerales de vanadio en Argentina; vanadio en sistemas biológicos; obtención y propiedades del metal; compuestos más importantes; complejos de vanadio; usos y aplicaciones; baterías redox a base de vanadio.

Abstract

Vanadium: A new strategic element? The most important aspects of the chemistry of vanadium are presented, beginning with a brief historical introduction and with an analysis of the vanadium deposits in our country and with its presence in biological systems. Also, the preparation and principal properties of the metal and of its most important compounds, including coordination complexes and organometallic compounds are discussed. Finally, the applications and most important uses of the element are analyzed, with particular emphasis on the new vanadium redox flow batteries, discussing the eventual importance that the element may be attain in its development and use in a wider scale during the near future.

Key words: Vanadium; discovery; vanadium minerals in Argentina; vanadium in biological systems; isolation and properties of the metal; most important compounds; uses and applications; vanadium redox flow batteries.

Introducción

La búsqueda de nuevas formas, no convencionales, de generación de energía, ha traído aparejada también la búsqueda de nuevas formas y maneras de almacenamiento de esa energía. Entre estas metodologías ha aparecido una sumamente interesante y relevante, conocida como batería redox de flujo de vanadio (“vanadium redox flux battery”) y que presenta aspectos y características que las hacen sumamente promisorias como baterías de almacenamiento.

Este tipo de baterías, que usualmente tienen dimensiones importantes, requieren el uso de grandes volúmenes de soluciones de complejos de vanadio. Este hecho ha vuelto a despertar un fuerte interés en torno al vanadio, a sus depósitos minerales y a sus propiedades químicas y comienzan a generar la idea, de que si esta tecnología prosperara en la magnitud requerida por las economías modernas, el vanadio podría llegar a transformarse en un nuevo elemento estratégico a nivel mundial.

Por otro lado, las aplicaciones más usuales del vanadio, esto es su utilización en aleaciones, en especial en la preparación de ferrovanadio, y la de algunos de sus compuestos en la catálisis industrial, también se han ido incrementando en años recientes. A estas aplicaciones ya bien conocidas y establecidas, se ha agregado más recientemente un creciente interés en el desarrollo de algunos fármacos basados en este elemento.

Todos estos hechos confluyen a crear un nuevo y mayor interés en torno a este elemento y a varios de sus compuestos y en este artículo presentaremos algunos de los aspectos más importantes de su química, sus propiedades generales y sus aplicaciones.

1. Aspectos generales de la Química del vanadio

1.1. Datos básicos

El vanadio es un metal de la primera serie de transición, ubicado en el grupo 5 de la Tabla Periódica de los Elementos. Su número atómico es $Z = 23$ y su estructura electrónica $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$. Posee dos isótopos naturales estables (^{50}V (con un abundancia de 0,25%) y ^{51}V (con una abundancia de 99,75%). Su peso atómico es de 50,9414. Su radio metálico es de 1,34 Å y su densidad es 6,11 g/cm³, su punto de fusión es de 1919 °C y el de ebullición 3400 °C [1,2].

1.2. Breve historia de su descubrimiento

El descubrimiento del vanadio encierra algunos aspectos muy llamativos e interesantes. En primer lugar porque, junto al platino, es uno de los dos únicos elementos químicos que fueran descubiertos en América [3]. Este descubrimiento fue realizado entre 1800 y 1801 por Andrés Manuel del Río (1764-1849) un joven mineralogista español que había sido convocado como Profesor de Mineralogía al Colegio de Minería de México unos pocos años antes y que analizó en su laboratorio un mineral recogido en la mina del Cardonal (Zimapán), en el actual Estado de Hidalgo, al que denominó zimpanio o plomo pardo de Zimpán. De este mineral extrajo una sustancia a la que llamó pancromio (del griego, pan y cromos, muchos colores) por la variedad de colores que presentaban sus compuestos y que después renombró eritronio (del griego, eritro, rojo) por el color rojo que adquirían sus sales alcalinas al exponerlas al calor o tratarlas con ácidos. Cuando Alexander von Humboldt visitó México (1803-1804), del Río (que había sido compañero de estudios del ilustre viajero, en la Academia de Minas de Freiberg, en Alemania) le mostró estos resultados, diciéndole que sospechaba haber descubierto un nuevo elemento. Asimismo, le entregó una muestra del mineral para que la llevara consigo a Europa a efectos de efectuar con él nuevos estudios.

Por otra parte, e independientemente de la muestra de mineral que había entregado a von Humboldt, del Río envió otra muestra al laboratorio del renombrado químico francés Hippolyte Collet-Descotil, en Paris. Este analizó la misma en 1805 y llegó a la conclusión de que el mineral era un compuesto de cromo (metal descubierto recientemente (1797), por Vauquelin (1763-1829), razón por la cual del Río dejó de lado definitivamente la idea de haber descubierto un nuevo elemento.

Pasaron casi treinta años hasta que, en 1830, Nils Gabriel Sefström (1787-1845), un químico sueco, discípulo de Berzelius, que daba clases en la Escuela de Minas de Falun, empezó a investigar un polvo negro asociado a minerales de hierro de una mina en Taberg, encontrando que esta sustancia tenía algunas propiedades en común con el cromo y con el uranio pero que era diferente de ellos, percatándose bien pronto que estaba en presencia de un elemento nuevo, y fascinado por las llamativas y vistosas coloraciones de las soluciones de algunos de sus compuestos lo llamó vanadio, por Vanadis la diosa nórdica de la belleza (equivalente a la Freia germánica, esposa de Odin).

Finalmente, en 1831 Friedrich Wöhler (1800-1882), el famoso químico alemán descubridor de la síntesis de la urea, demostró ante la Academia de Ciencias de Suecia que el vanadio de Sefström era idéntico al eritronio de del Río. Y finalmente resultó claro que la especie encontrada y estudiada por del Río en México era el $Pb_5(VO_4)_3Cl$, que más adelante se llamó vanadinita y que es uno de los minerales en los que habitualmente se encuentra el vanadio [3].

Las contribuciones iniciales más importantes a la química y al mejor conocimiento del nuevo elemento se debieron al químico inglés Henry E. Roscoe (1833-1915) quien fue también el primero en lograr la obtención del metal puro.

1.3. El vanadio en la Naturaleza

En la corteza terrestre, el vanadio es el vigésimo segundo elemento en abundancia (0,013% p/p) y es, por lo tanto, más abundante que el zinc y el cobre. En las aguas de mar, la concentración media de vanadio, presente fundamentalmente como NaH_2VO_4 , es del orden de 30 nM, constituyéndose en el segundo elemento de transición más abundante en entornos marinos, superado únicamente por el molibdeno (ca.100 nM de molibdato(VI)) [4].

1.3.1. Minerales de vanadio

Se conocen más de sesenta minerales conteniendo vanadio [1], entre los más importantes debemos mencionar la carnotita, $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la patronita, el polisulfuro de composición VS_4 , la ya mencionada vanadinita, $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, la roescolita, una roca del grupo de las micas de composición $\text{K}(\text{V}^{\text{III}}, \text{Al}, \text{Mg})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, la mottramita, $\text{PbCu}(\text{VO}_4)(\text{OH})$, la descloizita, $(\text{Pb}, \text{Zn})_3(\text{VO}_4)_2$ y la tyuyamunita, $\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{V}_2\text{O}_8) \cdot (5-8)\text{H}_2\text{O}$, entre otros [1].

También muchos petróleos y asfaltos suelen contener diverso tipo de complejos de vanadio, generalmente de tipo porfirínico. En este contexto es bien conocido el hecho de que algunos petróleos venezolanos son particularmente ricos en este elemento [5].

Los principales productores de vanadio son China, Rusia y Sud África y la producción de estos países da cuenta de aproximadamente el 93% de la producción mundial [6]. Canadá, Japón, los EEUU de NA, así como Alemania y otros países europeos, trabajan actualmente también en forma muy activa en la recuperación de vanadio a partir de petróleos [6].

Varios de los minerales reportados más arriba, así como algunos otros han sido descriptos en diferentes locaciones mineras de nuestro país [7]. A continuación, y a modo de ejemplos, se citan las más importantes:

- La presencia de vanadinita, $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, ha sido reportada en la Mina Venus, distrito El Guaico (provincia de Córdoba), junto con formaciones de brackebuschita, $\text{Pb}_2\text{Mn}(\text{VO}_4)_2(\text{OH})$, en las canteras de Mal Paso y el Sauce, departamento Colón, de la misma provincia; en las Minas Nelly, Fortuna y Sala del distrito las Aguadas, departamento de San Martín (provincia de San Luis), en la Mina Santa Elena, departamento de San Rafael (provincia de Mendoza) y en Mina Gonzalito, departamento San Antonio (provincia de Río Negro). En

varios de estos depósitos también se ha reportado la presencia de descloizita, $\text{PbZn}(\text{VO}_4)(\text{OH})$.

- Depósitos de tyuyamunita, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{-}8\text{H}_2\text{O}$, y meta tyuyamunita, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, han sido reportados en las provincias de Salta (Yacimientos Don Bosco, Don Otto y San Carlos), La Rioja (Cerro Urcushún, Guandacol y Urcal), Córdoba (Rodolfo, Cosquín,), Mendoza (varios yacimientos en Pampa Amarilla, departamento de Malargüe) y Chubut (Sierra Cuadrada, Mártires, Paso de Indios). En varios de estos depósitos también se ha encontrado carnotita, $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

- Por su parte, hay una gran variedad de depósitos de mottramita, $\text{PbCu}(\text{VO}_4)(\text{OH})$, (Mina Concepción, Mina Nelly, departamento San Martín, San Luis, Mina Cruz del Sur, Valcheta, Río Negro, Mina Río Agrio, Picunches, Neuquén, Mina Blanquita, Los Menucos, Río Negro).

- Son más escasos los depósitos de roscoelita, $\text{KV}_2\text{LiAlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ y volborthita, $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El primero ha sido descrito en la Sierra de Maz, en la provincia de La Rioja y el segundo en Palo Quemado, Chihuido del Medio, departamento Añelo, provincia del Neuquén.

Asimismo, y a partir de mediados del siglo pasado, y por un período relativamente breve, hubo algunas tareas de extracción de minerales de vanadio. Así, se trabajó en el distrito plumbo-argentífero El Guaico (Córdoba), en una planta instalada en Dos Pozos. También se trabajó en la mina “Santa Elena” (Mendoza) y más adelante en la “Nelly” (San Luis) y en las cercanías de la mina “Gonzalito” (Departamento de San Antonio, Río Negro). Por tratamiento de los minerales extraídos, llegó a obtenerse tanto pentóxido de vanadio como vanadato de amonio [8].

1.3.2. Vanadio en sistemas biológicos

El vanadio se encuentra presente en prácticamente todas las formas de vida, desde las bacterias hasta el hombre, aunque usualmente en cantidad de traza o ultramicrotraza, lo que muchas veces ha dificultado su identificación y cuantificación [4,9].

En plantas el vanadio ocurre usualmente en concentraciones de unos pocos mg/Kg de masa seca, aunque algunas plantas acuáticas a veces presentan concentraciones mayores [10]. En el caso de los hongos las especies del género *Amanita* muestran una sorpresivamente elevada capacidad de acumulación del elemento, habiéndose reportado concentraciones de hasta 325 mg/Kg de masa seca para la especie *Amanita muscaria* [10]. Este hongo además presenta un interés adicional por cuanto del mismo se ha logrado aislar y caracterizar un complejo de vanadio(IV), corrientemente denominado amavadina [10,11,12]. La

estructura de este complejo se muestra en la Fig. 1. Los ligandos involucrados son dos moléculas del ácido N-hidroxi-imino- α,α' -dipropiónico que genera enlaces a través de dos grupos $\eta^2\text{-N,O}$ y cuatro grupos carboxilato monodentados. Esta interacción metal-ligando da origen a un complejo conteniendo un centro de vanadio(IV) no-oxo, de coordinación ocho y geometría dodecaédrica [10,12]. No está todavía totalmente clara la función biológica de este complejo, habiéndose sugerido que podría tratarse de una oxidasa primitiva o de un sistema involucrado en el transporte de electrones [10].

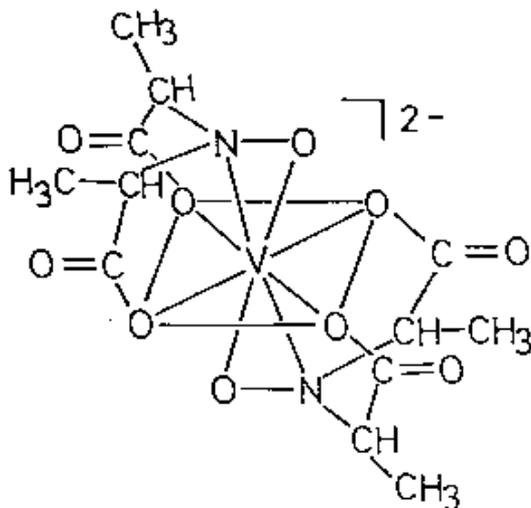
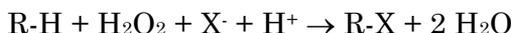


Fig.1. Estructura esquemática de la amavadina.

Otro descubrimiento interesante, y relativamente reciente, es la presencia de haloperoxidasas dependientes de vanadio en diversas especies de algas marinas, las que constituyen el primer ejemplo de enzimas claramente dependientes de este elemento [10]. Las haloperoxidasas están ampliamente distribuidas en la Naturaleza y son capaces de catalizar una gran variedad de reacciones de acuerdo al siguiente esquema general [10,11]:



Históricamente, las haloperoxidasas se han nombrado en base al anión haluro (X^-) más electronegativo, que son capaces de oxidar [10,11], esto es:

- cloroperoxidasas: Cl^- , Br^- , I^-
- bromoperoxidasas: Br^- , I^-
- iodoperoxidasas: I^-

Las características del sitio activo han sido determinadas por cristalografía de rayos X en haloperoxidasas de diferentes orígenes [10]. Como se muestra en la Fig. 2 el vanadio, que está como V(V) , está en un entorno trigonal-bipiramidal, unido a un átomo de N de un residuo de histidina en una de las

posiciones axiales mientras que la otra posición axial está ocupada por una molécula de agua o un grupo OH⁻ (dependiendo del valor del pH del medio). Las posiciones axiales están ocupadas por tres átomos de oxígeno [13].

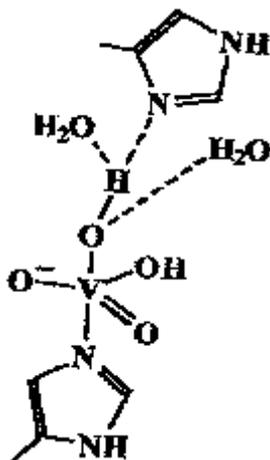


Fig.2. Representación esquemática del sitio activo de las haloperoxidasas dependientes de vanadio.

Muy interesante es también la presencia de concentraciones relativamente elevadas de vanadio en ciertas especies marinas llamadas ascidias y que pertenecen a la familia de los tunicados. Estos curiosos animales constituyen una rama zoológica intermedia entre los invertebrados y los vertebrados primitivos. Su nombre proviene del hecho de que estos animales están envueltos en una especie de manto celulósico, llamado túnica [10,11]. En algunos casos, estos tunicados llegan a acumular una concentración de vanadio 10^5 o 10^6 veces mayor que la presente en el entorno marino en el cual viven [10,11]. El vanadio aparece incorporado en la sangre de estos animales, contenido en células especiales llamadas vanadocitos y el complejo de vanadio presente en ellas fue llamado originalmente hemovanadina, pues se pensó, incorrectamente, que este sistema actuaría en el transporte de oxígeno de manera análoga a la hemocianina, hemeritrina o hemoglobina. Actualmente se sabe que el complejo ni tiene esa función ni contiene grupo hemo. En realidad, su función aun sigue siendo un misterio aunque se ha sugerido que la hemovanadina podría participar de algún sistema redox, basado en la cupla V(IV)/V(III) [11].

En el caso de los seres humanos se ha observado que en el plasma existe una concentración promedio de vanadio del orden de 200 nM mientras que la misma es algo mayor en los tejidos. La mayor acumulación del elemento se da habitualmente en los huesos, pero también en el hígado y el riñón. La esencialidad del elemento ha sido motivo de largas y apasionantes controversias,

pero actualmente su esencialidad está prácticamente confirmada [14,15]. De todas formas, los requerimientos dietarios parecen ser extremadamente bajos, probablemente en torno a los 10 µg diarios [14].

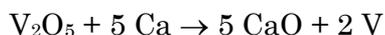
1.4. Vanadio metálico y sus compuestos inorgánicos

Muy pocos de los minerales de vanadio arriba descriptos resultan aptos para la extracción del elemento. Los dos más adecuados son la vanadinita y la carnotita, también utilizada para la simultánea obtención de uranio. En la actualidad una importante cantidad de vanadio se obtiene procesando residuos generados de la producción de hierro y titanio [1,2]. En los procedimientos comerciales habituales la vanadinita o los residuos de vanadio son transformados en vanadato de sodio por tratamiento con NaCl. Este vanadato es extraído con agua y al ser acidificado precipita una masa rojiza de polivanadatos. Esta masa, fundida a unos 700 °C, genera V₂O₅ de grado técnico. También puede ser disuelta en una solución de Na₂CO₃ a partir de la cual y por agregado de iones NH₄⁺, se logra la precipitación de NH₄VO₃ el cual puede ser convertido en un V₂O₅ de mejor calidad, por descomposición térmica.

1.4.1. Vanadio metálico

El metal puro es muy difícil de obtener, principalmente porque se combina fácilmente con carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno [1]. Sin embargo, se han desarrollado varios procesos que permiten su obtención. Algunos de ellos consisten en la reducción metalotérmica de su tetracloruro, VCl₄, mediante Na, Ca o Mg o bien por medio de H₂ gaseoso [1,2]. También el VCl₃ puede ser reducido al metal mediante Mg o H₂ [1].

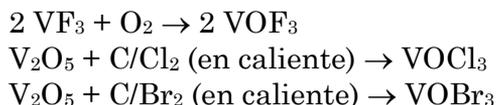
Otro procedimiento usual consiste en la reducción del pentóxido por medio de calcio, trabajando en recipientes cerrados y a presión, en presencia de trazas de I₂ y agregado de CaCl₂ que facilita la fijación del CaO formado [2]:



El metal impuro puede ser refinado por vía electrolítica, utilizando una mezcla fundida de NaCl/LiCl/VCl₂ aunque el producto de mayor pureza suele ser obtenido, en pequeñas cantidades, por el método de van Arkel y de Boer, utilizando la descomposición térmica del VI₂ [2].

1.4.2. Haluros y oxohaluros de vanadio

El vanadio forma una importante serie de haluros y oxohaluros en los estados de oxidación entre +2 y +5. Para este último estado de oxidación se conoce un único pentahaluro, el VF_5 , que puede obtenerse por reacción directa de los elementos a unos $320\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo se conocen varios oxohaluros, en ese estado de oxidación elevado [2]:



El VCl_4 se obtiene por reacción directa de los elementos a unos $500\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el VF_4 se prepara tratando el tetracloruro con HF, en un freón como solvente. Los trihaluros VBr_3 y VI_3 se pueden obtener por reacción entre los elementos pero el VCl_3 se prepara por reacción del metal con una corriente de HCl gaseoso. El tratamiento prolongado de este tricloruro con HF anhidro genera VF_3 [2].

Cuando se calienta VCl_3 en atmósfera de N_2 , el trihaluro se desproporciona:



El tetracloruro se volatiliza dejando al dicloruro como residuo. El VBr_3 y el VI_3 liberan halógeno por calentamiento generando VBr_2 y VI_2 , respectivamente. El VF_2 se obtiene por tratamiento del VCl_2 con HF anhidro a temperatura elevada [2].

1.4.3. Óxidos y oxoaniones

El V_2O_5 puede obtenerse calentando el metal en presencia de un exceso de O_2 y también por descomposición térmica del metavanadato de amonio:



El pentóxido puede transformarse en óxidos de valencia menor, eligiendo el reductor adecuado. Así, su tratamiento con SO_2 en caliente genera VO_2 , que cristaliza en la red del rutilo. Su tratamiento con H_2 en caliente produce V_2O_3 , que adopta la red del corindón y el tratamiento de este último óxido con V metálico a presión reducida origina VO, que cristaliza en la red de NaCl [2].

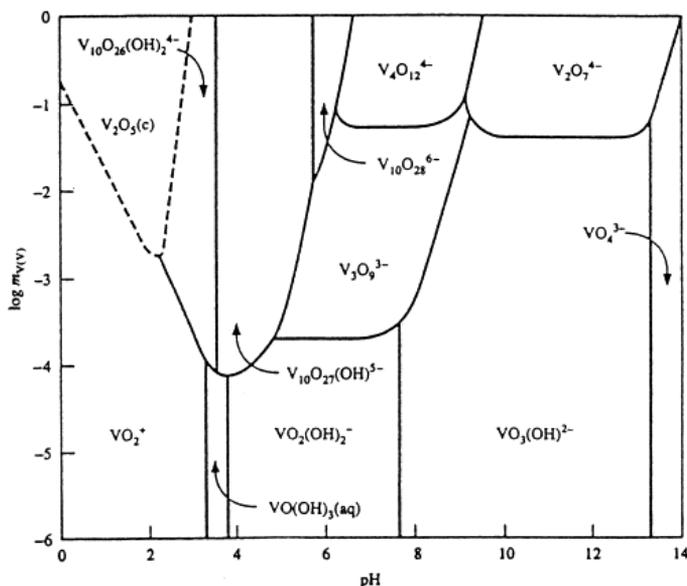


Fig.3. Diagrama que muestra los equilibrios entre diversas especies de vanadatos y polivanadatos en función del pH y de la concentración de vanadio.

El V_2O_5 se disuelve fácilmente en soluciones concentradas de NaOH, dando soluciones incoloras en las que en la región fuertemente alcalina, $pH > 13$, la especie predominante es el anión ortovanadato, VO_4^{3-} . A medida que se disminuye el pH comienza a ocurrir una serie muy compleja de reacciones que inicialmente generan especies dinucleares que luego aumentan en complejidad, dependiendo del pH y de la concentración de vanadio, complejidad que queda claramente reflejada en el diagrama de la Fig. 3 [16].

En la región de pH entre 2 y 6 la especie predominante es el anión decavanadato, $V_{10}O_{28}^{6-}$, que puede existir en varios estados de protonación. Esta es la especie de vanadio más fuertemente condensada conocida y está conformada por diez octaedros VO_6 agrupados en la forma mostrada en la Fig.4. Se conocen numerosas sales de este polioxoanión las que, incluso, han sido caracterizadas estructuralmente.

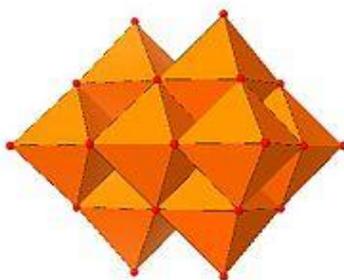


Fig.4. Estructura esquemática del anión $V_{10}O_{28}^{6-}$

Una de las especies protonadas del decavanadato, el $V_{10}O_{24}(OH)_4^{2-}$, es sumamente inestable y genera rápidamente la especie catiónica VO_2^+ . Por otra parte, los metavanadatos generados en la zona de pH intermedia, pueden adoptar diversas estructuras que van desde cadenas infinitas generadas por compartición de vértices entre tetraedros VO_4 , o cadenas de poliedros piramidales VO_5 , así como estructuras cíclicas tetra o pentanucleares de tipo $V_4O_{12}^{4-}$ o $V_5O_{15}^{5-}$.

1.4.4. Otros compuestos binarios de vanadio

Calentando fuertemente óxidos de vanadio con carbón se obtiene el carburo VC. Este compuesto, de color negro, es extremadamente duro y químicamente resistente, mostrando además un elevado punto de fusión (2830 °C) [1]. También se conoce un nitruro de composición VN que puede ser obtenido tratando una mezcla de V_2O_3 y carbón con N_2 a 1250 °C, o por reacción directa del metal con N_2 o NH_3 a 900-1300 °C. Entre los sulfuros, el más estable parece ser el V_2S_3 , que puede obtenerse haciendo pasar CS_2 sobre V_2O_5 a 700 °C. Su reducción con H_2 a 1000 °C genera VS. Asimismo se conoce un tetrasulfuro que puede obtenerse por reacción del V_2S_3 con un exceso de azufre a 400 °C y posterior remoción del exceso de azufre con CS_2 . Este sulfuro sería el análogo sintético al mineral patronita [1,2].

1.4.5. Complejos de coordinación del vanadio

El vanadio forma complejos de coordinación en los estados de oxidación entre -1 y +5. En su estado de oxidación más elevado, cuando el anión vanadato es acidificado puede generarse la especie $[VO_2(H_2O)_4]^+$ en la que las moléculas de agua pueden ser reemplazadas por otros ligandos, como por ejemplo en las especies $[VO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$ o $[VO_2(EDTA)]^{3-}$. Asimismo, en este estado de oxidación, y disolviendo V_2O_5 en H_2O_2 , se puede producir una gran variedad de peroxocomplejos [17,18]. Estos incluyen complejos de tipo oxo-peroxo, como $K_3[VO(O_2)(C_2O_4)_2] \cdot 1/2H_2O$, $[VO(O_2)(phen)_2]ClO_4$; oxo-diperoxo, como $K_3[VO(O_2)_2CO_3]$, $NH_4[VO(O_2)_2(bipy)] \cdot 4H_2O$ o especies oxo-peroxo y oxo-diperoxo diméricas o triperoxo complejos como $(NH_4)_2[V(O_2)_3F]$.

La química del estado de oxidación V(IV) está fuertemente dominada por los complejos del catión oxidovanadio(IV), VO^{2+} [19]. Esta especie, así como el UO_2^{2+} están considerados como los dos oxocaciones más estables conocidos [20]. La sal $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ puede ser obtenida por reducción suave del V_2O_5 en medio sulfúrico (p.ej. mediante SO_2). Contiene el complejo $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, es de color azul y constituye el reactivo de partida para la síntesis de muchos otros complejos contenido este oxocación. La coordinación típica de estos complejos es una pirámide de base cuadrada en la que el oxocación $V=O$ presenta un enlace sumamente corto (entre 1,57 y 1,68 Å), confirmando la presencia de una unión

química sumamente fuerte. El acetilacetato de oxidovanadio (IV), $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, presentado en la Fig. 5, constituye un ejemplo característico de este tipo de complejos [16].

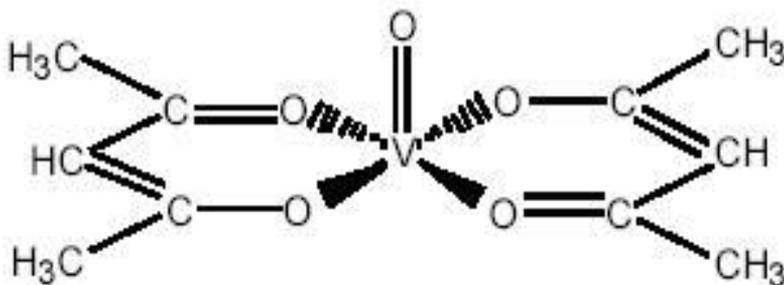


Fig.5. Estructura piramidal cuadrada del $[\text{VO}(\text{acac})_2]$

Por otro lado, en estos complejos también es frecuente la coordinación octaédrica distorsionada, en la que un sexto ligando se inserta en posición trans al grupo oxo.

Los complejos de V(III) pueden obtenerse partiendo de VCl_3 . Soluciones de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, que presentan coloración azul verdosa, pueden obtenerse reduciendo $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ o soluciones ácidas de V_2O_5 con polvo de estaño. Hay que trabajar al abrigo del aire ya que el V(III) se reoxida fácilmente.

El V(III) también puede estabilizarse en forma de alumbres de estequiometría $\text{M}^{\text{I}}\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [21]. El $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ puede obtenerse por reducción electrolítica de NH_4VO_3 en medio sulfúrico. Tanto en estos casos, como en la mayoría de sus complejos con diverso tipo de ligandos, el V(III) presenta coordinación octaédrica. Aparte de este tipo de complejos catiónicos, que no son demasiado frecuentes, también son habituales las especies aniónicas del tipo $[\text{VX}_6]^{3-}$ o neutras $[\text{VCl}_3\text{L}_3]$ [16].

En cuanto a las soluciones de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, conteniendo V(II), las mismas pueden ser obtenidas por reducción de cualquiera de los estados de oxidación superiores utilizando el reductor de Jones ($\text{Zn}/\text{amalgamado}$) [2,16]. Estas soluciones presentan un característico color violeta. También en este caso la coordinación más habitual del V(II) es la octaédrica. Se conocen diversas sales y sulfatos conteniendo el acuo-complejo $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [16,22,23] por ejemplo las especies $\text{VSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6,7$) [22] o los sulfatos dobles $\text{M}_2[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ (con $\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) [23].

1.5. Compuestos organometálicos del vanadio

Los estados de oxidación más bajos del elemento usualmente están asociados a este tipo de compuestos, la que sin embargo ha recibido menos atención que la de otros metales de transición [16].

La reducción de VCl_3 con Na metálico en piridina y bajo una presión de CO de 200 atmósferas genera la sal del anión $[V(CO)_6]^-$, el que por acidificación y extracción con éter de petróleo, genera cristales volátiles de $V(CO)_6$. A diferencia de otros carbonilos metálicos conteniendo número impar de electrones, este no adquiere la configuración de gas noble por dimerización y formación de enlaces V-V. De hecho, es una especie monomérica e isomorfa con los carbonilos octaédricos del grupo 6 [16].

La reducción más intensa de $[V(CO)_6]^-$ con Na metálico en NH_3 líquido genera la especie $[V(CO)_6]^{3-}$, que contiene vanadio en su más bajo estado de oxidación conocido (-3) [16].

El vanadio forma también compuestos de tipo bis(ciclopentadienilo): $[(V(\eta^5-C_5H_5)_2Cl)_2]$, $[(V(\eta^5-C_5H_5)_2Cl)]$ y $[(V(\eta^5-C_5H_5)_2)]$. El último de ellos es un compuesto paramagnético de color violeta oscuro y muy sensible al aire, usualmente denominado vanadoceno [16], y cuya estructura se muestra en la Fig. 6.

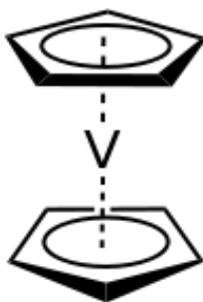


Fig.6. Estructura del vanadoceno, $[(V(\eta^5-C_5H_5)_2)]$.

2. Aplicaciones y usos del vanadio

Las dificultades en obtener el elemento puro y su alto costo siempre limitaron el uso del metal después de su descubrimiento, esto hace que el pentóxido sea en muchos casos el material elegido para muchas de sus aplicaciones.

2.1. Vanadio en aleaciones

Esta continúa siendo actualmente la aplicación más importante del vanadio y los aceros que lo contienen presentan gran dureza y resistencia a la corrosión. Así por ejemplo, durante 2014 en los EEUU de N.A. el 95% del vanadio consumido fue destinado a ese fin [6]. La utilización de aceros conteniendo vanadio se inició hacia fines del s. XIX, encontrándose que pequeñas cantidades vanadio pueden aumentar considerablemente la resistencia de los aceros. Uno de los pioneros en su utilización fue Henry Ford, quien en 1905 utilizó por primera vez este tipo de aleaciones en la construcción del Ford T, con las que logró reducir considerablemente el peso del vehículo y aumentar su resistencia de tensión.

La aleación de vanadio básicamente utilizada en las aplicaciones metalúrgicas es la denominada ferrovanadio. Comercialmente la misma es producida por reducción de minerales de vanadio, escorias conteniendo este elemento o el llamado V_2O_5 grado técnico, en presencia de hierro, óxidos o minerales de hierro, mediante carbono, aluminio o ferrosilicio. De esta forma se obtienen aleaciones que contienen variable cantidad de vanadio (usualmente entre 35 y 80%) y la elección del reductor más adecuado está generalmente relacionado con el tipo de aleación a preparar [24]. En el proceso metalúrgico subsiguiente de preparación de acero, se trata hierro fundido y carbono con la cantidad adecuada de ferrovanadio, obteniéndose el acero al vanadio deseado.

La resistencia que el vanadio imparte a los aceros está relacionada con la formación del carburo de vanadio cuyas partículas se distribuyen en el acero restringiendo el movimiento de las uniones entre granos durante el tratamiento térmico. Esto produce un granulado muy fino que hace que el acero sea más resistente a la tensión y al impacto [24].

Habitualmente se preparan dos tipos de acero al vanadio, los que contienen entre 0,15 y 0,25% de V (vanadium high-carbon steel) y los que contienen cantidades superiores, entre 1 y 5% (high-speed tool steels). Estos aceros tienen una gran variedad de usos y aplicaciones en la industria y tecnología modernas, utilizándose no solo en la industria automotriz y aeronáutica, sino también en la construcción de herramientas de diverso tipo, partes de motores y máquinas, locomotoras, cuadros de bicicleta, armamento, etc.

Entre las aleaciones no-ferrosas de vanadio una de las más importantes es la de titanio que contiene 6% en peso de Al y 4% en peso de V, que ha sido muy utilizada en la construcción de aviones supersónicos. También se han preparado aleaciones de V/Cu y V/Al que han encontrado algunas aplicaciones muy especiales e interesantes [24].

2.2. Aleaciones de vanadio en la tecnología nuclear

Este tipo de aleaciones constituye un grupo muy peculiar de materiales y se basa en el hecho de que algunas de ellas presentan una notable resistencia estructural, aún a altas temperaturas, junto a una muy baja sección eficaz de captura para neutrones [25,26].

La aleación de referencia en este campo ha pasado a ser el sistema V-Cr-Ti conteniendo 4-5% de Cr y 4-5% de Ti. En los últimos años se ha avanzado notablemente en el conocimiento de este material, habiéndose logrado la fabricación de láminas gruesas y delgadas y varillas, así como hilos, alambres y tubos de diversos tamaños y espesores [26]. Por sus características físico-químicas generales, estas nuevas aleaciones aparecen también como adecuadas para su eventual aplicación en reactores de fusión [26].

2.3. Vanadio en la catálisis industrial

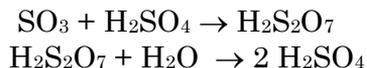
Una de las aplicaciones más importantes de compuestos de vanadio es su utilización como catalizadores en diferentes procesos industriales relevantes. En la Tabla I se resumen algunos de los procesos, de importancia industrial, catalizados por compuestos de vanadio.

Tabla I. Ejemplos de procesos industriales importantes catalizados por compuestos de vanadio.

1.	Producción de ácido sulfúrico
2.	Manufactura de anhídrido ftálico
3.	Manufactura de anhídrido maleico
4.	Oxidación de de ciclohexanol a ácido adípico
5.	Oxidación de etileno a acetaldehído
6.	Oxidación de antraceno a antraquinona
7.	Oxidación de furfural a ácido fumárico
8.	Oxidación de hidroquinonas a quinonas
9.	Polimerización de olefinas
10.	Epoxidación de ciclohexene
11.	Reacciones de halogenación

El ácido sulfúrico es uno de los más importantes productos químicos industriales [16,27], usado intensivamente en todos los países del mundo. La reacción fundamental de su producción consiste en la generación de SO_3 por oxidación catalítica de SO_2 . El dióxido se obtiene ya sea quemando azufre puro o bien por tostación de piritas y otros sulfuros minerales (p.ej. Cu, Zn o Ni), durante la producción de esos metales. En algunos casos se utiliza también el SH_2 para la generación del SO_2 .

La reacción: $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ es fuertemente exotérmica y reversible y requiere la participación de un catalizador. Inicialmente, se utilizó a esos fines platino metálico pero en la actualidad se emplea casi exclusivamente V_2O_5 soportado sobre sílice, utilizando convertidores catalíticos de varias etapas que operan a temperaturas entre 420 y 600 °C [16]. El SO_3 así obtenido se recoge y fija sobre H_2SO_4 concentrado, agregándose posteriormente la cantidad adecuada de agua para obtener el ácido deseado:



El anhídrido ftálico es un importante intermediario en la síntesis de plásticos y de algunos colorantes. Actualmente se lo prepara por oxidación de oxileno, utilizando V_2O_5 como catalizador y trabajando a 300-400 °C. Durante esta reacción es usual obtener también una cierta cantidad de anhídrido maleico. Este último, que también es un compuesto importante en la industria de los plásticos, habitualmente se prepara mejor por oxidación de n-butano, en este caso utilizando como catalizador fosfatos de vanadio.

En general, cuando en estos procesos se habla de fosfatos de vanadio, hay que tener en cuenta que se trata de sistemas químicos relativamente complejos y que suelen contener más de una especie. En estos sistemas se han caracterizado compuestos muy diversos, como por ejemplo, VOPO_4 , $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ o $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, entre otros [28].

El ácido adípico (ácido hexanodioico) es el ácido dicarboxílico más importante utilizado a escala industrial, fundamentalmente por ser precursor para la síntesis de nylon. Habitualmente se lo obtiene por oxidación de ciclohexanol con HNO_3 utilizando como catalizador una mezcla de NH_4VO_3 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [29].

En la obtención de acetaldehído por oxidación de etileno tradicionalmente su utilizaba como catalizador homogéneo una mezcla de sales de Pd y Cu (el llamado Proceso Wacker), posteriormente se ensayaron otros catalizadores, p.ej. $\text{Pd}/\text{V}_2\text{O}_5$ o V_2O_5 soportado en sílice. El acetaldehído, CH_3CHO es un precursor importante para la síntesis de derivados de la piridina, el pentaeritriol y el crotonaldehído. También permite la obtención de diacetato de etilideno, un precursor del acetato de vinilo, utilizado para la producción de acetato de polivinilo.

Por su parte la antraquinona constituye la base para la síntesis de muchos colorantes y en forma de uno de sus derivados, la 2-etil-9,10-antraquinona, es utilizada para la producción industrial de H_2O_2 . Habitualmente es obtenida por oxidación del antraceno, proceso en el cual puede utilizarse V_2O_5 soportado en sílice como catalizador [30]. También para la

oxidación de hidroquinonas a quinonas, se emplea como catalizador el pentóxido de vanadio.

El ácido fumárico, trans-1,2-etilenedicarboxílico, es ampliamente utilizado como aditivo alimentario. Se lo obtiene habitualmente por oxidación de furfural mediante clorato, en una reacción catalizada por fosfatos de vanadio.

Una gran variedad de complejos de vanadio, en varios de sus estados de oxidación característicos, pueden ser utilizados como catalizadores en la polimerización de olefinas [31]. Por su parte, en la epoxidación de ciclohexene mediante hidroperóxidos orgánicos se puede utilizar, entre otros catalizadores, el acetilacetonato de oxidovanadio(IV), VO(acac)₂ [32].

Por otra parte, diversos peroxo-complejos de vanadio, o bien directamente el sistema NH₄VO₃/H₂O₂ han sido utilizados para realizar reacciones de halogenación de muy variadas moléculas orgánicas, imitando de alguna manera la reacción que realizan las haloperoxidasas dependientes de vanadio, mencionadas en la Sección 1.3.2. [4, 33].

2.4. Vanadio en cerámicas, vidrios y pigmentos

Comparado con otros metales de transición (p. ej. Cr, Fe, Cu), el vanadio ha sido utilizado relativamente poco como colorante en vidrios. Esto seguramente se debe a que en su estado de oxidación más estable al aire y a altas temperaturas, vanadio(V), es incoloro o ligeramente amarillento. E, incluso, en presencia de álcalis es casi siempre incoloro [34]. De todas formas, la utilización de vanadio no debería restringirse a este aspecto, ya que, por ejemplo se ha encontrado que la adición de pequeñas cantidades de V₂O₅ a vidrios de borosilicato puede aparejar cambios físicos y estructurales interesantes en estos vidrios [35]. Esto sugiere que la presencia de vanadio en vidrios podría ser aprovechada para generar nuevos materiales con novedosas propiedades físicas y químicas.

Como en el caso de otros metales de transición [36] el vanadio también ha sido utilizado en la preparación de pigmentos para la industria cerámica. Entre ellos, los pigmentos basados en ZrSiO₄ representan un grupo moderno de pigmentos cerámicos de alta calidad, y que poseen una excelente estabilidad térmica, química y de color haciéndolos muy útiles para la coloración de una gran variedad de productos cerámicos. Entre ellos, los pigmentos azules de composición Zr_{1-x}V_xSiO₄ son bien conocidos [37,38].

Pigmentos de color amarillo o amarillo anaranjado pueden obtenerse dopando ZrO₂ o SnO₂ con vanadio(V) y utilizando diversos tratamientos térmicos y eventual agregado de algunos aditivos (p.ej. In₂O₃, Ga₂O₃ o Y₂O₃) [39,40]. Pigmentos amarillos también pueden obtenerse dopando cordierita sintética,

$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, con vanadio(V) [41], aunque tal vez más conocidos sean los pigmentos amarillos basados en BiVO_4 y varias de sus variantes, obtenidas por procesos sustitucionales, agregando diversos aditivos [42,43].

Recientemente también se ha descrito un pigmento rosado originado en un proceso sustitucional sobre perovskita, esto es $\text{Ca}(\text{V}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [44], que abre nuevas e interesantes perspectivas para el desarrollo de otros pigmentos basados en V y derivados de este importante tipo estructural.

2.5. Vanadio en Medicina y Farmacología

En años recientes ha habido un notable interés en torno a la posible actividad farmacológica de complejos de vanadio. Inicialmente toda la actividad se centró en torno a la utilización de algunos compuestos inorgánicos sencillos para el tratamiento de la diabetes, pasándose gradualmente a la investigación de complejos de vanadio con ligandos orgánicos. Un compuesto clave en estos desarrollos fue el bis(maltolato)oxidovanadio(IV) uno de cuyos análogos (el etil-derivado) ha entrado ya en fase IIa de estudios clínicos. Los ligandos orgánicos ayudan a modular la biodisponibilidad, el transporte y el mecanismo de ataque de los compuestos de vanadio. Sin embargo, usualmente la especie activa en estos procesos suele ser el oxidovanadio(IV), VO^{2+} , o el vanadato, H_2VO_4^- , generados por bio especiación. Los modos de acción suelen adscribirse a la interacción de vanadato con fosfatasas y kinasas y a la modulación de los niveles de especies reactivas de oxígeno que interfieren con fosfatasas y/o ADN. Estos mecanismos de acción se infieren también del modo de acción de numerosos complejos de vanadio con actividad antitumoral, aunque algunos de ellos, como p. ej. los vanadocenos, pueden intercalar directamente con el ADN.

Más recientemente diversos complejos de vanadio han mostrado también su potencial medicinal en el tratamiento de enfermedades endémicas, en particular el mal de Chagas o la leishmaniasis así como en el tratamiento de infecciones virales como la fiebre del Dengue, el SARS y aún el HIV [45].

En lo que sigue se hará un breve resumen de los aspectos más importantes de esta temática.

Para el tratamiento de cuadros diabéticos, se encontró que muchos compuestos de vanadio tienen una efectiva actividad insulino-mimética. En las primeras experiencias realizadas con ratas en las que se inducía diabetes por administración de estreptozotocina (STZ) así como con otras espontáneamente diabéticas, demostraron una buena respuesta a tratamientos orales con soluciones acuosas de sulfato de vanadilo(IV) o de vanadatos (V). Estos estudios mostraron también que si bien, en algunos casos, no se obtenía la remisión total del cuadro, se aumentaba marcadamente la tolerancia a la glucosa y se disminuían los niveles de colesterol y triglicéridos en plasma [46]. Estos

primeros éxitos llevaron a la búsqueda y al diseño de nuevos compuestos que tuvieran otro tipo de ventajas, surgiendo bien pronto el bis(maltolato)oxidovanadio (IV) como un compuesto particularmente efectivo, de rápida acción y fácil administración. Uno de sus análogos, el ya mencionado bis(etilmaltolato)oxidovanadio(IV) (BEOV), cuya estructura se muestra en la Fig. 7, es el que finalmente se utilizó para iniciar las experiencias clínicas.

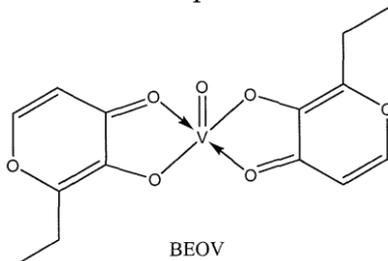


Fig.7. Estructura esquemática del bis(etilmaltolato)oxidovanadio(IV).

Otros complejos análogos, conteniendo como ligandos el alixinato, el kojato, la picolina o la dipicolina, también muestran comportamientos análogos en condiciones experimentales y aparecen como potencialmente útiles para el mismo tipo de aplicaciones [45,47].

Entre los complejos con actividad antitumoral, la actividad del dicloruro de vanadoceno (Fig. 8) fue ya reconocida en las últimas décadas del siglo pasado [45-47] y luego de diversos vaivenes, muy recientemente se ha vuelto a renovar el interés en el mismo debido al hallazgo de su actividad frente a diversos tumores no ensayados anteriormente [48].

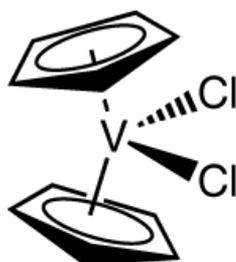


Fig. 8. Estructura esquemática del dicloruro de vanadoceno.

No obstante, uno de los complejos más interesantes y promisorios en este campo parece ser el llamado Metvan, bis(4,7-dimetil-1,10-fenantrolina)sulfato oxidovanadio(IV), $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{Me}_2\text{-ophen})_2]$. A concentraciones muy bajas este complejo induce apoptosis en numerosas líneas celulares humanas, incluyendo varias líneas resistentes al *cis*-platino. El amplio espectro de actividad antitumoral, junto a sus excelentes características farmacodinámicas y su baja toxicidad llevan a que este complejo de V(IV) pueda ser considerado como el primer complejo de vanadio de alternativa a las quimioterapias basadas en el *cis*-platino [47,48].

También varios complejos de VO^{2+} ligados a flavonoides (p.ej. hesperidina, morina, quercitina, silibinina), así como complejos mixtos conteniendo oxodiacetato y ligandos nitrogenados bidentados como la o-fenantrolina, han mostrado poseer una interesante actividad antitumoral frente a diferentes líneas tumorales y aparecen como potencialmente promisorios en este campo [47,48]. Asimismo, debe mencionarse que un gran número de peroxo-complejos de vanadio(V) han demostrado también poseer remarcable actividad frente a diversas líneas tumorales [49].

Como se mencionara más arriba, en años recientes se ha investigado también una gran variedad de complejos de vanadio(IV) y vanadio(V) para el tratamiento del mal de Chagas, la leishmaniasis y la amebiasis [4,45,47]. Por otro lado, y así como ocurre con otros polioxometalatos [46] algunos polioxometalatos conteniendo vanadio han mostrado potente actividad antiviral [4]. En particular, un polioxowolframato sustituido por vanadio, el $(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{VVO})(\text{SbW}_9\text{O}_{32})^{11-}$, mostró actividad antiviral no solo frente al HIV-1 *in vitro*, sino también frente a los virus causantes del Dengue, la influenza y el SARS [47]. También complejos de oxidovanadio(IV) ligados a porfirinas o al cyclam han mostrado interesante actividad anti-HIV [47]. Asimismo, complejos de VVO^- y $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}^-$ con derivados de varias tiosemicarbazonas así como de derivados de la 8-hidroxiquinolina han mostrado buena actividad antibacteriana, por ejemplo frente a *Mycobacterium tuberculosis* [47].

2.6. Baterías redox de vanadio

La utilización de complejos de vanadio en baterías, aparece como la aplicación más novedosa y de más impacto actual entre todas las posibles aplicaciones del elemento. Pero antes de avanzar en la discusión de este aspecto conviene hacer algunas consideraciones generales de tipo básico.

En la actualidad, aproximadamente el 68% de la energía eléctrica consumida a nivel mundial es generada a partir de combustibles fósiles: carbón (42%), gas natural (21%), petróleos (5%), nuclear (14%), hidro (15%). Sólo el 3% restante es obtenido a través de tecnologías que utilizan energías renovables. Dado que el consumo de electricidad va en continuo aumento, esto implica también un importante incremento en la utilización de carbón, gas y petróleos [50].

Sin embargo, cada kWh de electricidad generado por combustión de carbón produce, en promedio, la emisión de 1000 g de CO_2 , un gas de invernadero considerado como uno de los causantes del calentamiento global. Sólo en los EEUU de NA se generan unos 1,5 billones de toneladas de CO_2 por año, y también las emisiones en países menos desarrollados van en continuo aumento anualmente. Por esta razón, muchos países han comenzado a aplicar regulaciones en la emisión de CO_2 y esta situación ha incrementado fuertemente

el interés en la generación de electricidad a partir de energías renovables [50]. Y, en este sentido, la energía solar [51] y la eólica [52] aparecen como dos fuentes sumamente promisorias [50].

Sin embargo, un problema importante de estas nuevas y potenciales fuentes de energía es su intermitencia, en días de escaso o nulo viento, las turbinas generadoras quedan inactivas y lo mismo ocurre con la captación de energía solar durante días total o parcialmente nublados [50]. Esta es la razón por la que, como se dijo en la Introducción de este trabajo, se ha iniciado una intensa y continuada búsqueda de nuevas y más eficientes formas de almacenamiento de estas energías, a fin de ayudar en la regulación del manejo de la energía y, eventualmente, superar los problemas de intermitencia. Esto es, las baterías permiten almacenar energía durante períodos de baja demanda eléctrica y aportarla en períodos de demandas pico, eliminando la necesidad de elevadas inversiones adicionales para responder a esas demandas.

Y, en este contexto, las baterías redox de flujo de vanadio aparecen como una de las mejores y más efectivas respuestas a esta problemática. Estas baterías son grandes sistemas de almacenamiento de electricidad, que almacenan energía química y generan electricidad a través de una reacción redox entre iones de vanadio disueltos en el electrolito.

En general, las baterías son sistemas de almacenamiento de energía química y generan electricidad a través de una reacción de óxido-reducción (redox), esto es, transforman materia a través de una transferencia de electrones. Las baterías redox de flujo de vanadio (BRV) difieren de las baterías convencionales en dos aspectos: 1) la reacción ocurre entre dos electrolitos y no entre un electrolito y un electrodo; 2) los electrolitos están almacenados en tanques externos y circulan a través de la pila (ver Fig. 9). La reacción electroquímica ocurre en el corazón de la BRV: las celdas. Estas celdas están armadas en la forma que se muestra en la Fig. 10 y se apilan formando la pila.

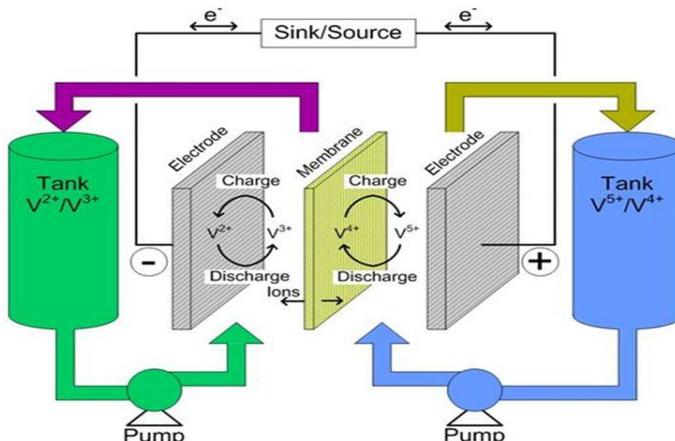


Fig.9. Esquema de la batería redox de flujo de vanadio (BRV).

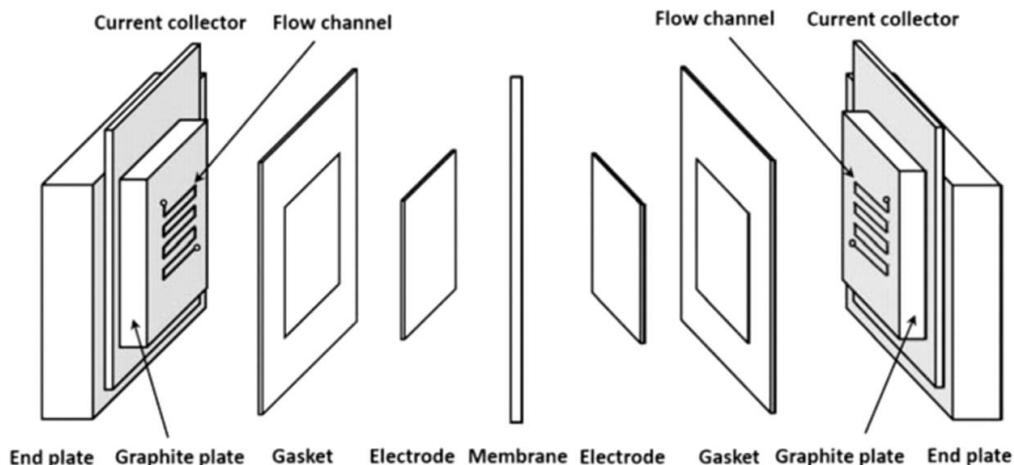


Fig. 10. Vista de los diferentes componentes de la pila de una BRV.

En las BRV se aprovecha el hecho de que el vanadio puede existir en cuatro estados de oxidación diferentes. Como puede verse de la Fig. 9, durante la descarga los electrones generados en el anolito son transferidos al catolito. El flujo de electrones se revierte durante la carga, y la reducción ocurre en el anolito mientras que la oxidación tiene lugar en el catolito. Es decir, podemos describir los procesos que ocurren, durante la descarga, de la siguiente manera:

- a) **lado catódico:** $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ($E^0 = 1,00 \text{ V}$)
 b) **lado anódico:** $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{e}^-$ ($E^0 = -0,26 \text{ V}$)

o sea, la reacción total de la celda es: $\text{VO}_2^+ + \text{V}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
 Esta reacción electroquímica genera pues un voltaje de celda de 1,26 V a 25 °C, y actividades unitarias (esto es, el voltaje estándar) [50].

En el proceso de carga ocurren, simplemente, las reacciones inversas y la energía eléctrica se transforma en energía química.

Como puede verse también en las Figuras 9 y 10, entre los compartimentos anódico y catódico hay una membrana (o separador) que permite el transporte selectivo de especies no activas (p. ej. H^+ , SO_4^{2-}) para mantener la neutralidad eléctrica y el balance electroquímico. Por otra parte, la potencia (kW) del sistema queda determinada por el tamaño de los electrodos y el número de celdas en el apilamiento, mientras que la capacidad de almacenamiento de energía (kWh) está determinada por el volumen y la concentración del electrolito [50].

En las BRV el anolito es una solución de V(II)/V(III) y el catolito es una solución de V(IV)/V(V). El electrolito soporte habitualmente utilizado para

ambos compartimentos es el H_2SO_4 . La concentración de vanadio y de SO_4^{2-} total es usualmente controlada para mantenerla debajo de 2 M y 5 M, respectivamente, debido a la estabilidad de las especies de vanadio y a la solubilidad del VOSO_4 (que es el electrolito de partida), la que disminuye con el incremento de la concentración de H_2SO_4 [50].

En solución sulfúrica de concentración menor a 4 M el V(IV) se encuentra como catión $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, de color azul. Por su parte el V(V), en medio fuertemente ácido está como ion dioxovanadio VO_2^+ , de color amarillo, en su forma hidratada $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ y en el complejo octaédrico así formado los dos átomos de oxígeno están en conformación cis. Por su parte, las especies de vanadio presentes en el anolito son los bien conocidos acu complejos $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3-}$, de color violeta y verde-azulado, respectivamente [50].

Como se mencionara anteriormente, la densidad energética de las BRV depende de la concentración de las especies de vanadio presentes: a mayor concentración mayor capacidad energética. Sin embargo, la concentración de vanadio está fuertemente limitada por cuestiones de solubilidad y la posible precipitación de especies sólidas a medida que aumenta la concentración. Así por ejemplo, a concentraciones de vanadio mayores a 2 M y utilizando H_2SO_4 como electrolito soporte, se produce la precipitación de V_2O_5 en la solución de V(V), a temperaturas superiores a los 40 °C y de VO en la solución de V(II)/V(III), aún a temperaturas menores [50]. Las baterías actualmente en funcionamiento pueden operar básicamente en el intervalo de temperaturas entre 10 y 40 °C. Durante los desarrollos recientes de estos sistemas también se ha encontrado que son muy importantes tanto el material y las características de los electrodos, como el material y la construcción de las membranas. Mayores detalles sobre estos aspectos pueden encontrarse en las referencias [50] y [54].

Si bien durante los últimos 30 años se ha experimentado y se han desarrollado diversas baterías redox de flujo [54,55], las de vanadio aparecen como las más promisorias, dado que tanto en el anolito como en el catolito se emplea el mismo elemento. Y, por otro lado, las reacciones redox de vanadio no generan ni gases ni vapores tóxicos, tienen un muy bajo riesgo de explosión y un impacto ambiental muy bajo. Otra ventaja importante de las BRV es su muy extendido período de vida, tanto calendario como de ciclado. Así por ejemplo, en un sistema experimental instalado años atrás en Japón se pudieron realizar exitosamente 200.000 ciclos de reacción y una batería experimental europea estuvo en operación durante más de diez años [54]. Adicionalmente, tanto el anolito como el catolito pueden ser fácilmente reciclados [54].

Otra característica de estas baterías es su limitado nivel de auto-descarga, por lo que resultan muy útiles para mantener cargas por períodos prolongados de tiempo, requiriendo mínimos mantenimientos y pueden además permanecer descargadas sin sufrir daño alguno.



Fig. 11. Ejemplo de una batería de flujo redox de vanadio, desarrollada por la firma japonesa Sumitomo Electrical Industries.

En la práctica, el tamaño de estas baterías suele ser bastante variable, dependiendo de su uso, origen de la fuente energética, localización geográfica, etc. En las Figs. 11, 12 y 13 se presentan ejemplos característicos, de sistemas que ya están en operación.

La batería mostrada en la Fig. 12 se desarrolló durante 2008 y comenzó a funcionar experimentalmente en Austria en el año 2014. Posteriormente, se desarrollaron algunos sistemas y modelos más compactos, como el mostrado en la Fig. 13, con una estructura modular. La firma que desarrolla estas baterías ha sellado recientemente acuerdos con empresas canadienses y estadounidenses, por el cuál próximamente estas baterías también comenzarán a producirse en Norteamérica, con la idea de acoplarlas a sistemas generadores de energía solar.



Fig. 12. Batería de flujo redox de vanadio, desarrollada por la empresa alemana Gildemeister, instalada actualmente en Austria.



Fig.13. Batería de flujo redox de vanadio, desarrollada recientemente por la empresa alemana Gildemeister, mostrando las dimensiones de este modelo compacto.

El primer sistema BRV fue fabricado en la Universidad de South New Wales, Australia en 1984, en el grupo de Maria Skyllas-Kazakos, seguido por un estudio de campo en una granja solar en Tailandia, en 1993. A partir de ese momento se han instalado ya varios sistemas de este tipo en varios países y fabricados por diferentes empresas. Algunas de esas instalaciones se listan en la Tabla II [54].

Uno de los problemas más importantes relacionados al uso más intensivo de estas baterías, sigue siendo su costo. A pesar de los múltiples y variados desarrollos, variantes y modificaciones que se han implementado en años recientes en torno a estos procesos este aspecto, relacionado a la problemática performance/precio, sigue persistiendo y es característico de un estado todavía inmaduro del desarrollo de esta tecnología [56].

Tabla II. Localización de baterías redox de flujo de vanadio comerciales y sus especificaciones y empresas productoras.

Empresa	Localización	Potencia	Año
Univ. New South Wales	Gypsum Solar Demonstration House, Thailand	5kW / 12 KWh	1993
Mitsubishi Chem., Japón	Kashima-Kita Electric Power, Japón	200 kW / 800 kWh	1996
Sumitomo Electric Ind., Japón	Hokkaido Electric Power Wind Farm, Japón	170 kW / 1 Mwh	2001
Sumitomo Electric Ind., Japón	Obayashi, Japón	DC 30 kW 68 h	2001
VRFB Power	Pacific Corp in Moab, Utah, USA	250 kW / 2Mwh	2004
Tapbury Management	Irlanda	2Mw x 6h	2006
Dalian Inst. Chem. Phys. & Rongke Power, China	China	260 kW / 5Mwh	2010
California Public Utilities Commission	USA	100kW / 300 kWh	2011
Prudent Energy	Zhangbei, Hebei, China	1 Mwh	2011
Cell Cube (Gildemeister)	Austria	300 kWh	2014
Sumitomo Electric Ind., Japón	Hokkaido Electric Power, Japón	60 Mwh	2014
Imergy, Silicon Valley, USA	- - -	250 kW / 1Mwh	2015
UniEnergy Technol., USA	Pullman, Washington, USA	1 Mw / 4 Mwh	2015

La problemática de los costos, ha sido analizada en diversos trabajos [54,56,57] y a continuación presentamos un breve resumen de los mismos. El

costo de la preparación del electrolito está básicamente asociado al precio internacional del vanadio (polvo de vanadio grado industrial), que actualmente fluctúa entre U\$ 10 y U\$ 20 por kg. Agregando el valor de los tanques que contienen el electrolito, el ácido sulfúrico y los tubos de conexión, tendríamos aproximadamente el 35-40% del costo total. Los materiales empleados y la construcción de la pila de celdas insumen otro 30% del costo (este aspecto es fuertemente dependiente del número y tamaño de celdas que se empleen). Entre los componentes de la celda el elemento de mayor costo es la membrana porosa, cuyo costo es usualmente de más del 20% del valor total de la pila. O sea el resto de los elementos de la misma suele insumir menos del 10% del costo total. El costo restante está asociado a los sistemas de bombeo, intercambiadores de calor y al armado e instalación del sistema. Todos los cálculos hasta ahora realizados dan un costo que varía entre U\$ 370 y U\$ 400 por kWh producido. Los gastos de operación y mantenimiento resultan prácticamente despreciables frente al costo total [54,57].

Este análisis muestra claramente que pueden bajarse sustancialmente los costos de diversas maneras, y a ello están apuntando todas las investigaciones más recientes. Por ejemplo, deben encontrarse membranas porosas mucho más económicas y eventualmente otro tipo de materiales de electrodo así como nuevas formas de preparación del electrolito. Asimismo, debe lograr bajarse la resistividad de las celdas, lo que aumentaría la densidad de potencia, reduciendo el costo por kW.

Un ejemplo interesante de una posible e importante mejora al sistema, lo constituyen los resultados de un reciente estudio básico en el que se propone la utilización de un soporte electrolítico mixto conformado por H_2SO_4 y HCl y en el que puede llegar a utilizarse una concentración de vanadio de 2,5 M, lo que representa aproximadamente un aumento del 70% en la capacidad energética de la batería. Además, el nuevo electrolito es estable en el intervalo de temperaturas entre -5 y 50 °C lo que elimina, potencialmente, la necesidad del control de temperatura del sistema, durante sus aplicaciones prácticas [58].

3. El vanadio como elemento estratégico

La utilización de vanadio en la obtención de ferro-vanadio y aleaciones relacionadas, que consume más del 90% del vanadio producido a nivel mundial, sigue dominando claramente el mercado. El resto queda repartido entre la utilización de diversos compuestos de vanadio como catalizadores industriales y la preparación de diversos reactivos químicos basados en el elemento. Sólo muy recientemente empieza a notarse un cierto consumo relacionado a la aparición y al desarrollo de las baterías basadas en vanadio [6].

Las reservas mundiales de vanadio se han estimado en más de 15 millones de toneladas y aparecen como suficientes para mantener una adecuada

provisión del elemento hasta la próxima centuria [6]. Y, obviamente, la vida de estas reservas se puede extender más si se sigue haciendo un buen aprovechamiento del vanadio presente en petróleos y en las escorias de procesos metalúrgicos [6].

De todas maneras, por ej. el Gobierno de los EEUU de NA ya ha listado al vanadio entre los elementos cuya producción y utilización deben ser controlados, para asegurar una continuada y segura disponibilidad del mismo. Por otra parte, China también ha comenzado a regular la utilización de vanadio. Por un lado, porque ha incrementado notablemente la producción de ferrovandio durante la última década y ha comenzado a invertir de manera importante en las BRV debido a que se espera que para 2020 un 15% de su consumo energético sea provisto por fuentes renovables.

La importancia de China en el mercado de vanadio queda evidenciada claramente por el espectacular aumento de su consumo en años recientes. En el período 2006-2014 el consumo chino de vanadio se incrementó en un 217%, mientras que el aumento total, en el resto del mundo alcanzó apenas el 37% durante el mismo período [59]. Actualmente el gobierno chino ya considera al vanadio como elemento estratégico de interés nacional y ha implementado variadas restricciones en relación a la exploración y extracción del elemento [59]. Es más, en muy pocos años China se ha transformado de un fuerte exportador de vanadio en un país que ahora importa grandes cantidades, lo que ha contribuido notablemente a la alteración de sus precios internacionales [6, 59].

De todas formas, el impacto que un rápido y continuado desarrollo de las baterías redox de flujo de vanadio pueda llegar a tener en las reservas de vanadio, así como en sus procesos extractivos sigue siendo todavía tema de análisis y discusión y solamente en los próximos años se tendrá un panorama más claro sobre el posible impacto global de estas nuevas tecnologías electroquímicas.

Referencias

- [1] R.J.H. Clark, *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elsevier, Amsterdam, 1968.
- [2] R.B. Heslop & H. Jones, *Inorganic Chemistry. A Guide to Advanced Study*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [3] E.J. Baran, Los Dos Elementos Químicos Descubiertos en América. En: *Química y Civilización* (L.R. Galagovsky, Editora), pp. 41-44, Asociación Química Argentina, Buenos Aires, 2011.
- [4] D. Rehder, *Bioinorganic Vanadium Chemistry*, Wiley, Chichester, 2008.

- [5] V. Baran & E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **54**, 171 (2002).
- [6] D.E. Polyak, 2015 *Minerals Yearbook: Vanadium*. U.S. Geological Survey, Washington DC, 2016.
- [7] M.K. de Brodtkorb, *Las Especies Minerales de la República Argentina*, Asociación Mineralógica Argentina y Fundación Empremin, Buenos Aires, 2015.
- [8] V. Angelelli, *Yacimientos Metalíferos de la República Argentina*, Vol. 1, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, La Plata, 1984.
- [9] World Health Organization, *Environmental Health Criteria 81: Vanadium*, Geneva, 1988.
- [10] E.J. Baran, Vanadium in Plants, Fungi and Bacteria. En: *Advances in Plant Physiology* (H. Hemantaranjan, Editor), vol. 10, pp. 357-372, Scientific Publishers, Jodhpur, 2008.
- [11] E.J. Baran, *Química Bioinorgánica*, McGraw-Hill Interamericana de España S.A., Madrid, 1995.
- [12] E. Bayer, Amavadin, the vanadium compound of amanitae. En: *Metal Ions in Biological Systems* (H. Sigel & A. Sigel, Editores), vol. 31, pp. 407-421, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [13] A. Messerschmidt & R. Wever, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **93**, 392 (1996).
- [14] F.H. Nielsen & E.O. Uthus, The Essentiality and Metabolism of Vanadium. En: *Vanadium in Biological Systems* (N.D. Chasteen, Editor), pp. 51-62, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
- [15] D.C. Crans, J.J. Smee, E. Gaidamauskas & L Yang, *Chem. Rev.* **104**, 849 (2004).
- [16] N.N. Greenwood & A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford. 1984.
- [17] A. Butler, M.J. Clague & G.E. Meister, *Chem. Rev.* **94**, 625 (1994).
- [18] J. Tatiersky, S. Pacigová, M. Sivák & P. Schwendt, *J. Argent. Chem. Soc.* **97**, 181 (2009).
- [19] J. Selbin, *Chem. Rev.* **65**, 153 (1965).
- [20] J. Selbin, *J. Chem. Ed.* **41**, 86 (1964).
- [21] J.K. Beattie, S.P. Best, P. Del Favero, B.W. Skelton, A.N. Sobolev & A.H. White, *Dalton Transact.* **1996**, 1481.
- [22] F.A. Cotton, L.R. Falvello, C.A. Murillo, I. Pascual, A.J. Schultz & M. Tomas, *Inorg. Chem.* **33**, 5391 (1994).
- [23] F.A. Cotton, L.J. Daniels, C.A. Murillo & J.F. Quesada, *Inorg. Chem.* **32**, 4861 (1993).
- [24] E.F. Baroch and updated by staff, Vanadium and vanadium alloys. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 25, J. Wiley, Hoboken NJ, 2013.
- [25] R.J. Kurtz, K. Abe, V.M. Chernov, D.T. Hoelzer, H. Matsui, T. Muroga & G.R. Odette, *J. Nucl. Mater.* **329-333**, 47 (2004).
- [26] T. Muroga, J.M. Chen, V.M. Chernov, K. Fukumoto, D.T. Hoelzer, R.J.

- Kurtz, T. Nagasaka, B.A. Pint, M. Satou, A. Suzuki & H. Watanabe, *J. Nucl. Mater.* **367-370**, 780 (2007).
- [27] T.L. Müller, Sulfuric acid and sulfur trioxide. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 23, J. Wiley, Hoboken NJ, 2013.
- [28] B.K. Hodnett, *Catal. Rev. - Sci. Engn.* **27**, 373 (1985).
- [29] W.J. van Asselt & D.W. van Krevelen, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **82**, 51 (1963).
- [30] A. Bonfranceschi, L.E. Briand & H.J. Thomas, *React. Kinet. Catal Lett.* **77**, 59 (2002).
- [31] K. Namura & S. Zhang, *Chem. Rev.* **111**, 2342 (2011).
- [32] E.S. Gould, R.R. Hiatt & K.C. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4573 (1968).
- [33] T. Hirao, *Chem. Rev.* **97**, 2707 (1997).
- [34] W.A. Weyl, A.G. Pincus & A.E. Badger, *J. Amer. Ceram. Soc.* **22**, 374 (1939).
- [35] P. Sengupta, K.K. Dey, Halder, T.G. Ajithkumar, G. Abraham, R.K. Mishra, C.P. Kaushik & G.K. Dey, *J. Amer. Ceram. Soc.* **98**, 88 (2015).
- [36] G. Buxbaum, *Industrial Inorganic Pigments*, 2nd. Edit., Wiley-Verlag Chemie, Weinheim, 1998.
- [37] M. Trojan, *Dyes & Pigments* **9**, 221 (1988).
- [38] S. Ardizzone, G. Cappelletti, P. Fermo, C. Oliva, M. Scavini & F. Scime, *J. Phys. Chem. B* **109**, 22112 (2005).
- [39] K. Fujiyoshi & H. Yokoyama, *J. Amer. Ceram. Soc.* **76**, 981 (1993).
- [40] C. Dziubak, *Mater. Sci. -Poland* **30**, 398 (2012).
- [41] C.L. Estrada, L.C. Torres-González, A.F. Fuentes, L.M. Torres-Martínez & P. Quintana, *Brit. Ceram. Transact.* **99**, 67, 2000.
- [42] L.S. Kumari, P.P. Rao, A.N. Pillai Radhakrishnan, V. James, S. Sameera & P. Koshi, *Solar Energ. Mater. Solar Cells* **112**, 134 (2013).
- [43] S. Sameera, P.P. Rao, S. Divya & A.K.V. Raj, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **3**, 1227 (2015).
- [44] C. Gargori, S. Cerro, R. Galindo, A. García, M. Llusar, J. Badenes & G. Monrós, *Ceram. Internat.* **37**, 3665 (2011).
- [45] D. Rehder, *Future Med. Chem.* **4**, 1823 (2012).
- [46] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **63**, 77 (2011).
- [47] J. Costa-Pessoa, S.B. Etcheverry & D. Gambino, *Coord. Chem. Rev.* **301-302**, 24 (2015).
- [48] I.E. Leon, J.F. Cadavid-Vargas, A.L. Di Virgilio & S.B. Etcheverry, *Curr. Med. Chem.* **23**, 1 (2016).
- [49] C. Djordjevic, Antitumor activity of vanadium compounds. En: *Metal Ions in Biological Systems* (H. Sigel & A. Sigel, Editores), vol. 31, pp. 595-616, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [50] Z. Yang, J. Zhang, M.C.W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Chu, J.P. Lemmon & J. Liu, *Chem. Rev.* **111**, 3577 (2011).
- [51] M.A. Laborde & R.J.J. Williams (Eds.), *Energía Solar*, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires, 2016.

- [52] M.A. Laborde & R.J.J. Williams (Eds.), *Energías Renovables Derivadas del Aprovechamiento de Aguas, Vientos y Biomasa*, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires, 2016.
- [53] C. Blanc & A. Rufer, Understanding vanadium redox batteries, <http://www.intechopen.com/books/paths-to-sustainable-energy/understanding-the-vanadium-redox-flow-batteries>. 2010.
- [54] M. Ulaganathan, V. Aravindan, Q. Yan, S. Madhavi, M. Skyllas-Kazakos & T.M. Lim, *Adv. Mater. Interfaces* **3**, 15000309 (2016).
- [55] M. Bartolozzi, *J. Power Sourc.* **27**, 219 (1989).
- [56] M. Zhang, M. Moore, J.S. Watson, T.A. Zawodzinski & R.M. Counce, *J. Electrochem. Soc.* **159**, A 1183 (2012).
- [57] M. Moore, J.S. Watson, T.A. Zawodzinski, M. Zhang & R.M. Counce, *ECS Transact.* **41**, 1 (2012).
- [58] L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G. Graff, J. Liu & Z. Yang, *Adv. Energy Mater.* **1**, 394 (2011).
- [59] Supply shocks needed in vanadium. *Mining News*, April 4 (2016) (<http://www.miningnews.met/resource-stocks/editorial-features/supply-shocks-needed-in-vanadium/>).

Manuscrito recibido el 27 de octubre de 2017.

Aceptado el 11 de diciembre de 2017.

V

ENSAYOS DE BECARIOS

ENSAYOS DE BECARIOS

Becas “*In Libris Carpe Rosam*”

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

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

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

A continuación se detallan los ensayos que han sido presentados por los beneficiarios de las convocatorias 2015-2016, y que se encuentran disponibles en la página mencionada:

2015:

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

2016:

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

VI

INSTRUCCIONES PARA AUTORES

INSTRUCCIONES PARA AUTORES

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

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

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

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

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

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

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

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

TÍTULO

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

RESUMEN Y PALABRAS CLAVE

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

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

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

Cada referencia deberá contener las iniciales de los nombres de los autores y su apellido. En el caso de publicaciones periódicas, a continuación se indicará el nombre de la revista (en *itálica*) - utilizando la forma convencional de abreviatura- volumen (en negrita), primera página y año de publicación (entre paréntesis), como por ejemplo:

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

Para libros, a continuación del nombre del autor o autores, se colocará el título de la obra (en *itálica*), edición, editorial y lugar y año de la edición, como por ejemplo:

- [12] T. Nogrady, *Medicinal Chemistry*, 2nd. Edit., Oxford, University Press, Oxford, 1988.

En el caso de capítulo de libro, se mencionará el título del trabajo, también el editor y las páginas inicial y final (eventualmente también el volumen), como por ejemplo:

- [6] K. Kustin & W.E. Robinson, Vanadium Transport in Animal Systems. En: *Metal Ions in Biological Systems* (A. Sigel & H. Sigel, Editores), Vol. 31, pp. 511-552, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [45] R.W. Hay, Plant Metalloenzymes. En: *Plants and the Chemical Elements*, M.E. Farago (Edit.), pp. 107-148, Verlag Chemie, Weinheim, 1994.

TABLAS

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

Ejemplo de encabezamiento de Tabla:

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

ILUSTRACIONES

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

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

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

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

Ejemplo de epígrafe de Figura:

Fig. 2. Isómeros geométricos del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2]^+$.

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

AUTORIDADES

Ejercicio 2016 – 2018

Presidente

Dr. ROBERTO J.J. WILLIAMS

Vicepresidente

Ing. LUIS A. DE VEDIA

Secretario General

Dr. ENRIQUE J. BARAN

Secretario de Actas

Dra. MARIANA D. WEISSMANN

Tesorero

Dra. MARTA ROSEN

Protesorero

Dr. VICTOR J. YOHAI

Suplentes

Dr. ROBERTO J. FERNÁNDEZ-PRINI

Dr. VICTOR A. RAMOS

ACADÉMICOS TITULARES

*Fecha de
nombramiento*

1. Ingeniero ARTURO J. BIGNOLI	19-06-1965
2. Doctor MARIO A. J. MARISCOTTI	25-04-1986
3. Doctor ALBERTO PIGNOTTI	27-05-1988
4. Doctor HUNER FANCHIOTTI	28-06-1991
5. Doctor NORBERTO A. FAVA	29-11-1991
6. Doctor Ingeniero RAÚL A. LOPARDO	24-11-1995
7. Doctora MARIANA D. WEISSMANN	31-05-1996
8. Doctor ENRIQUE J. BARAN	31-05-1996
9. Doctor EDUARDO H. CHARREAU	31-05-1996
10. Doctor Ingeniero EDUARDO N. DVORKIN	31-05-1996
11. Doctor ROBERTO L. O. CIGNOLI	24-04-1998
12. Doctor VÍCTOR J. YOHAI	29-10-1999
13. Doctor ROBERTO P. J. PERAZZO	25-04-2003
14. Doctor ARMANDO J. PARODI	25-07-2003
15. Doctora NORMA E. SBARBATI de NUDELMAN	25-06-2004
16. Doctor JORGE E. SOLOMIN	24-06-2005
17. Doctor GUSTAVO CORACH	29-07-2005
18. Doctor ALFREDO CALVELO	01-06-2007
19. Doctor CARLOS W. RAPELA	01-06-2007
20. Doctor RICARDO G. DURAN	31-08-2007
21. Doctor HÉCTOR VUCETICH	26-10-2007
22. Doctora MARTA ROSEN	25-04-2008
23. Doctor Roberto J. FERNÁNDEZ-PRINI	27-06-2008
24. Doctor FRANCISCO DE LA CRUZ *)	24-10-2008
25. Doctor ROBERTO J.J. WILLIAMS	27-03-2009
26. Ingeniero LUIS De VEDIA	29-05-2009
27. Doctora ZULMA N. BRANDONI de GASPARINI	29-06-2012
28. Doctor FERNANDO ZULOAGA	27-09-2013
29. Doctor Ingeniero RICARDO S. SÁNCHEZ-PEÑA	25-10-2013
30. Doctor MIGUEL A. LABORDE	25-10-2013
31. Doctor VICTOR A. RAMOS	29-11-2013
32. Doctor ALBERTO KORNBLIHTT	29-11-2013
33. Doctor IGOR F. MIRABEL	25-04-2014
34. Ingeniera TERESA PÉREZ	29-05-2015
35. Doctor GALO SOLER ILLIA	29-04-2016

*) Pasó a Académico Emérito el 1 de diciembre de 2016.

ACADÉMICOS HONORARIOS

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

*) Falleció el 25 de agosto de 2016.

ACADÉMICOS EMÉRITOS

Doctor **Alejandro J. Arvía** (La Plata, Buenos Aires), Doctor **Rodolfo R. Brenner** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires), Doctor **Francisco de la Cruz** (San Carlos de Bariloche), Ingeniero **Horacio C. Reggini** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires), Ingeniero **Luis F. Rocha** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires).

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES EN EL EXTERIOR

Doctor **Miguel Angel Alario y Franco** (Madrid, España) Doctor **Petar Alaupovic** (Oklahoma City, Oklahoma, Estados Unidos), Doctor **Jorge E. Allende** (Santiago, Chile), Doctor **Daniel Amati** (Trieste, Italia), Doctor **Eduardo J. Ansaldo** (Saskatoon, Saskatchewan, Canadá), Doctor **Francisco E. Baralle** (Trieste, Italia), Doctor **Allen J. Bard** (Austin, Texas, Estados Unidos), Doctor **Klaus-Jürgen Bathe** (Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos), Doctor **José Bernabéu Alberola** (Burjassot, Valencia, España), Ingeniero **Vitelmo V. Bertero** (Berkeley, California, Estados Unidos), Doctor **David I. Blockley** (Bristol, Inglaterra), Profesor **Vinicio Boffi** (Roma, Italia), Doctor **Kåre Bremer** (Estocolmo, Suecia), Doctor **Luis A. Caffarelli** (Princeton, New Jersey, Estados Unidos), Doctor **César A. Carranza Saravia** (Lima, Perú), Doctor **Eduardo E. Castellano** (San Carlos, San Pablo, Brasil), Doctora **Catherine Cesarsky** (Paris, Francia), Doctor **Michael Clegg** (Irvine, California, Estados Unidos), Doctor **Juan Alberto Costamagna** (Santiago, Chile), Doctor **John C. Crowell** (Santa Barbara, California, Estados Unidos), Doctor **Héctor R. Croxatto** (Santiago, Chile), Doctor **John W. Daly** (Bethesda, Maryland, Estados Unidos), Doctor **Ubiratán D'Ambrosio** (Campinas, Brasil), Doctora **Angela F. Danil de Namor** (Guildford, Surrey, Inglaterra), Doctor **Walter F. Davidson** (Ottawa, Ontario, Canadá), Ingeniero **Don U. Deere** (Gainesville, Florida, Estados Unidos), Profesor **Patrick J. Dowling** (Guildford, Surrey, Inglaterra), Doctor **Horacio A. Farach** (Columbia, South Carolina, Estados Unidos), Doctor **Rodolfo Gambini** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Francisco Giral** (México, México), Doctor **Eduardo D. Glandt** (Philadelphia, Pennsylvania, Estados Unidos), Doctor-Ingeniero **Rafael A. Guarga Ferro**

(Montevideo, Uruguay), Doctor **Cristián E. Gutiérrez** (Philadelphia, Estados Unidos), Doctor **Derek Horton** (Washington D.C., Estados Unidos), Doctor-Ingeniero **Gerhard H. Jirka** (Karlsruhe, Alemania), Doctor **Shyam L. Kalla** (Maracaibo, Venezuela), Doctora **Eugenia Kalnay** (College Park, Maryland, Estados Unidos), Doctor **Marcus Karel** (Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos), Doctor **Ephraim Katzir** (Tel-Aviv, Israel), Profesor-Doctor **Dieter M. Kolb** (Ulm, Alemania), Doctor **Bernt Krebs** (Münster, Alemania), Doctor **Michio Kuriyagawa** (Kyoto, Japón), Doctor **José Leite Lopes** (Río de Janeiro, Brasil), Profesor **Pierre Léna** (París, Francia), Doctor **Enrique P. Lessa** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Eduardo A. Lissi Gervaso** (Santiago, Chile), Ingeniero **Giovanni Lombardi** (Locarno, Suiza), Doctor **Emilio Lluís Riera** (México, México), Ingeniero **Mauricio Matos Peixoto** (Río de Janeiro, Brasil), Ingeniero **Victor F.B. de Mello** (San Pablo, Brasil), Profesor **Marvin Minsky** (Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos), Profesor **Marcos Moshinsky** (México, México), Doctor **Achim Müller** (Bielefeld, Alemania), Doctor **Daniele Mundici** (Firenze, Italia), Doctor **Eduardo L. Ortiz** (London, Inglaterra), Doctor **Norberto J. Palleroni** (Norths Caldwell, New Jersey, Estados Unidos), Doctor **Rafael Radi** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Peter H. Raven** (St. Louis, Missouri, Estados Unidos), Doctor **Lázaro Recht** (Caracas, Venezuela), Doctor-Ingeniero **Jorge Riera** (Porto Alegre, Brasil), Doctor **Sixto Ríos García** (Madrid, España), Doctor **Juan G. Roederer** (Fairbanks, Alaska, Estados Unidos), Doctor **Herbert W. Roesky** (Göttingen, Alemania), Doctor **Igor Saavedra** (Santiago, Chile), Doctor Ingeniero Agrónomo **Osvaldo E. Sala** (Providence, Estados Unidos) Doctor-Ingeniero **Juan Carlos Santamarina** (Atlanta, Georgia, Estados Unidos), Doctor **Alberto Sirlin** (New York, Estados Unidos), Doctor **Edward C. Slater** (Southampton, Inglaterra), Doctor **Igal Szleifer** (Evanston, Estados Unidos), Doctor **Peter Thieberger** (Upton, New York, Estados Unidos), Doctor **Antonio F. R. de Toledo Piza** (San Pablo, Brasil), Doctor **José Luis Torrea Hernández** (Madrid, España), Doctor **Sergio Trasatti** (Milán, Italia), Ingeniero **Milton Vargas** (San Pablo, Brasil), Doctor **Luis Vargas Fernández** (Santiago, Chile), Doctor **Miguel Ángel Virasoro** (Roma, Italia), Doctor **Gerd E.G. Westermann** (Hamilton, Canadá), Profesor **Robin C. Whatley** (Aberystwyth, Gales), Profesor- Ingeniero **Walter Wittke** (Aachen, Alemania), Doctor **Rubén Zamar** (Vancouver, Canadá).

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES NACIONALES

Doctor **Nicolás Andruskiewitsch** (Córdoba), Profesor **Enrique Balech** (Necochea), Doctor **Carlos Balseiro** (Bariloche), Doctor **Néstor O. Bianchi** (La Plata), Doctor **Antonio Blanco** (Córdoba), Doctor **Mario A. G. Castagnino** (Rosario), Doctor **Hernán Cendra** (Bahía Blanca), Ingeniero **Roberto O. Cudmani** (S.M. de Tucumán), Doctor-Ingeniero **Rodolfo F. Danesi** (S.M. de Tucumán), Doctor **Diego de Mendoza** (Rosario, Santa Fe), Ingeniero **Luis D. Decanini** (Córdoba), Doctor **Pedro Depetris** (Córdoba), Doctora **Sandra M. Díaz** (Córdoba), Doctor **Alejandro Fainstein** (Bariloche), Doctor **Ricardo N. Farías** (S.M. de Tucumán), Ingeniero **Pedro Carlos O. Fernández** (Mendoza),

Doctora **Eleonor Harboure** (Santa Fé), Doctor **Félix E. Herrera** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires), Ingeniero Luis J. Lima (La Plata), Doctor **Arturo López Dávalos** (S.C. de Bariloche), Ingeniero **César J. Luisoni** (La Plata), Doctor **Hugo J.F. Maccioni** (Córdoba), Doctor **Roberto A. Macías** (Santa Fe), Doctor **Ezio Marchi** (San Luis), Doctor **Jorge Marcovecchio** (Bahía Blanca), Doctor **Rafael Panzone** (Bahía Blanca), Doctor **Rubén D. Piacentini** (Rosario), Dra. **Maria I. Platzek** (Bahía Blanca), Ingeniero **Carlos A. Prato** (Córdoba), Ingeniero **Juan Carlos Reimundín** (S.M. de Tucumán), Ingeniero **Jean Riubrugent** (La Plata), Doctor **Edmundo A. Rúveda** (Rosario), Doctor **Juan A. Tirao** (Córdoba), Ingeniero **Jorge R. Tosticarelli** (Rosario), Ingeniero **Silvano J. Trevisán** (La Plata), Doctor **Walter E. Triaca** (La Plata), Doctor **Rubén H. Vallejos** (Rosario), Doctora **Noemí Walsøe de Reca** (Ciudad de Buenos Aires), Doctor **Eduardo H. Zarantonello** (Mendoza).

SECCIONES

SECCIÓN DE MATEMÁTICA, FÍSICA Y ASTRONOMÍA

Presidente: Dr. Jorge E. Solomín

Secretario: Dr. Ricardo G. Durán

Vocales: Dr. Roberto L.O. Cignoli, Dr. Gustavo Corach, Dr. Huner Fanchiotti, Dr. Norberto Fava, Dr. Mario A.J. Mariscotti, Dr. Igor F. Mirabel, Dr. Roberto P.J. Perazzo, Dr. Alberto Pignotti, Dr. Héctor Vucetich, Dra. Mariana D. Weissmann, Dr. Víctor Yohai.

SECCIÓN DE CIENCIAS DE LA INGENIERIA Y TECNOLOGIA

Presidente: Dr. Ing. Raúl A. Lopardo

Secretario: Ing. Teresa Pérez

Vocales: Ing. Arturo J. Bignoli, Dr. Alfredo Calvelo, Ing. Luis de Vedia, Dr. Ing. Eduardo Dvorkin, Dr. Miguel A. Laborde, Dra. Marta Rosen, Dr. Ing. Ricardo S. Sánchez-Peña, Dr. Roberto J.J. Williams.

SECCIÓN DE CIENCIAS QUÍMICAS, DE LA TIERRA Y BIOLÓGICAS

Presidente: Dr. Enrique J. Baran.

Secretario: Dr. Roberto J. Fernández-Prini.

Vocales: Dra. Zulma N. Brandoni de Gasparini, Dr. Eduardo H. Charreau, Dr. Alberto Kornblihtt, Dr. Armando J. Parodi, Dr. Victor A. Ramos, Dr. Carlos W. Rapela, Dra. Norma E. Sbarbati de Nudelman, Dr. Galo Soler-Illia, Dr. Fernando Zuloaga.

COMISIONES

Comisión de Becas y Premios

Miembros: Dr. Eduardo H. Charreau (Presidente), Dr. Alfredo Calvelo, Dra. Mariana D. Weissmann.

Comisión de Biblioteca, Publicaciones, Portal y Web

Miembros: Dr. Enrique J. Baran (Presidente), Dr. Roberto J.J. Williams, Dr. Jorge Solomin.

Comisión de Interpretación y Reglamento

Miembros: Dr. Roberto Cignoli (Presidente), Dr. Raúl Lopardo , Dr. Roberto J. Fernández-Prini.

Comisión de Supervisión del Instituto de Botánica Darwinion

Miembros: Dr., Armando J. Parodi (Presidente), Dr. Eduardo H. Charreau.

Comisión Especial para el Mejoramiento de la Enseñanza de las Ciencias

Miembros: Dra. Norma S. de Nudelman (Presidente), Dr. Norberto Fava, Ing. Teresa Pérez.

Comisión Especial de Ética en Ciencia y Tecnología

Miembros: Dr. Daniel Bes (Presidente), Ing. Horacio Reggini, Dr. Armando J. Parodi.

Comisión de Proyectos Tecnológicos

Miembros: Dr. Eduardo Dvorkin (Presidente), Dr. Roberto Fernández-Prini, Dr. Mario A.J. Mariscotti, Ing. Ricardo S. Sánchez-Peña.

Comisión de Relaciones Institucionales (C.A. de la Presidencia)

Miembros: Dr. Roberto Cignoli, Dra. Marta Rosen, Dr. Armando J. Parodi.

Comisión de Prensa

Miembros: Dr. Roberto J.J. Williams (Presidente), Dr. Félix Mirabel, Ing. Luis De Vedia.

Comisión de Infraestructura y Mantenimiento Edificio

Miembro: Ing. Luis de Vedia.

Comisión de Divulgación Científica

Miembros: Dra. Marta Rosen (Presidente), Dra. Zulma B. de Gasparini, Ing. Luis de Vedia, Dr. Félix Mirabel.

